



Stabilisation en phase quadratique de zircone déposée par PEALD : application aux capacités MIM

Julien Ferrand

► To cite this version:

Julien Ferrand. Stabilisation en phase quadratique de zircone déposée par PEALD : application aux capacités MIM. Matériaux. Université Grenoble Alpes, 2015. Français. NNT : 2015GREAI065 . tel-01256297

HAL Id: tel-01256297

<https://theses.hal.science/tel-01256297>

Submitted on 14 Jan 2016

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

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

Spécialité : **Matériaux, Mécanique, Génie Civil, Électrochimie**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Julien FERRAND

Thèse dirigée par **Élisabeth BLANQUET** et
codirigée par **Mickael GROS-JEAN**

préparée au sein du **Laboratoire SIMaP**
dans l'**École Doctorale I-MEP²**

Stabilisation en phase quadratique de zircone déposée par PEALD : application aux capacités MIM

Thèse soutenue publiquement le **10 juillet 2015**
devant le jury composé de :

M. Christophe VALLÉE

Professeur à l'Université Joseph Fourier, Président

Mme. Sylvie SCHAMM-CHARDON

Directrice de Recherche au CEMES Toulouse, Rapporteur

M. Philippe BARBOUX

Professeur à Chimie ParisTech, Rapporteur

M. Lionel SANTINACCI

Chargé de Recherche au CInaM Marseille, Examineur

Mme. Élisabeth BLANQUET

Directrice de Recherche au SIMaP Grenoble, Examineur

M. Mickael GROS-JEAN

Ingénieur à STMicroelectronics Crolles, Examineur



Sommaire

Sommaire	3
Glossaire	7
Introduction.....	9
Chapitre I: Contexte et étude bibliographique	13
1 Microélectronique et capacités MIM	15
1.1 Contexte	15
1.2 Intégration des capacités MIM.....	16
1.3 Applications	17
a) Le découplage.....	17
b) Les applications radiofréquence (RF)	17
c) Les convertisseurs analogique/numérique.....	18
d) Les mémoires.....	18
2 Caractéristiques des condensateurs.....	18
2.1 Capacité.....	18
2.2 Linéarité en tension	19
2.3 Courants de fuite	20
a) Conduction limitée par les électrodes	20
b) Conduction limitée par le volume	21
2.4 Tension de claquage	22
2.5 Fiabilité	23
a) Mécanismes de défaillance.....	23
b) Évaluation de la fiabilité d'un composant.....	23
3 Généralités sur les diélectriques	25
3.1 La constante diélectrique.....	25
a) Les origines de la constante diélectrique	25
b) Mécanismes de polarisation.....	26
3.2 Autres propriétés des diélectriques	28
a) Largeur de bande interdite	28
b) Champ de claquage	28
3.3 Choix des matériaux composants la capacité MIM	29
4 Caractéristiques de l'oxyde de zirconium ou zircon	30
4.1 Propriétés de la zircon pure.....	30
a) Diagramme de phase.....	30
b) Transition monoclinique → quadratique	33
c) Limites de la zircon pure pour les applications MIM	35
4.2 Solutions solides de substitution à base de zircon	36
a) Effet de taille des cations	37
b) Effet de la valence.....	38
c) Choix des dopants.....	39
5 Objectif de l'étude	42
6 Bibliographie	43

Chapitre II: Techniques expérimentales.....	47
1 Techniques d'élaboration de films minces	49
1.1 Dépôt de diélectriques par PEALD	49
a) Le principe de l'ALD	49
b) Effet de la température du substrat.....	50
c) Le choix de la technique PEALD.....	52
d) Les précurseurs	53
e) Les chambres de dépôt PEALD.....	55
1.2 Dépôt des électrodes par PVD	56
2 Traitements thermiques	57
2.1 Four tubulaire de laboratoire	57
2.2 Chambre de recuit industrielle.....	57
3 Techniques de caractérisation des couches minces	58
3.1 Diffraction des rayons X	58
3.2 Réflectométrie des rayons X	59
3.3 Spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford	61
3.4 Microsonde de Castaing	62
3.5 Microscopie électronique en transmission.....	63
3.6 Spectroscopie de masse à temps de vol des ions secondaires.....	64
3.7 Spectroscopie de photoélectrons X.....	65
3.8 Ellipsométrie	66
3.9 Caractérisations électriques	68
4 Conclusions	68
5 Bibliographie.....	70
Chapitre III: Étude de l'incorporation du tantale dans la zircone	71
1 Préparation des échantillons	73
1.1 Description des empilements étudiés.....	73
1.2 Quantification du tantale	77
1.3 Mesure de l'épaisseur et de la densité des couches.....	79
a) Modèle simple	79
b) Modèle multicouche	81
1.4 Conclusion	82
2 Étude de la structure cristallographique de la zircone.....	82
2.1 Caractéristique de la zircone pure	82
2.2 Caractéristique de la zircone dopée avec du tantale	85
2.3 Effet de la durée du recuit	87
2.4 Conclusion	88
3 Caractérisations physico-chimiques de la zircone dopée avec du tantale....	88
3.1 Diffusion du Tantale.....	88
a) Analyse ToF-SIMS avec faisceau O_2^+ accéléré à 500 eV	89
b) Analyse ToF-SIMS avec faisceau O_2^+ accéléré à 250 eV.....	90
c) Analyse ToF-SIMS avec faisceau Cs^+ accéléré à 300 eV.....	91
d) Analyse TEM-EDX standard	93
e) Analyse TEM-EDX « scan line »	94
3.2 Étude des liaisons chimiques en présence	95
3.3 Mesure de la largeur de bande interdite.....	100

3.4 Conclusion	102
4 Propriétés électriques de la zircone dopée avec du tantale	103
4.1 Mesure de la constante diélectrique	103
4.2 Mesure des courants de fuites	105
4.3 Conclusion	107
5 Conclusions sur les couches minces de zircone dopée avec du tantale	107
6 Bibliographie	109
<i>Chapitre IV: Étude de l'incorporation du germanium dans la zircone</i>	<i>111</i>
1 Préparation des échantillons	113
1.1 Description des empilements étudiés	113
1.2 Quantification du germanium	115
1.3 Mesure de l'épaisseur et de la densité des couches	117
1.4 Conclusion	118
2 Étude de la structure cristallographique de la zircone.....	118
2.1 Caractéristique de la zircone dopée germanium	118
a) Couches déposées sur substrat de silicium	118
b) Dépôts de structures MIM	120
2.2 Température de cristallisation des couches de zircone	122
2.3 Conclusion	124
3 Caractérisations physico-chimiques de la zircone dopée avec du germanium	125
3.1 Diffusion du germanium	125
a) Analyse ToF-SIMS de couches déposées sur substrat de silicium	125
b) Analyse ToF-SIMS d'empilements MIM	127
a) Analyse TEM-EDX et TEM-EELS	128
3.2 Étude des liaisons chimiques en présence	131
3.3 Mesure de la largeur de bande interdite	135
3.4 Conclusion	136
4 Propriétés électriques de la zircone dopée avec du germanium.....	137
4.1 Mesure de la constante diélectrique	137
4.2 Mesure des courants de fuite	139
4.3 Conclusion	142
5 Conclusions	142
6 Bibliographie	144
<i>Chapitre V: Ingénierie des structures Métal-Isolant-Métal.....</i>	<i>147</i>
1 Étude de la reproductibilité des dépôts	149
1.1 Dépôt de zircone pure	149
1.2 Dépôt de zircone dopée avec du germanium	150
1.3 Conclusion	152
2 Fiabilité des capacités MIM	153
2.1 Fiabilité des capacités MIM en zircone pure et dopée Ge	154
2.2 Effet de l'interface entre l'électrode inférieure et le diélectrique	155
2.3 Conclusion	156

3 Empilements amorphes/cristallins à base de zircone dopée avec du germanium	157
3.1 Description des empilements étudiés.....	157
3.2 Mesures des constantes diélectriques	158
3.3 Mesure des courants de fuites	159
3.4 Fiabilité des empilements	160
3.5 Conclusion	161
4 Conclusion	162
5 Bibliographie	163
<i>Conclusions et perspectives</i>	<i>165</i>

Glossaire

ALD	Atomic Layer Deposition
CMOS	Complementary Metal Oxide Semiconductor
CVS	Constant Voltage Stress
CVD	Chemical Vapor Deposition
DRAM	Dynamic Random-Access Memory
EDX	Energy-Dispersive X-ray spectroscopy
EELS	Electron Energy Loss Spectroscopy
EOT	Equivalent Oxide Thickness
FET	Field-Effect Transistor
FIB	Focused Ion Beam
GIXRD	Grazing Incidence X-Ray Diffraction
MIM	Métal/Isolant/Métal
MOCVD	Metal Organic Chemical Vapor Deposition
MOS	Métal Oxyde Semi-conducteur
PEALD	Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition
PVD	Physical Vapor Deposition
RBS	Rutherford Backscattering Spectroscopy
ReRAM	Resistive Random-Access Memory
SIMS	Second Ion Mass Spectroscopy
STEM	Scanning Transmission Electron Microscopy
TEM	Transmission Electron Microscopy
ToF-SIMS	Time of Flight Second Ion Mass Spectroscopy
WDS	Wavelength-Dispersive x-ray Spectroscopy
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy

Introduction

Dire que les innovations permises par la microélectronique ont révolutionné la vie des habitants de cette planète n'est pas un euphémisme. Les réseaux de communication se sont développés rapidement si bien que toute personne dans le monde est joignable instantanément peu importe où elle se trouve. Il est possible de payer ses achats sans utiliser de l'argent liquide grâce aux cartes bancaires, et le contact avec le terminal de paiement n'est plus nécessaire. La vie quotidienne a été profondément bouleversée, mais aussi la manière d'exercer nos différents métiers. Il y a 20 ans, un professeur d'université devait disposer d'un vaste bureau afin d'y entreposer les publications, les thèses, les livres et tous les autres documents papier dont il avait besoin. Maintenant, un simple ordinateur permet de stocker toutes les données qu'il possède, et internet lui donne accès à toutes celles qui pourraient l'intéresser. Tous les domaines sont concernés, jusqu'à la production alimentaire. Par exemple, les outils agricoles sont pilotés par des systèmes de géolocalisation satellite afin d'optimiser les semis et les apports en engrais. Des robots permettent d'automatiser la traite des vaches laitières et ainsi de remplacer la main de l'homme.

Tous ces progrès ont été possibles grâce à l'industrie des semi-conducteurs. Cette dernière est lancée dans une course à la miniaturisation depuis son avènement dans les années soixante afin d'augmenter les performances des puces de microélectronique tout en diminuant les coûts de fabrication. Le fer de lance de la miniaturisation est sans conteste le transistor MOS (Métal Oxyde Semi-conducteur). Grâce à des gravures toujours plus fines, les puces de dernière génération peuvent embarquer pas moins de 8 milliards de transistors¹ contre seulement quelques milliers dans les années 70. Depuis le début du XXI^e siècle, les composants passifs (résistances, condensateurs, inductances) sont intégrés dans les puces de microélectronique afin de limiter la taille des circuits imprimés, ils subissent eux aussi la réduction de leurs dimensions. L'intégration des composants passifs et la miniaturisation des transistors sont à l'origine de la naissance d'applications mobiles comme les téléphones, les baladeurs numériques ou les tablettes. Les progrès réalisés sont tels qu'un smartphone produit en 2015 peut être plus puissant qu'un ordinateur de bureau du début des années 2000.

Les capacités MIM (Métal/Isolant/Métal) sont des composants passifs intégrés dans les puces. Elles sont composées de deux électrodes faites d'un matériau conducteur (dans notre cas du nitrure de titane) séparées par un isolant, aussi appelé diélectrique. Les capacités MIM de découplage sont essentielles au bon

¹ La carte graphique de type GeForce GTX Titan X fabriquée par la société NVIDIA est dotée de 8 milliards de transistors gravés en 28 nm.

fonctionnement des circuits intégrés, notamment pour les applications mobiles. La densité de capacité est une propriété importante des capacités MIM. Avec une miniaturisation toujours plus poussée, la densité de capacité de ces condensateurs doit être sans cesse augmentée. Une première solution consiste à diminuer l'épaisseur de l'isolant. Cependant, cette diminution entraîne un accroissement des courants de fuite ainsi que la dégradation de la fiabilité des capacités MIM si bien que l'épaisseur de diélectrique doit être supérieure à 5 nm. Une seconde possibilité est l'utilisation d'architectures tridimensionnelles permettant d'augmenter la surface de la capacité MIM. Cette technique est coûteuse et peu favorable à la densité d'intégration des interconnexions. C'est pourquoi elle est difficile à mettre en œuvre. Enfin, la dernière solution est l'utilisation d'un isolant avec une constante diélectrique élevée, dit « high-k ». Cette méthode est mise en œuvre depuis plusieurs années. Ainsi la silice ($\epsilon_{SiO_2} = 3,9$) a laissé sa place au nitrure de silicium ($\epsilon_{Si_3N_4} = 7$) puis à l'alumine ($\epsilon_{Al_2O_3} = 9$). Le premier véritable *high-k* introduit en microélectronique fut l'oxyde de tantale, en 2001 à STMicroelectronics. Avec une constante diélectrique de 25, il permet actuellement de fabriquer des capacités MIM de découplage de 20 fF/ μm^2 .

Pour les prochaines générations de condensateurs de découplage, des densités de capacité supérieures à 30 fF/ μm^2 sont visées et l'oxyde de tantale doit être remplacé. L'oxyde de zirconium (ou zircone) a été sélectionné pour la prochaine génération de capacités MIM. Il possède une largeur de bande interdite élevée (5,5 eV) ce qui permet de limiter les courants de fuite. Contrairement aux diélectriques utilisés précédemment, la zircone est cristallisée et sa constante diélectrique dépend de sa structure cristalline. Elle est respectivement de 17, 47 et 37 dans la phase monoclinique, quadratique et cubique. Il est donc nécessaire de déposer la zircone dans la phase quadratique pour obtenir la constante diélectrique la plus élevée et ainsi maximiser la densité de capacité. Des études menées à STMicroelectronics ont montré que la zircone déposée en couches minces par la technique PEALD (*Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition*) était partiellement amorphe et cristallisée dans les phases quadratique et cubique. Toutefois, il a été montré que la fiabilité de ces capacités MIM en zircone pure était insuffisante. L'objectif de cette thèse est la stabilisation de la zircone dans la phase quadratique par dopage. Plusieurs dopants seront sélectionnés, puis des dépôts de zircone dopée à différents niveaux seront réalisés par PEALD. Des caractérisations seront effectuées pour étudier l'influence des dopants sur la structure cristalline de la zircone et ses propriétés physico-chimiques. Des tests électriques sur des capacités MIM permettront de mesurer les propriétés électriques des couches et d'évaluer leur fiabilité. Ce travail a pour but la fabrication d'une capacité MIM planaire de 30 fF/ μm^2 à base d'oxyde de zirconium pour le découplage.

Ce manuscrit de thèse est divisé en cinq parties. Le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique. Les propriétés des capacités MIM sont détaillées ainsi que leurs critères de performances. Une étude des caractéristiques propres aux diélectriques est menée. Enfin, les propriétés de la zircone pure sont reportées en

détail et une étude sur le dopage de l'oxyde de zirconium est faite afin de sélectionner les dopants les plus pertinents en vue de stabiliser la phase quadratique.

Le deuxième chapitre de cette thèse est consacré à la présentation des différentes techniques expérimentales. La technique de dépôt PEALD utilisée pour synthétiser les couches minces d'oxydes est détaillée. La méthode de dépôt PVD (*Physical Vapor Deposition*) utilisée pour le dépôt des électrodes métalliques est elle aussi expliquée. Les deux types de four dans lesquels les traitements thermiques ont été menés sont décrits. Le principe physique de chacune des techniques de caractérisation physico-chimique que nous avons utilisées est présenté.

Le troisième chapitre traite du dopage de la zircone par le tantale. Les différents empilements utilisés sont décrits, puis des caractérisations sont effectuées afin d'évaluer l'intégrité des dépôts et les quantités de tantale présentes dans la zircone. Des mesures de diffraction des rayons X sont réalisées pour étudier l'effet du tantale sur la structure cristalline des couches minces. Différentes caractérisations physico-chimiques sont ensuite effectuées afin de localiser le tantale dans la couche d'oxyde de zirconium. Enfin, des capacités MIM intégrées embarquant les couches de zircone dopée avec du tantale sont fabriquées et caractérisées électriquement. Nous discuterons des propriétés électriques de ces couches ainsi que de l'intérêt de la zircone dopée avec du tantale.

A l'image du chapitre 3, le quatrième chapitre regroupe des résultats obtenus sur des couches minces de zircone dopées avec du germanium. L'épaisseur des empilements ainsi que les quantités de germanium déposées sont mesurées. Des caractérisations sont mises en œuvre pour étudier la structure cristallographique des couches ainsi que leur température de cristallisation en fonction de la quantité de germanium et en fonction du substrat. Des caractérisations physico-chimiques sont réalisées pour évaluer la diffusion du germanium lors du recuit et son effet sur des propriétés de la zircone telle que la valeur de bande interdite. Enfin des mesures électriques sont effectuées sur des couches minces de zircone dopée avec du germanium afin d'en analyser les propriétés électriques.

Au vu des résultats du chapitre 4, une étude électrique approfondie est menée sur les couches minces de zircone dopée avec du germanium dans le dernier chapitre. La reproductibilité et l'uniformité du procédé de fabrication des capacités MIM sont évaluées. La fiabilité des couches minces de zircone pure et dopée avec du germanium est mesurée et l'influence de l'électrode inférieure sur la durée de vie est discutée. Enfin, des caractérisations électriques sur des empilements amorphes/cristallins sont présentées.

Chapitre I: Contexte et étude bibliographique

Dans ce chapitre, nous commencerons par définir les enjeux industriels ainsi que le contexte de cette étude. Puis, nous détaillerons les applications des capacités MIM, leurs principales propriétés et les problématiques liées à la fabrication de condensateurs. Nous étudierons ensuite les propriétés des diélectriques et expliquerons l'origine de la constante diélectrique. Après avoir mis en évidence les limites de l'oxyde de zirconium pur, nous présenterons une revue bibliographique des éléments permettant de stabiliser la phase quadratique de la zircone. Enfin, après avoir sélectionné les dopants, nous définirons les objectifs de ce travail de thèse.

Chapitre I: Contexte et étude bibliographique	13
1 Microélectronique et capacités MIM	15
1.1 Contexte	15
1.2 Intégration des capacités MIM.....	16
1.3 Applications	17
a) Le découplage.....	17
b) Les applications radiofréquence (RF)	17
c) Les convertisseurs analogique/numérique.....	18
d) Les mémoires.....	18
2 Caractéristiques des condensateurs.....	18
2.1 Capacité.....	18
2.2 Linéarité en tension	19
2.3 Courants de fuite	20
a) Conduction limitée par les électrodes	20
b) Conduction limitée par le volume	21
2.4 Tension de claquage	22
2.5 Fiabilité	23
a) Mécanismes de défaillance.....	23
b) Évaluation de la fiabilité d'un composant.....	23
3 Généralités sur les diélectriques	25
3.1 La constante diélectrique.....	25
a) Les origines de la constante diélectrique	25
b) Mécanismes de polarisation.....	26
3.2 Autres propriétés des diélectriques	28
a) Largeur de bande interdite	28
b) Champ de claquage	28
3.3 Choix des matériaux composants la capacité MIM	29
4 Caractéristiques de l'oxyde de zirconium ou zirconne	30
4.1 Propriétés de la zirconne pure.....	30
a) Diagramme de phase.....	30
b) Transition monoclinique → quadratique	33
c) Limites de la zirconne pure pour les applications MIM	35
4.2 Solutions solides de substitution à base de zirconne	36
a) Effet de taille des cations	37
b) Effet de la valence.....	38
c) Choix des dopants.....	39
5 Objectif de l'étude.....	42
6 Bibliographie	43

1 Microélectronique et capacités MIM

1.1 Contexte

L'industrie de la microélectronique prend son envol dans les années 60 avec l'invention du transistor à effet de champ basé sur un empilement « Metal-Oxyde-Semi-conducteur » couramment nommé MOSFET ou transistor MOS. Quelques entreprises se lancent dans la production de circuits intégrés qui réalisent des opérations logiques en utilisant ces MOSFET. À l'époque, le silicium est l'élément incontournable qui compose toutes les parties du transistor (silicium monocristallin pour le canal, la source et le drain, silice pour isoler la grille en silicium polycristallin). Il donne son nom à la Silicon Valley, berceau de la microélectronique aux États-Unis.

En 1965, Gordon Moore présente dans un article pour le journal « Electronics » ce qui sera nommé plus tard « loi de Moore »¹. Il prédit grâce à des observations empiriques que le nombre de transistor d'un circuit de microélectronique de dernière génération va doubler tous les deux ans pendant les dix prochaines années. Le futur cofondateur d'Intel ne se trompera que sur la durée de cet accroissement qui est toujours d'actualité plus de quarante ans après le premier énoncé. La voie choisie pour atteindre un tel objectif est celle de la miniaturisation. Les dimensions caractéristiques des transistors sont réduites à chaque nouvelle génération de circuits intégrés, ce qui permet d'améliorer les performances des transistors tout en augmentant leur densité d'intégration. Les puces sont donc de moins en moins onéreuses pour des puissances de calcul toujours plus accrues. Cette démocratisation des produits issus de la microélectronique a permis l'avènement d'internet. Ensemble, ils sont les piliers de la révolution numérique que nous connaissons depuis la fin du XXe siècle.

Depuis les années 2000, la miniaturisation seule n'est plus possible. Dans certaines situations, les propriétés du silicium et de ses composés commencent à atteindre leurs limites, il faut les remplacer par d'autres matériaux. C'est le cas pour l'isolant de grille dont l'épaisseur trop fine occasionne des courants des fuites trop élevés et des difficultés dans le contrôle des transistors. L'oxyde de silicium doit être échangé au profit d'un matériau avec une plus grande constante diélectrique dénommé high-k. En 2007 Intel commercialise le premier processeur basé sur une technologie « high-k metal gate » avec l'oxyde d'hafnium en remplacement de la silice et une grille métallique en nitrure de titane.

Parallèlement à cette montée en puissance, les applications des puces se sont diversifiées. Les smartphones en sont un exemple idéal : appareil photo, système de positionnement GPS, stockage de données, capteurs de mouvement... Pour augmenter le nombre de fonctions d'une même puce, deux approches sont possibles :

¹ G.E. Moore *Electronics* 38, 8 (1965).

- Les « System on Chip » (SoC)

Les différentes fonctions sont regroupées sur une puce de plus grande taille durant un même procédé de fabrication. Cela permet une propagation du signal efficace entre les diverses parties de la puce ainsi qu'une densité d'intégration élevée.

- Les "System in Package" (SiP)

Chaque puce a une application propre et est fabriquée de manière séparée, puis est intégrée dans un boîtier commun. Les procédés de fabrication de chaque puce peuvent être hétérogènes et ainsi utiliser des nœuds technologiques différents. Les SiP ont aussi l'avantage d'augmenter le nombre de puces par substrat en divisant la taille des puces. Plus le nombre de puces par substrat est grand, moins le risque de défaillance par puces est élevé (à quantité de défauts constante par unité de surface). En conséquence, le rendement est plus élevé.

La prochaine étape est « l'intégration 3D ». Elle vise à assembler les puces les une avec les autres après les avoir amincies. Les multiples circuits intégrés sont ensuite connectés par des vias traversants verticaux (Through Silicon Via). Ce type d'intégration permet de disposer de puces de grandes densités et de communications rapides entre les applications.

1.2 Intégration des capacités MIM

Les condensateurs Métal-Isolant-Métal communément appelés « capacités MIM » sont des composants passifs au même titre que les inductances et les résistances. Jusqu'au début du XXI^e siècle, les composants passifs sont disposés de manière discrète sur les circuits imprimés. Le principal avantage est la facilité de mise en œuvre, au détriment de la taille des circuits imprimés. En effet, les composants passifs occupent une place non négligeable sur les circuits ce qui limite la miniaturisation nécessaire pour les applications nomades. À titre d'illustration, la moitié de la surface de la carte mère d'un téléphone Nokia 3310 (Figure I.1) commercialisé à la fin de l'année 2000 est occupée par des composants passifs.



Figure I.1 : Schéma de la carte mère d'un téléphone mobile Nokia 3310. Les composants passifs sont surlignés en bleu. (source : www.nokia.com)

Pour limiter ce phénomène, la solution est d'intégrer les composants passifs dans les SoC. Outre un gain de place à la surface des circuits imprimés, cela permet de limiter le nombre d'entrées/sorties des circuits intégrés et de réduire la longueur des connexions entre les parties actives et passives. Depuis plus d'une dizaine d'années, les capacités MIM ont fait leur apparition au niveau des interconnexions des puces de microélectronique. Elles sont donc soumises au même besoin de miniaturisation que

les transistors. Les capacités MIM tout comme les autres composants passifs sont majoritairement insérées dans les derniers niveaux de métal pour éviter toute perturbation du fonctionnement des transistors (Figure I.2). Elles doivent respecter les contraintes liées aux interconnexions des puces (Back End Of Line, BEOL). La température des procédés est limitée à 400 °C pour éviter la dégradation de l'intégrité des niveaux métalliques ainsi que toute diffusion des métaux (plus particulièrement du cuivre) jusqu'au silicium monocristallin du substrat² où sont basés les transistors. Pour des températures supérieures, des siliciures métalliques seraient formés, détruisant les propriétés semi-conductrices du silicium essentielles au fonctionnement des MOSFETs.

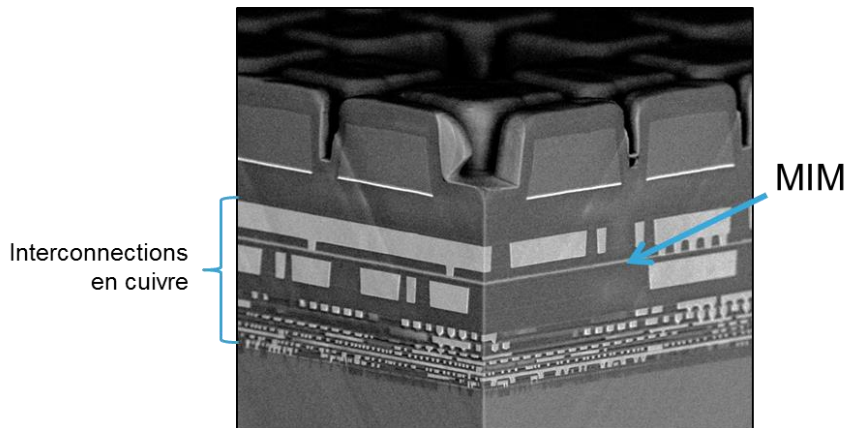


Figure I.2 : Capacité MIM intégrée dans le dernier niveau de métal d'une puce (source : STMicroelectronics, documents internes)

1.3 Applications

a) Le découplage

Pour fonctionner de manière optimale, les transistors doivent être alimentés par une tension constante. L'impédance des lignes de cuivre étant non nulle, des chutes de tension aux bornes des circuits intégrés apparaissent lors des variations de l'intensité du courant délivré par la batterie. Pour pallier cette difficulté, des condensateurs sont intégrés dans les interconnexions en parallèle à l'alimentation. Ils servent de réservoir d'électrons et secondent la batterie lors des variations d'intensité. Cette application demande une forte valeur de capacité. **Les travaux présentés dans ce manuscrit concernent principalement les capacités MIM pour le découplage.**

b) Les applications radiofréquence (RF)

Les condensateurs peuvent être associés à des résistances ou des bobines pour des circuits RLC qui serviront de filtre de fréquence (passe-bas, passe-haut, passe-bande ou coupe-bande). La valeur de la capacité doit être contrôlée de manière précise pour garantir une bonne précision des fréquences de coupure.

² A.A. Istratov and E.R. Weber *Journal of The Electrochemical Society* 149, 1 (2002).

c) Les convertisseurs analogique/numérique

L'objectif est de convertir un signal analogique (qui peut prendre une infinité de valeurs) en un signal numérique (qui peut prendre un nombre discret de valeurs). Cette conversion peut être faite grâce à la mesure du temps de décharge d'un condensateur. La linéarité du condensateur doit être élevée et les courants de fuites faibles pour garantir une précision de conversion maximale.

d) Les mémoires

Deux types de mémoires peuvent être fabriqués à base de capacités MIM : les Dynamic Random Access Memory (DRAM) et Resistive Random Access Memory (ReRAM).

La DRAM est une mémoire vive ou mémoire volatile, c'est-à-dire qui ne conserve pas l'information lorsqu'elle est mise hors tension. Un bit (information binaire élémentaire) correspond à l'état de charge d'une capacité MIM. Comme chaque condensateur doit être adressé par un transistor, la mémoire DRAM se situe au niveau du silicium ou du premier niveau de métal. Cette application requiert une grande densité de capacité pour limiter la surface occupée sur le circuit et de faibles courants de fuites.

Les mémoires ReRAM utilisent une structure MIM qui diffère des applications précédemment décrites. En effet, l'empilement MIM n'est pas utilisé comme un condensateur, mais comme une résistance variable. Le changement d'état de forte résistance à état de faible résistance est provoqué par un claquage réversible du diélectrique. Ces mémoires contrairement à la DRAM sont utilisées dans le domaine du stockage non volatile de l'information. Même si elles sont encore au stade de recherche & développement, les ReRAM pourraient bientôt supplanter les mémoires flash qui sont basées sur la technologie MOS avec une grille flottante.

2 Caractéristiques des condensateurs

2.1 Capacité

Un condensateur est composé de deux électrodes de métal séparées par un isolant aussi appelé diélectrique (Figure I.3). L'objectif premier d'une capacité MIM est le stockage de charges électriques. Cette aptitude à accumuler une quantité de charges (Q) pour une tension donnée (V) est nommée capacité (C) :

$$Q = C \times V \quad (1)$$

La capacité d'un condensateur dépend de trois paramètres : la surface des électrodes (S), la distance entre les deux électrodes (d) et la constante diélectrique de l'isolant (ϵ_r). Pour une capacité MIM de géométrie plane, la capacité est donnée par la formule suivante :

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r S}{d} \quad (2)$$

avec ϵ_0 la permittivité diélectrique du vide.

En microélectronique, il est plus pratique de spécifier la densité surfacique de capacité des condensateurs, car elle est invariante quelle que soit la taille des puces.

En effet, la surface d'un circuit intégré peut varier de quelques mm^2 pour un microcontrôleur à plusieurs cm^2 pour le processeur principal d'un téléphone. Pour le découplage, les densités de capacité requises sont très élevées, de l'ordre de $35 \text{ fF}/\mu\text{m}^2$.

Selon l'équation (2) il est possible de faire varier trois paramètres pour augmenter la densité de capacité des condensateurs MIM :

- *Diminuer l'épaisseur de l'isolant* : c'est généralement le paramètre qui est le plus facilement modifiable. Toutefois, l'épaisseur minimale de l'isolant est limitée, elle ne peut pas être réduite infiniment à cause de la forte augmentation du champ électrique (la norme du champ électrique est proportionnelle à $1/d$). En dessous de 5 nm environ le champ électrique est trop important et cause des problèmes de courants de fuites³ et de fiabilité⁴.
- *Utiliser des architectures tridimensionnelles* pour augmenter la surface des capacités MIM : cette solution est couramment utilisée pour les mémoires DRAM. Elle reste complexe à mettre en œuvre à cause de l'ajout d'étapes de fabrication. De plus, la densité des interconnexions étant très importante, il n'est pas toujours possible d'y insérer des structures 3D.
- *Utiliser des matériaux avec une constante diélectrique élevée* : comme pour l'oxyde de grille des MOS, il est possible de remplacer l'isolant par un matériau possédant une constante diélectrique supérieure. **Cette solution est celle qui est privilégiée pour augmenter la densité de capacité des condensateurs.**

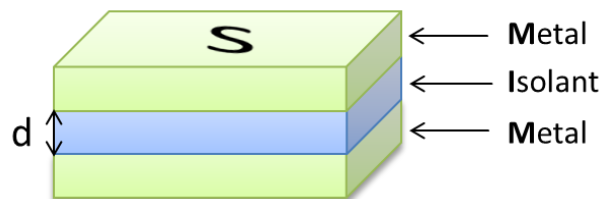


Figure I.3 : Schéma d'une capacité MIM planaire de surface S et d'épaisseur de l'isolant d .

2.2 Linéarité en tension

La valeur de la capacité d'un condensateur varie en fonction de la tension qui lui est appliquée. Pour les diélectriques amorphes, l'évolution de la capacité avec la tension est parabolique (Figure I.4) et peut être décrite par l'équation suivante :

$$C(V) = C_0(1 + C_1V + C_2V^2) \quad (3)$$

Le coefficient C_0 correspond à la valeur de la capacité pour une tension nulle. C'est la capacité nominative du condensateur. C_1 est un coefficient de non-linéarité. Il est de nature extrinsèque, c'est-à-dire qu'il ne dépend pas des matériaux eux-mêmes. Il résulte généralement des charges qui sont piégées dans le volume du diélectrique ou à une interface métal/diélectrique. Le coefficient C_2 est quant à lui intrinsèque. Sa

³ S.-H. Lo et al. *IEEE Electron Device Letters* 18, 5 (1997).

⁴ J.H. Stathis and D.J. DiMaria in *Electron Devices Meeting, 1998. IEDM '98. Technical Digest., International*, 1998.

valeur et son signe dépendent du diélectrique utilisé⁵. Pour le découplage, le condensateur est polarisé par une tension constante, les contraintes sur la linéarité en tension de la capacité MIM sont donc relâchées.

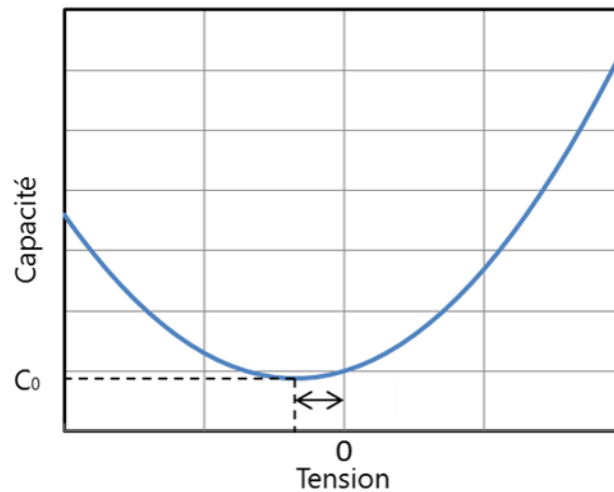


Figure I.4 : Variation classique de la capacité d'un condensateur en fonction de la tension.

2.3 Courants de fuite

Un courant parcourt le condensateur dès qu'une différence de potentiel est appliquée aux bornes du diélectrique. Ce courant est nommé courant de « fuite », car il n'est généralement pas désiré. Pour les applications visées par cette étude, la densité de courant de fuite ne doit pas dépasser 10^{-5} A/cm² à la tension de fonctionnement de 1,1 V, à 25 °C.

Les origines des courants de fuite sont multiples et peuvent être classées en deux catégories : les courants limités par les électrodes représentés sur la Figure I.5) et les courants limités par le volume représentés sur la Figure I.6. Sur ces deux schémas, E_g correspond à la largeur de bande interdite du matériau isolant et χ son affinité électronique, $\Phi_{\text{métal}}$ est le potentiel de sortie des électrodes métalliques. La barrière de potentielle Φ_0 vue par les électrons est donnée par la relation suivante :

$$\Phi_0 = \Phi_{\text{métal}} - \chi \quad (4)$$

a) Conduction limitée par les électrodes

Les mécanismes de conduction limités par les électrodes peuvent se produire lorsque le diélectrique ne possède aucun défaut (isolant parfait). Les courants de fuite sont alors fonction des propriétés intrinsèques des électrodes et de l'isolant.

- *L'émission thermoïonique ou effet Schottky*

Les électrons du métal passent directement du niveau de Fermi à la bande de conduction du diélectrique (Figure I.5.1). Cet effet est activé thermiquement : il faut que la température soit suffisante pour que les électrons puissent franchir la barrière

⁵ S. Blonkowski *Applied Physics Letters* 91, **17** (2007).

d'énergie $q\Phi_0$. Pour l'oxyde de tantale, ce type de courants de fuite est présent pour des champs inférieurs à 0,5 MV/cm et à des températures supérieures à 200 °C⁽⁶⁾.

- *L'effet tunnel direct ou Fowler-Nordheim*

L'effet tunnel est un phénomène quantique qui n'est donc observable qu'aux très petites échelles. La probabilité de présence des électrons de l'autre côté d'une barrière de potentiel infini n'est pas nulle, mais s'atténue progressivement. Si l'épaisseur de la barrière (dans notre cas l'épaisseur du diélectrique) est trop fine, les électrons ont une probabilité non nulle de la traverser (Figure I.5.2). La conduction par effet tunnel direct se produit pour des épaisseurs inférieures à 3 nm.

Pour des champs électriques suffisamment élevés, les électrons voient une barrière de potentiel triangulaire. Ils peuvent alors se déplacer du métal à la bande de conduction du diélectrique par effet tunnel. Ce type de conduction par effet tunnel est nommé conduction Fowler-Nordheim (Figure I.5.3).

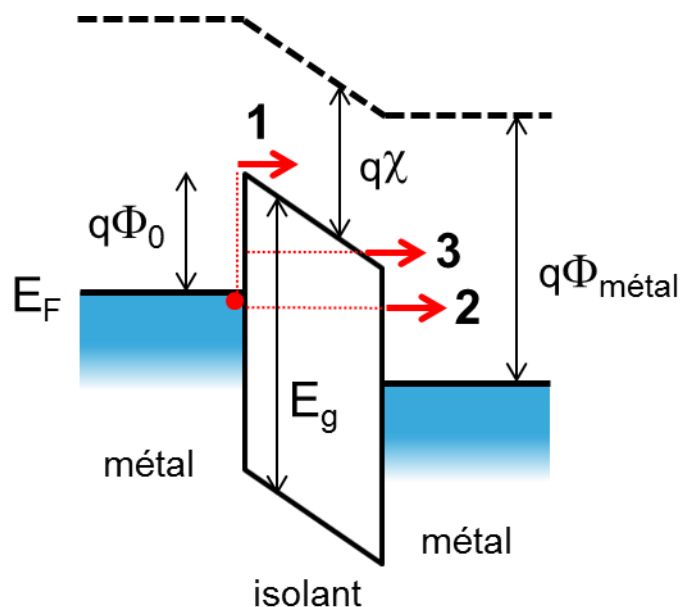


Figure I.5 : Conduction limitée par les électrodes : 1) Schottky, 2) tunnel direct et 3) Fowler-Nordheim.

b) Conduction limitée par le volume

Les diélectriques réels possèdent différents défauts comme des lacunes ou des impuretés. Ces défauts peuvent créer des niveaux dans la bande interdite des diélectriques (de largeur E_g) et piègent des électrons ce qui favorise le courant de fuite.

- *L'effet Poole-Frenkel*

Les pièges dans le diélectrique peuvent injecter des électrons dans la bande de conduction par émission thermoionique (Figure I.6.1). Les électrons peuvent passer par plusieurs pièges avant d'atteindre le métal. Cette conduction est dépendante de la température tout comme la conduction Schottky⁷.

⁶ F.-C. Chiu et al. *Journal of Applied Physics* 81, 10 (1997).

⁷ J. Frenkel *Physical Review* 54, 8 (1938).

- *Effet tunnel assisté par les pièges ou « Trap Assisted Tunneling » (TAT)*

Les électrons peuvent passer de piège en piège par effet tunnel pour traverser le diélectrique (Figure I.6.2). La valeur du champ électrique permet d'abaisser le niveau d'énergie des pièges ce qui favorise la conduction TAT. Une grande densité de pièges encourage ce type de conduction⁸.

- *Conduction ionique*

Les ions peuvent aussi contribuer à la conduction des matériaux solides. La conduction ionique a lieu quand des ions (liés à des impuretés ou des défauts) migrent dans le diélectrique. Dans ce cas la mobilité dépend peu du champ appliqué, mais elle est activée en température.

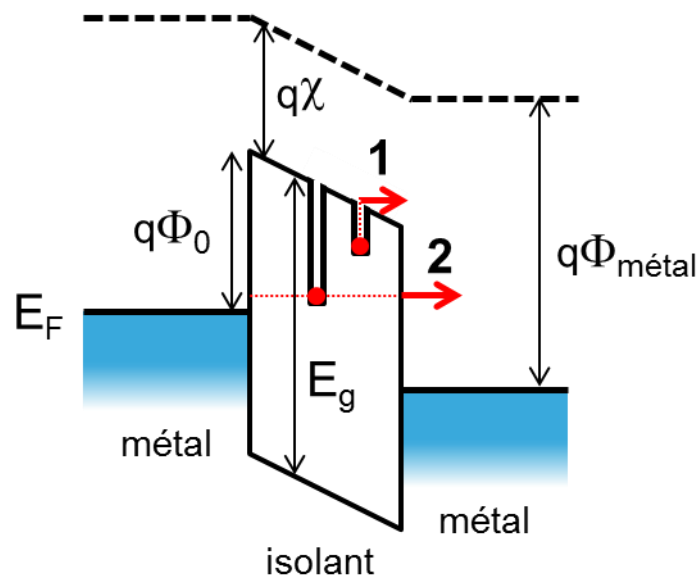


Figure I.6 : Modes de conduction limitée par le volume. 1) conduction Poole-Frenkel 2) *Trap Assisted Tunneling*.

2.4 Tension de claquage

Le claquage diélectrique est une perte irréversible des propriétés isolantes du diélectrique. Cette perte est généralement locale et correspond à la création par percolation d'un chemin de conduction reliant les deux électrodes⁹. Lors du claquage du diélectrique, le courant augmente fortement et le condensateur MIM ne peut plus assumer son rôle de stockage de charges. Pour des raisons de fiabilité que nous évoquerons ci-après, les tensions de claquage des capacités MIM doivent être élevées par rapport à la tension de fonctionnement qui est de 1,1 V pour les puces CMOS 28 nm fabriquées à STMicroelectronics.

⁸ P. Delcroix, Thèse, 2006.

⁹ J. Sune *IEEE Electron Device Letters* 22, 6 (2001).

2.5 Fiabilité

La fiabilité d'un composant peut être définie comme l'aptitude du composant à fonctionner dans des conditions données pendant un temps requis. Le fonctionnement des puces de microélectronique est garanti pendant 10 ans dans des conditions de tension et de température qui varient selon les applications. Dans le cas d'une capacité MIM, la défaillance est assimilée au claquage du diélectrique. Pour les applications de découplage des technologies CMOS 28 nm, les spécifications sont de 1,155 V à 125 °C pendant dix ans.

a) Mécanismes de défaillance

La Figure I.7 représente le taux de défaillance typique d'un composant électronique en fonction du temps, c'est-à-dire le nombre de dysfonctionnements par unité de temps en fonction du temps d'utilisation. Il est possible d'identifier trois zones différentes sur cette courbe « en baignoire » qui illustrent trois mécanismes de défaillance :

- La *zone 1* est celle dite de la « mortalité infantile » ou « des défauts de jeunesse ». La défaillance y est fortement décroissante. Cette zone représente les défaillances liées aux défauts extrinsèques qui sont des conséquences directes de problèmes du procédé de fabrication des puces.
- La *zone 2* est un plateau pendant lequel le taux de défaillance est constant en fonction du temps. C'est la période de vie utile pendant laquelle la défaillance est faible et aléatoire.
- La *zone 3* est la zone « de vieillesse » ou « d'usure inéluctable ». Le taux de défaillance augmente en fonction du temps. La défaillance est liée aux propriétés intrinsèques des matériaux qui composent la puce. Cette partie de la courbe est utilisée pour évaluer la fiabilité des puces.

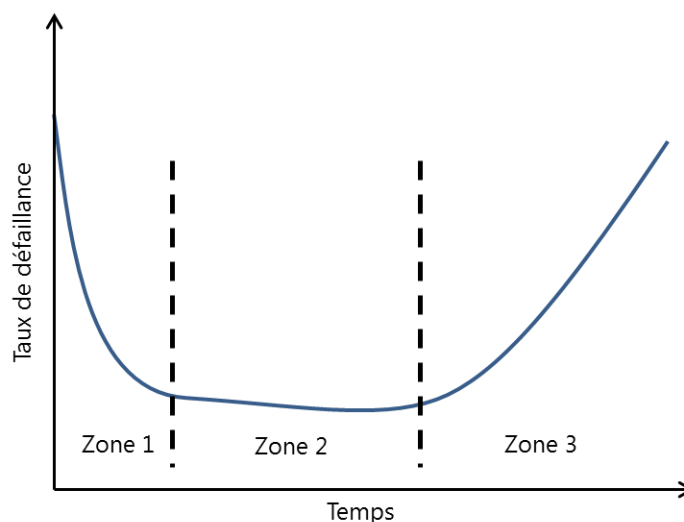


Figure I.7 : Évolution du taux de défaillance en fonction du temps.

b) Évaluation de la fiabilité d'un composant

Pour mesurer la fiabilité des condensateurs MIM, des tests accélérés sont utilisés. Ils consistent généralement à mesurer le temps de claquage à tension

constante, t_{CVS} (Constant Voltage Stress). Lorsqu'on reproduit cette mesure sur plusieurs structures de même type, une dispersion du temps de claquage est observable qui suit une statistique de Weibull. La densité de probabilité de défaillance est alors définie par (5):

$$f(t) = \frac{\beta}{\eta} \left(\frac{t}{\eta}\right)^{\beta-1} \exp\left(-\left(\frac{t}{\eta}\right)^\beta\right) \quad (5)$$

avec β le paramètre de forme de la distribution, η le paramètre d'échelle et t la variable de temps.

Pour estimer la durée de vie, la probabilité cumulée de défaillance est une fonction pertinente (6). Elle représente la fraction d'échantillons défaillants à l'instant t :

$$F(t) = \int_0^t f(x) \cdot dx = 1 - \exp\left(-\left(\frac{t}{\eta}\right)^\beta\right) \quad (6)$$

Les fonctions $f(t)$ et $F(t)$ sont représentées sur la Figure I.8 pour différentes valeurs des paramètres β et η . Le paramètre β est supérieur à 1 ce qui correspond à un taux de défaillance croissant (zone 3 de la courbe en cuvette présentée sur la Figure I.7).

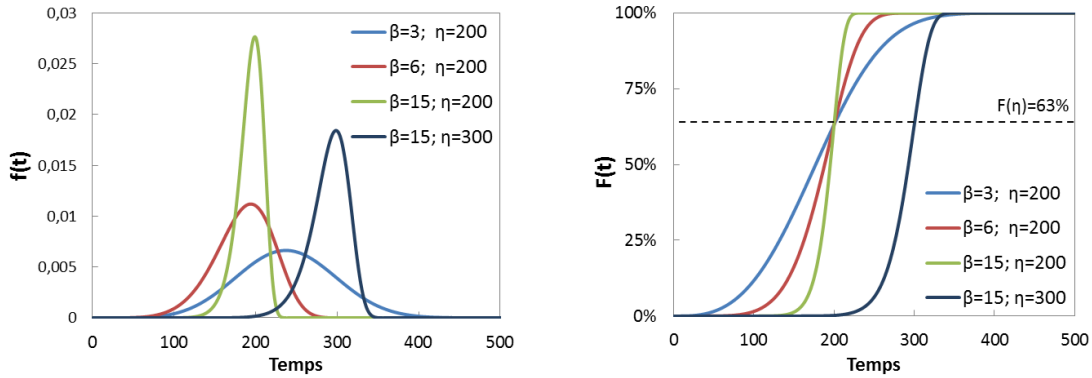


Figure I.8 : Représentation des fonctions $f(t)$ et $F(t)$ pour différentes valeurs de $\beta > 1$.

Il est possible de linéariser l'expression de la probabilité cumulée de défaillance en utilisant l'échelle de Weibull (7) :

$$W(F) = \ln(-\ln(1 - F)) \quad (7)$$

L'expression (6) devient alors :

$$W(F) = -\beta \cdot \ln(\eta) + \beta \cdot \ln(t) \quad (8)$$

Il est donc possible de représenter $W(F)$ en fonction de $\ln(t_{CVS})$ par une droite de coefficient directeur β dénommée pente de Weibull.

Pour évaluer la durée de vie d'un composant de microélectronique, il faudrait théoriquement placer un grand nombre de puces dans les conditions d'utilisation standard et mesurer leur temps à la défaillance. Une telle étude est impossible du fait de la grande durée de vie des composants. Des tests à des tensions plus élevées sont donc utilisés pour accélérer le phénomène de défaillance et réduire les durées de vie

des puces de plusieurs années à quelques jours. Plusieurs modèles peuvent ensuite être utilisés pour extrapoler la durée de vie à la tension nominale en fonction des mesures aux tensions de stress. Ces modèles dépendent du type de diélectrique étudié ainsi que du mécanisme provoquant la défaillance.

Les capacités MIM doivent donc répondre à différents critères en ce qui concerne les performances électriques et la fiabilité. Leurs propriétés dépendent des matériaux qui composent l'empilement métal-isolant-métal et plus particulièrement du diélectrique. Il convient donc de bien connaître les caractéristiques des diélectriques pour obtenir des condensateurs performants.

3 Généralités sur les diélectriques

3.1 La constante diélectrique

a) Les origines de la constante diélectrique

Par définition, les charges électriques dans les matériaux isolants ne peuvent pas se déplacer à grande échelle. Elles peuvent cependant se déplacer de manière locale sous l'effet du champ électrique, ce qui conduit à la formation de dipôle, d'où le terme *diélectrique*. Si l'on considère un matériau isolant homogène et isotrope, le vecteur polarisation $\vec{P}$ à l'échelle macroscopique s'écrit :

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi \vec{E} = \varepsilon_0 (\varepsilon_r - 1) \vec{E} \quad (9)$$

avec χ la susceptibilité diélectrique et ε_r la permittivité relative du matériau.

L'induction électrique $\vec{D}$ devient alors fonction de la polarisation :

$$\vec{D} = \vec{P} + \varepsilon_0 \vec{E} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \vec{E} \quad (10)$$

À l'échelle microscopique, le champ électrique local $\vec{E}_{loc}$ est différent du champ électrique macroscopique à cause des dipôles présents dans le diélectrique. La polarisation peut s'exprimer en fonction du champ local :

$$\vec{P} = N \alpha \varepsilon_0 \vec{E}_{loc} \quad (11)$$

avec N la densité de dipôles élémentaires et α la polarisabilité totale. La relation de Lorentz¹⁰ donne la valeur du champ électrique local :

$$\vec{E}_{loc} = \vec{E} + \frac{\vec{P}}{3\varepsilon_0} \quad (12)$$

À l'aide de la relation (10) il est possible de simplifier l'expression (12) :

$$\vec{E}_{loc} = \frac{\varepsilon_r + 2}{3} \vec{E} \quad (13)$$

¹⁰ C. Kittel (Dunod, 2005), p419.

La relation de Clausius-Mossotti permet d'exprimer la constante diélectrique en fonction de la polarisabilité :

$$\frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} = \frac{N\alpha}{3} \quad (14)$$

La constante diélectrique dépend essentiellement de la polarisabilité du milieu α . On peut noter que si la polarisabilité est nulle, on retrouve le cas du vide où $\varepsilon_r = 1$.

b) Mécanismes de polarisation

Il existe trois mécanismes majeurs de polarisation de la matière qui sont représentés dans le Tableau 1 :

- *La polarisabilité électronique* : elle est le résultat de la déformation du nuage électronique des atomes autour du noyau sous l'effet du champ électrique. Le barycentre des charges négatives est décentré du noyau créant un dipôle. Plus le numéro atomique d'un élément est grand, plus son nuage électronique est important et plus sa polarisabilité électronique est élevée. Cependant ce mécanisme devient vite secondaire pour les oxydes métalliques de permittivité élevée. Par exemple, pour l'oxyde de zirconium dans la phase quadratique ou cubique, la polarisabilité électronique n'excède pas 15 % de la polarisabilité totale¹¹.
- *La polarisabilité ionique* : pour les molécules et des cristaux ioniques, le champ électrique induit un faible déplacement des atomes chargés ce qui entraîne la formation de dipôles. Dans le cas des oxydes métalliques de permittivité supérieure à 10, la polarisabilité ionique devient le mécanisme de polarisation majoritaire à cause du fort caractère ionique de la liaison cation-anion oxyde.
- *La polarisabilité dipolaire ou d'orientation* : elle est possible lorsque des dipôles existent préalablement à l'application d'un champ électrique. Sous l'effet du champ, ces dipôles peuvent s'orienter pour participer à la polarisation du diélectrique.

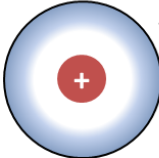
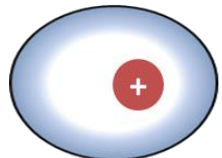
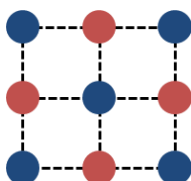
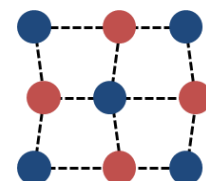
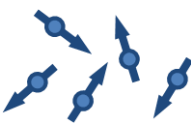
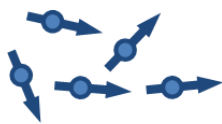
La polarisabilité totale est donc la somme des polarisabilités dipolaire, ionique et électronique :

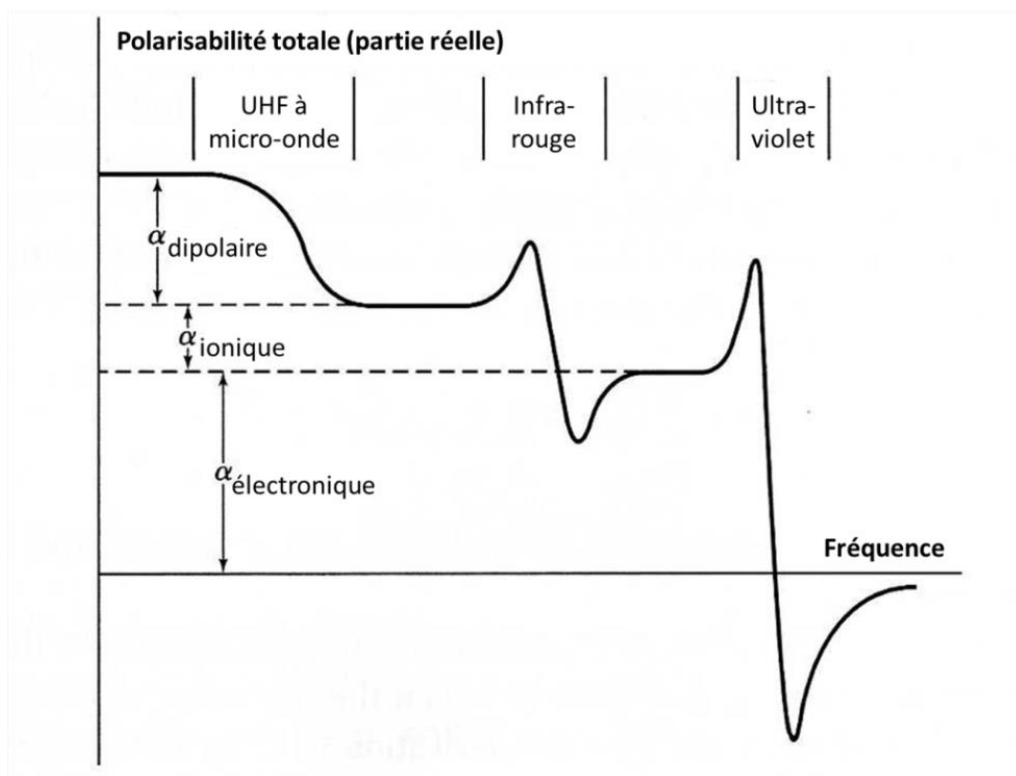
$$\alpha = \alpha_e + \alpha_i + \alpha_d \quad (15)$$

Les différents types de polarisabilité ont une réponse différente en fonction de la fréquence du champ électrique. Les électrons étant très mobiles grâce à leur faible masse, la polarisabilité électronique est observable jusqu'à des fréquences très élevées (10^{15} Hz). Les ions étant moins réactifs aux variations du champ électrique que les électrons, la polarisabilité ionique n'a plus d'effet pour des fréquences supérieures à 10^{12} Hz. La polarisabilité dipolaire est possible pour des fréquences inférieures à 10^6 Hz. De manière globale la polarisabilité diminue donc lorsque la fréquence du champ électrique s'élève comme nous le montre la Figure I.9.

¹¹ G.-M. Rignanese et al. *Physical Review B* 64, **13** (2001).

Tableau 1 : Mécanismes de polarisation en fonction du champ électrique.

Champ électrique	$\vec{E} = \vec{0}$	$\vec{E} \rightarrow$
Polarisabilité électronique		
Polarisabilité ionique		
Polarisabilité dipolaire		

Figure I.9 : Variation de la polarisabilité en fonction de la fréquence.¹⁰

3.2 Autres propriétés des diélectriques

a) Largeur de bande interdite

La Figure I.10 montre la tendance générale de la valeur de la bande interdite de diélectriques en fonction de leur constante diélectrique. La tendance observable est une diminution de la largeur de la bande interdite des oxydes lorsque la constante diélectrique augmente. Il faut noter que les valeurs des largeurs de bande interdites et des constantes diélectriques sont données pour des matériaux amorphes et peuvent donc varier lorsqu'ils cristallisent. Un compromis entre forte densité de capacité (ϵ_r élevé) et faible courant de fuites (E_g élevée) doit être trouvé.

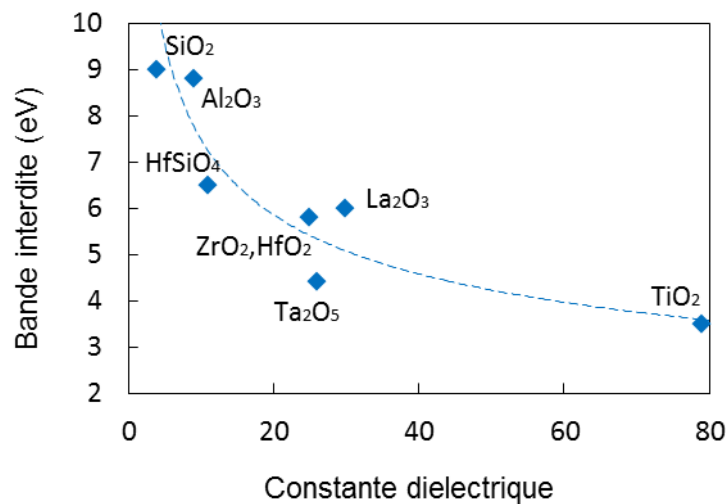


Figure I.10 : Valeur de la bande interdite de différents oxydes dans l'état amorphe en fonction de leur constante diélectrique¹² (la courbe indique la tendance).

b) Champ de claquage

Tout comme la valeur de bande interdite, le champ de claquage des oxydes diminue pour des constantes diélectriques élevées (Figure I.11). Cette diminution du champ de claquage peut être expliquée par la relation de Lorentz (13). À forte constante diélectrique, le champ interne peut devenir très important jusqu'à rompre les liaisons du matériau et amener au claquage. McPherson¹³ a montré de manière semi-empirique la loi de dépendance du champ de claquage E_{BD} en fonction de la constante diélectrique ϵ_r :

$$E_{BD} = 29,9\epsilon_r^{-0,65} \text{ (MV/cm)} \quad (16)$$

¹² J. Robertson *Reports on Progress in Physics* 69, 2 (2006).

¹³ J. McPherson et al. *Applied Physics Letters* 82, 13 (2003).

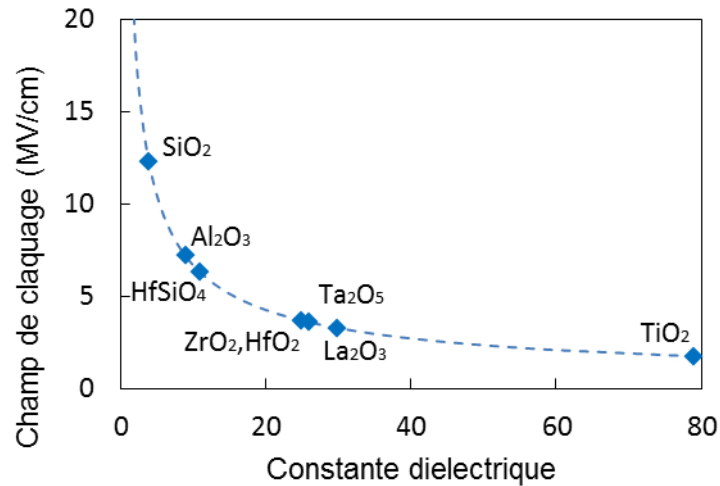


Figure I.11 : Champ de claquage en fonction de la constante diélectrique pour différents oxydes amorphes selon McPherson.¹³

3.3 Choix des matériaux composants la capacité MIM

Aucun matériau ne possède une permittivité diélectrique élevée avec à la fois une largeur de bande interdite et un champ de claquage élevés. Il faut trouver un compromis selon la fonction visée par la capacité MIM. Par exemple, les condensateurs de découplage utilisés pour des applications digitales ont une tension de fonctionnement de 1,5 V alors que les condensateurs utilisés pour les applications RF ou analogique fonctionnent à la tension de 5 V.

Historiquement les premières capacités MIM ont été fabriquées en dioxyde de silicium, le matériau de base de la microélectronique, pour atteindre des densités de capacité typiques de 1 fF/μm² à 5 V. Avec sa faible constante diélectrique de 3,9 la silice fut remplacée par le nitrure de silicium ($k_{Si_3N_4} = 7$) pour atteindre 2 fF/μm² à 5 V. Le nitrure de silicium laissa place à l'alumine uniquement pour les applications DRAM qui ne requièrent pas une grande linéarité en tension. Le premier véritable « high-k » introduit en microélectronique pour les applications MIM fut l'oxyde de tantale. Avec une constante diélectrique de 25 et une valeur de bande interdite raisonnable de 4,5 eV, Ta₂O₅ permet la fabrication de condensateurs possédant une densité de capacité de 5 fF/μm² à 5 V et 20 fF/μm² à 1,5 V.

Pour atteindre des densités de capacité supérieures à 30 fF/μm² à 1,1 V tout en limitant les courants de fuite, les propriétés de l'oxyde de tantale sont insuffisantes. Il est nécessaire d'utiliser un diélectrique possédant une constante diélectrique plus élevée. Dans cette optique c'est l'oxyde de zirconium, aussi appelé zircone, qui a été choisi. En effet, la zircone possède une valeur de bande interdite relativement élevée de 5,5 eV ainsi qu'une constante diélectrique pouvant potentiellement atteindre la valeur de 47 selon sa structure cristalline. L'utilisation d'un oxyde cristallisé est une rupture technologique, les précédents diélectriques étant amorphes.

4 Caractéristiques de l'oxyde de zirconium ou zircon

4.1 Propriétés de la zircone pure

La zircone est une céramique utilisée dans de nombreuses applications industrielles du fait de ses propriétés physico-chimiques uniques. Matériau réfractaire, avec une faible conductivité thermique et un coefficient de dilatation élevé pour une céramique, l'oxyde de zirconium est déposé en tant que revêtement¹⁴ sur des alliages métalliques. Grâce à sa transparence aux neutrons, l'oxyde de zirconium sert de gaine de combustible nucléaire¹⁵. La zircone possède également une conductivité ionique élevée qui lui permet d'être employée comme électrolyte dans les piles à combustible à oxyde solide¹⁶. Toutes ces propriétés dépendent notamment de la phase dans laquelle cristallise la zircone. Il est donc nécessaire de comprendre les mécanismes de stabilité des différentes phases de la zircone.

a) Diagramme de phase

À pression atmosphérique, l'oxyde de zirconium peut cristalliser dans trois structures : les phases monoclinique, quadratique et cubique (Figure I.12). La zircone existe aussi sous la forme orthorhombique pour des pressions élevées¹⁷ même si ce ne sera pas discuté dans ce manuscrit.

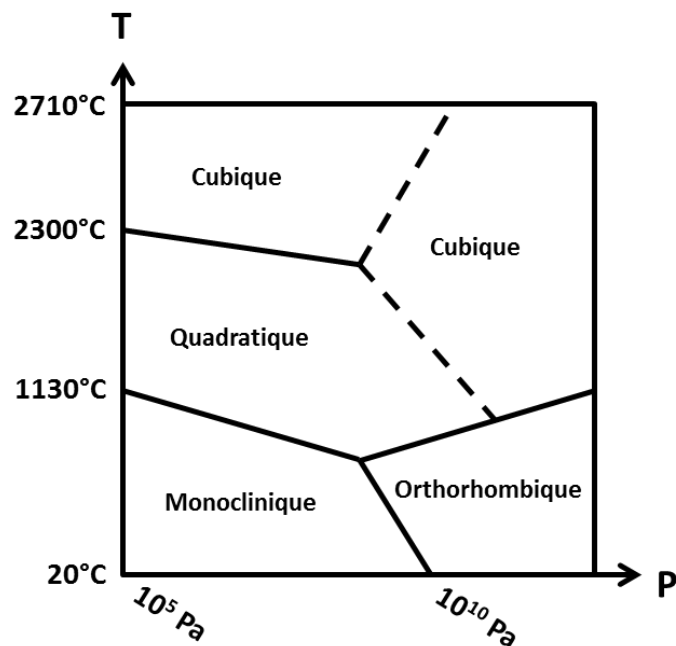


Figure I.12 : Diagramme de phase Pression-Température de l'oxyde de zirconium d'après Li.¹⁸

¹⁴ R. Vaßen et al. *Surface and Coatings Technology* 205, **4** (2010).

¹⁵ K.E. Sickafus et al. *Journal of Nuclear Materials* 274, **1–2** (1999).

¹⁶ K. Yamahara et al. *Solid State Ionics* 176, **15–16** (2005).

¹⁷ J.M. Leger et al. *Physical Review B* 47, **21** (1993).

¹⁸ P. Li, I.-W. Chen, and J.E. Penner-Hahn *Physical Review B* 48, **14** (1993).

Les affirmations suivantes valent pour le dioxyde de zirconium massif et stœchiométrique (sans lacunes), à pression atmosphérique :

- La phase cubique ($Fm3m$) est stable à des températures comprises entre 2300 °C et 2710 °C, point de fusion de la zircone. Pour cette structure, les atomes de zirconium sont en coordinence 8 avec des liaisons $Zr-O$ équidistantes. Cette phase possède une constante diélectrique théorique de 37.
- La phase quadratique ($P4_2/nmc$) est stable entre 1130 et 2300 °C. Tout comme pour la phase cubique, les atomes de zirconium sont en coordinence 8. Les liaisons zirconium-oxygène sont distribuées en deux distances ($d(Zr-O_I) = 2,08 \text{ \AA}$ et $d(Zr-O_{II}) = 2,38 \text{ \AA}$)¹⁸ suite à un mouvement de la position des atomes oxygènes dans la maille dans la direction c . Pour une représentation faces centrées de la maille quadratique (Tableau 2) le rapport entre les paramètres de maille c et a est alors proche de 1,026. Cette phase a la constante diélectrique la plus élevée lors des calculs théoriques (47).
- Pour des températures inférieures à 1130 °C, c'est la phase monoclinique ($P2_1/c$) qui est stable. La coordinence des atomes de zirconium diminue à 7. Sa constante diélectrique est de 17. Toutes ces propriétés sont résumées dans le Tableau 2.

Dans l'objectif de fabriquer des condensateurs avec une grande densité de capacité, la phase quadratique de la zircone est la plus prometteuse, car elle possède la constante diélectrique la plus élevée. Si l'on observe le diagramme de phase pression-température (Figure I.12) il faut noter que la phase quadratique n'est pas stable à température ambiante. C'est la phase monoclinique qui est énergiquement la plus favorable à pression atmosphérique et à température ambiante.

Cependant, de nombreuses publications reportent des dépôts de zircone cristallisée dans la phase quadratique. Kim¹⁹ et al. rapportent le dépôt par ALD (Atomic Layer Deposition ou dépôt par couche atomique en français) de films minces de zircone quadratique. Les précurseurs utilisés sont $Zr[N(CH_3)C_2H_5]_4$ et O_3 respectivement pour le zirconium et l'oxygène. Les couches mesurent entre 6 et 10 nm d'épaisseur, elles sont déposées sur du nitrure de titane et cristallisent en phase quadratique à 275°C. D'autres publications décrivent des dépôts de zircone quadratique par ALD avec des précurseurs et substrats²⁰ différents. Des dépôts ALD assistés par plasma (PEALD) ont aussi produit de la zircone en phase quadratique²¹. Plusieurs autres publications décrivent des dépôts de zircone quadratique par des techniques de dépôt en phase vapeur comme le dépôt chimique en phase vapeur (MetalOrganic Chemical Vapor Deposition, MOCVD)²² ou le dépôt physique en phase

¹⁹ J.-H. Kim et al. *Thin Solid Films* 516, **23** (2008).

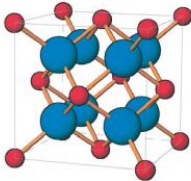
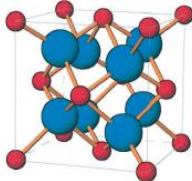
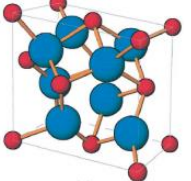
²⁰ S.-Y. Lee et al. *Applied Physics Letters* 82, **17** (2003).

²¹ A. Salaün et al. *ECS Journal of Solid State Science and Technology* 3, **3** (2014).

²² M. Brunet et al. *Thin Solid Films* 519, **16** (2011).

vapeur (Physical Vapor Deposition, PVD)²³. De la même manière, les procédés sol-gel²⁴ permettent la production de couches minces d'oxyde de zirconium en phase quadratique.

Tableau 2 : Propriétés des différentes phases de la zircone.

Phase (groupe d'espace)	Cubique ($Fm\bar{3}m$)	Quadratique ($P4_2/nmc$)	Monoclinique ($P2_1/c$)
Représentations schématiques ^a			
Paramètres de maille ²⁵	$a = b = c = 5,09 \text{ \AA}$	$a = b = 5,05 \text{ \AA}$ $c = 5,18 \text{ \AA}$ $\frac{c}{a} = 1,026$	$a = 5,15 \text{ \AA}$ $b = 5,21 \text{ \AA}$ $c = 5,31 \text{ \AA}$ $\beta = 99,2^\circ$
Volume de la maille	$131,9 \text{ \AA}^3$	$132,1 \text{ \AA}^3$	$140,6 \text{ \AA}^3$
Stabilité ²⁶ à pression atm.	de $2300 \text{ }^\circ\text{C}$ à $2710 \text{ }^\circ\text{C}$	de 1130 à $2300 \text{ }^\circ\text{C}$	inférieure à $1130 \text{ }^\circ\text{C}$
Coordinance Zr	8	8 (4 & 4)	7
Distance $Zr - O$ ¹⁸	$2,28 \text{ \AA}$	$2,26 \text{ \AA}$ ($2,065$ & $2,455 \text{ \AA}$)	$2,16 \text{ \AA}$
Constante diélectrique ²⁷	37	47	17

^a les atomes d'oxygène sont en bleu et les atomes de zirconium en rouge, selon Hannink et al.²⁸

Toutefois, il faut préciser que rares sont les techniques de caractérisation qui permettent de faire la différence de manière précise entre les phases quadratique et cubique de la zircone obtenue en couche mince. En effet, ces deux phases cristallines sont très proches, notamment en termes de paramètre de maille. Ainsi, la position des pics de diffraction des rayons X ne permet pas toujours de différencier ces deux

²³ Z. Ji and J.M. Rigsbee *Journal of the American Ceramic Society* 84, **12** (2001).

²⁴ Q. Mahmood et al. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 67, **3** (2013).

²⁵ S.P. Miller, B.I. Dunlap, and A.S. Fleischer *Solid State Ionics* 227 (2012).

²⁶ S. Fabris, A.T. Paxton, and M.W. Finnis *Physical Review B* 61, **10** (2000).

²⁷ D. Vanderbilt, X. Zhao, and D. Ceresoli *Thin Solid Films* 486, **1–2** (2005).

²⁸ R.H. Hannink, P.M. Kelly, and B.C. Muddle *Journal of the American Ceramic Society* 83, **3** (2000).

structures cristallines. En revanche, la spectroscopie Raman est efficace pour distinguer la phase quadratique de la phase cubique, mais cette technique n'est pas assez sensible pour des couches de l'ordre de 10 nm d'épaisseur.

Même si la phase monoclinique est théoriquement la plus favorable dans les conditions standards (Figure I.12), différents mécanismes peuvent expliquer la présence de zircon cristallisé dans la phase quadratique ou cubique à température ambiante dans les films minces.

b) Transition monoclinique → quadratique

Garvie²⁹ fut le premier à montrer le rôle de la microstructure de la zircon dans la stabilisation de la phase quadratique à température ambiante. En synthétisant des poudres de ZrO₂ par précipitation en solution aqueuse et par calcination, il observa une corrélation entre la taille des cristallites et la présence de la phase quadratique. Il supposa que l'énergie libre de surface de la phase quadratique était inférieure à celle de la phase monoclinique.

Garvie précisa son idée grâce à un premier modèle expliquant les mécanismes de stabilisation de la zircon en phase quadratique³⁰. Il exprime la différence d'énergie libre $\Delta G_{m \rightarrow q}$ entre les phases monoclinique et quadratique pour une cristallite sphérique de rayon r à des températures inférieures à la température de transition $m \rightarrow q$:

$$G_q - G_m = \Delta G_{m \rightarrow q} = \frac{4}{3} \pi r^3 (\psi_q - \psi_m) + \pi r^2 (\sigma_q - \sigma_m) \quad (17)$$

avec ψ l'enthalpie libre par unité de volume pour un cristal infini et σ l'enthalpie libre par unité de surface du cristal.

Lorsque $\Delta G_{m \rightarrow q}$ devient inférieur à 0, la transformation de la phase monoclinique vers la phase quadratique devient énergétiquement favorable. En remplaçant $\Delta G_{m \rightarrow q}$ par zéro dans l'équation, (17) il est possible de déduire le rayon critique des cristallites $r_{m \rightarrow q}$:

$$r_{m \rightarrow q} = \frac{-3(\sigma_q - \sigma_m)}{(\psi_q - \psi_m)} \quad (18)$$

Si le rayon des cristallites est inférieur à $r_{m \rightarrow q}$ alors la phase quadratique sera stable à des températures inférieures à celle de la transition monoclinique → quadratique d'un cristal massif.

Les expressions (17) et (18) peuvent être complétées par un terme qui prend en compte les contraintes appliquées sur la cristallite :

$$\Delta G_{m \rightarrow q} = \frac{4}{3} \pi r^3 (\psi_q - \psi_m) + \pi r^2 (\sigma_q - \sigma_m) + \frac{4}{3} \pi r^3 (\varepsilon_q - \varepsilon_m) \quad (19)$$

$$r_{m \rightarrow q} = \frac{-3(\Delta \sigma_{m \rightarrow q})}{(\Delta \psi_{m \rightarrow q} + \Delta \varepsilon_{m \rightarrow q})} \quad (20)$$

²⁹ R.C. Garvie *The Journal of Physical Chemistry* 69, 4 (1965).

³⁰ R.C. Garvie *The Journal of Physical Chemistry* 82, 2 (1978).

Dans le cas d'une contrainte hydrostatique (pression) le signe de $\Delta\varepsilon_{m \rightarrow q}$ est positif et de l'ordre de 10^8 J/m^3 ⁽³¹⁾, la taille du rayon critique des cristallites augmente avec la contrainte. D'autres effets peuvent changer la valeur du rayon critique, par exemple si les grains sont isolés ou regroupés $\Delta\sigma_{m \rightarrow q}$ varie de -0,36 à -1,24 J.m^{-2} ce qui modifie le rayon critique des grains de 35 nm à 10 nm⁽³¹⁾. Le rayon critique est aussi modifié en cas de formation de macles ou de microcraquelures³². Tredici and al. ont montré que, pour des poudres de zirconite frittées, l'ordre de grandeur de la taille critique est de 30 nm³³.

Un autre mécanisme de stabilisation de la phase quadratique avec la taille des cristallites est possible. Il s'agit d'une stabilisation via les lacunes. Les lacunes sont des défauts ponctuels dans la maille cristalline caractérisés par l'absence d'un atome sur un site normalement occupé. Dans le cas des oxydes métalliques, il s'agit de lacunes anioniques, c'est-à-dire de site oxygène non-occupé dans le cristal. Les lacunes d'oxygène réduisent la coordinence des atomes de zirconium de 7 à 6 dans la phase monoclinique. Si la quantité de lacunes est suffisante, un changement de la phase monoclinique vers une phase de coordinence plus élevée (phase quadratique puis phase cubique) se produit³⁴. Les atomes de zirconium proches des lacunes d'oxygène ont alors un nombre de coordination égale à 7 comme dans la phase monoclinique. La Figure I.13 schématise ce phénomène de réorganisation dans le cas d'une transition vers la phase cubique.

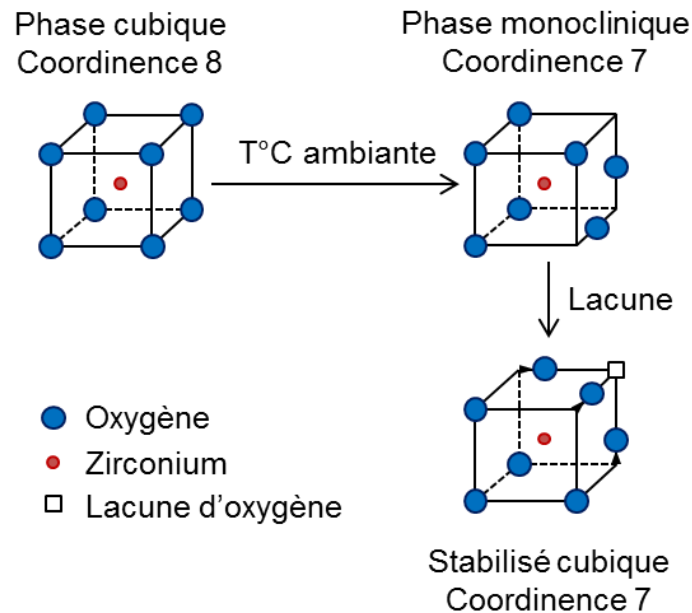


Figure I.13 : Environnement local des atomes de zirconium selon la maille de la zircone.¹⁸

³¹ S. Shukla and S. Seal *International Materials Reviews* 50, 1 (2005).

³² F.F. Lange *Journal of Materials Science* 17, 1 (1982).

³³ I.G. Tredici et al. *Journal of the European Ceramic Society* 32, 2 (2012).

³⁴ S. Fabris, A.T. Paxton, and M.W. Finnis *Acta Materialia* 50, 20 (2002).

Ces deux phénomènes peuvent être liés, car il n'est pas à exclure que l'ajoute de lacunes dans la zirconie modifie les énergies libres de surface et de volume des différentes phases. Ils permettent d'expliquer la formation de zirconie quadratique à température ambiante reportée dans la section précédente.

c) Limites de la zirconie pure pour les applications MIM

Nous venons de voir qu'il est possible de produire de l'oxyde de zirconium cristallisé dans la phase quadratique à température ambiante. Cette phase est stabilisée pour une petite taille de cristallites et/ou un déficit en oxygène. Ces deux modes de stabilisation ont cependant des limites et se révèlent difficilement compatibles avec la fabrication de capacités MIM.

Dans un premier temps, les couches minces de zirconie rapportées dans la littérature n'apparaissent que partiellement stabilisées dans la phase quadratique, avec des constantes diélectriques proches de 30^(35,36). Certains auteurs calculent des valeurs supérieures³⁷ en prenant en compte un oxyde d'interface. La constante diélectrique théorique de 47 pour la zirconie quadratique en couche mince n'a donc jamais été mesurée expérimentalement.

Dans un second temps, les mécanismes de stabilisation peuvent se révéler problématiques pour les applications MIM. Le cas d'une zirconie lacunaire en oxygène conduit à des courants de fuite élevés. En effet, les lacunes d'oxygène créent des niveaux énergétiques dans la bande interdite de l'oxyde de zirconium³⁸. La hauteur de ces niveaux varie avec la charge des lacunes et la conduction du courant par effets de conduction volumique dans le diélectrique peut être permise comme décrit au Chapitre I:2.3b). La stabilisation de la phase quadratique via une faible taille de cristallite induit un grand nombre de joints de grains dans la couche d'oxyde. Or, les joints de grains sont des lieux privilégiés pour les courants de fuites à cause des défauts qui y sont présents. De plus il est favorable pour les lacunes d'oxygène de migrer au joints de grains³⁹. Ce phénomène est amplifié dans le cas de couches minces d'épaisseur inférieure à 10 nm, où un même joint de grain peut relier les deux électrodes de la capacité MIM. On observe alors une augmentation des courants de fuites^{40,41} ainsi qu'une dégradation de la fiabilité des condensateurs⁴². Il est possible de limiter les problèmes de fiabilité créés par les joints de grains en utilisant un oxyde amorphe, au détriment de la constante diélectrique.

En résumé, il est possible d'obtenir de la zirconie déposée en couches minces et cristallisée en phase quadratique à température ambiante. Cependant cette zirconie ne peut atteindre la constante diélectrique théorique de la zirconie massive en phase quadratique. De plus, la forte concentration de joints de grain cumulée aux lacunes

³⁵ A. Lamperti et al. *Journal of The Electrochemical Society* 158, **10** (2011).

³⁶ D. Monnier, Thèse, 2010.

³⁷ S.K. Kim and C.S. Hwang *Electrochemical and Solid-State Letters* 11, **3** (2008).

³⁸ A.S. Foster et al. *Physical Review B* 64, **22** (2001).

³⁹ K. McKenna and A. Shluger *Applied Physics Letters* 95, **22** (2009).

⁴⁰ G. Bersuker et al. *Solid-State Electronics* 65–66 (2011).

⁴¹ K. McKenna et al. *Microelectronic Engineering* 88, **7** (2011).

⁴² K. Shubhakar et al. *Microelectronic Engineering* 109 (2013).

d'oxygène entraîne une dégradation des propriétés électriques. Il faut donc stabiliser la zircone dans la phase quadratique par une autre manière pour obtenir à la fois une constante diélectrique élevée, de faibles courants de fuites et une fiabilité suffisante.

4.2 Solutions solides de substitution à base de zircone

Avant d'aller plus loin, il convient de définir les termes que nous utiliserons dans ce paragraphe, dont celui de solution solide de substitution. Une solution solide est une phase cristallographique qui tolère un écart à sa stœchiométrie lors de l'ajout d'un élément étranger. Il existe deux familles de solutions solides : celles d'insertion et celles de substitution. Dans le cas des solutions solides d'insertion, l'élément ajouté au réseau cristallin va se localiser dans les sites interstitiels. Ces sites étant de faible volume, il est difficile d'y accéder pour des atomes autres que ceux des deux premières lignes du tableau périodique. Dans le cas d'une solution solide de substitution, les éléments ajoutés prennent la place des atomes dans la maille cristalline. Selon les caractéristiques des atomes remplaçants et remplacés (rayon atomique ou ionique, nombre de valence) les propriétés du cristal peuvent alors être légèrement changées. Les paramètres de maille peuvent notamment être modifiés sans que la phase cristalline soit modifiée. Comme la suite de ce manuscrit ne concerne pas les solutions solides d'insertion, l'expression « solution solide » sera utilisée pour qualifier les solutions solides de substitution.

Le dopage est un cas particulier de solution solide dans les matériaux semi-conducteurs. L'objectif est de créer des porteurs de charge dans la bande de valence ou celle de conduction du semi-conducteur via l'introduction d'un élément de valence différente (le dopant). Il est possible pour le silicium par exemple, d'ajouter du phosphore en solution solide. Comme le phosphore possède un électron de valence de plus que le silicium, un électron sera ajouté à la bande de conduction pour chaque substitution de Si par P. Même si l'objectif du dopage dans les solutions solides à base d'oxydes n'est pas obligatoirement la création de porteurs de charge, il n'est pas rare d'utiliser le terme dopant pour les oxydes⁴³.

Le modèle d'un cristal ionique sera utilisé pour expliquer les effets de substitution. La nature des liaisons zirconium-oxygène n'est pas purement ionique, elle possède une partie covalente⁴⁴. En première approximation il sera plus compréhensible de considérer que la charge positive est entièrement localisée sur un ion zirconium et la charge négative sur un ion oxygène.

De manière courante la zircone est stabilisée grâce à la formation d'une solution solide à base d'yttrium. Il est possible de stabiliser la phase quadratique ou la phase cubique du ZrO_2 en fonction de la concentration d'yttrium. Deux mécanismes sont mis en jeu : un effet de la taille des ions yttrium et un effet de valence. Il n'est question dans cette section que de substitution cationique bien que les substitutions anioniques sont elles aussi possibles (l'oxygène remplacé par de l'azote par exemple).

⁴³ D. Fischer and A. Kersch *Journal of Applied Physics* 104, 8 (2008).

⁴⁴ X. Zhao and D. Vanderbilt *Physical Review B* 65, 7 (2002).

a) Effet de taille des cations

La taille du rayon des dopants possède une grande importance sur la phase dans laquelle la zircon cristallise. Deux situations sont possibles : soit les ions introduits dans la zircon possèdent un rayon ionique supérieur à celui de Zr^{4+} ($r(Zr^{4+}) = 0,84 \text{ \AA}$ en coordinence 8)⁴⁵ soit ils possèdent un rayon inférieur.

Dans le cas d'éléments plus volumineux que le zirconium, la phase monoclinique est défavorisée. En effet, la phase monoclinique a la plus faible coordinence et possède une distance $Zr-O$ moyenne inférieure aux autres phases ($d(Zr-O)_{mono} = 2,16 \text{ \AA}$ contre $2,26 \text{ \AA}$ pour la phase quadratique et $2,28 \text{ \AA}$ pour la phase cubique, voir Tableau 2). Les solutions solides à base d'éléments dont le rayon est supérieur à celui du zirconium préfèrent les phases de coordinence 8 qui ont des distances $Cation-O$ plus proches des leurs. Ces éléments favorisent donc la phase quadratique dans un premier temps, car c'est la phase la plus stable après la phase monoclinique (tableau 2) puis la phase cubique.

La phase quadratique n'est pas réellement de coordinence 8 mais 4 et 4. Une moitié des atomes d'oxygène étant plus proche des atomes de zirconium que l'autre avec des distances de $2,065$ et $2,455 \text{ \AA}$. Elle est moins favorisée que la phase cubique pour les ions de rayons ioniques supérieurs. Avec l'augmentation de la quantité de dopant le rapport c/a diminue jusqu'à atteindre la valeur de 1, caractéristique de la phase cubique. Dans le cas de l'yttrium, la phase quadratique est stabilisée pour environ 4 % d'yttrium en solution solide dans la zircon et la phase cubique pour 8 % d'yttrium⁴⁶. Ce phénomène est aussi présent pour d'autres éléments comme le lanthane ou le cérium⁴⁷ comme le schématise la Figure I.14.

Pour les ions de rayon inférieur à celui de Zr^{4+} le mécanisme de stabilisation diffère : la distorsion de la maille quadratique augmente. Si l'ion est suffisamment petit, il peut atteindre une coordinence 4 qui stabilise la maille quadratique uniquement. C'est le cas pour le germanium qui possède une coordinence 4 dans la phase quartz de GeO_2 . Ce phénomène est illustré sur la Figure I.14.

Il est logique de se poser la question de l'effet des éléments qui possèdent un rayon proche de celui du zirconium. En fait, ces éléments n'ont pas d'effet particulier car ils créent des liaisons cation-oxygène semblables aux liaisons $Zr-O$. L'hafnium notamment se substitue au zirconium sans modification de la phase cristalline⁴⁸.

⁴⁵ R.D. Shannon *Acta Crystallographica Section A* 32, 5 (1976).

⁴⁶ J.R. Kelly and I. Denry *Dental Materials* 24, 3 (2008).

⁴⁷ K. Tsukuma and M. Shimada *Journal of Materials Science* 20, 4 (1985).

⁴⁸ C.-K. Lee et al. *Physical Review B* 78, 1 (2008).

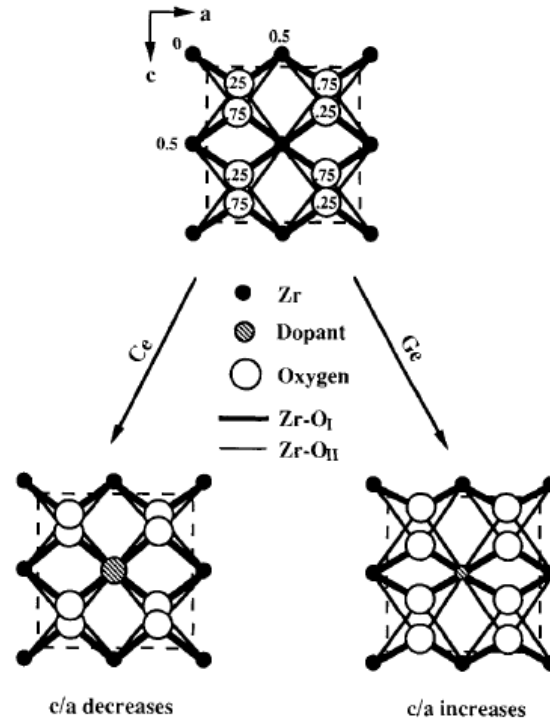


Figure I.14 : Effet du dopage sur la maille quadratique de la zircone.⁴⁹

b) Effet de la valence

Dans les solutions solides de substitution, les différences de valence entre les atomes substituants et substitués entraînent des mécanismes de compensation de charge pour conserver la neutralité électrique du cristal. La compensation de charge s'effectue par la création de défauts : soit par le retrait d'un atome de la maille (lacunes, anionique ou cationique), soit par l'incorporation d'atome dans les sites interstitiels.

Dans la zircone, les éléments de valence inférieure à 4 qui se substituent au zirconium vont créer des lacunes d'oxygène. Ce cas est bien connu pour l'yttrium et peut être résumé par l'équation suivante dans la notation de Kröger et Vink⁵⁰ :



Pour deux atomes d'yttrium dans la zircone, une lacune d'oxygène chargée négativement deux fois est créée. Ces lacunes d'oxygène déstabilisent la phase monoclinique au profit des phases de plus grande coordination (section Chapitre I:4.1b) et sont aussi utilisées pour augmenter la conductivité ionique de la zircone.

À l'opposé des ions trivalents, la substitution du zirconium par un ion pentavalent va introduire des charges positives dans le cristal. Pour compenser ces charges, des lacunes de zirconium doivent être créées. Dans des conditions suffisamment oxydantes, les lacunes de zirconium sont généralement très peu stables⁵¹. En conséquence, la solubilité des ions de valence 5 est généralement faible dans la

⁴⁹ P. Li, I.-W. Chen, and J.E. Penner-Hahn *Journal of the American Ceramic Society* 77, 5 (1994).

⁵⁰ F.A. Kröger and H.J. Vink in *Solid State Physics*, vol. Volume 3 (Academic Press, 1956).

⁵¹ M. Youssef and B. Yildiz *Physical Chemistry Chemical Physics* 16, 4 (2013).

zircon⁵². Il est cependant possible de co-doper avec des ions tri et pentavalents pour compenser les charges et ainsi augmenter la solubilité des ions pentavalents.

Les ions de valence 4 ne créent pas de charge dans l'oxyde de zirconium, aucun mécanisme de compensation n'est donc nécessaire. Cela leur assure une solubilité élevée dans la zircon.

c) Choix des dopants

Le Tableau 3 résume les différentes options dans le choix des différents dopants de l'oxyde de zirconium. Les éléments trivalents sont proscrits pour des applications MIM. En effet, même s'ils peuvent stabiliser de manière efficace la phase quadratique, ils introduisent une quantité importante de lacunes d'oxygène qui dégradent fortement les propriétés isolantes du condensateur. Les atomes de valence 4 sont adaptés au dopage de la zircon car ils n'entraînent aucune formation de lacune. Les ions pentavalents peuvent créer des lacunes de zirconium, ce qui n'est pas rédhibitoire pour les applications MIM. La taille des ions est le second critère de choix. Les ions avec un rayon supérieur à celui de Zr^{4+} stabilisent la phase quadratique à faible dose, et ensuite stabilisent la phase cubique. Les ions avec un rayon inférieur à Zr^{4+} semblent les plus appropriés car ils ne favorisent que la phase quadratique.

Tableau 3 : Effets des ions selon leurs rayons et valences : en rouge création de lacunes d'oxygène, en orange stabilise la phase cubique et en vert stabilise la phase quadratique.

Valence	Rayon ionique supérieur à Zr^{4+}	Rayon ionique inférieur à Zr^{4+}
3	Y, La, Gd	Al, Fe
4	Ce	C, Si, Ge, Ti
5		Ta, Nb

Pour stabiliser la phase quadratique, il convient donc d'utiliser des éléments de rayon ionique inférieur à celui des ions zirconium avec un nombre de valence égal ou supérieur à celui du zirconium. Ces paramètres généraux permettent de réduire le champ des possibilités à quelques éléments potentiels qui seront étudiés ci-après.

Le carbone n'a pas tendance à se substituer aux atomes de zirconium du fait de son faible rayon ionique. Il se situe majoritairement dans les sites interstitiels⁵³ (solution solide d'insertion). Le carbone n'est donc pas considéré comme un dopant de l'oxyde de zirconium, il est traité comme une impureté.

Les silicates de zirconium ont été étudiés à de nombreuses reprises car la zircon était une candidate potentielle pour servir d'oxyde de grille des transistors. Les

⁵² P. Li, I.-W. Chen, and J.E. Penner-Hahn *Journal of the American Ceramic Society* 77, 5 (1994).

⁵³ G. Dutta et al. *Applied Physics Letters* 89, 20 (2006).

simulations montrent que le silicium stabilise théoriquement la phase quadratique⁵⁴ ce qui est vérifié par l'expérience⁵⁵. Il provoque une réduction de la constante diélectrique et il fait aussi augmenter la température de cristallisation⁵⁶ ce qui n'est pas souhaitable pour des applications MIM.

Les solutions solides à base de germanium et de zirconium sont étudiées en vue d'une utilisation comme oxyde de grille pour des transistors sur germanium monocristallin. Comme pour le silicium, le germanium est théoriquement efficace dans la stabilisation de la zirconite en phase quadratique⁵⁴. De plus, sa solubilité en solution solide est élevée. Tsoutsou⁵⁷ a réalisé des dépôts en couche mince par épitaxie par jet moléculaire de zirconite en solution solide avec du germanium. À partir de 3 % de germanium (ratio atomique = $\frac{Ge}{Zr+Ge}$) les couches cristallisent dans la phase quadratique, et atteignent une constante diélectrique de 38 pour 6 % de germanium. Cet effet s'explique par la réorganisation des atomes de germanium dans la maille quadratique de la zirconite en coordination 4 proche de celle de la phase quartz⁵⁸ du dioxyde de germanium. Le germanium est donc un choix raisonnable en tant que dopant de l'oxyde de zirconium.

Bien qu'ayant un rayon ionique très similaire au germanium (en coordination 4 $r(Ti^{4+}) = 0,42 \text{ \AA}$ et $r(Ge^{4+}) = 0,39 \text{ \AA}$ ⁽⁴⁵⁾) l'estimation des données thermodynamiques montre que le titane favorise peu la formation de la phase quadratique⁵⁴. De plus, le titane en substitution aux atomes de zirconium induit des niveaux dans la bande interdite de la zirconite (situés à environ 0,4 eV en dessous de la bande de conduction)⁵⁹ et tend à réduire la largeur de la bande interdite à plus forte concentration. La réduction de la largeur de la bande interdite n'est pas souhaitable car elle provoque une augmentation des courants de fuites des capacités MIM.

⁵⁴ D. Fischer and A. Kersch *Applied Physics Letters* 92, **1** (2008).

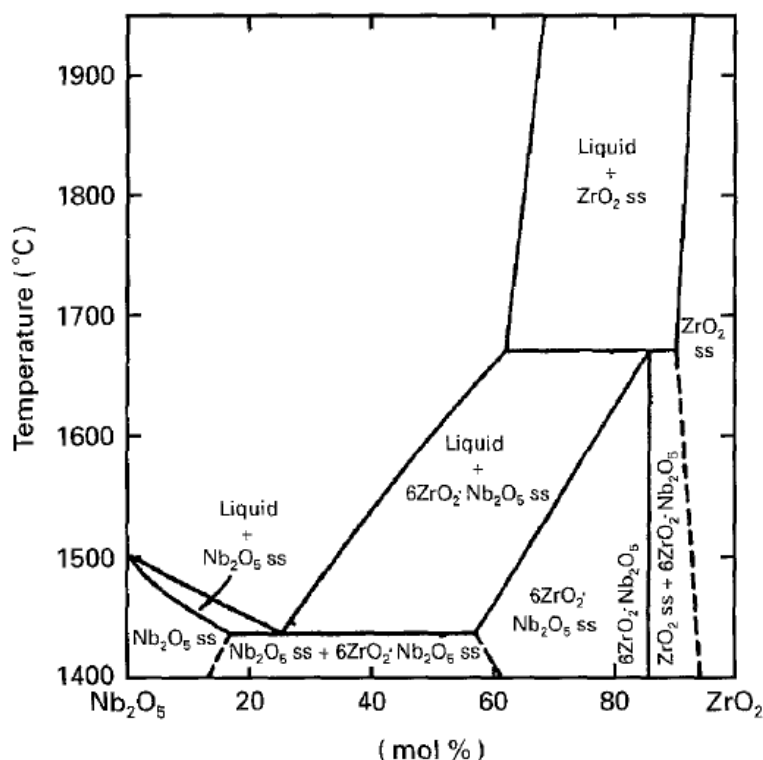
⁵⁵ F. Monte, W. Larsen, and J.D. Mackenzie *Journal of the American Ceramic Society* 83, **3** (2000).

⁵⁶ D.A. Neumayer and E. Cartier *Journal of Applied Physics* 90, **4** (2001).

⁵⁷ D. Tsoutsou et al. *Microelectronic Engineering* 86, **7–9** (2009).

⁵⁸ F. Boscherini et al. *Applied Physics Letters* 99, **12** (2011).

⁵⁹ F. Gallino, C. Di Valentin, and G. Pacchioni *Physical Chemistry Chemical Physics* 13, **39** (2011).

Figure I.15 : Diagramme de phase $\text{ZrO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$.

Le niobium et le tantale sont des éléments de la colonne V du tableau périodique avec des propriétés très similaires, une même configuration électronique de valence et des rayons ioniques égaux⁴⁵ (l'analogie avec le zirconium et l'hafnium est possible). Ils ont *a priori* les mêmes effets en solution solide dans la zircon. Leur solubilité en solution solide dans la zircon est réduite et ne dépasse pas quelques pourcents⁴⁹. Le diagramme de phase (Figure I.15) réalisé par Wang et Northwood⁶⁰ montre une solubilité du niobium en solution solide (noté ss) dans la zircon de 5 % à 1400°C. Pour le tantale, elle est de 2 % à 1500°C.⁶¹ Ces solubilités sont couramment augmentées en co-dopant la zircon avec des ions pentavalents et trivalents à la fois⁶². Le dopage de la zircon par le niobium a déjà été réalisé par Ray⁶³ et Parstomo⁶⁴. Les résultats montrent une stabilisation de la zircon en phase quadratique. Cet oxyde de zirconium est synthétisé par voie chimique et cette méthode d'élaboration donne des tailles de cristallites relativement faibles (inférieures à 30 nm). Or, comme nous l'avons vu dans la section 4.1b), la faible taille des cristallites favorise la phase quadratique. Il est donc difficile de décorrélérer l'effet du dopage de celui de la taille des cristallites. Du fait de leur faible rayon ionique⁴⁵, le tantale et le niobium sont des possibilités pour stabiliser la zircon en phase quadratique.

⁶⁰ F. Wang and D.O. Northwood *Journal of Materials Science* 30, **16** (1995).

⁶¹ C. Zheng and A.R. West *Journal of Materials Chemistry* 1, **2** (1991).

⁶² S. Raghavan et al. *Acta Materialia* 49, **1** (2001).

⁶³ J.C. Ray et al. *Journal of the American Ceramic Society* 86, **3** (2003).

⁶⁴ N. Prastomo, Z. Lockman, and A. Nuruddin, 2007.

5 Objectif de l'étude

Le but de ce travail est d'étudier les propriétés de la zircone en couches minces (de l'ordre de 70 Å) dans un objectif de fabrication de capacités MIM pour les applications de découplage. Ce condensateur devra avoir une densité supérieure à 30 fF/μm² et respecter le cahier des charges imposé par la microélectronique pour les technologies CMOS 28 nm :

- une densité de courant de fuite inférieure à 10⁻⁵ A/cm² à 1,1 V et 25°C
- une durée de vie supérieure à 1,155 V pendant 10 ans à 125°C pour des puces dont la surface est d'environ 10 mm²

Comme nous l'avons décrit ci-dessus, les propriétés de l'oxyde de zirconium pur doivent être améliorées pour arriver à de telles performances. Les dopants dont le rayon ionique est inférieur à celui des ions zirconium ont été sélectionnés car ils stabilisent efficacement la phase quadratique. Le tantale sera étudié comme dopant de valence 5 et le germanium comme dopant de valence 4. Tous deux n'introduisent pas de lacunes d'oxygène dans la zircone car leur valence n'est pas inférieure à 4.

L'étude bibliographique que nous venons de mener sur les solutions solides à base de zircone concerne essentiellement des simulations thermodynamiques ou des expériences sur des matériaux massifs. Certains travaux traitent de couches minces dont l'épaisseur est proche de celle que nous visons mais les techniques de dépôt utilisées ne sont pas compatibles avec les contraintes de la microélectronique (températures de dépôt supérieures à 400°C, vitesses de dépôt trop faibles). Les solutions solides à base de germanium et de tantale dans la zircone étudiées dans ce manuscrit sont déposées par la méthode PEALD (Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition) dont le principe est détaillé au chapitre suivant. Ces deux matériaux seront caractérisés de manière physico-chimique et électrique pour évaluer leur potentiel en tant que diélectrique pour les capacités MIM à forte densité.

6 Bibliographie

1. G.E. Moore "Cramming More Components onto Integrated Circuits" *Electronics* 38, **8** (1965): p. 114.
2. A.A. Istratov and E.R. Weber "Physics of Copper in Silicon" *Journal of The Electrochemical Society* 149, **1** (2002): p. G21–G30.
3. S.-H. Lo et al. "Quantum-Mechanical Modeling of Electron Tunneling Current from the Inversion Layer of Ultra-Thin-Oxide nMOSFET's" *IEEE Electron Device Letters* 18, **5** (1997): p. 209–211.
4. J.H. Stathis and D.J. DiMaria "Reliability Projection for Ultra-Thin Oxides at Low Voltage" In *Electron Devices Meeting, 1998. IEDM '98. Technical Digest., International*, 167–170, 1998.
5. S. Blonkowski "Nonlinear Capacitance Variations in Amorphous Oxide Metal-Insulator-Metal Structures" *Applied Physics Letters* 91, **17** (2007): p. 172903.
6. F.-C. Chiu et al. "Leakage Currents in Amorphous Ta₂O₅ Thin Films" *Journal of Applied Physics* 81, **10** (1997): p. 6911–6915.
7. J. Frenkel "On Pre-Breakdown Phenomena in Insulators and Electronic Semi-Conductors" *Physical Review* 54, **8** (1938): p. 647–648.
8. P. Delcroix "Etude À L'échelle Nanométrique Par Sonde Locale de La Fiabilité de Diélectriques Minces Pour L'intégration Dans Les Composants Microélectroniques Du Futur". Thèse, 2006.
9. J. Sune "New Physics-Based Analytic Approach to the Thin-Oxide Breakdown Statistics" *IEEE Electron Device Letters* 22, **6** (2001): p. 296–298.
10. C. Kittel "*Physique de l'état solide: cours et problèmes*". Dunod, 2005.
11. G.-M. Rignanese et al. "First-Principles Study of Dynamical and Dielectric Properties of Tetragonal Zirconia" *Physical Review B* 64, **13** (2001): p. 134301.
12. J. McPherson et al. "Thermochemical Description of Dielectric Breakdown in High Dielectric Constant Materials" *Applied Physics Letters* 82, **13** (2003): p. 2121.
13. J. Robertson "High Dielectric Constant Gate Oxides for Metal Oxide Si Transistors" *Reports on Progress in Physics* 69, **2** (2006): p. 327–396.
14. R. Vaßen et al. "Overview on Advanced Thermal Barrier Coatings" *Surface and Coatings Technology* 205, **4** (2010): p. 938–942.
15. K.E. Sickafus et al. "Radiation Damage Effects in Zirconia" *Journal of Nuclear Materials* 274, **1–2** (1999): p. 66–77.
16. K. Yamahara et al. "Ionic Conductivity of Stabilized Zirconia Networks in Composite SOFC Electrodes" *Solid State Ionics* 176, **15–16** (2005): p. 1359–1364.
17. J.M. Leger et al. "Pressure-Induced Structural Phase Transitions in Zirconia under High Pressure" *Physical Review B* 47, **21** (1993): p. 14075–14083.
18. P. Li, I.-W. Chen, and J.E. Penner-Hahn "X-Ray-Absorption Studies of Zirconia Polymorphs. I. Characteristic Local Structures" *Physical Review B* 48, **14** (1993): p. 10063.
19. S.P. Miller, B.I. Dunlap, and A.S. Fleischer "Cation Coordination and Interstitial Oxygen Occupancy in Co-Doped Zirconia from First Principles" *Solid State Ionics* 227 (2012): p. 66–72.
20. S. Fabris, A.T. Paxton, and M.W. Finnis "Relative Energetics and Structural Properties of Zirconia Using a Self-Consistent Tight-Binding Model" *Physical Review B* 61, **10** (2000): p. 6617–6630.

21. D. Vanderbilt, X. Zhao, and D. Ceresoli "Structural and Dielectric Properties of Crystalline and Amorphous ZrO_2 " *Thin Solid Films* 486, **1–2** (2005): p. 125–128.
22. R.H. Hannink, P.M. Kelly, and B.C. Muddle "Transformation Toughening in Zirconia-Containing Ceramics" *Journal of the American Ceramic Society* 83, **3** (2000): p. 461–487.
23. J.-H. Kim et al. "Physical and Electrical Characterization of High-K ZrO_2 Metal–insulator–metal Capacitor" *Thin Solid Films* 516, **23** (2008): p. 8333–8336.
24. S.-Y. Lee et al. "Atomic Layer Deposition of ZrO_2 on W for Metal–insulator–metal Capacitor Application" *Applied Physics Letters* 82, **17** (2003): p. 2874.
25. A. Salaün et al. " ZrO_2 Thin Film Deposition on TiN by Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition Using Cyclopentadienyltris (dimethylamino) Zirconium" *ECS Journal of Solid State Science and Technology* 3, **3** (2014): p. N39–N45.
26. M. Brunet et al. "Nanocrystallized Tetragonal Metastable ZrO_2 Thin Films Deposited by Metal-Organic Chemical Vapor Deposition for 3D Capacitors" *Thin Solid Films* 519, **16** (2011): p. 5638–5644.
27. Z. Ji and J.M. Rigsbee "Growth of Tetragonal Zirconia Coatings by Reactive Sputter Deposition" *Journal of the American Ceramic Society* 84, **12** (2001): p. 2841–2844.
28. Q. Mahmood et al. "Sol–gel Synthesis of Tetragonal ZrO_2 Nanoparticles Stabilized by Crystallite Size and Oxygen Vacancies" *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 67, **3** (2013): p. 670–674.
29. R.C. Garvie "The Occurrence of Metastable Tetragonal Zirconia as a Crystallite Size Effect" *The Journal of Physical Chemistry* 69, **4** (1965): p. 1238–1243.
30. R.C. Garvie "Stabilization of the Tetragonal Structure in Zirconia Microcrystals" *The Journal of Physical Chemistry* 82, **2** (1978): p. 218–224.
31. S. Shukla and S. Seal "Mechanisms of Room Temperature Metastable Tetragonal Phase Stabilisation in Zirconia" *International Materials Reviews* 50, **1** (2005): p. 45–64.
32. F.F. Lange "Transformation Toughening" *Journal of Materials Science* 17, **1** (1982): p. 225–234.
33. I.G. Tredici et al. "Synthesis of Bulk Tetragonal Zirconia without Stabilizer: The Role of Precursor Nanopowders" *Journal of the European Ceramic Society* 32, **2** (2012): p. 343–352.
34. S. Fabris, A.T. Paxton, and M.W. Finnis "A Stabilization Mechanism of Zirconia Based on Oxygen Vacancies Only" *Acta Materialia* 50, **20** (2002): p. 5171–5178.
35. A. Lamperti et al. "Cubic/Tetragonal Phase Stabilization in High-K ZrO_2 Thin Films Grown Using O_3 -Based Atomic Layer Deposition" *Journal of The Electrochemical Society* 158, **10** (2011): p. G221–G226.
36. D. Monnier "*Etude Des Dépôts Par Plasma ALD de Diélectriques À Forte Permittivité Diélectrique (dits « High-K ») Pour Les Applications Capacités MIM*". Thèse, 2010.
37. S.K. Kim and C.S. Hwang "Atomic Layer Deposition of ZrO_2 Thin Films with High Dielectric Constant on TiN Substrates" *Electrochemical and Solid-State Letters* 11, **3** (2008): p. G9.
38. A.S. Foster et al. "Structure and Electrical Levels of Point Defects in Monoclinic Zirconia" *Physical Review B* 64, **22** (2001): p. 224108.
39. K. McKenna and A. Shluger "The Interaction of Oxygen Vacancies with Grain Boundaries in Monoclinic HfO_2 " *Applied Physics Letters* 95, **22** (2009): p. 222111.
40. G. Bersuker et al. "Grain Boundary-Driven Leakage Path Formation in HfO_2 Dielectrics" *Solid-State Electronics* 65–66 (2011): p. 146–150.
41. K. McKenna et al. "Grain Boundary Mediated Leakage Current in Polycrystalline HfO_2 Films" *Microelectronic Engineering* 88, **7** (2011): p. 1272–1275.

42. K. Shubhakar et al. "Study of Preferential Localized Degradation and Breakdown of $\text{HfO}_2/\text{SiO}_x$ Dielectric Stacks at Grain Boundary Sites of Polycrystalline HfO_2 Dielectrics" *Microelectronic Engineering* 109 (2013): p. 364–369.
43. D. Fischer and A. Kersch "Stabilization of the High-K Tetragonal Phase in HfO_2 : The Influence of Dopants and Temperature from Ab Initio Simulations" *Journal of Applied Physics* 104, **8** (2008): p. 084104.
44. X. Zhao and D. Vanderbilt "Phonons and Lattice Dielectric Properties of Zirconia" *Physical Review B* 65, **7** (2002): p. 075105.
45. R.D. Shannon "Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides" *Acta Crystallographica Section A* 32, **5** (1976): p. 751–767.
46. J.R. Kelly and I. Denry "Stabilized Zirconia as a Structural Ceramic: An Overview" *Dental Materials* 24, **3** (2008): p. 289–298.
47. K. Tsukuma and M. Shimada "Strength, Fracture Toughness and Vickers Hardness of CeO_2 -Stabilized Tetragonal ZrO_2 Polycrystals (Ce-TZP)" *Journal of Materials Science* 20, **4** (1985): p. 1178–1184.
48. P. Li, I.-W. Chen, and J.E. Penner-Hahn "Effect of Dopants on Zirconia Stabilization—An X-Ray Absorption Study: II, Tetravalent Dopants" *Journal of the American Ceramic Society* 77, **5** (1994): p. 1281–1288.
49. C.-K. Lee et al. "First-Principles Study on Doping and Phase Stability of HfO_2 " *Physical Review B* 78, **1** (2008).
50. F.A. Kröger and H.J. Vink "Relations between the Concentrations of Imperfections in Crystalline Solids" In *Solid State Physics*, edited by Frederick Seitz and David Turnbull, Volume 3:307–435. Academic Press, 1956.
51. M. Youssef and B. Yildiz "Hydrogen Defects in Tetragonal ZrO_2 Studied Using Density Functional Theory" *Physical Chemistry Chemical Physics* 16, **4** (2013): p. 1354–1365.
52. P. Li, I.-W. Chen, and J.E. Penner-Hahn "Effect of Dopants on Zirconia Stabilization—An X-Ray Absorption Study: III, Charge-Compensating Dopants" *Journal of the American Ceramic Society* 77, **5** (1994): p. 1289–1295.
53. G. Dutta et al. "Effects of O Vacancies and C Doping on Dielectric Properties of ZrO_2 : A First-Principles Study" *Applied Physics Letters* 89, **20** (2006): p. 202904–202904–3.
54. D. Fischer and A. Kersch "The Effect of Dopants on the Dielectric Constant of HfO_2 and ZrO_2 from First Principles" *Applied Physics Letters* 92, **1** (2008): p. 012908.
55. F. Monte, W. Larsen, and J.D. Mackenzie "Stabilization of Tetragonal ZrO_2 in ZrO_2 – SiO_2 Binary Oxides" *Journal of the American Ceramic Society* 83, **3** (2000): p. 628–634.
56. D.A. Neumayer and E. Cartier "Materials Characterization of ZrO_2 – SiO_2 and HfO_2 – SiO_2 Binary Oxides Deposited by Chemical Solution Deposition" *Journal of Applied Physics* 90, **4** (2001): p. 1801.
57. D. Tsoutsou et al. "Stabilization of a Very High-K Tetragonal ZrO_2 Phase by Direct Doping with Germanium" *Microelectronic Engineering* 86, **7–9** (2009): p. 1626–1628.
58. F. Boscherini et al. "Atomic Scale Mechanism for the Ge-Induced Stabilization of the Tetragonal, Very High-k Phase of ZrO_2 " *Applied Physics Letters* 99, **12** (2011): p. 121909–121909–3.
59. F. Gallino, C. Di Valentin, and G. Pacchioni "Band Gap Engineering of Bulk ZrO_2 by Ti Doping" *Physical Chemistry Chemical Physics* 13, **39** (2011): p. 17667.
60. F. Wang and D.O. Northwood "Oxides Formed between ZrO_2 and Nb_2O_5 " *Journal of Materials Science* 30, **16** (1995): p. 4003–4008.

61. C. Zheng and A.R. West "Compound and Solid-Solution Formation, Phase Equilibria and Electrical Properties in the Ceramic System $\text{ZrO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ta}_2\text{O}_5$ " *Journal of Materials Chemistry* 1, 2 (1991): p. 163–167.
62. S. Raghavan et al. "Thermal Properties of Zirconia Co-Doped with Trivalent and Pentavalent Oxides" *Acta Materialia* 49, 1 (2001): p. 169–179.
63. J.C. Ray et al. "Synthesis of Niobium (V)-Stabilized Tetragonal Zirconia Nanocrystalline Powders" *Journal of the American Ceramic Society* 86, 3 (2003): p. 514–516.
64. N. Prastomo, Z. Lockman, and A. Nuruddin "The Effect of Nb-Doping on Tetragonal Y-Zirconia," 2007.

Chapitre II: Techniques expérimentales

Dans ce chapitre, nous allons présenter les différents moyens techniques mis en œuvre dans le cadre de ce travail de thèse. En premier lieu, nous détaillerons les caractéristiques de la technique PEALD qui est la méthode d'élaboration que nous avons utilisée pour déposer les films minces d'oxyde. La technique d'élaboration PVD utilisée pour la fabrication sera elle aussi expliquée et les fours de recuit seront présentés. Enfin, le principe de chacune des techniques de caractérisation utilisées pendant ce travail de thèse sera présenté.

Chapitre II: Techniques expérimentales.....	47
1 Techniques d'élaboration de films minces	49
1.1 Dépôt de diélectriques par PEALD	49
a) Le principe de l'ALD	49
b) Effet de la température du substrat.....	50
c) Le choix de la technique PEALD	52
d) Les précurseurs	53
e) Les chambres de dépôt PEALD	55
1.2 Dépôt des électrodes par PVD	56
2 Traitements thermiques	57
2.1 Four tubulaire de laboratoire	57
2.2 Chambre de recuit industrielle	57
3 Techniques de caractérisation des couches minces	58
3.1 Diffraction des rayons X	58
3.2 Réflectométrie des rayons X	59
3.3 Spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford	61
3.4 Microsonde de Castaing	62
3.5 Microscopie électronique en transmission.....	63
3.6 Spectroscopie de masse à temps de vol des ions secondaires	64
3.7 Spectroscopie de photoélectrons X.....	65
3.8 Ellipsométrie	66
3.9 Caractérisations électriques	68
4 Conclusions	68
5 Bibliographie	70

1 Techniques d'élaboration de films minces

De nombreuses techniques de dépôt existent pour déposer des matériaux en couches minces, que ce soit des matériaux isolants ou conducteurs. Dans le cas de l'oxyde de zirconium on peut noter l'épitaxie par jet moléculaire¹, les procédés sol-gel², le dépôt chimique en phase vapeur³ (CVD) ou encore la pulvérisation⁴. Cependant toutes les techniques ne répondent pas aux critères de performances requis par l'industrie du semi-conducteur. Par exemple, il faut que l'épaisseur déposée soit uniforme sur toute la surface de la plaquette de diamètre 300 mm pour les technologies ciblées dans ce travail. Il faut aussi que la reproductibilité entre deux dépôts soit élevée. Une autre condition requise est la température de dépôt qui est limitée à 400 °C lorsque les couches sont déposées au niveau des interconnexions de cuivre.

Dans cette section, nous nous intéressons aux deux techniques de dépôt qui ont été sélectionnées chez STMicroelectronics pour répondre au mieux aux contraintes de la microélectronique : le dépôt de couches atomiques assisté par plasma (PEALD) pour les oxydes et le dépôt physique en phase vapeur (PVD) pour les matériaux métalliques des électrodes.

1.1 Dépôt de diélectriques par PEALD

a) Le principe de l'ALD

La technique de dépôt de couches atomiques dite « ALD » pour *Atomic Layer Deposition* a été inventée par Suntola⁵ et ses collègues finlandais au milieu des années 70. Cette technique était alors nommée *Atomic Layer Epitaxy*⁶. À l'instar de la technique CVD, des précurseurs sous forme gazeuse sont utilisés pour acheminer jusqu'au substrat les molécules réactives. La différence principale entre l'ALD et la CVD est l'absence de pré réaction chimique en phase homogène entre les précurseurs pour les dépôts ALD. En effet, chaque précurseur est introduit de manière successive dans la chambre de réaction. Entre chaque injection de précurseur (pulse), des étapes de purge avec un gaz neutre permettent de s'assurer qu'il n'y a plus de précurseur dans le volume gazeux au-dessus du substrat. Ainsi, un cycle ALD se déroule en quatre étapes comme la montre la Figure II.1:

- 1) Le premier précurseur est introduit dans la chambre de réaction. Un gaz porteur neutre (non représenté sur la Figure II.1) est généralement utilisé pour faciliter le transport du précurseur. Ce dernier s'adsorbe à la surface du substrat généralement par chimisorption (création d'une liaison forte avec le substrat après la perte d'un ligand) ou dans certains cas par physisorption (création d'une liaison faible sans perte de ligand). L'adsorption est notamment contrôlée par la

¹ P. Tsipas et al. *Applied Physics Letters* 93, 8 (2008).

² S.G. Botta et al. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 129, 1 (1999).

³ J.P. Chang and Y.-S. Lin *Journal of Applied Physics* 90, 6 (2001).

⁴ W.-J. Qi et al. *Applied Physics Letters* 77, 20 (2000).

⁵ T. Suntola and J. Antson (US Patents 4058430 A, 1977).

⁶ T. Suntola *Materials Science Reports* 4, 5 (1989).

température du substrat. Le temps de pulse doit être suffisamment long pour que toute la surface du substrat soit saturée d'une monocouche de précurseur.

- 2) Une purge avec un gaz inerte (généralement de l'argon) est effectuée pour évacuer de la chambre l'excès de précurseur ainsi que les sous-produits éventuels de la réaction avec le substrat.
- 3) Le second précurseur est introduit dans la chambre. Il va alors réagir avec la monocouche du premier précurseur qui est adsorbé à la surface de l'échantillon. Le matériau souhaité va se déposer et les produits de la réaction vont se libérer dans la chambre.
- 4) Une seconde purge est effectuée pour évacuer les produits de la réaction et l'excès de second précurseur.

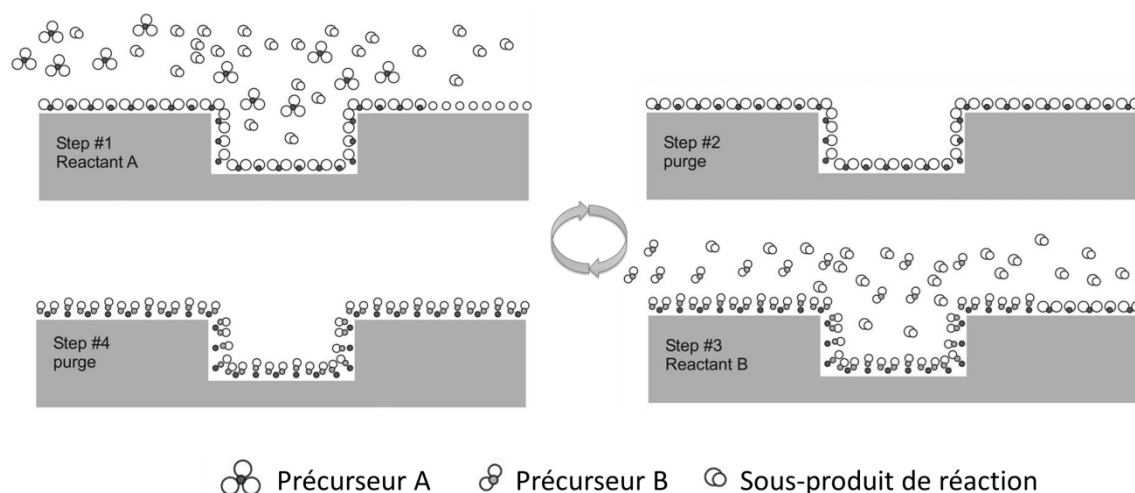


Figure II.1 : Schéma des quatre étapes d'un cycle ALD d'après Puurunen.⁷

Les dépôts par ALD possèdent de nombreux avantages. Par exemple l'épaisseur de la couche déposée peut facilement être sélectionnée en incrémentant le nombre de cycles ALD. De plus, les dépôts par ALD sont uniformes sur de grandes surfaces ce qui est avantageux pour les dépôts sur des plaquettes de silicium de 300 mm de diamètre. Cette méthode permet également de déposer des couches avec une conformité très élevée ce qui est utile pour déposer dans des cavités à grand facteur de forme⁸. Les matériaux déposés par ALD sont généralement d'une densité élevée, d'une grande pureté et ont peu de défauts. Ils possèdent significativement moins d'impuretés que les matériaux déposés par CVD⁹. Enfin, le fait qu'en ALD les réactions se produisent uniquement en surface et non pas dans le volume de la chambre limite la création de particules générant de la défektivité.

b) Effet de la température du substrat

L'épaisseur déposée à chaque cycle dépend de la saturation de la surface du substrat en molécule de précurseur. Cette saturation peut être modulée en fonction de nombreux paramètres comme le temps d'injection des précurseurs, la pression dans la

⁷ R.L. Puurunen *Journal of Applied Physics* 97, **12** (2005).

⁸ T. Prieur, Thèse (Université de Grenoble, 2012), 162.

⁹ E. Gerritsen et al. *Solid-State Electronics* 49, **11** (2005).

chambre et la température du substrat qui est un paramètre clé. En effet, la température doit être assez élevée pour que le précurseur s'adsorbe à la surface du substrat, mais pas trop élevée pour ne pas risquer l'entière décomposition du précurseur lors de son contact avec le substrat. Pour illustrer ces différents phénomènes, une représentation schématique de la vitesse de dépôt par cycle en fonction de la température du substrat est présentée sur la Figure II.2. Le diagramme regroupe six comportements différents :

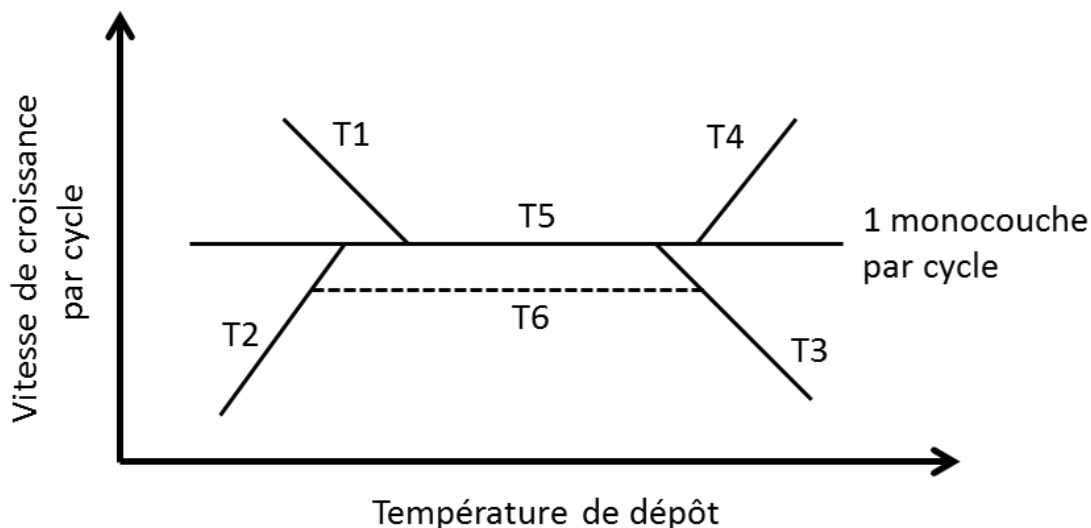


Figure II.2 : Courbe classique des vitesses de croissance par cycle ALD en fonction de la température du substrat.

- T1 : À basse température, la vitesse de dépôt augmente lorsque la température diminue. Ce régime correspond à la condensation du précurseur sur le substrat.
- T2 : À basse température, la vitesse de dépôt diminue lorsque la température diminue. La température du substrat est trop basse pour que la réaction de décomposition du précurseur soit activée thermiquement. Ce mode de dépôt est couramment appelé régime cinétique.
- T3 : À haute température, la vitesse de dépôt diminue lorsque la température augmente. Dans ce régime, une partie des molécules de précurseur se désorbent du substrat ce qui limite la saturation de la surface et donc diminue la vitesse de dépôt.
- T4 : À haute température, la vitesse de dépôt augmente lorsque la température augmente. La température est trop élevée si bien que le précurseur se décompose entièrement avant son arrivée sur la surface du substrat.
- T5 : Les variations de température du substrat n'influencent pas la vitesse de dépôt. Cette zone du procédé où la vitesse de dépôt est constante est couramment nommée « fenêtre ALD ». Théoriquement la vitesse de croissance est égale à une monocouche par cycle. Dans les faits, cette vitesse est généralement inférieure (T6) à cause de l'encombrement stérique des ligands des précurseurs qui limitent la quantité de matière adsorbée.

c) Le choix de la technique PEALD

Le principal inconvénient de la technique ALD est sa faible vitesse de dépôt. En effet, la durée d'un cycle varie en moyenne de 2 à 10 secondes pour des épaisseurs déposées de l'ordre de 0,5 à 1 Å/cycle. Il est alors possible d'utiliser un plasma pour augmenter la vitesse de croissance. Cette technique s'appelle *Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition* (PEALD). Un cycle typique de PEALD est représenté sur la Figure II.3.b). Lors de l'introduction du second précurseur (le dioxygène dans le cas des dépôts d'oxydes) un plasma est allumé dans la chambre de réaction. Le plasma permet d'augmenter la réactivité des espèces ce qui conduit à une augmentation de la vitesse de croissance. Par exemple, Yun et al¹⁰. ont déposé des couches minces de zircane grâce au précurseur TEMAZ* et au dioxygène. À 250 °C, l'ajout d'un plasma de 0,5 seconde pendant le pulse de dioxygène permet d'augmenter la vitesse de croissance de 0,3 à 1 Å/cycle. Cette augmentation est élevée car les radicaux de dioxygène créés dans le plasma sont très réactifs par rapport au dioxygène. L'ajout du plasma permet, en plus de l'augmentation de la vitesse de croissance par cycle, une réduction du temps de pulse du dioxygène ce qui contribue aussi à l'augmentation de la vitesse de dépôt.

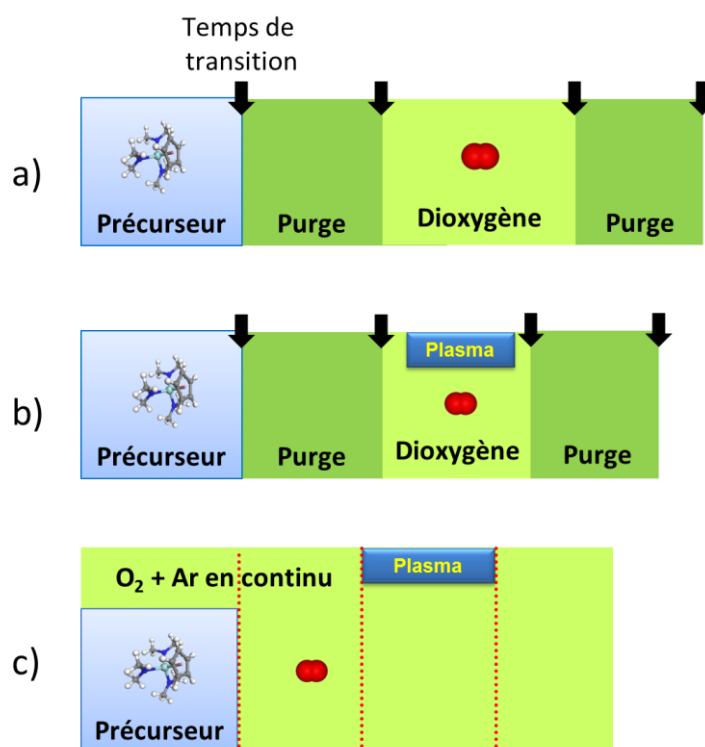


Figure II.3 : Schéma d'un cycle a) ALD, b) PEALD et c) PEALD avec purge en continu.

Dans le cas de l'utilisation de précurseurs ne réagissant pas avec le dioxygène en phase gazeuse, une seconde méthode de dépôt par PEALD consiste à introduire de l'oxygène et de l'argon en continu dans le réacteur tout en alternant les pulses de précurseur et les pulses de plasma (Figure II.3.c). Ce type de procédé permet de

* Tetrakis(EthylMethylamino)Zirconium, $Zr(NMeEt)_4$

¹⁰ S.J. Yun, J.W. Lim, and J.-H. Lee *Electrochemical and Solid-State Letters* 7, **12** (2004).

limiter le temps de cycle en supprimant les étapes de purge argon et les temps de transition qui sont associés à l'ouverture et à la fermeture des vannes. Le temps de cycle peut être réduit de près de 50 % grâce à la purge en continu pour atteindre des valeurs inférieures à 2 secondes qui ne sont pas accessibles en PEALD classique. Cette méthode a été développée à STMicroelectronics¹¹ pour déposer les couches minces d'oxyde tantale. Elle se combine avec un mode d'adsorption du précurseur de tantale par physisorption permettant une augmentation plus significative de la vitesse de dépôt¹². C'est cette technique de dépôt qui sera utilisée dans ce travail de thèse pour obtenir les couches minces des différents oxydes.

En plus de l'augmentation de la vitesse de dépôt, il y a plusieurs avantages à utiliser la PEALD. Du fait des hautes énergies des espèces provenant du plasma, l'énergie thermique requise au niveau de la surface du substrat peut être diminuée. Les condensateurs étant intégrés au niveau des interconnexions de cuivre, il est avantageux de pouvoir réduire les températures afin de s'affranchir des problèmes de diffusion. Le principal inconvénient de la PEALD par rapport à l'ALD est la conformité moins importante des dépôts¹³, ce qui n'est pas un problème pour la fabrication de capacités MIM planaires.

d) Les précurseurs

Les précurseurs sont des éléments clés pour les procédés chimiques en phase vapeur, et plus spécifiquement pour l'ALD et la PEALD. Ils doivent répondre à de nombreux critères pour que le procédé d'élaboration soit optimal :

- Ils doivent être volatiles, avec une pression de vapeur saturante élevée pour limiter le temps de pulse et obtenir une vitesse de croissance par cycle suffisante. Une pression de vapeur saturante élevée permet aussi de limiter le risque de condensation du précurseur dans les lignes de distribution des équipements de fabrication des condensateurs.
- Les températures d'adsorption et donc de dépôt doivent être assez faibles (moins de 300 °C pour des dépôts au niveau des interconnexions de cuivre).
- Ils doivent être stables aux températures de transport jusqu'à la chambre de réaction (généralement proches de 100 °C).
- Leurs compositions ne doivent pas comporter d'élément incompatible avec la fabrication de puces microélectroniques.
- Leurs tailles doivent être faibles pour limiter l'encombrement stérique et ainsi augmenter la quantité de matière déposée à chaque cycle.

Ces propriétés, parfois contradictoires, sont résumées sur la Figure II.4.

¹¹ M. Gros-Jean (EP 2485245 A2, 2012).

¹² M. Gros-Jean, HDR, 2012.

¹³ H.B. Profijt et al. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 29, 5 (2011): 14.

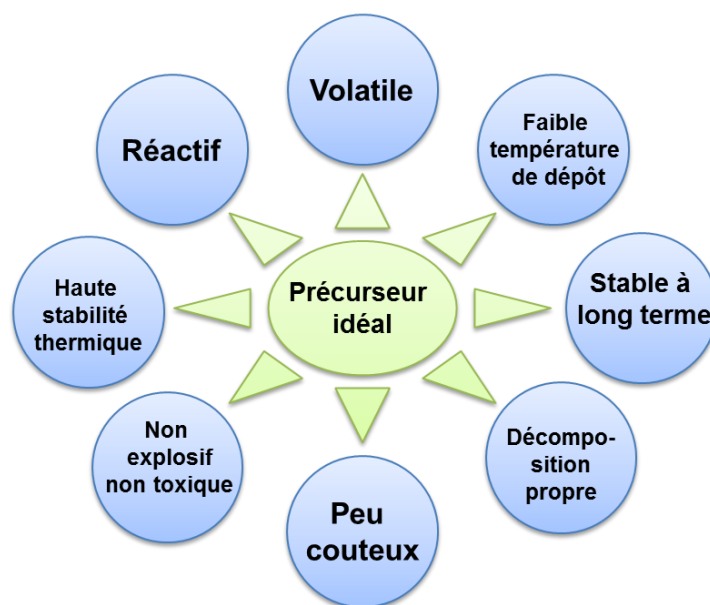


Figure II.4 : Résumé des caractéristiques importantes d'un précurseur ALD.¹⁴

Dans le cas particulier du dépôt ALD d'oxydes, les précurseurs d'oxygène sont généralement H_2O , N_2O et O_3 , car O_2 est trop peu réactif. Pour le dépôt PEALD, O_2 étant dissocié sous la forme de radicaux par le plasma, il devient assez réactif et peut être utilisé.

Les difficultés proviennent majoritairement du dépôt des cations : dans notre cas le zirconium, le tantale et le germanium. En effet, contrairement au dioxygène, ces éléments sont solides aux températures de dépôt visées. Ils sont donc très peu volatiles. Pour pallier ce problème, des molécules gazeuses contenant l'élément à déposer sont utilisées. Les propriétés de ces molécules sont contrôlées par leurs ligands (chaines d'atomes reliées à l'élément à déposer).

Pour notre étude un précurseur a été sélectionné pour chacun des éléments à déposer : le ZyALD pour le zirconium, le TBTDET pour le tantale et le TDMAGe pour le germanium. Ils sont représentés sur la Figure II.5. Ces précurseurs ont notamment été choisis pour leurs volatilités suffisamment élevées comme le montre le Tableau 1. De plus, ces précurseurs sont stables en présence d'oxygène ce qui autorise l'utilisation de la méthode de dépôt PEALD avec une purge en continu.

Tableau 1 : Pression de vapeur saturante des trois précurseurs utilisés à 120 °C (source : Air LiquideTM).

Précurseur	ZyALD	TBTDET	TDMAGe
Pression de vapeur (Torr à 120 °C)	13	1	14

¹⁴ A. Devi *Coordination Chemistry Reviews* 257, 23–24, Chemical Vapor Deposition and Atomic Layer Deposition: Precursor Design and Application (2013).

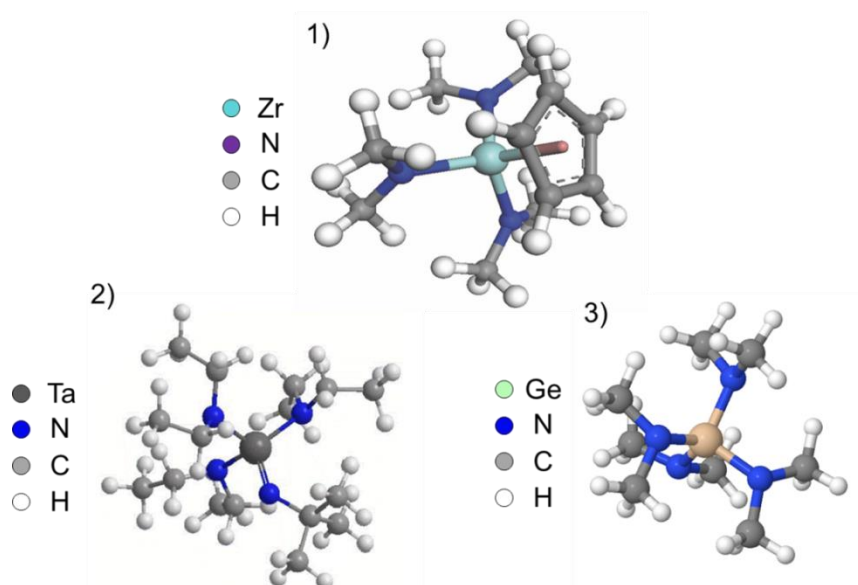


Figure II.5 : Précurseurs utilisés pour les dépôts de ZrO_2 , Ta_2O_5 et GeO_2 :

- 1) Cyclopentadienyltris(diméthylamino)zirconium, $\text{CpZr}(\text{NMe}_2)_3$, ZrALD™
- 2) TertiaryButylimido Tris(DiÉthylamino)Tantale, $\text{TaN}(\text{CH}_3)_3[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$, TBTDET
- 3) Tetrakis(DiMéthylAmino)Germanium, $\text{Ge}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$, TDMAGE.

e) Les chambres de dépôt PEALD

Tous les dépôts d'oxyde par PEALD ont été réalisés dans un équipement Polygon fabriqué par l'équipementier ASM (Figure II.6). Il est divisé en trois parties. Face à l'utilisateur se trouve une première zone d'approvisionnement en plaquette où les lots de 25 substrats de silicium de 300 mm de diamètre sont insérés. Ensuite, une zone intermédiaire est composée de deux sas permettant de faire le vide ou de ramener la pression à la valeur ambiante, ainsi que d'un robot de transfert. Le robot est chargé d'introduire les plaquettes dans les chambres de dépôt. Enfin, la troisième partie de l'équipement correspond à deux chambres de dépôt PEALD de type EmerALD. L'une des chambres est dédiée au dépôt d'oxyde de tantale tandis que l'autre permet le dépôt d'oxyde de zirconium et d'oxyde de germanium.

Ces deux chambres de dépôt ont la même configuration, qui est schématisée sur la Figure II.7. Les gaz réactifs, c'est-à-dire les précurseurs moléculaires et le dioxygène, ainsi que le gaz porteur (l'argon) sont introduits de manière séquentielle dans la chambre via une douchette. Le contrôle des temps d'injection est assuré par des vannes ALD dont la précision sur les temps d'ouverture est inférieure à 50 ms. La douchette a pour rôle de répartir le flux de gaz de manière homogène sur toute la surface du substrat. De plus, elle est utilisée comme électrode pour la formation du plasma. Un plasma radiofréquence (13,56 MHz) de type capacitif généré entre la douchette et le porte-substrat. Comme le plasma est en contact avec le substrat, ces chambres sont classées dans la catégorie PEALD à plasma direct. Le porte-substrat est muni d'un système chauffant permettant de faire varier la température de la plaquette de silicium de 180 à 400 °C. Un système de pompage sous le porte-substrat assure le contrôle de la pression dans la chambre (entre 1 et 10 Torr) ainsi que l'évacuation des gaz.

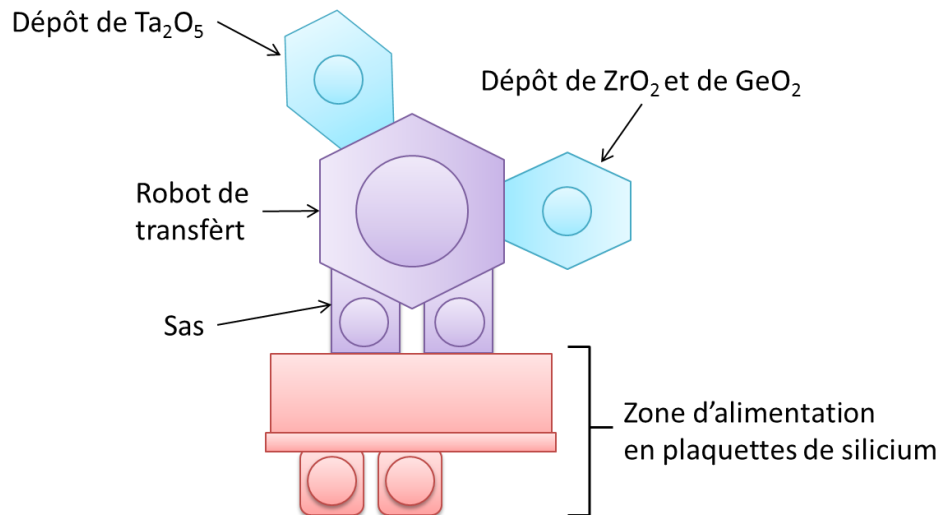


Figure II.6 : Représentation schématique de l'équipement Polygon produit par ASM avec ses deux chambres de dépôt EmerALD.

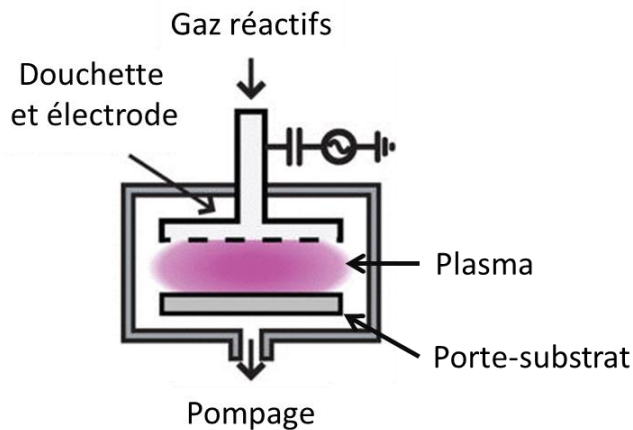


Figure II.7 : Schéma d'une chambre classique de PEALD avec plasma direct.¹³

1.2 Dépôt des électrodes par PVD

Les électrodes des capacités MIM sont faites de deux matériaux conducteurs : le nitrure de titane et l'aluminium. Ils sont tous les deux déposés dans un équipement Endura fabriqué par l'entreprise Applied Materials. La méthode utilisée est le dépôt physique en phase vapeur (PVD). Le terme PVD regroupe un ensemble de techniques qui visent à arracher des atomes d'une cible solide, puis à les transporter en phase vapeur pour qu'ils se condensent sur un substrat « froid ». Dans notre cas, la cible est abrasée par les ions d'un plasma.

La chambre de réaction est remplie d'un gaz neutre. Généralement ce gaz est l'argon à cause de son faible coût, sa facilité à former des plasmas et sa capacité à bombarder du fait de sa grande taille. La pression est réduite à quelques mTorr. Une tension continue est appliquée entre les parois de la chambre et la cathode qui est une cible composée du matériau à déposer (Figure II.8). Les ions présents dans le plasma, principalement les ions Ar⁺, vont bombarder la cible. Le matériau va alors être

pulvérisé et va se déposer sur le substrat. Dans le cas du dépôt de nitrure de titane, la cible est en titane pur. En plus de l'argon, du diazote est introduit dans la chambre. Les ions azote du plasma vont nitrurer la surface de la cible et du nitrure de titane sera alors déposé à la place du titane.

La technique PVD permet des vitesses de dépôt élevées, de l'ordre de la centaine de nanomètres par minute, à des températures basses. De plus, les couches déposées par PVD sont d'une grande pureté.

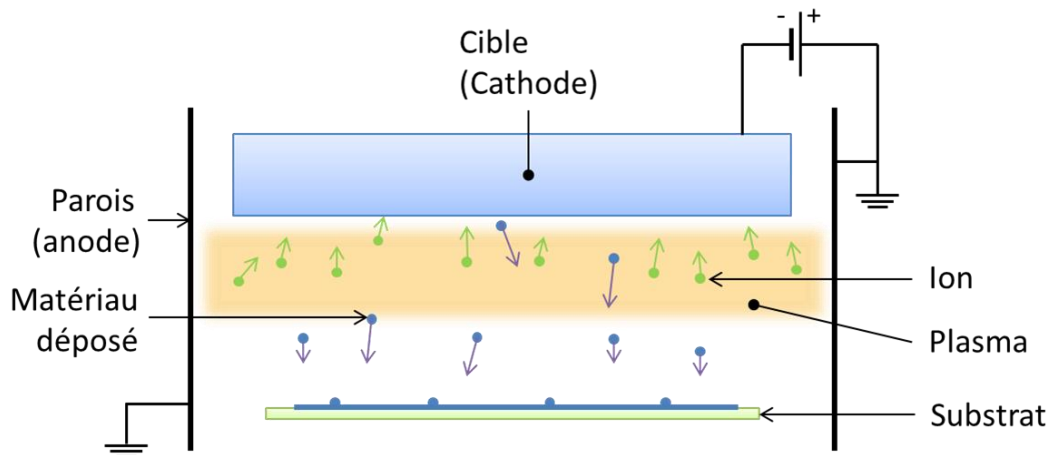


Figure II.8 : Schéma du principe d'un dépôt PVD.

2 Traitements thermiques

Des traitements thermiques ont été effectués sur les différents échantillons déposés. Deux types de fours ont été utilisés : un four tubulaire de laboratoire pour recuire des substrats de quelques cm² et une chambre de recuit industrielle permettant le recuit des plaquettes de silicium de 300 mm.

2.1 Four tubulaire de laboratoire

Des recuits ont été effectués dans un four tubulaire au sein du laboratoire SIMaP. Ce four est composé d'un tube en quartz de 45 mm de diamètre avec une zone chauffée de 100 mm de long. Il dispose d'un chauffage résistif dont la plage de température peut varier de 20 à 1200 °C. Les rampes de chauffe peuvent atteindre 20 °C/min, le refroidissement quant à lui est contrôlé par l'inertie du four. Les recuits sont effectués sous vide primaire (quelques mTorr) avec un flux de dihydrogène de 20 mL/min.

2.2 Chambre de recuit industrielle

Une chambre de recuit industrielle fabriquée par la société Tokyo Electron a été utilisée pour effectuer des traitements thermiques. C'est un four à tube muni d'un chauffage résistif. Elle permet de recuire cinquante plaquettes de silicium de 300 mm en même temps. La rampe de chauffe était de 20 °C/min. Les recuits ont été effectués à pression atmosphérique sous une atmosphère contrôlée de H₂/N₂ en quantité 1/14.

3 Techniques de caractérisation des couches minces

Au cours de cette étude, plusieurs techniques de caractérisation ont été mises en œuvre afin d'évaluer la structure cristallographique de la zircone, la concentration des éléments présents dans les couches et leurs positions ainsi que les propriétés électriques des structures MIM.

3.1 Diffraction des rayons X

Conditions de diffraction

La diffraction des rayons X est une technique de caractérisation non destructive qui permet d'évaluer la structure cristalline des solides, c'est-à-dire les phases cristallines, leurs orientations et les paramètres de maille associés. Cette technique est basée sur l'interaction entre les rayons X d'une part et le réseau cristallin d'autre part. L'onde électromagnétique est diffusée de manière élastique (pas de changement de longue d'onde) au contact des atomes du cristal. Les rayons X vont cependant être déphasés en fonction du plan cristallin avec lequel ils interagissent. La Figure II.9 montre la diffusion d'une onde électromagnétique monochromatique par les atomes des plans (hkl). Pour un angle d'incidence θ , le déphasage entre deux rayons diffusés par des atomes espacés de la distance $d_{h,k,l}$ est égal à $2d_{h,k,l} \sin \theta$. Pour qu'il y ait diffraction il faut que l'interférence entre les deux rayons soit constructive, ce qui signifie que le déphasage doit être égal à un nombre entier de fois la longueur d'onde du faisceau. On retrouve alors la condition est définie par la loi de Bragg :

$$2d_{h,k,l} \sin \theta = n\lambda \quad (1)$$

avec λ la longueur d'onde du faisceau et n un entier correspondant à l'ordre de diffraction.

Mesure en incidence rasante

Les mesures de diffraction des rayons X ont été réalisées sur un diffractomètre Smartlab commercialisé par la société Rigaku. Les rayons X sont produits par un tube à anode tournante en cuivre. Leur longueur d'onde est de 1,53 Å (raie Cu K α). Toutes les mesures de diffraction des rayons X ont été faites en incidence rasante (*Grazing Incidence X-Ray Diffraction*, GIXRD). Dans cette configuration de mesure, le faisceau incident de rayons X reste fixe et forme un angle de faible taille avec la surface, généralement inférieur à 1,5°. C'est le détecteur qui va se déplacer en faisant varier l'angle 2θ (Figure II.10). Le vecteur de diffraction n'est pas normal à la surface de l'échantillon ce qui signifie que les plans diffractants ne sont pas parallèles à la surface.

La technique de diffraction en incidence rasante est bien adaptée aux mesures sur des couches minces puisque le faisceau de rayons X ne pénètre qu'une faible épaisseur de l'échantillon. Il est cependant plus difficile d'obtenir des informations sur la texture, les contraintes ou les paramètres de maille qu'avec les mesures de diffraction classique.

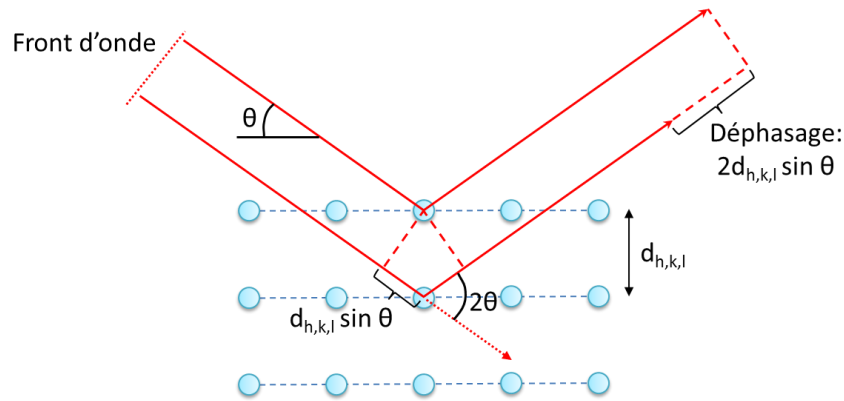


Figure II.9 : Interférences entre deux faisceaux diffusés par les atomes d'une même famille de plans cristallins.

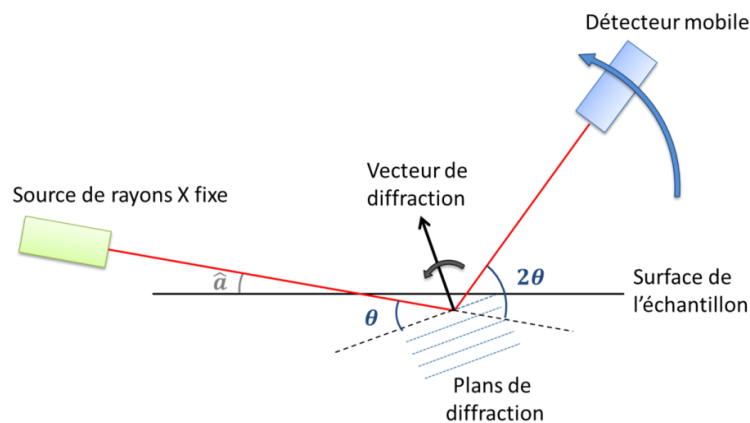


Figure II.10 : Schéma d'une mesure de diffraction en incidence rasante.

3.2 Réflectométrie des rayons X

La réflectométrie des rayons X est une technique quantitative précise qui permet notamment d'obtenir des informations sur l'épaisseur des couches minces, leurs densités ainsi que les rugosités des interfaces. Cette technique s'appuie sur les phénomènes de réflexion et de réfraction propres aux ondes électromagnétiques (nous négligerons ici les phénomènes d'absorption). Lors d'un changement de milieu, une partie de l'intensité est réfléchiée de manière spéculaire c'est-à-dire avec un angle entre la surface et le faisceau égal à l'angle incident (comme dans un miroir). L'autre partie du faisceau est réfractée : il pénètre le matériau avec un angle i_2 qui dépend de l'incident i_1 et de l'indice du matériau. Cet angle se mesure selon la loi de Snell-Descartes¹⁵ :

$$\sin i_1 = n \sin i_2 \quad (2)$$

Il existe un angle d'incidence dit « critique » noté θ_c pour lequel le faisceau réfracté est parallèle à l'interface entre l'air et le substrat. On obtient la relation suivante :

$$\cos \theta_c = n \quad (3)$$

¹⁵ R. Descartes (Appendice du Discours de la Méthode, 1637).

Lorsque l'angle d'incidence est inférieur à l'angle critique, l'intégralité de l'intensité du faisceau incident est réfléchi. Dans le domaine des rayons X, l'indice des matériaux est légèrement inférieur à 1. Il s'écrit sous la forme suivante :

$$n = 1 - \delta \quad (4)$$

On peut exprimer δ en fonction de la densité du matériau et de la longueur d'onde du faisceau incident¹⁶ :

$$\delta = 1,3 \cdot 10^{-4} \cdot \rho \cdot \lambda^2 \quad (5)$$

avec ρ la densité du matériau en g/cm³ et λ la longueur d'onde en nm. La mesure de l'angle critique permet de calculer la densité du matériau qui réfracte la lumière.

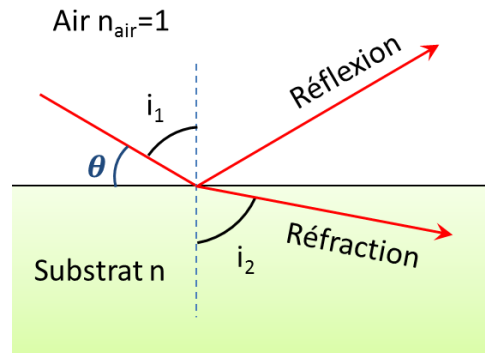


Figure II.11 Réfraction et réflexion des rayons X.

Dans le cas de la réflexion de rayons X par une couche mince déposée sur un substrat massif pour des angles supérieurs à l'angle critique, le faisceau va être réfléchi à la surface et aussi réfracté dans la couche (Figure II.12). Le faisceau réfracté va ensuite être réfléchi à l'interface substrat/couche mince puis être réfracté à nouveau au passage de la surface. Le faisceau réfléchi par la surface va pouvoir interférer avec le faisceau réfléchi par l'interface. En fonction de l'angle d'incidence du faisceau de rayons X, l'intensité réfléchi de manière spéculaire va osciller et laisser apparaître des franges. La période de ces oscillations dépend notamment de l'épaisseur de la couche mince.

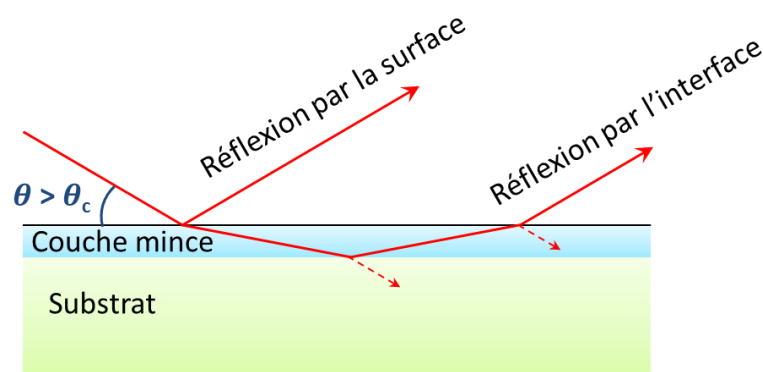


Figure II.12 : Principe de la technique XRR.

¹⁶ P. DHEZ *Techniques de L'ingénieur* (1996).

Les mesures de réflectométrie ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre X'Pert Pro MPD produit par l'équipementier Panalytical. La source de rayons X est une anode de cuivre qui émet à la longueur d'onde 1,53 Å (raie K α du cuivre). Un modèle multicouche permet d'ajuster les mesures XRR et obtenir les trois informations suivantes :

- La densité des films via la mesure de l'angle critique.
- L'épaisseur des couches grâce à la période des oscillations.
- La rugosité de la surface et des interfaces à partir de l'amplitude des franges.

3.3 Spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford

La spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (*Rutherford BackScattering*, RBS) est basée sur les interactions coulombiennes répulsives entre les noyaux de différentes particules. Un faisceau d'analyse composé d'ions légers est accéléré à une énergie de quelques MeV puis projeté sur l'échantillon à analyser. Une partie des ions va subir des chocs élastiques au contact des atomes de l'échantillon et être rétrodiffusée (Figure II.13). En respectant la conservation de la quantité de mouvement et de l'énergie de manière non-relativiste, l'énergie cinétique de l'ion après la collision E_1 s'écrit sous la forme suivante :

$$E_1 = E_0 \left(\frac{(M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2} + M_1 \cos \theta}{M_1 + M_2} \right)^2 \quad (6)$$

avec M_1 la masse de l'ion incident et E_0 son énergie initiale, M_2 la masse de la particule percutée et θ l'angle entre les directions de l'ion avant et après le choc.

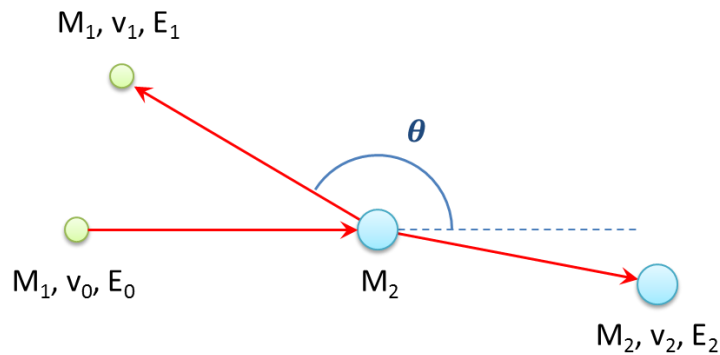


Figure II.13 : Collision élastique entre une particule M_1 de vitesse v_0 et d'énergie E_0 et une particule M_2 au repos.

Il est donc possible de déterminer la nature des atomes présents dans l'échantillon grâce à la mesure de l'énergie des ions rétrodiffusés. La technique RBS permet aussi de mesurer la concentration de ces atomes par une modélisation de la distribution en énergie cinétique. Pour des échantillons suffisamment épais (plusieurs dizaines de nanomètres) l'analyse de la distribution en énergie cinétique permet aussi de déterminer un profil de concentration en fonction de l'épaisseur.

Les mesures présentées ont été effectuées sur un équipement RBS de laboratoire développé par la société Evans Analytical Group. Le faisceau incident est composé d'ions He^{2+} . Deux angles de détection ont été utilisés pour chaque échantillon

afin d'améliorer la précision des mesures. Un modèle multicouche est utilisé pour simuler les résultats et obtenir les concentrations des éléments qui composent l'échantillon.

3.4 Microsonde de Castaing

La microsonde de Castaing permet d'analyser la composition d'un échantillon de manière quantitative grâce à l'interaction entre des électrons et la matière. Lorsqu'un électron entre en contact avec un atome, il peut interagir de deux façons :

- De manière élastique : l'électron cède une très faible quantité de son énergie à l'atome. On parle alors d'électrons rétrodiffusés.
- De manière inélastique : l'électron cède une grande partie de son énergie et est faiblement diffusé.

Dans le cas d'interactions inélastiques, plusieurs phénomènes peuvent se produire au niveau de l'atome en fonction de la quantité d'énergie transmise par l'électron incident. Si cette quantité est suffisante (généralement supérieure à 1 KeV), un électron de cœur de l'atome pourra être émis. Cet électron est un électron secondaire et il est différent de l'électron incident (Figure II.14). L'atome se retrouve alors dans un état excité instable, avec une lacune électronique dans l'un de ses niveaux de cœur. Pour retrouver l'équilibre, une transition venant d'un électron d'un niveau supérieur vers la lacune va se produire, avec l'émission d'un photon dont l'énergie sera égale à la différence d'énergie entre les deux niveaux. Ce rayonnement est caractéristique pour chaque atome.

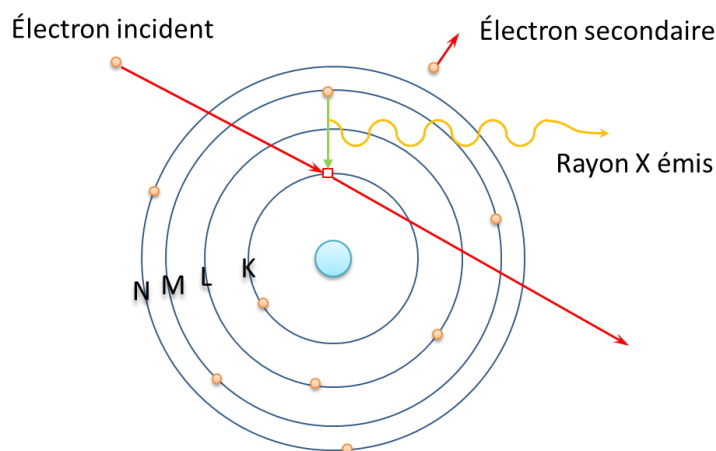


Figure II.14 : Schéma d'une ionisation puis désexcitation d'un atome. La lacune de la couche électronique K est comblée par un électron de la couche M plus l'émission par émission d'un rayonnement électromagnétique.

La décomposition du spectre émis par l'échantillon se fait par une analyse dispersive en longueur d'onde (*Wavelength Dispersive X-ray Spectrometry*, WDS). Les rayons X provenant de l'échantillon sont diffractés par un cristal dont la structure cristalline est connue. En faisant varier l'angle d'incidence des rayons X sur le cristal, il est possible de sélectionner précisément la longueur d'onde grâce à la loi de Bragg (1).

Les mesures ont été réalisées sur un équipement de type SX50 produit par la société CAMECA. Il est équipé de quatre détecteurs en longueur d'onde ainsi qu'un

canon à électrons permettant de travailler jusqu'à une énergie de 30 KeV. Pour être quantitative la mesure par microsonde de Castaing doit être étalonnée sur des échantillons témoins de composition connue.

3.5 Microscopie électronique en transmission

Principe de la microscopie électronique en transmission

La microscopie électronique en transmission (*Transmission Electron Microscopy*, TEM) est une technique d'imagerie qui consiste à envoyer un faisceau d'électrons à travers un échantillon. L'échantillon doit être aminci par polissage mécanique sous forme d'une lame mince (généralement proche de 100 nm) pour permettre le passage des électrons. Les électrons sont accélérés par une haute tension pour atteindre des énergies élevées, de l'ordre de 100 à 300 KeV. Lors de leur passage dans l'échantillon les électrons vont interagir avec la matière de différentes manières, notamment par diffraction si l'échantillon observé est cristallin. Les mesures ont été réalisées sur un microscope de type Tecnai Osiris produit par la société FEI.

Deux modes d'imagerie sont couramment utilisés en microscopie électronique en transmission (Figure II.15) :

- Le mode TEM : une grande partie de l'échantillon est éclairée par un faisceau parallèle d'électrons. Après avoir traversé l'échantillon, une série de lentilles est chargée de former une image agrandie de l'échantillon sur le détecteur.
- Le mode STEM pour *Scanning Transmission Electron Microscopy* : le faisceau d'électrons incident est convergent et focalisé à la surface de l'échantillon, le faisceau est détecté directement après avoir traversé l'échantillon. La taille de la sonde au niveau de l'échantillon est proche du nanomètre. Pour obtenir une image complète, le faisceau doit balayer la surface de l'échantillon.

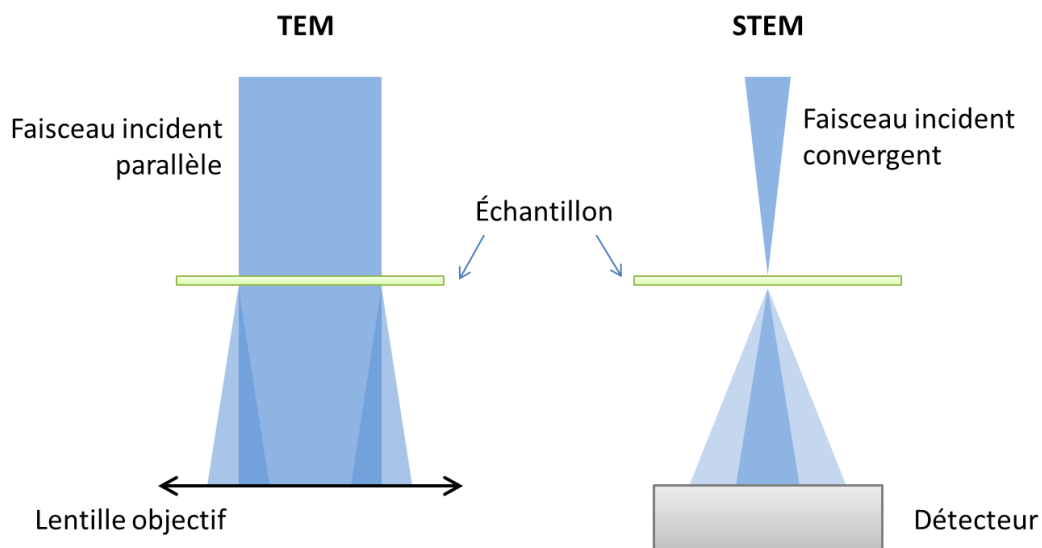


Figure II.15 : Schéma des différences au niveau de l'échantillon entre les modes d'imagerie TEM et STEM.

Analyse chimique par microscopie électronique

Les interactions entre le faisceau d'électrons incident et la matière qui compose la lame permettent de caractériser la nature chimique des éléments présents dans l'échantillon. Dans le cas d'une mesure STEM, seul un petit volume de l'échantillon est analysé (quelques centaines de nm³) avec une résolution spatiale de la taille de la sonde. Il est donc possible de localiser précisément les variations de concentration des éléments étudiés et de réaliser une cartographie chimique de l'échantillon. Deux techniques de caractérisation ont été utilisées :

- L'analyse dispersive en énergie des rayons X (*Energy Dispersive X-ray spectrometry*, EDX) : cette méthode se base sur la même interaction entre atomes et électrons que la microsonde de Castaing. Seul le mode d'analyse des rayons X est différent, la détection est réalisée avec un semi-conducteur polarisé, généralement en silicium monocristallin. Le rayon X va générer un nombre de paires électron-trou proportionnel à son énergie. Un analyseur multicanal permet de compter le nombre d'évènements en fonction de l'énergie. Le principal avantage de la mesure EDX par rapport à la mesure WDS est sa rapidité d'exécution, ce qui la rend compatible avec l'imagerie STEM. Les mesures WDS sont cependant plus résolues en énergie et permettent une quantification plus précise¹⁷.
- Spectrométrie de perte d'énergie des électrons (*Electron Energy Loss Spectrometry*, EELS) : cette technique de spectroscopie consiste à mesurer la perte d'énergie des électrons après qu'ils aient traversé l'échantillon. Cette perte d'énergie est liée aux chocs inélastiques des électrons avec la matière. Dans la région de pertes d'énergie élevées (supérieure à 50 eV), l'interaction principale est l'ionisation des atomes par le faisceau d'électrons. La perte d'énergie des électrons incidents est alors égale à l'énergie d'ionisation qui est une valeur caractéristique de la couche électronique de chaque atome. Les techniques EELS et EDX sont complémentaires, les mesures EDX étant plus performantes pour les éléments lourds et les mesures EELS plus performantes pour les éléments légers ($Z < 15$).

3.6 Spectroscopie de masse à temps de vol des ions secondaires

La spectroscopie de masse à temps de vol des ions secondaires (ToF-SIMS) est une technique de caractérisation qui permet d'obtenir la composition de surface d'un échantillon. Pour cela, un faisceau d'ions primaires, dans notre cas Bi⁺, est envoyé à haute énergie (quelques dizaines de keV) sur la surface de l'échantillon. Ce bombardement va provoquer des collisions en cascade et pulvériser les atomes de la surface sous forme de particules dont une part est chargée et nommée ions secondaires.

¹⁷ P. Kuisma-Kursula *X-Ray Spectrometry* 29, 1 (2000).

Les ions secondaires vont être caractérisés grâce à un analyseur à temps de vol : après leur pulvérisation ils sont accélérés par une tension d'extraction constante V . Les ions vont alors acquérir une énergie cinétique proportionnelle à leur charge q :

$$\frac{1}{2}mv^2 = qV \quad (7)$$

avec m la masse de la particule et v sa vitesse.

Les ions sont ensuite dirigés dans un tube de longueur L où il ne règne pas de champ électrique. Le temps t de trajet d'un bout à l'autre du tube, appelé temps de vol, est donné par la relation suivante :

$$t = L \sqrt{\frac{m}{2qV}} \quad (8)$$

Ce temps varie comme la racine carrée du rapport masse/charge des ions secondaires. Il est donc possible d'analyser la distribution en temps en sortie du tube pour obtenir un spectre de masse des éléments en surface de l'échantillon. L'origine des temps est définie par le pulse d'ions primaires. Ce dernier doit être assez court (quelques nanosecondes) pour que la mesure soit la plus précise possible.

Il est possible de réaliser un profil de concentration en fonction de la profondeur en abrasant la surface de l'échantillon entre deux analyses (Figure II.16). Des cycles sont réalisés pour obtenir le profil complet de l'échantillon. Pour l'abrasion, des ions Cs^+ ou O_2^+ sont couramment utilisés. L'énergie du faisceau est plus faible que celle du faisceau d'analyse (généralement inférieur à 1 KeV) pour limiter les dégâts à la surface de l'échantillon. Toutes les mesures ToF-SIMS ont été réalisées sur un équipement de type TOF.SIMS 5 produit par la société ION TOF GmbH.

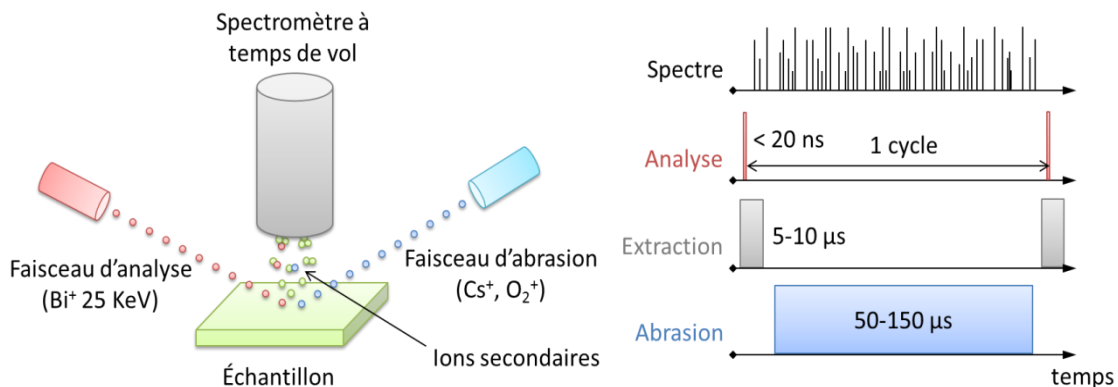


Figure II.16 : Schéma du fonctionnement de la caractérisation ToF-SIMS.

3.7 Spectroscopie de photoélectrons X

La spectroscopie de photoélectrons X (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*, XPS) est une technique de caractérisation basée sur l'interaction entre les photons et la matière. Un faisceau de rayons X est envoyé sur l'échantillon à analyser. Des photons de ce faisceau vont être absorbés par les atomes de l'échantillon et induire l'émission d'électrons (Figure II.17). Ce phénomène nommé « effet photoélectrique » fut expliqué pour la première fois par Einstein en 1905⁽¹⁸⁾. L'énergie cinétique d'un électron ainsi

¹⁸ A. Einstein Annalen Der Physik 322, 6 (1905).

émis est égale à l'énergie du photon incident $h\nu$ à laquelle l'énergie de liaison de l'électron est soustraite :

$$E_{\text{cinétique}} = h\nu - E_{\text{liaison}} \quad (9)$$

L'analyse de l'énergie cinétique des photoélectrons permet donc de mesurer l'énergie de liaison des électrons du matériau. L'énergie des photons incidents doit être connue. Pour nos mesures, un équipement XPS de type Quantera II produit par la société Physical Electronics GmbH a été utilisé. Il est muni d'une anode en aluminium comme source de rayons X. Après passage dans un monochromateur, l'énergie des photons est de 1486,6 eV (raie Al K α). Les mesures sont réalisées sous vide pour que l'énergie cinétique des électrons ne soit pas modifiée par des interactions avec les molécules de gaz pendant le trajet entre l'échantillon et le détecteur. Un analyseur hémisphérique permet de sélectionner avec précision l'énergie des électrons avant le comptage. En plus de donner des informations sur les liaisons chimiques dans le matériau, la caractérisation XPS permet de quantifier les espèces en présence.

La profondeur d'analyse dépend de la capacité des photoélectrons à traverser le matériau jusqu'à sa surface. Cette donnée est fonction du libre parcours moyen qui est la distance entre deux chocs inélastiques. Le libre parcours moyen varie en fonction de l'énergie cinétique des électrons et de la densité des matériaux, il est généralement de quelques nanomètres. Cela correspond à une profondeur d'analyse inférieure à 10 nm, c'est pourquoi l'XPS est une technique de caractérisation dite « de surface ».

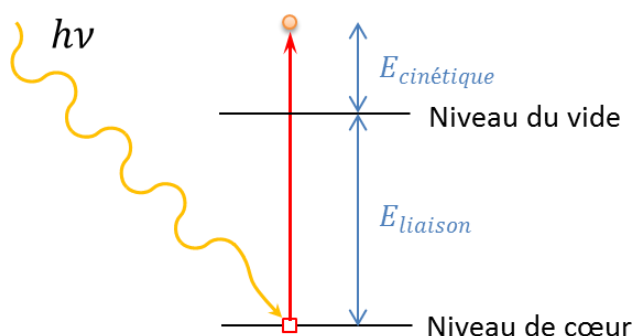


Figure II.17 : Effet photoélectrique entre un électron de cœur et un rayon X.

3.8 Ellipsométrie

L'ellipsométrie est une technique de caractérisation basée sur la mesure de l'état de polarisation de la lumière après sa réflexion sur la surface d'un échantillon. En effet, une onde lumineuse monochromatique polarisée de manière rectiligne sera généralement polarisée de manière elliptique après réflexion, d'où le terme ellipsométrie.

Si l'on considère une onde électromagnétique réfléchiée par une surface plane, le champ électrique se décompose selon deux composantes normales à la direction de propagation : la composante dans le plan de la réflexion noté $\vec{E}_p$ et la composante normale à ce plan notée $\vec{E}_s$. Les indices i et r correspondent respectivement à l'onde incidente et à l'onde réfléchiée (Figure II.18).

La variation des composantes du champ électrique lors de la réflexion peut être représentée par deux coefficients : le coefficient de réflexion parallèle et le coefficient de réflexion perpendiculaire. Ils s'expriment sous la forme suivante :

$$r_p = \frac{E_{pr}}{E_{pi}} e^{-j\delta_p} \quad (10)$$

$$r_s = \frac{E_{sr}}{E_{si}} e^{-j\delta_s} \quad (11)$$

Le module des coefficients de réflexion correspond à la variation de l'amplitude de chaque composante lors de la réflexion. δ_p et δ_s sont les déphasages des composantes parallèle et perpendiculaire induits par la réflexion. La variation de polarisation ρ se caractérise par le rapport des coefficients de réflexion :

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \left| \frac{r_p}{r_s} \right| e^{-j(\delta_p - \delta_s)} = \tan \Psi e^{-j\Delta} \quad (12)$$

avec Ψ et Δ les angles dits « ellipsométriques ».

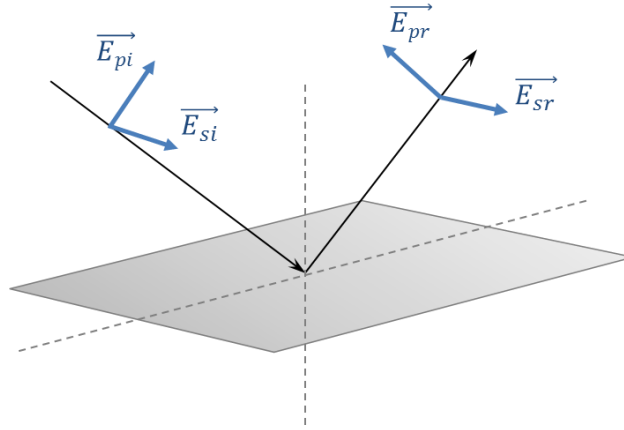


Figure II.18 : schéma de la réflexion d'une onde électromagnétique sur une surface plane. Le champ électrique est décomposé selon le plan de réflexion et la direction normale à ce plan.

Les mesures d'ellipsométrie ont pour but de mesurer les angles ellipsométriques. Elles ont été réalisées sur un ellipsomètre à modulation de phase produit par l'équipementier Horiba Jobin-Yvon. La Figure II.19 présente de manière schématique son fonctionnement. Le principal avantage d'un ellipsomètre à modulation de phase est son absence de pièces mobiles qui lui garantit une plus grande précision. Les mesures sont réalisées avec des photons dont l'énergie varie entre 1,5 et 8 eV.

L'acquisition des angles ellipsométriques ne permet pas de mesurer directement les propriétés optiques de nos échantillons. Des simulations sont nécessaires pour obtenir les informations sur les couches comme l'indice de réfraction $n(E)$ ou le coefficient d'extinction $k(E)$ en fonction de l'énergie des photons. Pour les couches minces d'oxyde un modèle de Tauc-Lorentz développé par Jellison et Modine¹⁹ est utilisé pour décrire les propriétés optiques. La mesure de la largeur de la bande interdite optique se fait grâce à une méthode développée par Tauc²⁰ et al. en 1966. La

¹⁹ G.E.J. Jr and F.A. Modine *Applied Physics Letters* 69, 3 (1996).

²⁰ J. Tauc, R. Grigorovici, and A. Vancu *Physica Status Solidi (b)* 15, 2 (1966).

* le coefficient d'absorption, d'extinction et la longueur d'onde sont liés par la relation suivante : $\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}$

quantité $\sqrt{\alpha(E)E}$ est tracée en fonction de l'énergie des photons E . $\alpha(E)$ est le coefficient d'absorption du matériau. La largeur de la bande interdite est estimée en extrapolant à zéro la zone linéaire de la courbe $\sqrt{\alpha(E)E}$ en fonction de E .

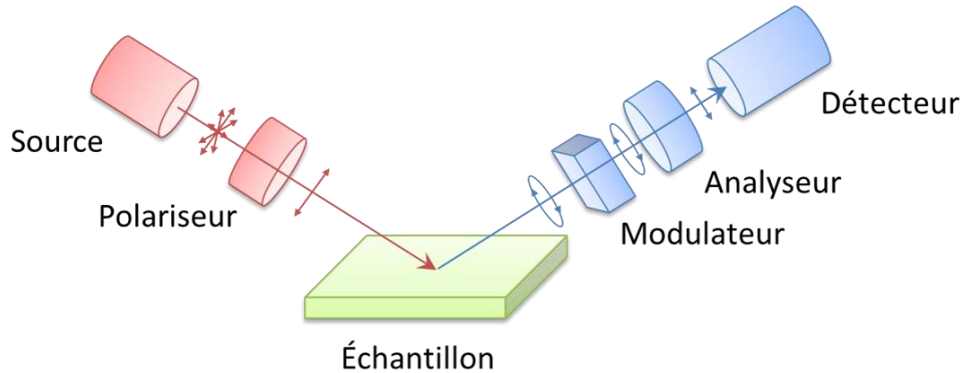


Figure II.19 : Schéma du fonctionnement d'un ellipsomètre à modulation de phase et polarisation de la lumière à chaque étape.

3.9 Caractérisations électriques

Des capacités MIM intégrées ont été fabriquées afin de caractériser les propriétés électriques des couches de zircon. Les mesures sous pointes de capacité, de courants de fuite et les tests de fiabilité ont été effectuées sur un équipement de type UF3000 produit par l'équipementier Accretech. Il permet de tester de manière automatique les puces présentes sur des substrats de 300 mm, à 25°C et 125°C.

Par convention en microélectronique et pour la suite de ce manuscrit, une polarisation positive d'une capacité MIM correspond à une injection des électrons par l'électrode inférieure, une polarisation négative correspond à l'injection d'électrons par l'électrode supérieure.

4 Conclusions

Les dépôts d'oxyde de zirconium, de germanium et de tantale ont été réalisés par PEALD avec les précurseurs ZyALD (Zr), TBTDET (Ta) et TDMAGe (Ge). Cette technique assure un contrôle précis de l'épaisseur des couches et une bonne uniformité ce qui est requis pour la fabrication de capacités MIM. Les dépôts de TiN et de l'Al qui composent les électrodes ont été obtenus par PVD. Les différents empilements seront recuits à 400°C dans un four de laboratoire et un four industriel pour être au plus proche des conditions thermiques de fabrication des condensateurs.

Plusieurs techniques expérimentales ont été utilisées pour caractériser les couches minces de zircon. La structure cristalline des couches est étudiée grâce à la diffraction des rayons X en incidence rasante. Les mesures de réflectivité des rayons X sont utilisées pour vérifier l'épaisseur des dépôts. La composition des films déposés est quantifiée par microsonde de Castaing, spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford et spectroscopie de photoélectrons X. La diffusion des éléments est étudiée par spectroscopie de masse à temps de vol des ions secondaires et par analyse au microscope électronique en transmission. Des mesures ellipsométriques permettent de

déterminer la largeur de bande interdite des oxydes. Enfin, des caractérisations électriques menées sur des empilements MIM permettront d'évaluer les performances des couches minces dans les conditions réelles de fabrication des capacités MIM.

5 Bibliographie

1. P. Tsipas et al. "Germanium-Induced Stabilization of a Very High-K Zirconia Phase in $\text{ZrO}_2/\text{GeO}_2$ Gate Stacks" *Applied Physics Letters* 93, **8** (2008): p. 082904.
2. S.G. Botta et al. "Photocatalytic Properties of ZrO_2 and Fe/ZrO_2 Semiconductors Prepared by a Sol-gel Technique" *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 129, **1** (1999): p. 89–99.
3. J.P. Chang and Y.-S. Lin "Highly Conformal ZrO_2 Deposition for Dynamic Random Access Memory Application" *Journal of Applied Physics* 90, **6** (2001): p. 2964–2969.
4. W.-J. Qi et al. "Electrical and Reliability Characteristics of ZrO_2 Deposited Directly on Si for Gate Dielectric Application" *Applied Physics Letters* 77, **20** (2000): p. 3269–3271.
5. T. Suntola and J. Antson "Method for Producing Compound Thin Films". US Patents 4058430 A, 1977.
6. T. Suntola "Atomic Layer Epitaxy" *Materials Science Reports* 4, **5** (1989): p. 261–312.
7. R.L. Puurunen "Surface Chemistry of Atomic Layer Deposition: A Case Study for the Trimethylaluminum/water Process" *Journal of Applied Physics* 97, **12** (2005): p. 121301.
8. T. Prieur "Sélection d'un précurseur pour l'élaboration de couches atomiques de cuivre : application à l'intégration 3D". Thèse. Université de Grenoble, 2012.
9. E. Gerritsen et al. "Evolution of Materials Technology for Stacked-Capacitors in 65nm Embedded-DRAM" *Solid-State Electronics* 49, **11** (2005): p. 1767–1775.
10. S.J. Yun, J.W. Lim, and J.-H. Lee "PEALD of Zirconium Oxide Using Tetrakis(ethylmethylamino)zirconium and Oxygen" *Electrochemical and Solid-State Letters* 7, **12** (2004): p. F81–F84.
11. M. Gros-Jean "Procédé de Fabrication D'un Condensateur $\text{TiN/Ta}_2\text{O}_5/\text{TiN}$ ". EP 2485245 A2, 2012.
12. M. Gros-Jean "Oxydes High-K et Procédés de Fabrication". HDR, 2012.
13. H.B. Profijt et al. "Plasma-Assisted Atomic Layer Deposition: Basics, Opportunities, and Challenges" *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 29, **5** (2011): p. 050801.
14. A. Devi "'Old Chemistries' for New Applications: Perspectives for Development of Precursors for MOCVD and ALD Applications" *Coordination Chemistry Reviews* 257, **23–24**. Chemical Vapor Deposition and Atomic Layer Deposition: Precursor Design and Application (2013): p. 3332–3384.
15. R. Descartes "La Dioptrique". Appendice du Discours de la Méthode, 1637.
16. P. DHEZ "Caractérisation Des Surfaces et Des Matériaux Stratifiés Par Rayons X" *Techniques de L'ingénieur* (1996): p. 1–14.
17. P. Kuisma-Kursula "Accuracy, Precision and Detection Limits of SEM–WDS, SEM–EDS and PIXE in the Multi-Elemental Analysis of Medieval Glass" *X-Ray Spectrometry* 29, **1** (2000): p. 111–118.
18. A. Einstein "Über Einen Die Erzeugung Und Verwandlung Des Lichtes Betreffenden Heuristischen Gesichtspunkt" *Annalen Der Physik* 322, **6** (1905): p. 132–148.
19. G.E.J. Jr and F.A. Modine "Parameterization of the Optical Functions of Amorphous Materials in the Interband Region" *Applied Physics Letters* 69, **3** (1996): p. 371–373.
20. J. Tauc, R. Grigorovici, and A. Vancu "Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium" *Physica Status Solidi (b)* 15, **2** (1966): p. 627–637.

Chapitre III: Étude de l'incorporation du tantale dans la zircone

Le troisième chapitre de ce manuscrit sera consacré à l'incorporation du tantale dans l'oxyde de zirconium. En premier lieu, nous expliquerons la méthode de fabrication des échantillons de zircone dopée avec du tantale. Puis, des caractérisations préliminaires seront réalisées pour mesurer l'épaisseur, la densité et la concentration de tantale de chaque échantillon. Une étude cristallographique des films minces sera présentée et différentes caractérisations physico-chimiques seront effectuées afin de connaître l'effet du tantale sur les propriétés de la zircone. Enfin, des couches seront intégrées dans des capacités MIM puis caractérisées électriquement, l'objectif étant de savoir si elles répondent aux spécifications imposées par la microélectronique.

Chapitre III: Etude de l'incorporation du tantale dans la zircone	71
1 Préparation des échantillons	73
1.1 Description des empilements étudiés.....	73
1.2 Quantification du tantale	77
1.3 Mesure de l'épaisseur et de la densité des couches.....	79
a) Modèle simple	79
b) Modèle multicouches	81
1.4 Conclusion	82
2 Etude de la structure cristallographique de la zircone.....	82
2.1 Caractéristique de la zircone pure	82
2.2 Caractéristique de la zircone dopée tantale	85
2.3 Effet de la durée du recuit	87
2.4 Conclusion	88
3 Caractérisations physico-chimiques de la zircone dopée avec du tantale....	88
3.1 Diffusion du Tantale	88
a) Analyse ToF-SIMS avec faisceau O_2^+ accéléré à 500 eV	89
b) Analyse ToF-SIMS avec faisceau O_2^+ accéléré à 250 eV	90
c) Analyse ToF-SIMS avec faisceau Cs^+ accéléré à 300 eV	91
d) Analyse TEM-EDX standard	93
e) Analyse TEM-EDX « scan line »	94
3.2 Etude des liaisons chimiques en présence	95
3.3 Mesure de la largeur de bande interdite.....	100
3.4 Conclusion	102
4 Propriétés électriques de la zircone dopée avec du tantale	103
4.1 Mesure de la constante diélectrique.....	103
4.2 Mesure des courants de fuites	105
4.3 Conclusion	107
5 Conclusions sur les couches minces de zircone dopée avec du tantale	107
6 Bibliographie	109

1 Préparation des échantillons

Dans cette première section, nous expliquerons la méthode mise en œuvre pour déposer des films minces de zircone dopée par du tantale. Nous détaillerons de quelle manière les échantillons sont préparés avant de procéder à des caractérisations préliminaires pour mesurer l'épaisseur des couches et quantifier la concentration de tantale introduit dans l'oxyde de zirconium.

1.1 Description des empilements étudiés

Différents échantillons contenant de l'oxyde de zirconium et de l'oxyde de tantale ont été réalisés par PEALD. L'objectif est l'obtention d'une couche mince composée de tantale en solution solide dans l'oxyde de zirconium. Une première méthode possible pour déposer la solution solide consiste à mélanger les précurseurs de tantale et de zirconium dans une même ampoule. Cette méthode a l'avantage de répartir le tantale de manière homogène dans la couche d'oxyde. Elle a cependant plusieurs inconvénients. D'abord les deux précurseurs ne doivent pas interagir entre eux, ni en phase liquide ni en phase vapeur. Dans le cas contraire des particules peuvent se former en phase homogène dans les lignes d'acheminement des précurseurs ou dans la chambre de réaction ce qui conduirait à de la défektivité. Ensuite, il faut que les conditions optimales de dépôts soient semblables pour les deux précurseurs puisqu'ils sont déposés lors de cycles ALD communs. Enfin pour faire varier la composition du film il faut modifier les concentrations relatives des précurseurs dans l'ampoule, ce qui est difficile à mettre en œuvre dans le bâti utilisé pour cette étude.

La méthode que nous avons utilisée consiste à déposer les films sous la forme d'un multicouche, en alternant les cycles de dépôts individuels de ZrO_2 et de Ta_2O_5 . Les contraintes techniques sont réduites, chaque matériau, selon le précurseur, ayant ses propres conditions de dépôt. Il est possible de contrôler la composition des couches en faisant varier le nombre de cycles relatifs à chaque élément. Cependant la concentration du tantale dans la couche n'est pas constante en fonction de l'épaisseur puisque l'oxyde de tantale est déposé de manière discrète et non de manière continue tout au long du dépôt. Cette hypothèse sera discutée dans la section 3.1 de ce chapitre.

Tableau 1 : Conditions de dépôt des oxydes de zirconium et de tantale.

Matériau	Oxyde de zirconium	Oxyde de tantale
Précurseur	ZyALD	TBTDET
Durée de pulse	1100 ms	1000 ms
Puissance du plasma	75 W	75 W
Durée du plasma	1000 ms	200 ms
Température du substrat	250 °C	250 °C
Pression dans la chambre	7 torrs	7 torrs

Les empilements sont divisés en six couches d'oxyde de zirconium et cinq couches d'oxyde de tantale. Comme le montre la Figure III.1, les couches d'oxyde de tantale sont intercalées entre les couches d'oxyde de zirconium. La première couche déposée sur le substrat de silicium est une couche d'oxyde de zirconium. Les couches d'oxyde de zirconium sont fabriquées avec quinze cycles de ZrO_2 PEALD chacune, pour un total de 90 cycles de ZrO_2 par empilement.

L'épaisseur des couches de tantale est variable pour modifier la concentration du tantale présent dans la zircone puisque l'objectif de cette étude est de mesurer l'impact du tantale en solution solide dans la zircone. Le diagramme de phase donné Figure III.2 nous indique que les quantités de tantale visées doivent être faibles pour rester dans le domaine de stabilité de la solution solide quadratique. En effet, nous pouvons noter que la limite de solubilité du tantale dans la zircone quadratique est atteinte pour un rapport $\frac{\text{Ta}}{\text{Zr}+\text{Ta}}$ proche de 5 % à la température de 1500 °C. Selon d'autres

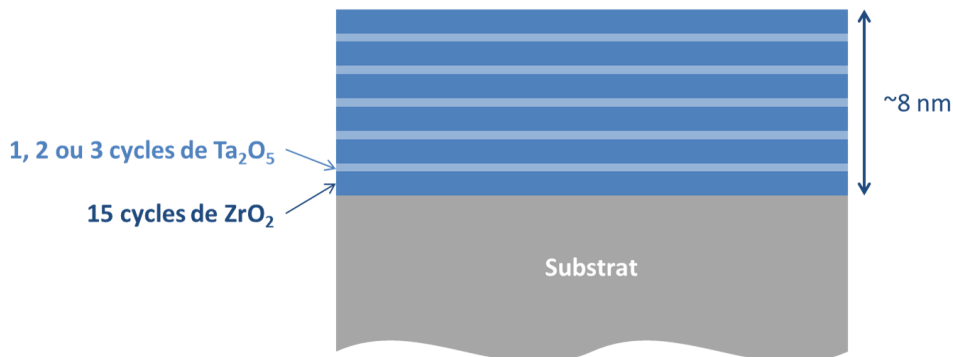


Figure III.1 : Schéma de l'empilement des cycles PEALD utilisé de manière classique pour le dépôt de ZrO_2 dopée Ta.

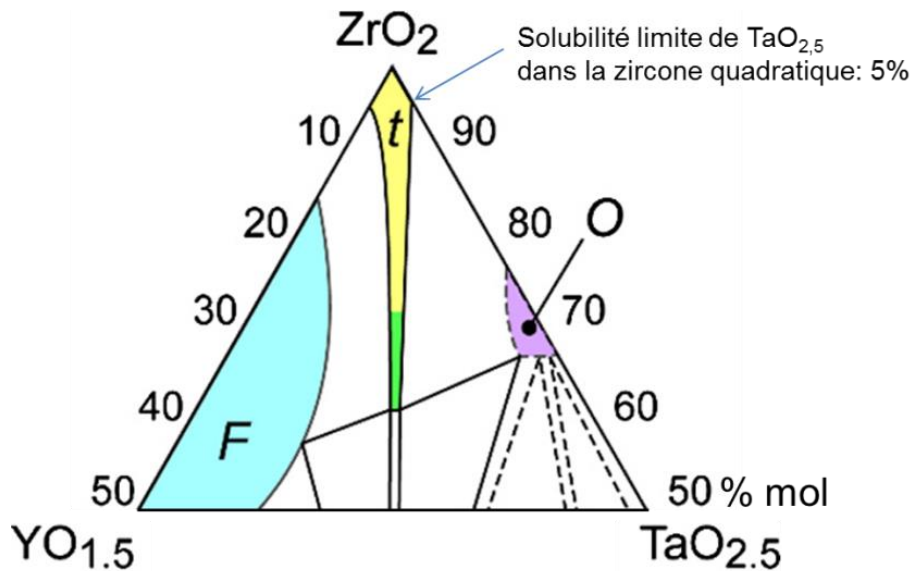


Figure III.2 : Partie riche en ZrO_2 du diagramme de phase $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ à 1500 °C, concentration atomique, d'après S. Shian et al.¹ F=fluorite, t=quadratique et O=phase ternaire orthorhombique.

¹ S. Shian et al. *Acta Materialia* 69 (2014).

publications, la phase orthorhombique se forme pour des rapports $\frac{Ta}{Zr+Ta}$ de 4 %^(2,3). De plus, la limite de solubilité des solutions solides se réduit généralement lorsque la température diminue. La solubilité du tantale en solution solide dans la zircone à température ambiante est donc faible (inférieure à 4 %).

Les couches individuelles d'oxyde de tantale varient de 1 à 3 cycles PEALD ce qui correspond à 5, 10 et 15 cycles d'oxyde de tantale au total dans les différents empilements pour viser des rapports $\frac{Ta}{Zr+Ta}$ proches de 5, 10 et 15 %. Pour la suite de l'étude, les échantillons dopés au tantale seront nommés ZT suivi par le nombre de cycles de Ta₂O₅. L'échantillon de zircone pure sera nommé Z0. Le Tableau 2 resume la composition des échantillons utilisés.

Tableau 2 : Composition des échantillons de zircone dopée avec du tantale.

Echantillon	Composition	Rapport $\frac{Ta}{Zr+Ta}$
Z0	100 cycles de ZrO ₂	0
ZT5	90 cycles de ZrO ₂ et 5 cycles de Ta ₂ O ₅	5,3
ZT10	90 cycles de ZrO ₂ et 10 cycles de Ta ₂ O ₅	10
ZT15	90 cycles de ZrO ₂ et 15 cycles de Ta ₂ O ₅	14,3

Il est utile de préciser que le terme « couche de tantale » est un abus de langage. S'il est courant de dire qu'une monocouche atomique est déposée lors de chaque cycle ALD, dans les faits plusieurs cycles sont nécessaires pour déposer un film qui recouvre toute la surface de l'échantillon. L'origine du phénomène est diverse. En premier lieu, les précurseurs ont des ligands volumineux, tout particulièrement dans le cas de précurseurs moléculaires comme le ZyALD ou le TBTDDET. Leur encombrement stérique limite la quantité de molécules de précurseur adsorbées en surface du substrat comme le montre la Figure III.3. Une partie des sites actifs restent inoccupés à chaque cycle ALD et il est impossible de déposer une monocouche lors d'un cycle.

Plusieurs modèles existent pour connaître le taux de croissance par cycle en fonction des sites actifs occupés et des précurseurs^{4,5}. En plus du phénomène d'encombrement stérique, les modes de croissance ne sont pas toujours bidimensionnels. La croissance peut être tridimensionnelle lorsque les interactions chimiques entre les atomes du substrat et ceux du film mince sont faibles par rapport aux interactions entre atomes du film mince. On parle alors de croissance « par îlots » ou encre croissance Volmer-Weber. Dans ce type de croissance, le nombre de cycles avant d'atteindre une couche couvrant entièrement la surface du substrat est augmenté. Par exemple, dans le cas d'un dépôt de zircone par ALD sur un substrat de silicium avec son oxyde natif, Vieluf⁶ a montré que les premiers cycles adoptent le

² D.-J. Kim and T.-Y. Tien *Journal of the American Ceramic Society* 74, **12** (1991).

³ C. Zheng and A.R. West *Journal of Materials Chemistry* 1, **2** (1991).

⁴ R. I. Puurunen *Chemical Vapor Deposition* 9, **6** (2003).

⁵ M. Ylilammi *Thin Solid Films* 279, **1–2** (1996).

⁶ M. Vieluf et al. *Thin Solid Films* 520, **18** (2012).

mode de croissance par ilots. Pour que la surface soit entièrement recouverte, c'est-à-dire après coalescence des ilots, il faut 15 cycles de ZrO_2 dans les conditions de leur étude.

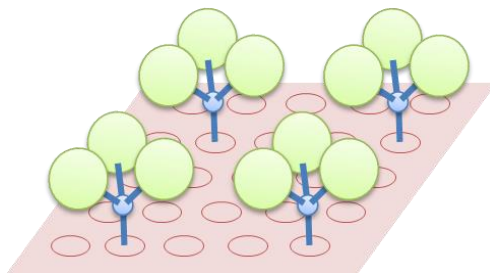


Figure III.3 : Schéma d'une surface où des molécules de précurseur sont chimisorbées. Tous les sites actifs (**rouge**) ne sont pas occupés par des molécules de précurseur.

Lors de la fabrication d'une puce microélectronique, de nombreuses étapes suivent le dépôt d'oxyde de zirconium, à commencer par le dépôt de l'électrode supérieure en nitrure de titane, le dépôt d'oxyde de silicium ou la gravure des vias et des lignes. Les températures de ces étapes dépassent celle du dépôt de la zircone et atteignent des températures supérieures à 300 °C comme le montre la Figure III.4. De plus, la dernière étape subie par les puces est un recuit dit « final » à 400 °C pendant 20 min. Ces traitements thermiques sont très importants puisqu'ils conditionnent toutes les propriétés de la couche de zircone⁷, notamment sa cristallisation.

Pour reproduire ces conditions thermiques, les couches ont été recuites dans un four tubulaire de laboratoire après leur dépôt. Une rampe de température de 20 °C/min a été appliquée jusqu'à la température de 400 °C. Les échantillons sont alors recuits pendant 30 minutes à 400 °C. La Figure III.4 illustre des différences entre le recuit dans le four tubulaire de laboratoire et le recuit des capacités MIM intégrées. Cette approximation sera discutée lors des caractérisations électriques.

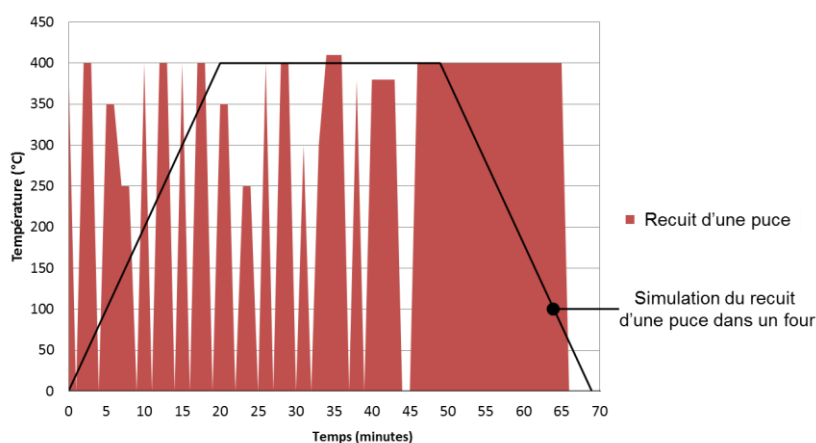


Figure III.4 : Évolution de la température en fonction du temps lors des étapes d'intégration successives au dépôt de ZrO_2 (**rouge**) et simulation du recuit des échantillons dans le four tubulaire (**noir**).

⁷ D. Monnier, Thèse, 2010.

1.2 Quantification du tantale

La concentration du tantale dans la couche de zircone est une information importante puisqu'elle permet d'identifier la zone du diagramme de phase Zr-O-Ta dans laquelle se situent les échantillons. Les quantités d'oxygène, de tantale et de zirconium dans les couches minces ont été mesurées par Spectroscopie de Rétrodiffusion de Rutherford (RBS) pour les trois échantillons dopés avec du tantale. L'analyse a été faite avec un faisceau d'ions He^{2+} accéléré à une énergie de 2,3 MeV. Le détecteur avait une position de 160° à 100° par rapport à la direction du faisceau, la surface de l'échantillon étant normale au faisceau d'ions. Les résultats obtenus sont résumés dans le Tableau 3.

Tableau 3 : Composition des échantillons de Ta-ZrO₂ mesuré par RBS, les valeurs théoriques sont déterminées à partir du nombre de cycles de ZrO₂ et de Ta₂O₅.

Echantillons	Concentrations (% atomique)			$\frac{O}{Zr+Ta}$	$\frac{Ta}{Zr+Ta}$ (%)	
	O (± 4 %)	Zr (± 1 %)	Ta ($\pm 0,3$ %)	Mesuré	Théorique	Mesuré (± 2 %)
ZT5	64,9	32,5	2,6	1,8	5,3	7,4
ZT10	64,5	32,5	3,0	1,8	10	8,5
ZT15	63,6	32,5	3,9	1,7	14,3	10,7

La stœchiométrie en oxygène des couches est mesurée par un calcul du rapport $\frac{O}{Zr+Ta}$. Pour les trois échantillons, ce rapport est proche de 1,8. Cela diffère fortement de la valeur de 2 pour laquelle les couches seraient entièrement oxydées sans lacunes d'oxygène. Toutefois, les études menées par Monnier⁷ sur des couches minces de zircone et par Deloffre⁸ sur des couches minces de Ta₂O₅ déposées par PEALD ont montré que ces matériaux étaient bien stœchiométriques dans des conditions de dépôt similaires.

Par conséquent, cette forte sous-stœchiométrie provient de l'incertitude sur la mesure de la concentration oxygène. La sensibilité de la technique RBS varie comme le carré du numéro atomique des éléments, elle est donc réduite pour l'oxygène ($Z_O = 8$). La couche de zircone étant d'une épaisseur nanométrique le signal provenant de l'oxygène est faible. De plus, la mesure de la quantité d'oxygène dans les films minces de zircone est fortement perturbée par le signal abondant provenant du substrat de silicium comme le montre la Figure III.5.

Pour le zirconium et le tantale, la mesure RBS est plus précise du fait de leur numéro atomique élevé ($Z_{Zr} = 40$; $Z_{Ta} = 73$). De plus, le substrat de silicium n'interfère pas, car il apparaît à des énergies inférieures. Le rapport mesuré par RBS diffère du rapport entre le nombre de cycles ALD des deux matériaux. Ceci vient du fait que lors d'un cycle de dépôt de Ta₂O₅ on ne dépose pas la même quantité d'atomes que lors d'un cycle de dépôt de ZrO₂. Cette différence provient des vitesses de

⁸ E. Deloffre, Thèse, 2005.

croissance qui ne sont pas les mêmes, car les précurseurs des deux matériaux sont différents.

La concentration de tantale dans les couches est représentée en fonction du nombre de cycles de Ta_2O_5 sur la Figure III.6. Cette concentration n'est pas proportionnelle au nombre de cycles de tantale. La quantité de tantale déposée par cycle diminue avec le nombre de cycles. Ce phénomène peut s'expliquer par un mécanisme de croissance de Ta_2O_5 sur ZrO_2 qui diffère d'une croissance de Ta_2O_5 sur Ta_2O_5 . En effet, comme le montre la Figure III.7, l'échantillon ZT5 est composé de cinq fois 1 cycle de dépôt d'oxyde de tantale. L'échantillon ZT10 est composé de cinq fois 1 cycle de Ta_2O_5 sur ZrO_2 et cinq fois 1 cycle de Ta_2O_5 sur Ta_2O_5 . Or, on peut voir sur la Figure III.6 que la quantité de tantale déposée par cycle est plus élevée pour l'échantillon ZT5. La vitesse de croissance de l'oxyde de tantale est donc augmentée lorsque le dépôt a lieu sur une surface de zircone.

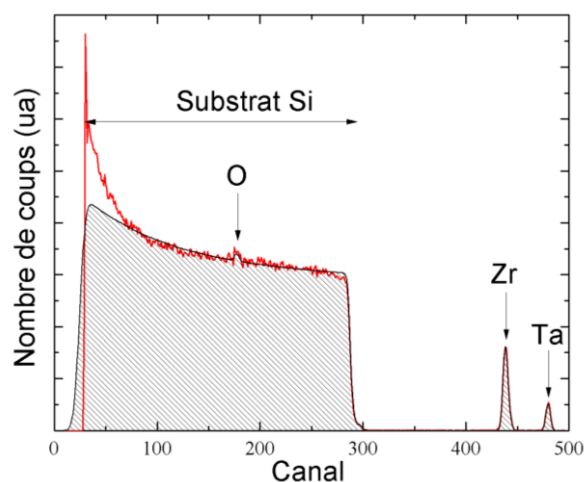


Figure III.5 Mesures RBS (rouge) et simulation (noir) pour l'échantillon ZT5.

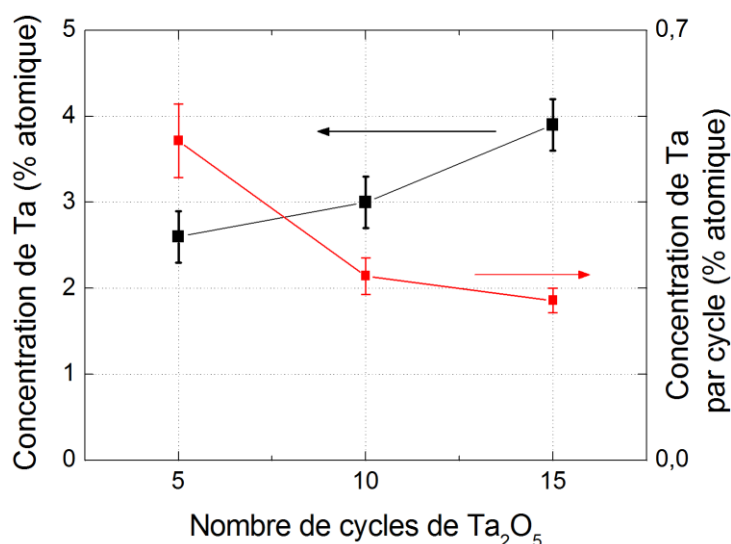


Figure III.6 : Concentration de tantale absolue et par cycle en fonction du nombre de cycles de Ta_2O_5 .

Le substrat peut avoir une influence non négligeable sur la vitesse de dépôt. Effectivement, Puurunen et Vandervorst⁹ prennent en compte ce phénomène dans leur modèle de croissance ALD. Une augmentation de la vitesse de dépôt peut intervenir lorsque la croissance ne s'effectue pas par ilots et que l'affinité entre le substrat et le précurseur du matériau déposé est forte. Un exemple notable est celui de Delabie et al. qui ont étudié les dépôts d'oxyde d'hafnium par ALD sur substrat de germanium¹⁰. Ils notent une forte augmentation de la vitesse de croissance par cycle lorsque le substrat est nettoyé avec de l'acide fluorhydrique. Un phénomène similaire a été observé par Kim et Rosnagel¹¹ pour des dépôts de titane par PEALD sur différents substrats.



Figure III.7 : Schéma des cycles de dépôts de ZrO_2 et de Ta_2O_5 pour les échantillons ZT5 et ZT10.

1.3 Mesure de l'épaisseur et de la densité des couches

a) Modèle simple

Les épaisseurs et les densités des couches minces de zircone dopée avec du tantale sont des informations importantes pour prévoir le comportement électrique des capacités MIM. L'épaisseur permet notamment d'évaluer la constante diélectrique de couches minces de zircone et de modifier la densité de capacité des condensateurs. La densité fournit une indication sur la nature et la qualité du matériau déposé.

Ces propriétés ont été mesurées par Réflexion de Rayons X (XRR). Les films ont été déposés sur substrat de silicium et les mesures ont été faites avant et après recuit pour évaluer l'effet d'un traitement thermique à 400 °C. Les simulations ont été faites en utilisant un modèle de quatre couches décrit Figure III.8. Ces couches sont nécessaires pour que les mesures et les simulations donnent des résultats concordants (Figure III.9). Les degrés de liberté choisis lors de la simulation sont l'épaisseur, la densité et la rugosité des couches. Pour le substrat ces valeurs sont imposées. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 4.

e1	Surface	d1
e2	Zircone	d2
e3	Interface	d3
Substrat		

Figure III.8 : schéma de l'empilement utilisé pour modéliser les mesures XRR.

⁹ R.L. Puurunen and W. Vandervorst *Journal of Applied Physics* 96, **12** (2004).

¹⁰ A. Delabie et al. *Journal of Applied Physics* 97, **6** (2005).

¹¹ H. Kim and S.M. Rosnagel *Journal of Vacuum Science & Technology A* 20, **3** (2002).

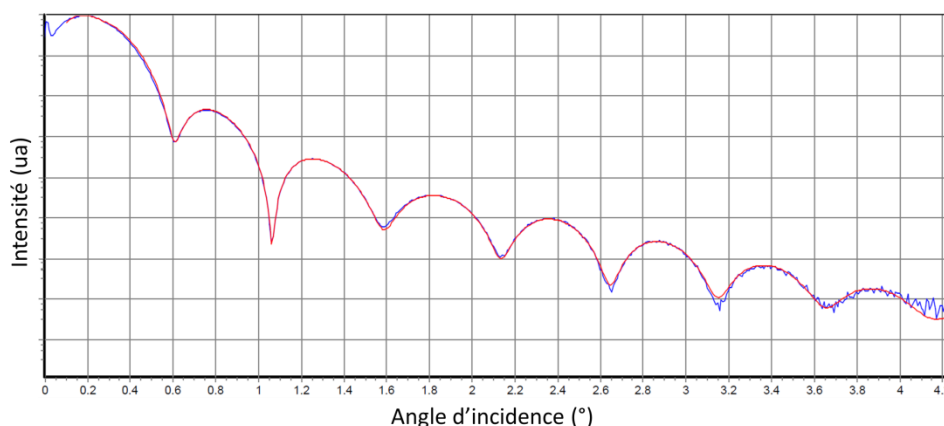


Figure III.9 : Intensités XRR mesurées (bleu) et simulées (rouge) pour l'échantillon Z0 non-recuit.

Tableau 4 : Densités et épaisseurs des couches de zircone dopées avec du tantale obtenues par modélisation des mesures XRR.

Echantillon	couche de surface		couche principale		interface inférieure	
	e1 (nm)	d1 (g/cm ³)	e2	d2	e3	d3
Z0	1,4	1,5	8,8	5,7	0,3	2,8
Z0 recuit	1,3	2,1	8,4	6,3	0,2	2,8
ZT5 recuit	1,5	1,5	6,9	6,8	0,7	2,8
ZT10 recuit	1,5	1,5	7,1	6,6	0,2	3,2
ZT15 recuit	1,4	1,4	7,3	6,6	0,2	3,2

La couche de surface est une couche de contamination en provenance de l'air ambiant. Cette couche est nécessaire pour que les modélisations soient fidèles aux mesures XRR. Sa composition sera discutée dans l'étude physico-chimique présentée dans le paragraphe 3. Les résultats des simulations XRR ne montrent pas d'influence significative du recuit, avec une épaisseur moyenne de 1,4 Å et une densité proche de 1,5.

Une couche d'interface entre la zircone et le substrat de silicium est elle aussi indispensable à la bonne modélisation des mesures XRR. Elle est composée d'oxyde de silicium natif présent sur le substrat avant même le dépôt.

La valeur de 5,7 pour la densité de la couche de zircone pure est en accord avec les valeurs tabulées dans la littérature pour de l'oxyde de zirconium amorphe¹². La vitesse de dépôt de l'oxyde de zirconium est proche de 0,9 Å par cycle. Cette vitesse est comparable à la valeur de 1 Å/cycle de Salaün et al.¹³ dont les dépôts sont réalisés par PEALD dans des conditions similaires (même type de réacteur, température, puissance du plasma, précurseurs) sur nitrure de titane. Le recuit densifie la couche de zircone de 5,7 à 6,3 et réduit son épaisseur de 8,8 à 8,4 nm. Ce phénomène peut être

¹² W. Weinreich et al. *Journal of Vacuum Science & Technology A* 31, 1 (2013).

¹³ A. Salaün et al. *ECS Journal of Solid State Science and Technology* 3, 3 (2014).

lié à la cristallisation de la couche de zircone, nous y reviendrons dans la suite de ce chapitre.

L'ajout de tantale dans la couche provoque une réduction de l'épaisseur par rapport à l'échantillon non dopé. À titre d'exemple, l'échantillon ZT10 est composé de 100 cycles ALD (90 ZrO_2 et 10 Ta_2O_5) tout comme l'échantillon Z0 (100 cycles de ZrO_2). On observe une réduction de l'épaisseur de 1,3 nm de Z0 ($e_{\text{Z0}} = 8,4$ nm) à ZT10 ($e_{\text{ZT10}} = 7,1$ nm). Cette épaisseur réduite ne peut pas être expliquée uniquement par une vitesse de dépôt de l'oxyde de tantale inférieure à celle de la zircone ; l'ajout des couches minces d'oxyde de tantale limite donc la vitesse de croissance de l'oxyde de zirconium. La densité des couches augmente avec l'ajout de tantale dans la zircone ce qui est compréhensible puisque le tantale possède une masse plus élevée que le zirconium. On note aussi une augmentation de l'épaisseur des couches de 0,2 nm entre les échantillons ZT5-ZT10 et ZT10-ZT15 correspondant à l'ajout de 5 cycles de Ta_2O_5 supplémentaires.

b) Modèle multicouche

Des mesures ont aussi été réalisées sur l'échantillon ZT15 avant le recuit. Les simulations utilisant le modèle à trois couches précédent n'ont pas permis d'obtenir des résultats satisfaisants. En effet, on peut voir sur la Figure III.10 que l'intensité modélisée diffère fortement de l'intensité mesurée. Ce phénomène provient très probablement de la localisation de l'oxyde de tantale en cinq couches minces au milieu de l'oxyde de zirconium. Ces couches ont pour effet de faire varier localement la densité dans la couche de zircone ; ces variations sont mesurées par la technique XRR, mais ne sont pas prises en compte dans le modèle précédemment utilisé pour les simulations des courbes.

Un modèle multicouche plus complexe permettant de simuler indépendamment les couches d'oxyde de zirconium et de tantale a été mis en œuvre. Chaque couche d'oxyde de tantale et d'oxyde de zirconium est simulée de manière discrète comme sur la Figure III.1. Pour les simulations, les conditions suivantes ont été fixées : l'épaisseur et la densité sont les mêmes pour toutes les couches d'oxyde de tantale, l'épaisseur et la densité sont les mêmes pour les cinq couches supérieures de zircone. L'épaisseur des couches d'oxyde de tantale est de 3 Å pour une densité de 7,2. Cette densité est comparable aux valeurs publiées pour les couches d'oxyde de tantale PEALD¹⁴. Les couches de zircone ont une densité de 5,9 ce qui est proche de la densité de la zircone amorphe. L'épaisseur totale de couche d'oxyde (somme des épaisseurs des couches de ZrO_2 et Ta_2O_5) est de 7,7 nm pour une densité moyenne de 6,1. En comparant avec l'échantillon ZT15 recuit on observe que, comme pour la zircone pure, le traitement entraîne une densification de la couche et une diminution de l'épaisseur. Comme pour les couches non dopées la cristallisation partielle ou totale des couches est probablement à l'origine de ce phénomène. Les propriétés cristallines des couches seront étudiées dans la section ci-dessous.

¹⁴ M. Gros-Jean, HDR, 2012.

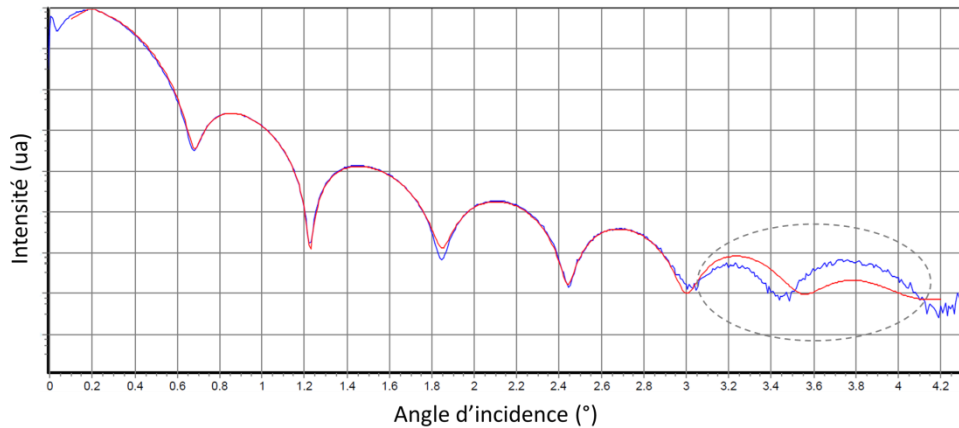


Figure III.10 : Mesure XRR sur l'échantillon ZT15 avant recuit. On observe des incohérences entre la simulation (rouge) et la mesure (bleu) pour des angles supérieurs à 2,8 degrés.

1.4 Conclusion

Des empilements de couches d'oxyde de tantale et d'oxyde de zirconium ont été déposés par PEALD, l'objectif étant de former une solution solide de tantale dans l'oxyde de zirconium. Les concentrations en zirconium et tantale ont été mesurées par RBS. Les rapports $\frac{Ta}{Zr+Ta}$ sont respectivement de 7 %, 9 % et 11 % pour les échantillons ZT5, ZT10 et ZT15. L'ajout de tantale diminue la vitesse de croissance par rapport aux couches de zircone pure ce qui conduit à des épaisseurs réduites pour un nombre de cycles égal entre Z0 et ZT10 (100 cycles).

2 Étude de la structure cristallographique de la zircone

L'objectif étant de mesurer l'effet de l'ajout de tantale sur la structure de l'oxyde de zirconium, il convient de connaître la structure cristallographique des couches minces obtenues. Dans un premier temps, il faut savoir si les couches sont cristallisées, et le cas échéant sous quelle phase. La cristallographie des couches minces de zircone dopée par le tantale a été étudiée par Diffraction de Rayons X en Incidence Rasante (GIXRD).

2.1 Caractéristique de la zircone pure

Des couches minces de zircone pure ont été préparées sur substrat de silicium (100). Les échantillons sont composés de 100 cycles de ZrO_2 déposés par PEALD dans les conditions décrites au paragraphe 1.1 (échantillon Z0). Des diffractogrammes ont été réalisés avant et après recuit. La source de rayons X était une anode de cuivre émettant à la longueur d'onde λ de 1,54 Å (raie $K\alpha$ du cuivre). L'angle d'incidence avec la surface de l'échantillon $\hat{\alpha}$ était de 0,5°.

Les résultats sont présentés sur la Figure III.11. Les couches après dépôt sont amorphes. En effet la température de dépôt de 250 °C est relativement faible pour répondre aux contraintes des procédés au niveau des interconnexions et elle ne fournit pas suffisamment d'énergie pour assurer la cristallisation. Après le recuit, les couches minces de zircone sont cristallisées. Les pics de diffraction sont indexés pour les phases quadratique et cubique de la zircone. Il est difficile de conclure sur une nature purement quadratique de la zircone uniquement avec ces diffractogrammes, les

phases ayant des pics de diffraction très proche. De plus, les pics de diffraction sont larges du fait de la faible taille des grains. Comme les pics de diffraction des deux phases sont très proches, il est impossible de séparer les différentes contributions. Il faut tout de même noter la présence du pic (102) pour 2θ égal à $43,5^\circ$, caractéristique de la phase quadratique. Les couches sont donc cristallisées dans la phase quadratique avec potentiellement une partie de la zircone en phase cubique. Monnier⁷ a montré grâce à la spectroscopie Raman que des couches minces de zircone de 60 nm d'épaisseur cristallisaient de manière préférentielle dans la phase quadratique. Du fait de la faible diffusion Raman par la zircone, cette technique n'est pas utilisable sur des couches d'épaisseur inférieure à 10 nm. Nous n'avons donc pas pu l'utiliser pour l'analyse de nos échantillons.

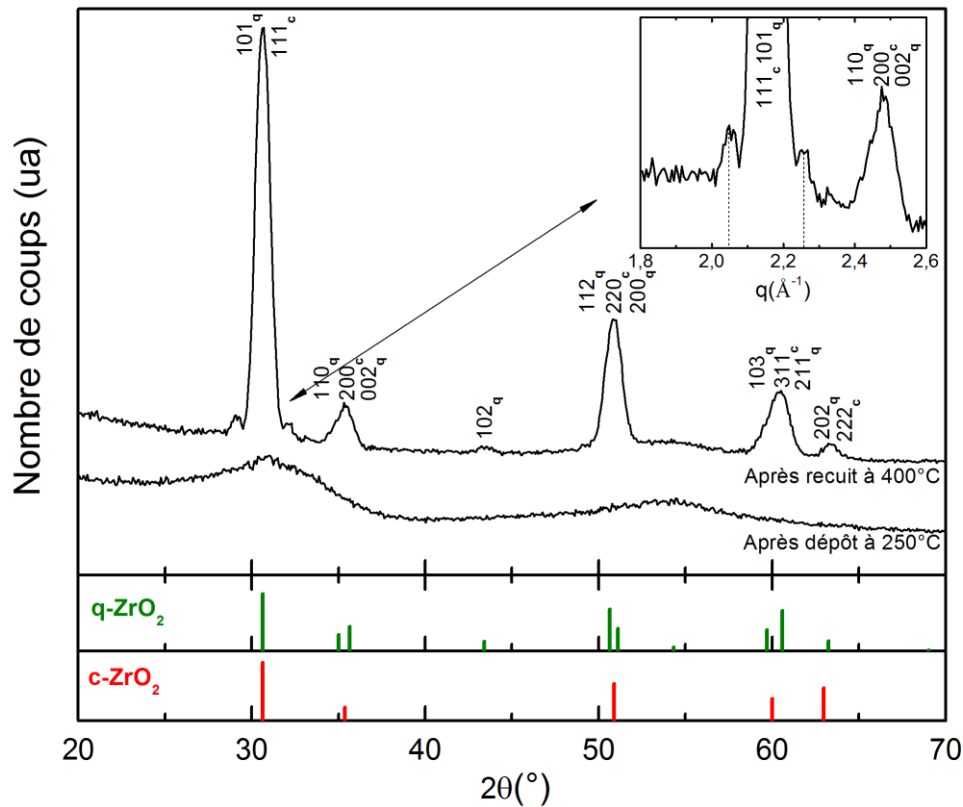


Figure III.11 : Diffractogrammes de rayons X pour des couches minces de zircone ZO avant et après recuit, avec agrandissement du pied du pic (101) en fonction du vecteur de diffraction.

Le pied du pic de diffraction (101) est représenté dans l'insert de la Figure III.11 en fonction de la norme du vecteur de diffraction $|\vec{q}|$. Deux pics satellites de faible intensité sont observables, équidistants du maximum du pic principal. Ces pics satellites proviennent d'une limitation à la diffraction par une taille de cristallite finie dans une direction de l'espace. Dans notre cas cette direction est la normale par rapport au substrat. Ce phénomène est bien connu pour les couches minces épitaxiées¹⁵ où plusieurs ordres de pics satellites sont présents du fait de la forte intensité diffractée. Dans le cas d'un matériau polycristallin cette observation est rare,

* $q = |\vec{q}| = 4\pi \sin \theta \cdot \lambda^{-1}$

¹⁵ U. Pietsch, V. Holy, and T. Baumbach (Springer Science & Business Media, 2004), 135.

car les tailles de cristallites peuvent varier. Cette variation provoque une convolution qui masque les pics satellites.

La Figure III.12 schématise la diffraction dans le cas du pic (101). Un cristallite possède N plans normaux au vecteur de diffraction $\vec{q}$, espacés de la distance a . Le carré du facteur de forme $|S^2(q)|$ s'écrit sous la forme de la fonction de Laue $L(q)$ suivante¹⁵ :

$$L(q) = |S^2(q)| = \frac{\sin^2\left(\frac{Naq}{2}\right)}{\sin^2\left(\frac{aq}{2}\right)} \quad (1)$$

La fonction $L(x)$ est maximum en zéro puis possède un maximum local pour $\frac{Naq}{2} = \frac{3\pi}{2} [\pi]$. Il est possible de mesurer la longueur de cohérence $d = Na$ de la cristallite grâce à variation $\Delta q_{-1;1}$ entre l'ordre -1 et l'ordre 1 de la fonction $L(q)$:

$$\frac{Na\Delta q_{-1;1}}{2} = \frac{d\Delta q_{-1;1}}{2} = 3\pi \quad (2)$$

Dans le cas du cliché donné en Figure III.11 cela correspond à $d = 90 \pm 5 \text{ \AA}$ pour $\Delta q_{-1;1} = 0,21 \pm 0,01 \text{ \AA}^{-1}$. La mesure de l'épaisseur de la cristallite dans la direction normale à la surface se fait ensuite par un calcul de trigonométrie :

$$e = d \cdot \cos(\theta - \hat{a}) = 87 \pm 5 \text{ \AA} \quad (3)$$

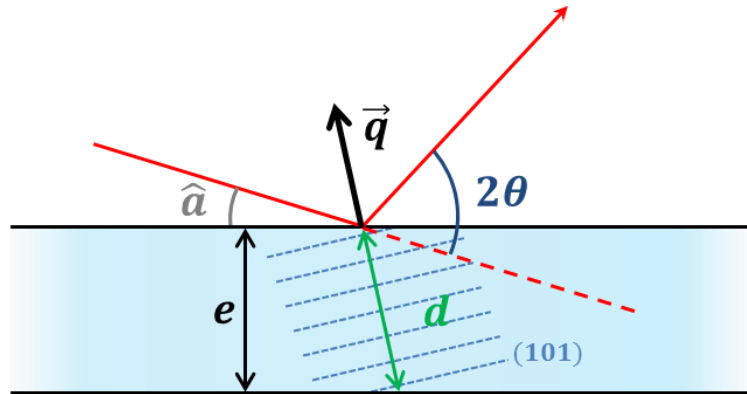


Figure III.12 : Représentation schématique de la diffraction en incidence rasante des plans (101) limitée par la distance d.

L'épaisseur des cristallites dans la direction normale à la surface de l'échantillon est donc du même ordre de grandeur de l'épaisseur de la couche. En effet les mesures XRR sur la couche de ZO cristallisée donnent une épaisseur de 84 Å ce qui est dans l'intervalle d'incertitude de la mesure de l'épaisseur des cristallites. On peut en conclure que la couche de zircone cristallise de façon colonnaire, la hauteur des grains étant égale à l'épaisseur de la couche. Des observations similaires ont été faites par Kim et Hwang¹⁶ pour des couches de zircone de 20 nm d'épaisseur déposées par ALD sur du nitrure de titane. La nature colonnaire des grains a été mise en évidence par des mesures de microscopie électronique en transmission haute résolution (HRTEM).

¹⁶ S.K. Kim and C.S. Hwang *Electrochemical and Solid-State Letters* 11, 3 (2008).

Kiguchi¹⁷ et al. ont déposé par MOCVD des couches de zircone dopée avec de l'yttrium de plusieurs centaines de nanomètres d'épaisseur. Ils ont aussi observé des grains colonnaires grâce à des caractérisations HRTEM.

2.2 Caractéristique de la zircone dopée avec du tantale

Des échantillons de zircone dopée avec du tantale ont été déposés sur substrat de silicium (100) et recuits à 400 °C pendant 30 minutes. Avant recuit toutes les couches étaient amorphes. Des mesures de diffraction ont été réalisées dans les mêmes conditions expérimentales qu'au paragraphe 2.1. Les diffractogrammes sont représentés sur la Figure III.13. Le tracé vert correspond à l'échantillon de zircone pure (Z0), il servira de référence. Les diffractogrammes des échantillons de ZrO_2 dopé Ta sont ensuite tracés par ordre croissant de concentration, avec 7, 9 et 11 % de tantale dans la couche, et nommés respectivement ZT5, ZT10 et ZT15.

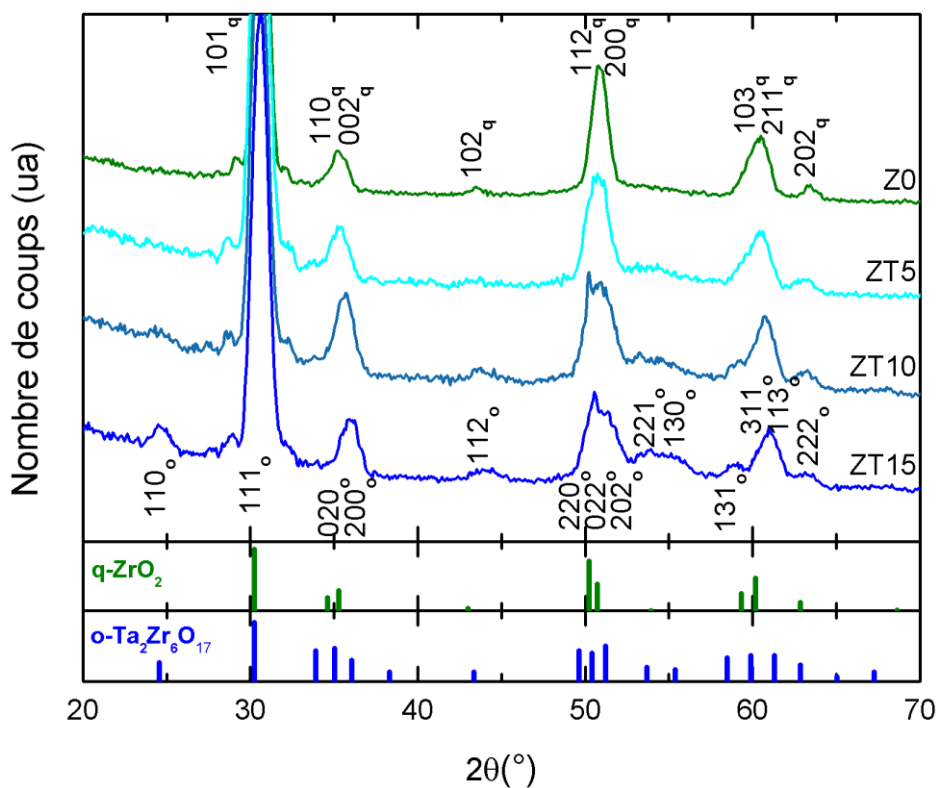


Figure III.13 : Diffractogrammes de rayons X pour des couches minces de zircone avec différentes quantités de tantale. Les pics de la phase quadratique de la zircone et de la phase orthorhombique du composé $\text{Ta}_2\text{Zr}_6\text{O}_{17}$ sont indexés.

Les diffractogrammes montrent l'apparition de nouveaux pics de diffraction avec l'incorporation de tantale dans la couche de zircone. Pour l'angle $2\theta = 24,6^\circ$ aucun pic de diffraction n'est présent pour l'échantillon de zircone pure Z0 et pour l'échantillon ZT5. Un pic très élargi est visible pour l'échantillon ZT10 avec 9 % de tantale dans la zircone et un pic de diffraction est clairement visible pour ZT15. Pour l'échantillon ZT15, il est aussi possible d'observer l'apparition de pics de diffraction à 55° et d'un pic de diffraction à 58° . On note également que le pic de diffraction

¹⁷ T. Kiguchi et al. *Journal of the Ceramic Society of Japan* 122, **1421** (2014).

correspondant aux plans (112) et (200) de la phase quadratique s'élargit considérablement avec l'incorporation de tantale dans la couche.

Des recherches ont été faites pour identifier ces nouveaux pics de diffraction. Nous avons trouvé qu'ils correspondaient à la phase cristalline orthorhombique d'un composé ternaire à base d'oxygène, de tantale et de zirconium, $\text{Ta}_2\text{Zr}_6\text{O}_{17}$. Les pics de diffraction de cette phase orthorhombique sont indexés sur la Figure III.13 pour l'échantillon de ZT15. Comme discuté dans la section 1.1, la limite de solubilité du tantale dans la zircone quadratique est faible (quelques pourcents). L'échantillon ZT5 atteint une concentration de 7 % de tantale ce qui est suffisant pour dépasser la limite de solubilité et former cette nouvelle phase orthorhombique en équilibre avec la phase quadratique. Il faut noter que les pics de diffraction satellites entourant le pic de diffraction $(101)_q$ ou $(111)_o$ sont toujours présents lors de l'ajout de tantale dans les couches minces. La forme des cristallites n'est donc pas affectée par le dopage au tantale. Ils ont toujours une forme colonnaire de l'interface avec le substrat jusqu'à la surface.

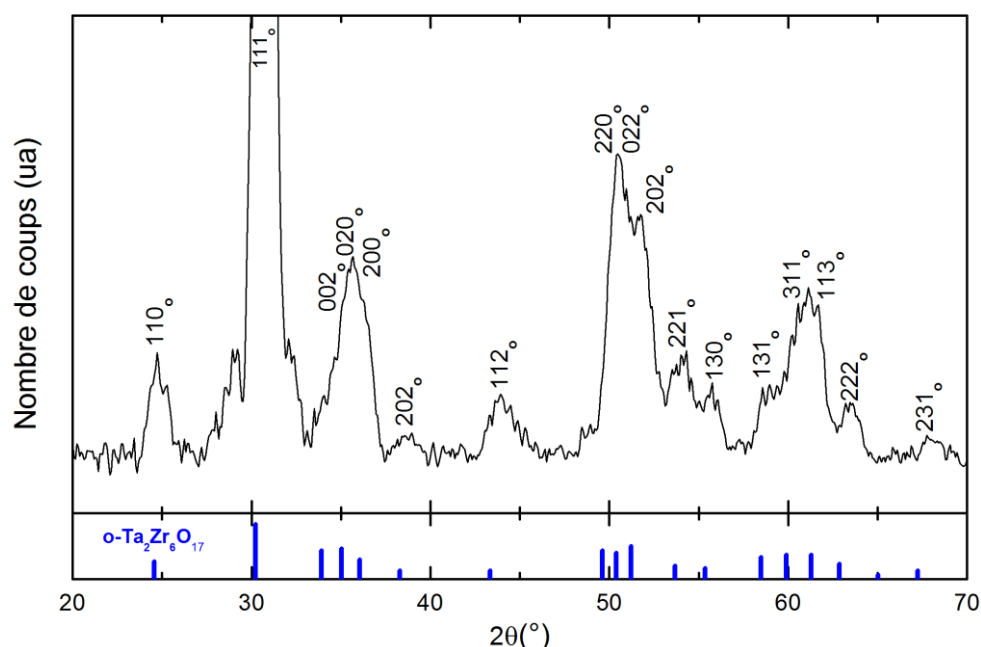


Figure III.14 : Diffractogramme de l'échantillon ZT25 après recuit. Les pics de la phase orthorhombique du composé $\text{Ta}_2\text{Zr}_6\text{O}_{17}$ sont indexés (fiche ICDD 00-042-0060).

Le composé ternaire possède la composition $\text{Ta}_2\text{Zr}_6\text{O}_{17}$ qui correspond à la phase orthorhombique notée O sur le diagramme ternaire $\text{ZrO}_2\text{-TaO}_{2,5}\text{-YO}_{1,5}$ (Figure III.2). Dans la partie riche en zircone sans yttrium qui correspond au diagramme de phase quasi binaire $\text{ZrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$, $\text{Ta}_2\text{Zr}_6\text{O}_{17}$ est la seule phase cristalline stable pour des rapports de tantale entre 20 % et 30 %. Un échantillon avec une concentration théorique de 25 % de tantale (ZT25 selon le protocole décrit dans la section 1.1) a été synthétisé pour observer la phase orthorhombique seule, sans présence de la phase quadratique. Son diffractogramme est présenté sur la Figure III.14. La structure orthorhombique du composé $\text{Ta}_2\text{Zr}_6\text{O}_{17}$ est plus nettement identifiable que pour l'échantillon ZT15. Notons que la structure cristalline orthorhombique de $\text{Ta}_2\text{Zr}_6\text{O}_{17}$ est

similaire à celle de $\text{Nb}_2\text{Zr}_6\text{O}_{17}$ ⁽¹⁸⁾. L'ajout de niobium dans la zircone aura probablement des effets similaires à l'ajout de tantale, c'est-à-dire la formation d'un composé ternaire orthorhombique.

2.3 Effet de la durée du recuit

Les échantillons Z0, ZT5 et ZT15 ont été recuits dans le four tubulaire de laboratoire de manière prolongée, avec un palier de 90 min à 400 °C au lieu des 30 min habituelles. Les diffractogrammes sont présentés sur la Figure III.15. Les intensités des diagrammes ont été normalisées pour pouvoir être comparées. Pour l'échantillon non dopé Z0 aucune différence significative n'est observable entre les deux types de recuit. Les pics de diffraction ne présentent pas de variation d'intensité ni de largeur à mi-hauteur ou de position. Le constat est le même pour l'échantillon ZT5 dont les diffractogrammes après les deux recuits sont similaires. On peut considérer que l'état de cristallisation de ces échantillons est stable pour la température de 400 °C.

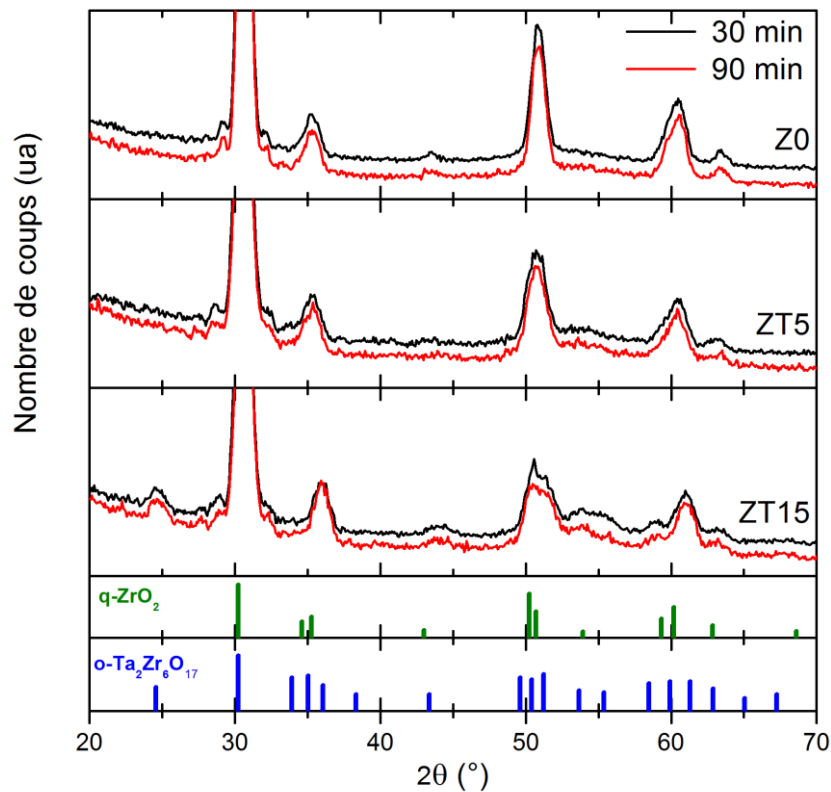


Figure III.15 : Diffractogrammes de couches minces de zircone après des recuits de 30 min ou 90 min à 400 °C.

Les diffractogrammes de l'échantillon ZT15 diffèrent légèrement entre les deux recuits. Le recuit long présente une réduction de l'épaule à $2\theta = 55^\circ$. Cet épaule est une bosse de diffusion caractéristique de la zircone amorphe (voir diffractogramme de la zircone non recuite Figure III.11). On observe aussi une augmentation de l'intensité des pics de diffraction correspondant aux plans (200)_o et

¹⁸ R.A. Russell and P.P. Phulé *Materials Science and Engineering: B* 21, 1 (1993).

(020)_o de la phase orthorhombique ou aux plans (110) et (002) si l'on considère la zircone quadratique. La cristallisation de l'échantillon ZT15 est donc favorisée après un recuit d'une heure et demi.

2.4 Conclusion

Les couches minces d'oxyde de zirconium pur et dopé avec du tantale ont été caractérisées par diffraction des rayons X. Avant recuit, les couches sont amorphes. Après recuit les couches d'oxyde de zirconium cristallisent dans la phase quadratique du fait de la faible taille de grains. Une partie des cristallites est potentiellement cristallisée dans la phase cubique, les mesures de diffraction ne permettant pas d'exclure la présence de la phase cubique. L'ajout de tantale au-delà de 10 % mène à la formation d'un composé ternaire orthorhombique de stœchiométrie $Ta_2Zr_6O_{17}$. La présence de cette phase confirme à la faible solubilité du tantale dans la zircone, elle cohabite avec la phase quadratique pour les concentrations de tantale mises en jeu dans cette étude.

3 Caractérisations physico-chimiques de la zircone dopée avec du tantale

Après avoir caractérisé la structure cristallographique des couches, des questions demeurent sur les propriétés physico-chimiques de la zircone dopée avec du tantale. L'objectif dans cette section est de localiser le tantale dans l'empilement avant et après recuit, ainsi que de connaître son influence sur les caractéristiques de la zircone notamment la largeur de la bande interdite.

3.1 Diffusion du Tantale

Après le dépôt, le tantale est potentiellement réparti de manière inhomogène dans la couche d'oxyde de zirconium. Comme le montre la Figure III.16, la concentration de tantale ne devrait pas être répartie de manière constante en fonction de l'épaisseur de la couche. Les différents échantillons de tantale ont été caractérisés dans le but de localiser le tantale dans l'empilement, l'objectif étant de connaître sa position initiale, mais aussi l'influence du recuit.

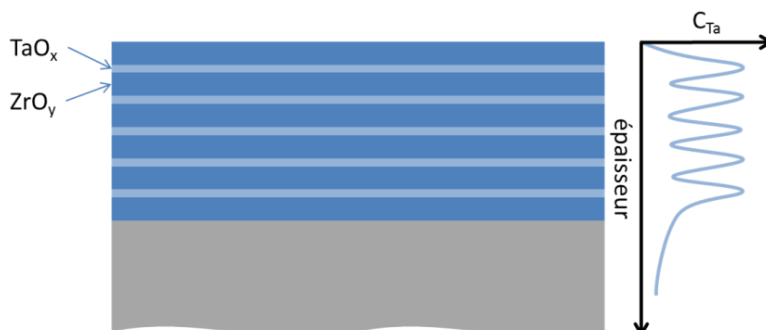


Figure III.16 : représentation schématique d'une couche mince de zircone dopée avec du tantale et de la concentration du tantale en fonction de l'épaisseur de la couche.

Des mesures ToF-SIMS ont été réalisées sur différents échantillons. Les couches de zircone ont été déposées sur 45 nm de nitrure de titane pour simuler

l'électrode basse de la capacité MIM ou directement sur le substrat de silicium. L'échantillon ZT15 sur TiN a été recuit pour observer la diffusion du tantale.

a) Analyse ToF-SIMS avec faisceau O_2^+ accéléré à 500 eV

Les profils sont présentés sur la Figure III.17 pour les différents échantillons. L'abrasion est faite par un faisceau d'ions O_2^+ accélérés à 500 eV et l'analyse par faisceau d'ions Bi^+ accélérés à 25 KeV avec un mode de détection des ions positifs. L'intensité de chaque élément est obtenue en sommant l'intensité des principaux clusters puis en normalisant par rapport à l'intensité totale. ZrO^+ , Zr^+ , ZrO_2^+ et $Zr_2O_3^+$ sont pris en compte pour le zirconium et TaO^+ , Ta^+ , $TaZrO_4^+$ et $TaZrO_3^+$ pour le tantale. Seuls le tantale et le zirconium sont présentés sur la Figure III.17 pour faciliter la lecture des données.

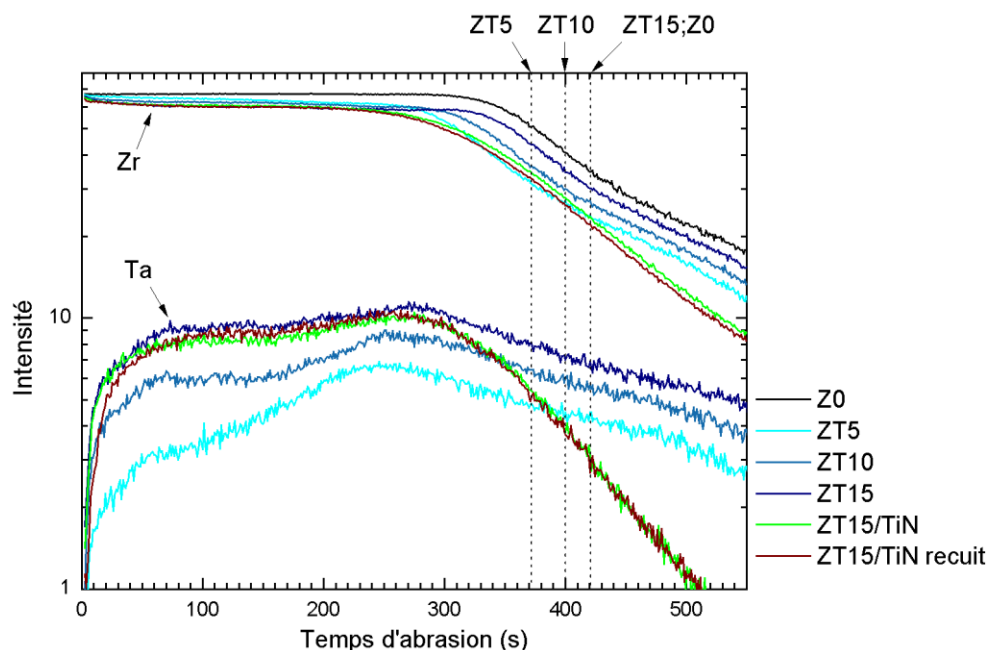


Figure III.17 : Profils ToF-SIMS des éléments Zr et Ta réalisés avec un faisceau d'abrasion O_2^+ à 500 eV pour les échantillons Z0, ZT5 ZT10 et ZT15 déposé sur Si sans recuit. L'échantillon ZT15 a aussi été déposé sur TiN, avec et sans recuit.

L'interface entre la zircone et le silicium est délimitée pour chaque échantillon par un trait en pointillé. La position de l'interface correspond au temps d'abrasion nécessaire pour atteindre la moitié de l'intensité maximale du pic de ^{30}Si (interface non indiquée pour les échantillons sur TiN). En supposant que la vitesse de gravure est la même pour tous les échantillons, le temps d'abrasion est proportionnel à l'épaisseur des couches. Les temps d'ablation pour atteindre l'interface sont respectivement de 422, 373, 397 et 424 secondes pour les échantillons Z0, ZT5, ZT10 et ZT15. Le temps de gravure pour atteindre l'interface ZrO_2/Si est similaire pour les échantillons ZT15 et Z0. Or, l'épaisseur de la couche ZT15 est inférieure de 1,1 nm selon des mesures XRR. L'ajout de tantale diminue donc la vitesse de gravure de manière non négligeable.

Pour l'échantillon ZT5 le signal du tantale est croissant jusqu'à un maximum se situant entre 250 et 280 secondes d'abrasion. Ce gradient est présent pour les échantillons, mais tend à diminuer pour les couches les plus dopées. La concentration

de tantale pour l'échantillon ZT15 est constante entre 80 et 300 s d'abrasion. Il faut noter que les profils du tantale pour l'échantillon ZT15 sur silicium et sur nitrure de titane sont très proches. Cela prouve la bonne reproductibilité à la fois des dépôts et de la caractérisation ToF-SIMS.

Le fait que la concentration de tantale augmente pendant l'abrasion est surprenant puisque les couches de tantale sont réparties de manière équidistante tout au long de la couche de zircon. Cette méthode de dépôt en strates devrait *a priori* faire apparaître une concentration de tantale oscillante. La méthode d'analyse ToF-SIMS a la particularité de ne pas afficher des interfaces nettes lorsque la composition change. Comme les couches de tantale sont très rapprochées, il est possible que le signal de la première strate de tantale interfère avec le signal de la seconde strate. Le signal n'est alors plus oscillant, mais devient croissant. Il est aussi possible que les atomes de tantale soient enterrés lors de la mesure, ce qui conduit à une augmentation du signal avec le temps.

b) Analyse ToF-SIMS avec faisceau O_2^+ accéléré à 250 eV

Les profils ToF-SIMS des échantillons ZT15 sur TiN avec et sans recuit sont détaillés sur la Figure III.18. L'abrasion est faite par un faisceau d'ions dioxygène accélérés à 250 eV. L'intensité de l'élément oxygène est obtenue en prenant en compte les clusters ZrO^+ , ZrO_2^+ et $Zr_2O_3^+$ et celle du titane en tenant compte des clusters TiO^+ et Ti^+ . La pertinence du signal de l'oxygène est toutefois relative puisque le faisceau d'abrasion est lui-même composé d'oxygène, les éléments peuvent donc être oxydés pendant l'abrasion.

L'interface entre la couche de zircon et le nitrure de titane est notée par les lignes en pointillés, elle est représentée par la durée pour atteindre la moitié de l'intensité maximale du pic de Ti. Cette interface se déplace vers les temps d'abrasion plus faibles après le recuit, de 1960 à 1870 secondes. La couche ZT15 après le recuit est cristallisée, son épaisseur diminue ce qui peut expliquer la modification de la position de l'interface. Cependant, le recuit augmente la densité de la couche ce qui peut avoir pour effet de diminuer la vitesse de gravure et compenser la perte en épaisseur. La variation de la position du titane peut alors être expliquée par une diffusion du titane et la formation du complexe ternaire à base de zirconium, de titane et d'oxygène. Sa composition est décrite par les infirmations thermodynamiques et métallurgiques comme étant celle de $ZrTi_2O_6$ ⁽¹⁹⁾.

Les profils ToF-SIMS du tantale sont très similaires avant et après recuit. Une variation est visible aux interfaces, avec des concentrations de Ta inférieures pour l'échantillon recuit. Mais cette variation est faible et peut être expliquée par les modifications de la structure de la couche (cristallisation et densification), sans pour autant conclure à un déplacement du tantale. Bien que l'énergie du faisceau incident soit réduite à 250 eV, ce qui augmente théoriquement la résolution en profondeur, aucune strate de tantale n'a été localisée.

¹⁹ E. Blanquet et al. *ECS Transactions* 35, 4 (2011).

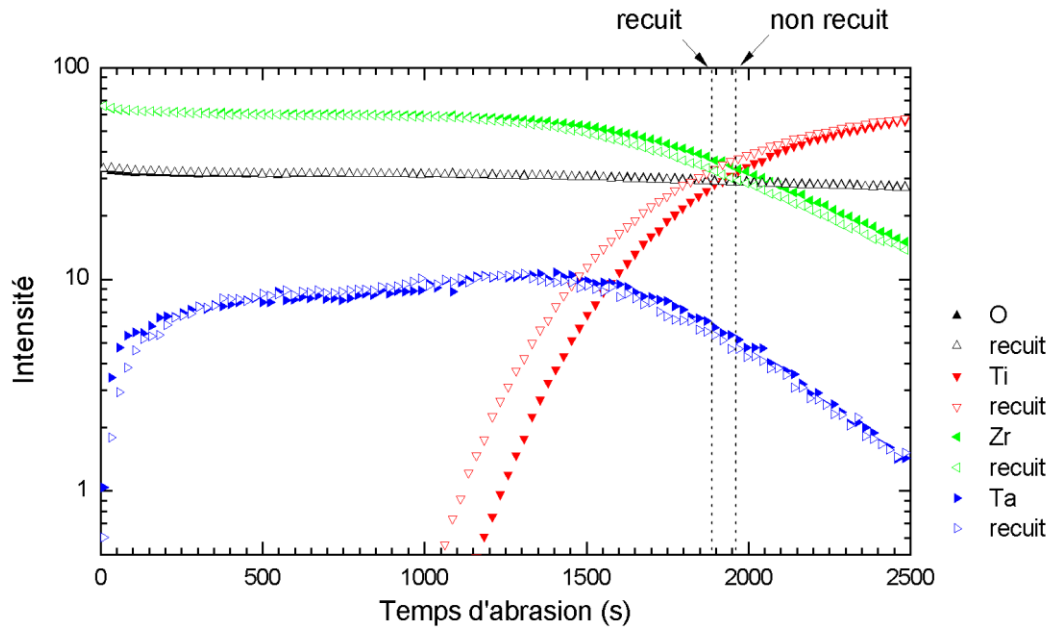


Figure III.18 : Profils ToF-SIMS des éléments **O**, **Ti**, **Zr** et **Ta** réalisés avec un faisceau d'abrasion O_2^+ à 250 eV pour l'échantillon ZT15 déposé sur TiN. Les triangles pleins correspondent à l'échantillon après dépôt et les triangles vides après le recuit.

c) Analyse ToF-SIMS avec faisceau Cs^+ accéléré à 300 eV

Des mesures ToF-SIMS ont aussi été réalisées grâce à un faisceau d'abrasion Cs^+ accéléré à 300 eV. Ces mesures sont destinées à quantifier les éléments légers tels que le carbone ou le fluor, leur sensibilité étant plus élevée grâce à l'abrasion Cs^+ et la formation de clusters chargés négativement.

Le profil du carbone est représenté sur la Figure III.19 pour les échantillons ZT5, ZT10, ZT15 et Z0. Ils prennent en compte les ions C^- , C^{2-} , SiC^- et CN^- . L'interface entre la zircone et le substrat de silicium a été mesurée comme le temps d'abrasion pour atteindre la moitié de l'intensité du signal maximum du silicium. Elle a été notée par la ligne pointillée à 905 secondes pour les échantillons dopés avec du tantale et 1200 secondes d'abrasion pour l'échantillon de zircone pure.

On constate que la couche de zircone pure est plus longue à abraser que les couches dopées avec le tantale. L'épaisseur de l'échantillon de zircone pure est plus grande de plus de 1 nm que celle des échantillons dopés avec du tantale selon les mesures XRR ($e_{Z0} = 8,4$ nm et $e_{ZT10} = 7,1$ nm). Il est cohérent que le temps d'abrasion soit plus élevé pour atteindre l'interface si les vitesses de gravure sont du même ordre de grandeur pour tous les échantillons.

Les profils de concentration du carbone sont similaires pour les échantillons dopés avec du tantale. Ils diffèrent cependant du profil de la zircone pure mais cette différence est uniquement liée à une différence d'épaisseur des échantillons. Les cycles d'oxyde de tantale n'introduisent pas de contamination carbonée supplémentaire. On observe aussi que la majeure partie du carbone se trouve en surface des échantillons. Il provient de la contamination lors de la mise à l'air ambiant des échantillons.

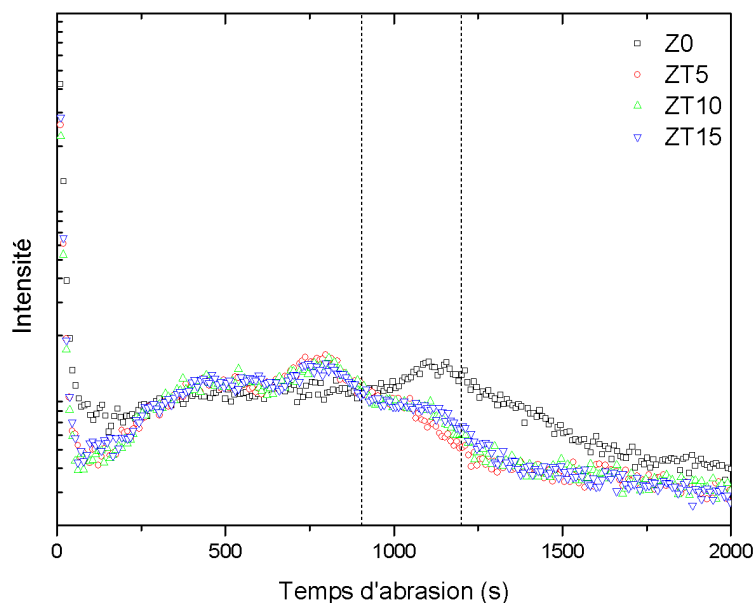


Figure III.19 : Profils ToF-SIMS du carbone réalisés avec un faisceau d'abrasion Cs^+ à 300 eV pour les échantillons Z0, ZT5 ZT10 et ZT15 déposés sur Si sans recuit.

Le profil du fluor est représenté sur la Figure III.20 pour les échantillons ZT5, ZT10, ZT15 et Z0. Ils prennent en compte l'ion F^- . L'interface entre la zircone et le substrat de silicium a été mesurée comme le temps d'abrasion pour atteindre la moitié de l'intensité du signal maximum du silicium. Elle est notée par la ligne pointillée à 905 secondes pour les échantillons dopés avec du tantale et 1200 secondes d'abrasion pour l'échantillon de zircone pure.

La mesure ToF-SIMS nous montre un pic de concentration du fluor à 1130 secondes, proche de l'interface entre la couche de zircone et le substrat de silicium. Ce fluor provient de la contamination du substrat de silicium avant le dépôt de zircone. La quantité de fluor reste faible dans la couche de zircone.

Pour les échantillons de zircone dopée avec du tantale le niveau de fluor dans la couche est plus élevé. Cette contamination fluorée a pour origine la chambre de dépôt de l'oxyde de tantale. Cette chambre contient une quantité importante de fluor, car elle est régulièrement nettoyée par un plasma de NF_3 . Lors de chaque dépôt de l'oxyde de tantale la surface peut être contaminée par du fluor provenant du nettoyage antérieur du réacteur au NF_3 . On peut voir que le signal ToF-SIMS du fluor oscille trois fois dans la couche de zircone (agrandissement de la Figure III.20). Cela correspond probablement à trois passages dans la chambre de dépôt de l'oxyde de tantale, sur les cinq au total. Il est possible que les traces fluorées de la première couche de tantale et de la dernière soient masquées par les effets d'interface.

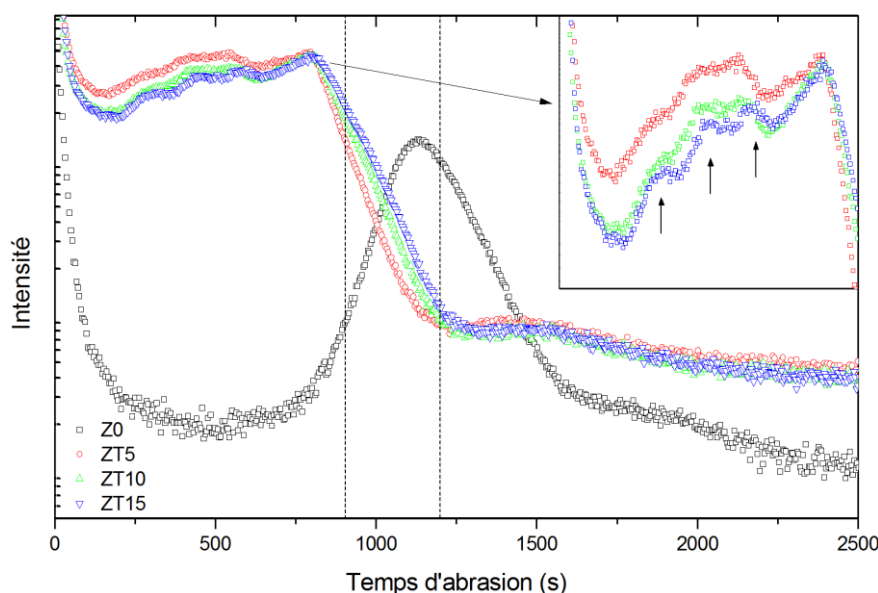


Figure III.20 : Profils ToF-SIMS du fluor réalisés avec un faisceau d'abrasion Cs^+ à 300 eV pour les échantillons Z0, ZT5, ZT10 et ZT15 déposés sur Si sans recuit. Le graphique en haut à droite représente un agrandissement des mesures entre 0 et 900 s pour les échantillons ZT.

d) Analyse TEM-EDX standard

Contrairement au tantale, il est donc possible d'observer des oscillations correspondantes aux strates de fluor. Il est donc logique de se demander si le tantale est bien réparti de manière homogène dans la couche ou si l'observation est impossible par la technique ToF-SIMS. En complément des mesures ToF-SIMS, des caractérisations par microscopie électronique en transmission (TEM) ont été mises en œuvre. L'objectif est de localiser précisément le tantale dans la couche mince sans subir les effets de gravure ou les artefacts observés avec les caractérisations ToF-SIMS.

Les mesures de Spectroscopie en Dispersion d'Énergie (EDX) par Microscopie Electroniques en Transmission (TEM) ont été réalisées sur un échantillon de type ZT5 déposé sur 40 nm de nitrure de titane. L'échantillon a été recuit à 400°C dans le four tubulaire de laboratoire. Avant la préparation de la lamelle TEM par sonde ionique focalisée (*Focused Ion Beam*, FIB), une couche de silicium amorphe a été déposée en surface pour protéger les couches inférieures. Un profil des concentrations relatives correspondant à une moyenne sur une surface de 150 nm² est présenté Figure III.21.

Les raies d'émission $K\alpha$ sont utilisées pour mesurer la concentration des éléments Zr, Si, O, Ti. Pour quantifier le tantale, il n'est pas possible de considérer la raie d'émission M à 1,70 keV couramment utilisée car son énergie est trop proche de la raie $K\alpha$ du silicium (1,73 keV). On utilisera donc la raie $L\alpha$ pour le tantale. Cette interférence donne lieu au niveau élevé de silicium dans la couche de zircone, la raie M du tantale étant prise pour le silicium. Les interfaces avec la couche de silice en surface et la couche inférieure de nitrure de titane sont délimitées par les traits en pointillés.

On observe qu'il n'y a pas de variation de la concentration de zirconium dans la couche de zircone. Ce n'est cependant pas le cas pour le tantale. Comme lors des mesures ToF-SIMS, un gradient de tantale est observable dans la zircone, qui diminue

vers la surface de la couche. L'interface entre la couche de zircone et de nitrure de titane est assez diluée, avec un fort niveau de tantale. Ce phénomène provient de la rugosité du dépôt de TiN. Les profils de concentration sont similaires à ceux mesurés en ToF-SIMS.

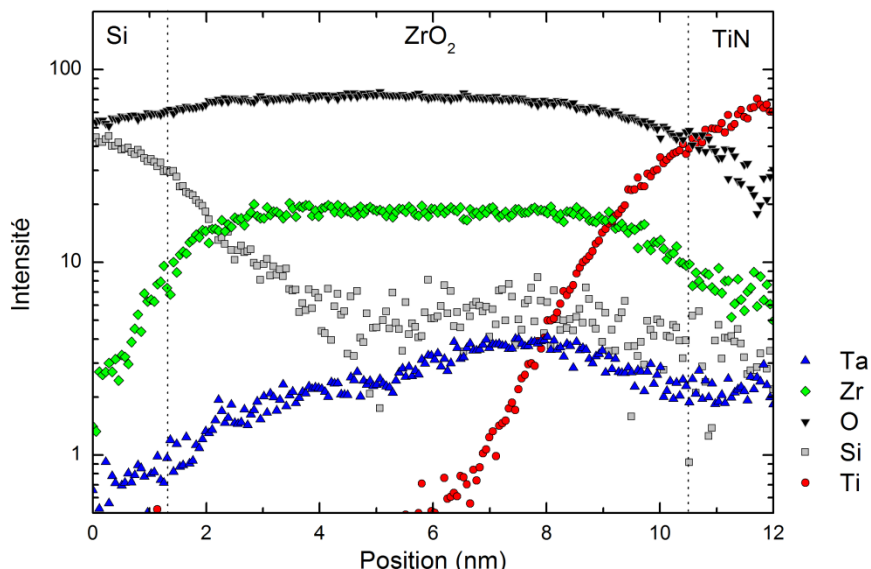


Figure III.21 : Profils TEM-EDX des éléments O, Ti, Si, Zr et Ta réalisés sur une surface de 150 nm² pour l'échantillon ZT5 déposé sur TiN.

e) Analyse TEM-EDX « scan line »

Des mesures TEM de type « scan line » ont été mises en œuvre pour augmenter la résolution. Le principe est de balayer une seule ligne et non pas toute une surface. Cette technique permet d'éviter de moyenniser l'information. De plus, la ligne de mesure n'est pas normale à la surface comme le montre le trajet sur la Figure III.22. Cela permet d'augmenter la distance parcourue par le faisceau de 10 nm à 80 nm et donc le nombre de points de mesure.

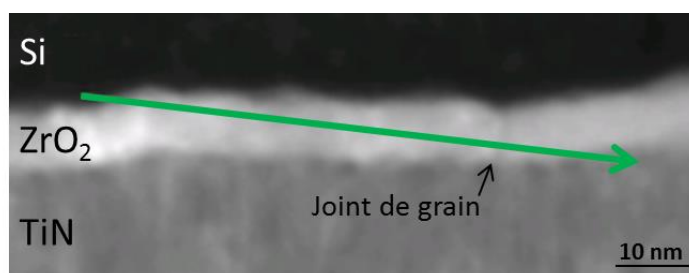


Figure III.22 : Trajet du faisceau d'électrons à travers l'empilement SiO₂/Ta-ZrO₂/TiN lors de la mesure TEM-EDX en mode « scan line ».

Les résultats de la mesure sont présentés sur la Figure III.23. Les profils de concentration de l'oxygène, de zirconium et le tantale sont affichés en fonction de la position. Une première différence notable avec les précédentes mesures TEM est le côté plus abrupt des interfaces de la couche de zircone, que ce soit avec le substrat de TiN ou avec la couche de protection de silice. En effet, la « mesure en ligne » est moins sensible à la rugosité des couches que la mesure moyennée sur la surface, ce qui conduit à des profils plus nets. On observe tout de même que l'interface de la

zircone avec le nitrure de titane est plus diluée que celle avec le silicium, notamment à cause de la rugosité de la couche de TiN mais aussi à cause de la diffusion lors du recuit.

Le signal du tantale ne montre aucune oscillation alors que l'oxyde de tantale est déposé de manière discrète. Le signal du tantale est continu et la concentration du tantale dans la couche de zircone croît vers le substrat de nitrure de titane. Même si le phénomène est moins prononcé que lors des précédentes mesures ToF-SIMS et TEM, le gradient de concentration du Ta est bien présent, avec la partie la plus riche proche du substrat de TiN.

La concentration d'oxygène et de zirconium est aussi mesurée. On peut voir un faible gradient dans la couche (décroissance à l'approche du substrat de TiN) qui n'est pas significatif. Le rapport entre les concentrations d'oxygène et de zirconium est calculé pour mieux rendre compte de la stœchiométrie. Dans la majeure partie de la couche, le rapport O/Zr est constant. Deux zones laissent place à une sous-stœchiométrie en oxygène. Une première zone se situe à l'interface entre la zircone et le TiN de 65 à 70 nm (cercle noir). Le faible rapport O/Zr provient du manque d'oxygène. L'oxygène présent dans ZrO_2 a probablement diffusé dans TiN lors du recuit, ce qui conduit à la diminution de la quantité d'oxygène à l'interface.

La seconde zone sous-stœchiométrique en oxygène se situe entre 52 et 57 nm (ellipse pointillée). Cette zone a la particularité d'être la localisation d'un joint de grain de l'oxyde de zirconium comme le montre la Figure III.21. On peut voir que cette fois la variation du rapport O/Zr correspond à un pic de la concentration de zirconium. Les joints de grain sont connus pour concentrer les défauts tels que les lacunes d'oxygène.

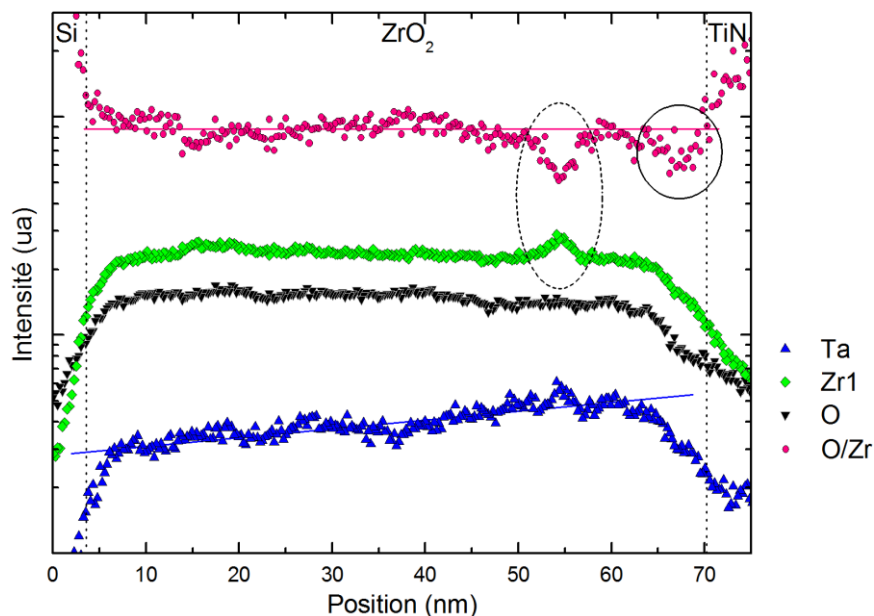


Figure III.23 : Profils TEM-EDX des éléments O, Zr et Ta réalisés sur une ligne de 80 nm pour l'échantillon ZT5 déposé sur TiN. Le rapport O/Zr est représenté en rouge.

3.2 Étude des liaisons chimiques en présence

Des mesures par spectroscopie de photoélectrons (XPS) ont été réalisées pour identifier la nature des liaisons chimiques entre les atomes présents dans la couche

ainsi que l'état d'oxydation des éléments. Les mesures XPS ont été faites avec un équipement de laboratoire possédant une anode en aluminium comme source de rayons X. L'énergie des photons émis correspond à la raie $K\alpha_1$ de l'aluminium à 1,486 KeV. Les couches sont déposées sur un substrat de silicium et avant les mesures XPS les échantillons de zircone pure (Z0) ou dopée avec du tantale (ZT5, ZT10 et ZT15) ont été recuits dans le four tubulaire.

Avant de commencer l'étude approfondie, un spectre large communément appelé « survey » a été réalisé. Il a pour objectif l'indexation des différentes espèces chimiques qui sont détectables par XPS sur notre échantillon. Ce spectre est présenté sur la Figure III.24 pour un échantillon de ZT5 déposé sur un substrat de silicium puis recuit à 400 °C pendant 30 minutes. Les différents pics d'émission observables ont été indexés. La résolution en énergie de ce spectre est volontairement dégradée pour réduire le temps d'acquisition.

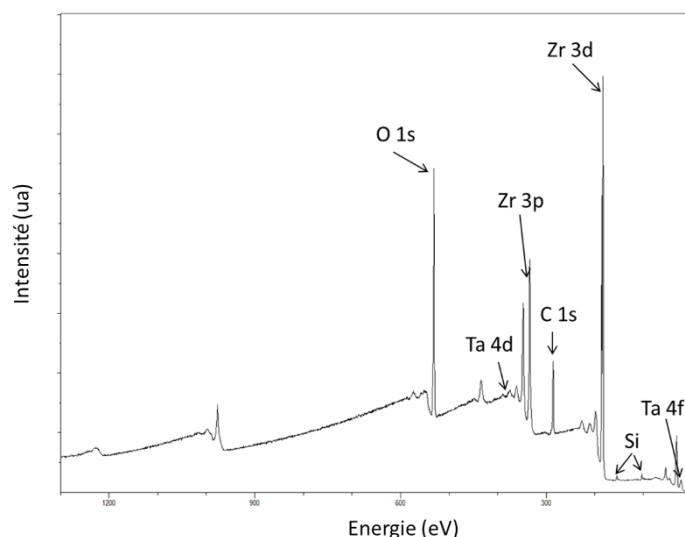


Figure III.24 : Spectre XPS large d'un échantillon de zircone dopée avec du tantale déposé sur un substrat de silicium.

Tous les éléments composant la couche de zircone peuvent être observés grâce à l'XPS: Zr, Ta et O. Le pic associé à l'orbitale 1s du carbone est aussi détecté, ainsi que les pics 2s et 2p du silicium à respectivement 150 et 100 eV.

Pour chaque élément dont on peut observer plusieurs pics il est nécessaire de choisir quelle orbitale sera étudiée. Deux critères conditionnent ce choix. Le premier est l'intensité du pic. Plus l'intensité d'un pic est élevée, meilleur sera son rapport signal/bruit. Le second critère est lié aux interférences entre les différents pics.

Le zirconium sera étudié via l'orbitale Zr 3d et l'oxygène par l'orbitale O 1s. Ces deux orbitales sont les plus intenses et elles ne sont pas perturbées par d'autres pics. Pour le tantale deux orbitales sont observables : Ta 4d ou Ta 4f. L'orbitale Ta 4d interfère avec la structure de perte de l'orbitale 3p du zirconium. Ces pics ayant une largeur à mi-hauteur élevée (supérieure à 5 eV) ils sont plus difficiles à déconvoluer que ceux de l'orbitale Ta 4f.

Les spectres XPS doivent être alignés pour que des comparaisons sur le niveau d'énergie des différentes orbitales puissent être faites. Le substrat de silicium est généralement utilisé comme référence. Dans notre cas, le signal du silicium est peu intense et correspond majoritairement à la liaison Si-O du silicium oxydé. Les couches d'oxyde de zirconium sont trop épaisses pour que le substrat soit sondé. Le silicium observé par XPS provient de l'interface entre la zircone et le substrat ou d'une contamination lors de la préparation des échantillons. Comme le substrat de silicium n'est pas détecté pour nos échantillons, la référence en énergie sera l'orbitale 1s du carbone. Cette méthode est fréquemment utilisée dans les cas où le substrat n'est pas accessible.

Le spectre de l'orbitale 1s du carbone pour l'échantillon ZT15 est représenté sur la Figure III.25. Par ordre d'énergie croissante, on trouve quatre composantes distinctes pour l'orbitale C 1s : C-C/C-H, C-O, C=O et O-C=O. Les composantes ont été déconvoluées en imposant les écarts d'énergie entre les différentes contributions. Tous les spectres mis en jeu par la suite ont été alignés sur la composante C-C/C-H à l'énergie de 284,6 eV²⁰.

La Figure III.26 représente le spectre de l'orbitale O 1s pour l'échantillon de type ZT10. Cette orbitale est séparée en deux composantes. La première à plus basse énergie (530,5 eV) correspond majoritairement aux liaisons O-Zr. Elle englobe aussi les liaisons O-Ta qui sont présentes dans la couche d'oxyde. Ces liaisons ont aussi une énergie de 530,5 eV selon la littérature²¹ ce qui ne permet pas de les différencier par XPS des liaisons O-Zr. La seconde composante, à plus haute énergie, provient de liaisons hydroxyles de type O-H. Ces liaisons sont fréquemment observées à la

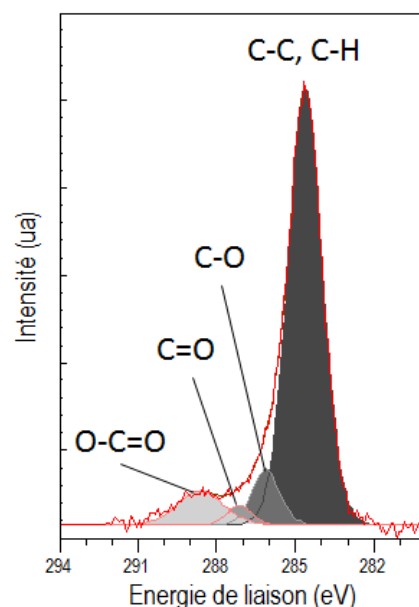


Figure III.25 : Spectre de l'orbitale C 1s de l'échantillon ZT15.

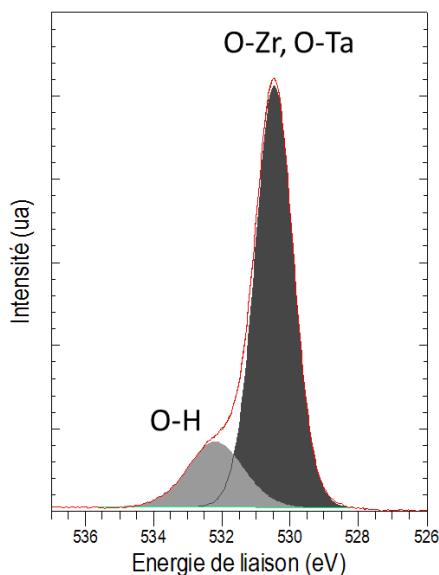


Figure III.26 : Spectre de l'orbitale O 1s de l'échantillon ZT10.

²⁰ S.D. Gardner et al. *Carbon* 33, 5 (1995).

²¹ E. Atanassova and D. Spassov *Applied Surface Science* 135 (1998).

surface des oxydes métalliques, que ce soit la zircone²², l'oxyde d'yttrium²³ ou l'oxyde de tantale²⁴. Cette composante est présente sur tous les échantillons qui ont été caractérisés. Elle occupe de 17 à 20 % de l'aire totale de l'orbitale O 1s.

L'orbitale Zr 3d de l'échantillon ZT5 est représentée sur la Figure III.27. Cette orbitale possède un doublet qui a pour origine le couplage spin-orbite. Le rapport des aires entre la composante 3d 5/2 et 3/2 est fixé à 1,5 pour les ajustements. L'écart entre les deux composantes est une constante dépendant du matériau. Pour nos couches minces d'oxyde de zirconium l'écart est égale à 2,4 eV ce qui est en accord avec la littérature²³. On observe sur le spectre de l'orbitale Zr 3d que tout le zirconium est sous la forme oxydée au degré IV+. Il n'y a pas de composante à plus basse énergie qui pourrait être du zirconium à des degrés d'oxydation inférieurs voire métallique de type Zr-Zr ou Zr-Ta.

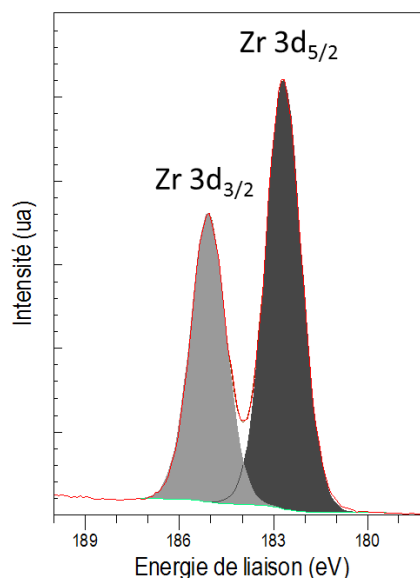


Figure III.27 : Spectre de l'orbitale Zr 3d de l'échantillon ZT5.

La Figure III.28 représente la zone du pic de photoémission de l'orbitale 4f du tantale pour les quatre échantillons. Le doublet du Ta 4f est proche en énergie de deux autres pics, le doublet Zr 4p à plus haute énergie de liaison et le pic O 2s à plus basse. Pour garantir la robustesse des ajustements, le rapport des aires ainsi que l'écart en énergie entre les deux composantes de chaque doublet a été fixé. Pour Zr 4p le rapport entre Zr 4p 3/2 et 1/2 est de 2, et l'écart en énergie est fixé à 1,7 eV selon ²⁵. Le rapport entre Ta 4f 7/2 et 5/2 est fixé à 4/3 et l'écart en énergie entre les deux pics du doublet à 1,9 eV²⁶.

Le tantale se présente sous la forme d'un seul doublet dont la composante Ta 4f 7/2 se situe à 26,8 eV ce qui correspond au tantale dans sa forme oxydée au degré +V²⁷. Il n'y a pas de pics proches de 25 eV qui indiqueraient du tantale avec un degré d'oxydation inférieur à cinq comme cela peut être le cas lors de dépôt de tantale par MOCVD¹⁴. L'ajout de tantale est observable via l'augmentation de l'aire de l'orbitale Ta 4f. Le pic de l'oxygène 2s peut être confondu avec celui du tantale métallique²⁸ qui se situe lui aussi à des énergies de liaisons proches de 22 eV. Mais le fait que l'aire de la composante O 2s soit invariante pour tous les échantillons malgré l'ajout de tantale confirme que le tantale est entièrement dans sa forme oxydée.

²² J. Liu et al. *Scientific Reports* 4 (2014).

²³ D. Majumdar and D. Chatterjee *Journal of Applied Physics* 70, 2 (1991).

²⁴ E. Atanassova and D. Spassov *Applied Surface Science* 135, 1-4 (1998).

²⁵ B.V. Crist, XPS International LLC, 2000.

²⁶ E. Atanassova et al. *Applied Surface Science* 225, 1-4 (2004).

²⁷ H. Demiryont, J.R. Sites, and K. Geib *Applied Optics* 24, 4 (1985).

²⁸ H. Cho et al. *ECS Transactions* 61, 2 (2014).

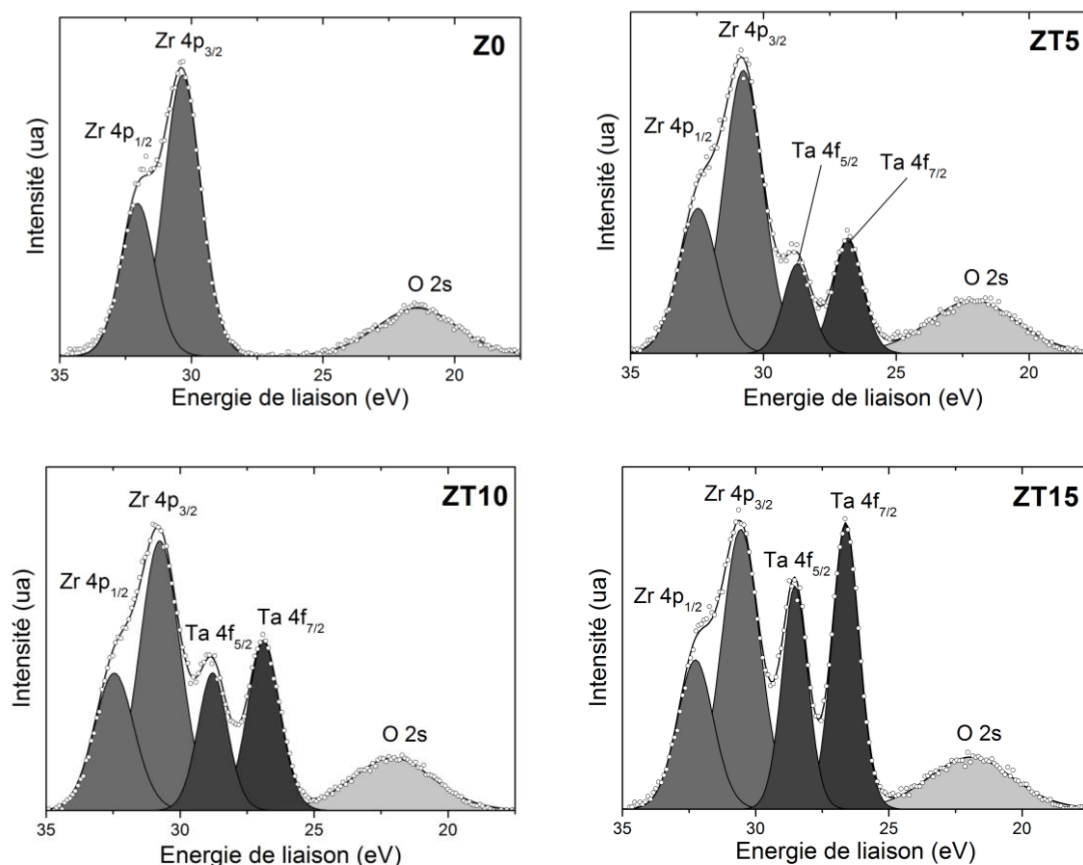


Figure III.28 : Spectre XPS des orbitales Ta 4f (bleu), Zr 4p (vert), et O 2s (rouge) pour les échantillons Z0, ZT5, ZT10 et ZT15.

La mesure de la concentration des différents éléments a été réalisée par XPS. L'aire de chaque pic de photoémission est mesurée puis un Facteur de Sensibilité Relative (RSF) est appliqué pour corriger les paramètres intrinsèques tel que la section efficace d'ionisation ou extrinsèques comme la sensibilité du détecteur. Dans notre cas, la valeur des paramètres RSF est fournie par l'équipementier.

Les résultats sont affichés dans le Tableau 5. Pour l'échantillon Z0 de zircone pure, la répartition des espèces est de 53 % d'oxygène, 24 % de zirconium et 23 % de carbone. Des proportions similaires ont déjà été mesurées sur l'oxyde de zirconium²⁵. Le calcul du rapport oxygène sur zirconium est légèrement supérieur à 2. Cela confirme le fait que le zirconium est totalement oxydé. Le surplus d'oxygène provient probablement de l'oxydation des espèces carbonées. Le fait que la concentration de carbone soit égale à 23 % peut paraître élevé au premier abord. Il faut tenir compte que l'XPS est une technique d'analyse de surface, 66 % de l'intensité du signal provient des 25 premiers angströms. Or, le carbone est très majoritairement en surface de l'échantillon comme le montrent les mesures ToF-SIMS. L'épaisseur de la couche de carbone en surface est de l'ordre de 15 Å par mesure XRR. Cette couche de contamination de surface contribue donc fortement au signal, ce qui explique le taux élevé de carbone.

Tableau 5 : Mesures par XPS de la concentration des éléments présents dans les couches de zircone dopée avec du tantale.

Élément (orbitale)	C (1 s)	O (1 s)	Zr (3d 5/2)	Ta (4f 7/2)	
RSF	11,1	10,8	65,7	75,3	
Z0	23 %	53 %	24 %	-	$\frac{Ta}{Zr+Ta}$ (± 1 %)
ZT5	25 %	52 %	22 %	0,9 %	4 %
ZT10	22 %	56 %	21 %	1,5 %	7 %
ZT15	24 %	53 %	22 %	2,1 %	9 %

Pour les échantillons dopés avec du tantale, les concentrations de carbone et d'oxygène restent semblables à celle observée pour la zircone pure. La concentration de zirconium diminue légèrement (environ 2 %), le tantale se substituant au zirconium. La quantité de tantale dans la couche s'accroît logiquement avec l'augmentation du nombre de cycles de tantale. Les rapports $\frac{Ta}{Zr+Ta}$ de 4, 7 et 9 % restent cependant inférieurs à ceux mesurés en RBS (7, 9 et 11 %). Les mesures ToF-SIMS ainsi que les caractérisations TEM-EDX ont révélé qu'un gradient de concentration était présent pour le tantale, avec une quantité de tantale plus élevée dans la partie inférieure de la couche de zircone qu'en surface. La mesure XPS sonde majoritairement la partie supérieure de la couche de zircone. Cela semble donc logique de mesurer une quantité de tantale plus faible en XPS qu'en RBS puisque la technique RBS sonde toute la couche de zircone.

3.3 Mesure de la largeur de bande interdite

La largeur de bande interdite est une propriété importante pour les diélectriques puisqu'elle conditionne en partie leur capacité à être de bons isolants. Des mesures par ellipsométrie ont été faites pour quantifier l'effet de l'incorporation de tantale dans la zircone sur la largeur de la bande interdite. Étant donné que l'oxyde de zirconium possède une largeur de bande interdite d'énergie proche de 5 eV, un ellipsomètre UV pouvant atteindre l'énergie de 8 eV a été utilisé.

Les mesures ellipsométriques requièrent l'utilisation d'un modèle optique dans lequel chaque couche est représentée par sa fonction diélectrique. Dans le cas de la couche de zircone cristallisée, un modèle de Tauc-Lorentz simple n'est pas suffisant pour décrire précisément la structure de bande pour des énergies supérieures à celles de la largeur de la bande interdite. Il convient d'utiliser un modèle plus complexe à deux oscillateurs.

L'indice de réfraction et le coefficient d'extinction des échantillons Z0 sont représentés sur la Figure III.29 en fonction de l'énergie des photons. La zircone a été recuite ou non recuite. L'indice de réfraction à 1,5 eV est légèrement supérieur à 2 pour les deux échantillons. Cette valeur est inférieure à la valeur de 2,2 donnée dans la littérature pour des couches minces de zircone déposées par PEALD¹³. L'origine de ce

faible indice de réfraction est très certainement la couche de carbone en surface de la zircone. Cette couche n'est pas prise en compte dans le modèle et ce qui peut conduire à sous-estimer la valeur de l'indice de réfraction de la couche de zircone.

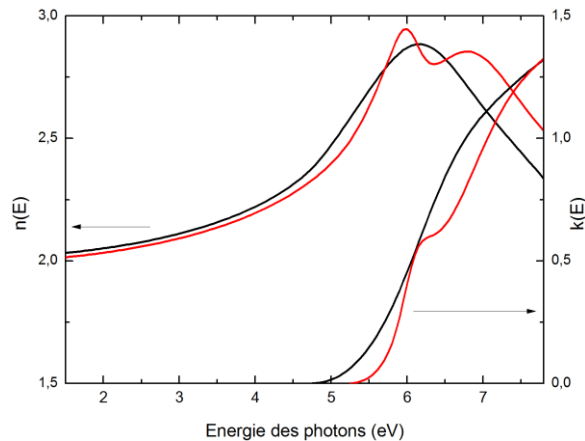


Figure III.29 : Mesure ellipsométrique des indices de réfraction n et coefficient d'extinction k de la zircone non recuite amorphe (noir) et recuite cristallisée (rouge) en fonction de l'énergie des photons incidents

Pour l'échantillon recuit le coefficient d'extinction présente un épaulement à environ 6 eV. Cet épaulement est absent pour l'échantillon non recuit. Ce phénomène a déjà été observé dans la zircone et dans d'autres oxydes³⁴. Lucovsky, et al. l'attribue à la double dégénérescence de la bande interdite de la zircone nanocristalline. L'échantillon non recuit n'étant pas cristallisé l'épaulement est absent.

La Figure III.30 présente les courbes de Tauc de la zircone amorphe et recuite. La valeur de la bande interdite a été mesurée en ajustant par une droite la partie linéaire de la courbe de Tauc. La largeur de bande interdite de la zircone non recuite mesure 5,0 eV. Cette valeur correspond aux valeurs données dans la littérature pour la zircone amorphe²⁹. Après recuit, la largeur de bande interdite de la couche atteint la valeur de 5,4 eV. Cette augmentation est causée par la cristallisation de la couche dans la phase quadratique. En effet, une différence de 0,5 eV est généralement mesurée entre la largeur de bande interdite des phases amorphes et quadratique^{29,30}.

Les valeurs de la largeur de bande interdite de la zircone pure avant et après le recuit sont reportées sur la Figure III.31 ainsi que celle de la zircone dopée avec du tantale après recuit. L'ajout de tantale dans l'oxyde de zirconium réduit la largeur de bande interdite de la couche. Pour l'échantillon ZT5 qui possède la moins grande quantité de Ta, la largeur de bande interdite est de 5,0 eV, soit une diminution de 0,4 eV. La largeur de bande interdite de l'oxyde de tantale est plus faible que celui de l'oxyde de zirconium, il vaut 4,3 eV³¹. L'introduction du tantale réduit donc la largeur de bande interdite jusqu'à la valeur de celui de l'oxyde de tantale. Ce phénomène a déjà été observé pour d'autres dopants dont l'oxyde possède une largeur de bande interdite inférieure à celle de la zircone comme le titane³².

²⁹ S. Sayan et al. *Applied Physics Letters* 86, **15** (2005).

³⁰ D.-Y. Cho et al. *Applied Physics Letters* 97, **14** (2010).

³¹ M. Lukosius et al. *Thin Solid Films* 520, **14** (2012).

³² F. Gallino, C. Di Valentin, and G. Pacchioni *Physical Chemistry Chemical Physics* 13, **39** (2011).

³⁴ Lucovsky, et al. *IEEE Transactions on Device and Materials Reliability* 5, **1** (2005).

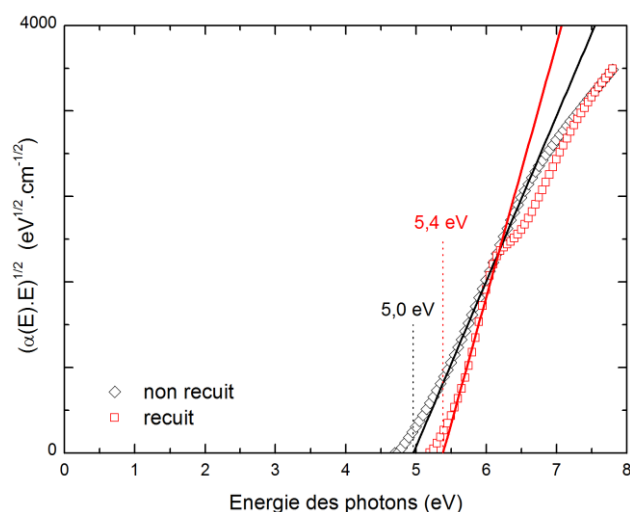


Figure III.30 : Mesure de la largeur de bande interdite optique du ZrO_2 non dopé après le dépôt (noir) et après le recuit à 400 °C (rouge).

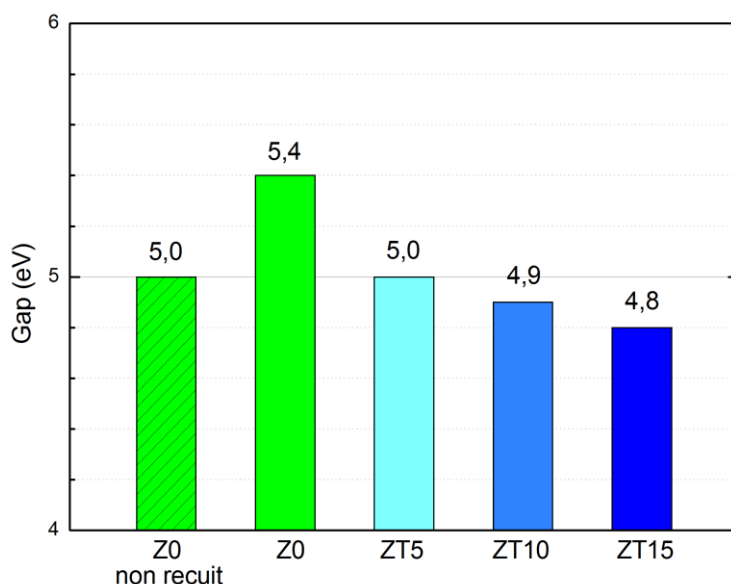


Figure III.31 : Largeurs de la bande interdite des couches de zircone dopée avec du tantale mesurées par ellipsométrie

3.4 Conclusion

Nous avons utilisé des caractérisations physico-chimiques afin de localiser la position du tantale dans la couche mince de zircone avant et après le recuit. L'objectif étant de savoir si le tantale est présent de manière discrète après le dépôt et s'il diffuse pendant le recuit. La caractérisation ToF-SIMS ainsi que les caractérisations TEM-EDX ne laissent apparaître aucune oscillation de la concentration du tantale qui représenterait le mode de dépôt en strate du tantale. Un gradient est cependant observé, révélant une concentration en tantale plus élevée pour la partie proche du

substrat. Les caractérisations XPS confirment ce phénomène par des mesures de concentration du tantale en surface inférieures à la moyenne de la couche.

L'XPS a aussi permis d'établir que le zirconium et le tantale sont entièrement sous leur forme oxydée respectivement aux degrés +IV et +V. Cependant, les mesures TEM montrent que, au niveau des joints de grain, une partie du zirconium n'est pas entièrement oxydée. Des lacunes d'oxygène peuvent se concentrer dans cette zone. Ces défauts sont aussi visibles grâce à l'ellipsométrie. L'ellipsométrie a également permis de mesurer l'effet du tantale sur la largeur de bande interdite sur la zircone. On observe une nette réduction de la largeur de bande interdite lors de l'introduction de tantale.

4 Propriétés électriques de la zircone dopée avec du tantale

Après avoir étudié les caractéristiques cristallographiques et physico-chimiques des échantillons de zircone dopée tantale, il convient d'en caractériser les propriétés électriques. Pour cela des couches minces de zircone ont été déposées dans des capacités MIM intégrées. Trois types d'échantillons ont été déposés : ZT5, ZT15 et un échantillon de 80 cycles de zircone pure Z0. Ils sont répartis sur deux plaquettes de silicium différentes pour chaque type d'échantillon dans le but de s'assurer de la bonne reproductibilité des dépôts.

4.1 Mesure de la constante diélectrique

Des caractérisations ont été menées sur différentes capacités MIM pour mesurer la densité de capacité. Les mesures ont été réalisées sur 44 condensateurs d'une surface de $8000 \mu\text{m}^2$. La Figure III.32 représente la densité de capacité en pourcentages cumulés pour les trois types d'échantillons. On observe que les trois distributions sont rectilignes, cela nous indique qu'il n'y pas de points de mesure anormaux que l'on nomme couramment « excursion ». Les excursions correspondent à des condensateurs dont la défaillance est liée aux procédés d'intégration. Par exemple des particules introduites pendant le dépôt de l'électrode inférieure peuvent conduire à des courts-circuits.

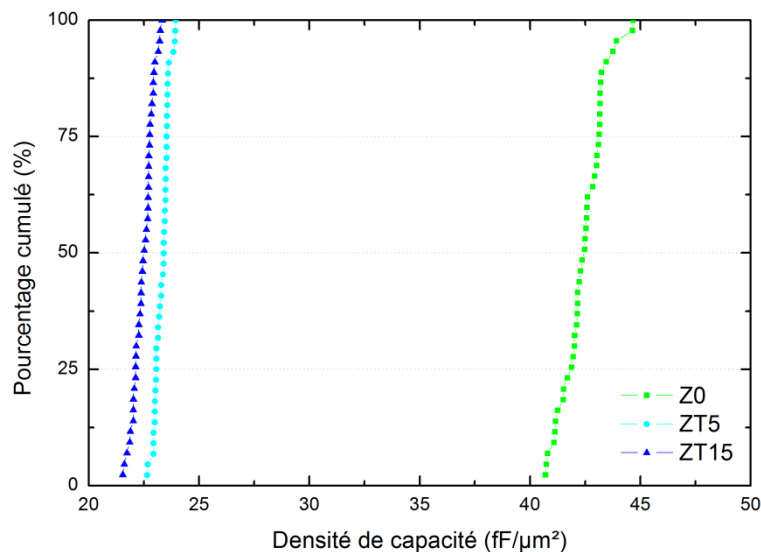


Figure III.32 : Densité de capacité cumulée pour les échantillons Z0, ZT5 et ZT15

On note aussi une faible dispersion en densité de capacité. L'épaisseur des couches d'oxyde est donc homogène et les procédés d'intégration comme la gravure des électrodes ne dégradent pas cette homogénéité. Pour les couches d'oxyde de zirconium dopé avec du tantale, la densité de capacités est proche de $22 \text{ fF}/\mu\text{m}^2$. Cette valeur est insuffisante, il faudrait diminuer l'épaisseur de la couche d'oxyde pour atteindre la valeur requise de $30 \text{ fF}/\mu\text{m}^2$.

La valeur de la densité de capacité est très importante pour les applications visées par les condensateurs, mais elle n'est pas une caractéristique propre des matériaux isolants. Il est plus intéressant d'étudier la constante diélectrique des échantillons pour connaître les propriétés des couches. Les constantes diélectriques ont donc été mesurées à partir de la densité de capacité et des épaisseurs mesurées par XRR dans la section 1.3. Pour l'échantillon de zircon pure Z0, le nombre de cycles est réduit de 100 à 80 pour les caractérisations électriques. L'épaisseur mesurée en XRR est donc multipliée par un facteur 0,8 pour corriger la réduction du nombre de cycle, en supposant la vitesse de dépôt par cycle constante. Les résultats sont présentés sur la Figure III.33.

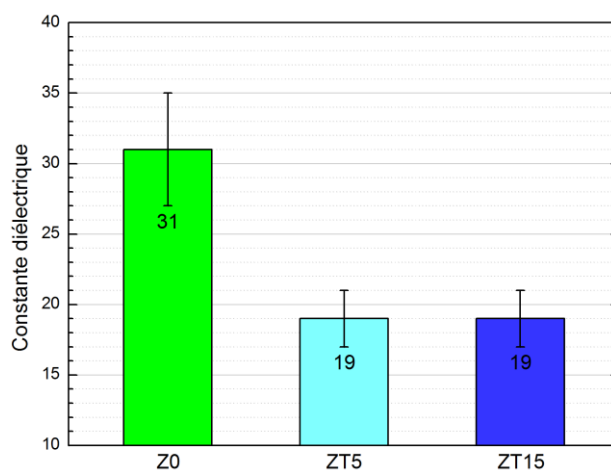


Figure III.33 : Constantes diélectriques de l'échantillon de zircon pure Z0, et des échantillons ZT5 et ZT15 dopés respectivement avec 7 et 11 % de tantale.

La constante diélectrique de la couche de zircon pure est de 31 ± 4 . Cette valeur est en accord avec la littérature pour les couches minces de zircon cristallisées dans la phase quadratique. Monnier⁷ a mesuré des constantes diélectriques proches de 35 pour des films minces de zircon allant de 6 à 8 nm. L'incertitude sur la constante diélectrique provient de l'incertitude relative élevée sur l'épaisseur. Comme les couches sont très fines, une erreur de quelques angströms a pour conséquence une incertitude relative importante, dans notre cas de l'ordre de 10 %.

Les échantillons de zircon dopée avec du tantale ont une constante diélectrique plus faible que la zircon pure dans la phase quadratique. Elle est mesurée comme étant proche de 19 pour les deux échantillons ZT5 et ZT15. Une première explication serait la réduction de la constante diélectrique par le composé orthorhombique ternaire $\text{Ta}_2\text{Zr}_6\text{O}_{17}$. Kim³³ a synthétisé des films minces de $\text{Ta}_2\text{Zr}_6\text{O}_{17}$ par un procédé sol-gel dont la constante diélectrique est proche de 15. Il est donc vraisemblable que

³³ C.H. Kim *Bulletin of the Korean Chemical Society* 28, 9 (2007).

l'introduction du tantale dans la zircone réduit la constante diélectrique globale en transformant la phase quadratique à haute permittivité en phase orthorhombique à plus faible permittivité. Une seconde explication serait une cristallisation moins efficace que prévu après l'intégration. En effet, les traitements thermiques subis par les films minces de zircone lors de l'intégration sont différents du recuit dans le four tubulaire comme le montre la Figure III.4 de la section 1.1. Ils peuvent donc fournir moins d'énergie. De plus, les couches de zircone sont encapsulées entre deux couches de nitrure de titane, ce qui peut induire des contraintes et des modifications de l'énergie de surface susceptible d'augmenter la température de cristallisation. Les couches intégrées sont potentiellement amorphes ou faiblement cristallisées.

4.2 Mesure des courants de fuites

Pour être performante, une capacité MIM doit être un bon isolant électrique. Des caractérisations électriques ont été réalisées pour mesurer les courants de fuites qui traversent les différents échantillons lorsqu'ils sont polarisés. La Figure III.34 représente la densité de courant de fuite en fonction de la densité de capacité à une tension négative de 1,1 V. Par convention pour les capacités MIM, la tension est appliquée sur l'électrode supérieure, l'électrode inférieure étant reliée à la masse.

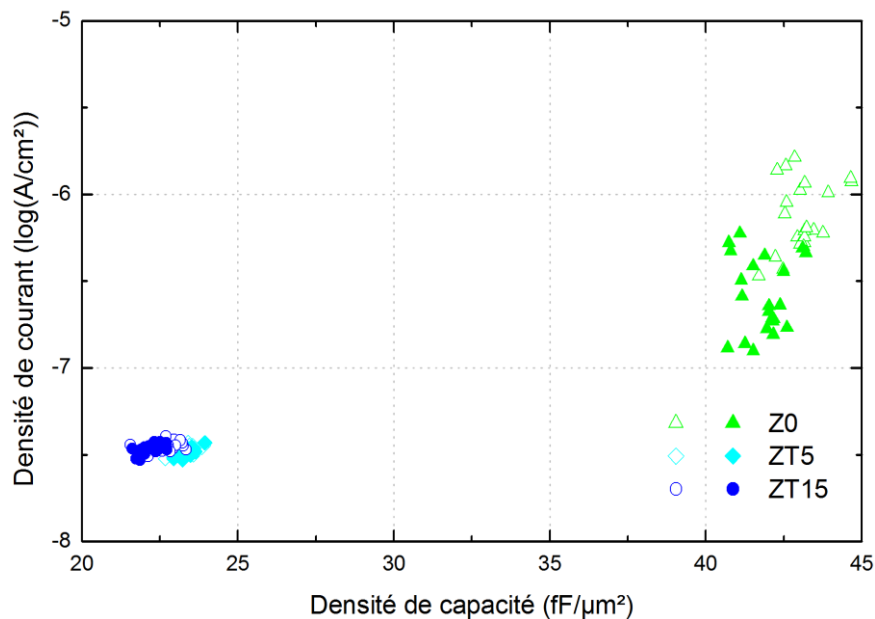


Figure III.34 : Densité de courant de fuite en fonction de la densité de capacité à -1,1 V. Les points pleins et vides représentent les deux plaquettes différentes d'un même échantillon.

Dans un premier temps, on observe que les courants de fuite sont inférieurs à la valeur de 10^{-5} A/cm² pour tous les échantillons. Toutes ces capacités MIM répondent donc aux critères requis. Les deux échantillons de zircone dopée avec du tantale ont des courants de fuite plus faibles que l'échantillon de zircone pure d'environ d'une décade. Cet écart est à mettre en relation avec la différence d'épaisseur. L'échantillon Z0 étant plus fin, le champ électrique est plus élevé. Les mécanismes à l'origine des fuites sont majoritairement activés de manière exponentielle par rapport au champ électrique ce qui justifie des courants de fuite plus importants pour l'échantillon de zircone pure.

Les mesures de densité de courant ont été reproduites à 2,2 V. L'objectif est de pouvoir comparer les échantillons de manière plus efficace grâce à l'augmentation de la tension et par là même l'augmentation du champ électrique. Les résultats sont présentés sur la Figure III.35. La densité de courant de fuite augmente pour tous les échantillons. On observe que les échantillons ZT5 et ZT15 ont toujours un comportement similaire.

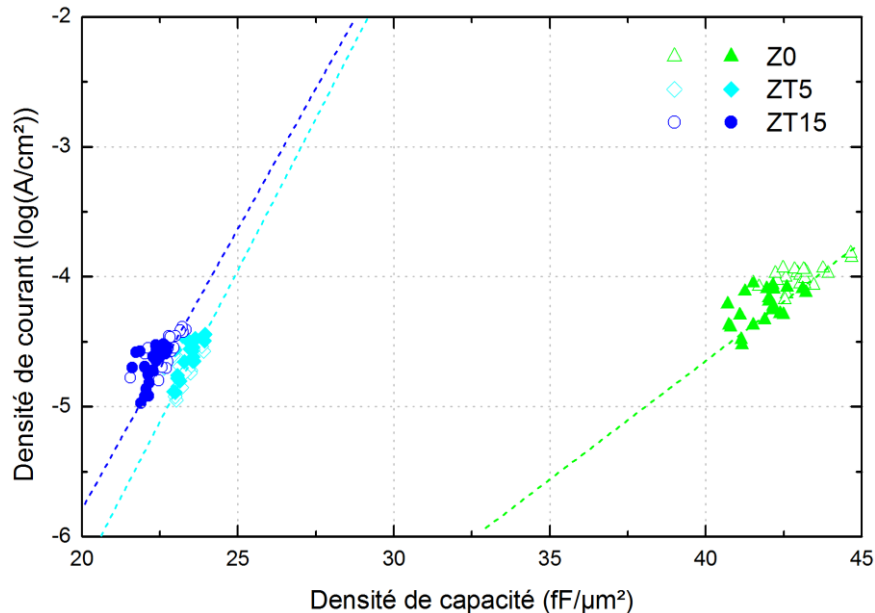


Figure III.35 : Densité de courant de fuite en fonction de la densité de capacité à -2,2 V. Les points pleins et vides représentent les deux substrats pour un même échantillon.

Des courbes de tendance ont été représentées pour chaque échantillon. La densité de capacité varie comme l'inverse de l'épaisseur des couches ou, à tension constante, comme le champ électrique. En première approximation, la densité de courant de fuite est proportionnelle à l'exponentielle du champ électrique. Le logarithme de la densité de courant varie donc de manière linéaire avec la densité de capacité, avec une dispersion en épaisseur ou en champ électrique. On peut voir que pour les deux échantillons de zircone dopée au tantale les courbes sont similaires, avec les mêmes pentes. Les deux échantillons sont donc représentatifs d'un même matériau. Les échantillons de zircone dopée au tantale sont aussi beaucoup plus sensibles à l'augmentation du champ électrique que l'échantillon de zircone pure. Pour une même épaisseur, les fuites des échantillons ZT seraient plus élevées. Il est possible d'expliquer ce phénomène par la réduction de la largeur de bande interdite. Les échantillons dopés avec du tantale possèdent une largeur de bande interdite réduite de 5,4 à 4,9 eV. On peut supposer que la barrière de potentiel vu par les électrons à l'interface métal-isolant est réduite elle aussi. Les mécanismes de conduction dans les diélectriques étant très dépendant de la hauteur de la barrière de potentiel, l'oxyde de zirconium dopé avec du tantale est un moins bon isolant que la zircone pure à champ électrique égal.

4.3 Conclusion

Des capacités MIM intégrées ont été fabriquées pour tester électriquement les couches de zircone dopées avec du tantale. Les densités de capacité ont été mesurées sur des séries de 44 condensateurs. Elles possèdent une faible dispersion ce qui montre la bonne robustesse du procédé de dépôts d'oxyde ainsi que de l'intégration.

La constante diélectrique de chaque matériau a été calculée grâce aux épaisseurs mesurées par XRR sur substrat de silicium. On observe une réduction de la constante diélectrique pour les échantillons de zircone dopée avec du tantale. Elle a pour origine la formation d'une phase orthorhombique ternaire de faible constante diélectrique à la place de la phase quadratique et/ou la faible cristallisation des couches intégrées dans les capacités MIM. Les courants de fuites ont aussi été mesurés. On observe une augmentation de la densité de courant de fuite à champ constant lors de l'incorporation de tantale dans la zircone. Ce phénomène est lié à une diminution de la largeur de bande interdite.

5 Conclusions sur les couches minces de zircone dopée avec du tantale

Dans ce chapitre nous avons déposé des couches minces de la zircone dopée avec différentes quantités de tantale. L'objectif était de stabiliser la phase quadratique de l'oxyde de zirconium grâce à du tantale en solution solide, car la phase quadratique de la zircone possède la constante diélectrique la plus importante. Les dépôts ont été réalisés sous la forme d'une multicouche avec cinq strates de Ta_2O_5 allant de 1 à 3 cycles PEALD réparties au sein de la couche de zircone. La concentration en zirconium et en tantale a été mesurée par RBS. Les rapports $\frac{\text{Ta}}{\text{Zr}+\text{Ta}}$ étaient de 7 %, 9 % et 11 %.

La structure cristalline des couches a été étudiée par GIXRD. L'ajout de tantale dans la zircone conduit à la formation d'un composé ternaire orthorhombique identifié comme $\text{Ta}_2\text{Zr}_6\text{O}_{17}$. L'oxyde de zirconium est cristallisé dans la phase quadratique ou amorphe. La formation de la phase orthorhombique a pour origine la faible solubilité du tantale dans la zircone (quelques pourcents).

Des caractérisations physico-chimiques ont permis d'étudier la diffusion du tantale dans l'empilement. Les couches de zircone dopée avec du tantale ont été déposées sur une bicouche aluminium/nitrure de titane qui constitue l'électrode inférieure des capacités MIM. Les mesures ToF-SIMS n'ont pas révélé d'effet du recuit sur la localisation du tantale et aucune oscillation liée au mode de dépôt en multicouche n'a été observée. Un gradient de concentration du tantale a été mesuré, la partie supérieure de la couche étant moins concentrée en tantale. Toutes ces observations ont été validées par des caractérisations en TEM-EDX. Les mesures XPS ont aussi permis de confirmer la présence d'une quantité plus faible de tantale en surface des échantillons.

La caractérisation de la largeur de bande interdite des différents échantillons a été réalisée par mesure d'ellipsométrie UV. L'introduction de tantale dans la couche de zircone conduit à la réduction de sa largeur de bande interdite. Les mesures de la

densité de courant de fuite réalisées sur des condensateurs intégrés confirment cette réduction de la largeur de bande interdite.

Les caractérisations électriques sur les couches de zircone dopée avec du tantale ont permis de mesurer des constantes diélectriques réduites par rapport à la zircone quadratique, proche de 20. La réalisation de capacité MIM à base de zircone dopée avec du tantale s'avère être difficile. La réduction de la constante diélectrique nécessite une diminution de l'épaisseur des couches d'oxydes pour atteindre la densité de capacité requise de $30 \text{ fF}/\mu\text{m}^2$. La forte croissance des courants de fuite lors de l'augmentation du champ électrique risque cependant d'être un facteur limitant à la réduction de l'épaisseur de la couche d'oxyde.

6 Bibliographie

1. S. Shian et al. "The Tetragonal–monoclinic, Ferroelastic Transformation in Yttrium Tantalate and Effect of Zirconia Alloying" *Acta Materialia* 69 (2014): p. 196–202.
2. D.-J. Kim and T.-Y. Tien "Phase Stability and Physical Properties of Cubic and Tetragonal ZrO_2 in the System $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Ta}_2\text{O}_5$ " *Journal of the American Ceramic Society* 74, **12** (1991): p. 3061–3065.
3. C. Zheng and A.R. West "Compound and Solid-Solution Formation, Phase Equilibria and Electrical Properties in the Ceramic System $\text{ZrO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ta}_2\text{O}_5$ " *Journal of Materials Chemistry* 1, **2** (1991): p. 163–167.
4. R. I. Puurunen "Growth Per Cycle in Atomic Layer Deposition: Real Application Examples of a Theoretical Model" *Chemical Vapor Deposition* 9, **6** (2003): p. 327–332.
5. M. Ylilammi "Monolayer Thickness in Atomic Layer Deposition" *Thin Solid Films* 279, **1–2** (1996): p. 124–130.
6. M. Vieluf et al. "High Resolution Rutherford Backscattering Spectrometry Investigations of ZrO_2 Layer Growth in the Initial Stage on Native Silicon Oxide and Titanium Nitride" *Thin Solid Films* 520, **18** (2012): p. 5900–5905.
7. D. Monnier "Etude Des Dépôts Par Plasma ALD de Diélectriques À Forte Permittivité Diélectrique (dits « High-K ») Pour Les Applications Capacités MIM". Thèse, 2010.
8. E. Deloffre "Fabrication et Caractérisation Physico-Chimique et Électrique D'empilements $\text{TiN}/\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{TiN}$: Application Aux Capacités MIM Pour Les Circuits Intégrés Analogiques et Radiofréquence". Thèse, 2005.
9. R.L. Puurunen and W. Vandervorst "Island Growth as a Growth Mode in Atomic Layer Deposition: A Phenomenological Model" *Journal of Applied Physics* 96, **12** (2004): p. 7686–7695.
10. A. Delabie et al. "Atomic Layer Deposition of Hafnium Oxide on Germanium Substrates" *Journal of Applied Physics* 97, **6** (2005): p. 064104.
11. H. Kim and S.M. Rossmagel "Growth Kinetics and Initial Stage Growth during Plasma-Enhanced Ti Atomic Layer Deposition" *Journal of Vacuum Science & Technology A* 20, **3** (2002): p. 802–808.
12. W. Weinreich et al. "Structural Properties of as Deposited and Annealed ZrO_2 Influenced by Atomic Layer Deposition, Substrate, and Doping" *Journal of Vacuum Science & Technology A* 31, **1** (2013): p. 01A119.
13. A. Salaün et al. " ZrO_2 Thin Film Deposition on TiN by Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition Using Cyclopentadienyltris (dimethylamino) Zirconium" *ECS Journal of Solid State Science and Technology* 3, **3** (2014): p. N39–N45.
14. M. Gros-Jean "Oxydes High-K et Procédés de Fabrication". HDR, 2012.
15. U. Pietsch, V. Holy, and T. Baumbach "High-Resolution X-Ray Scattering: From Thin Films to Lateral Nanostructures". Springer Science & Business Media, 2004.
16. S.K. Kim and C.S. Hwang "Atomic Layer Deposition of ZrO_2 Thin Films with High Dielectric Constant on TiN Substrates" *Electrochemical and Solid-State Letters* 11, **3** (2008): p. G9.
17. T. Kiguchi et al. "Columnar Grain Boundary Coherence in Ytria-Stabilized Zirconia Thin Film: Effects on Ionic Conductivity" *Journal of the Ceramic Society of Japan* 122, **1421** (2014): p. 72–77.
18. R.A. Russell and P.P. Phulé "Chemical Synthesis of Tantalum Zirconate from Alkoxide Precursors" *Materials Science and Engineering: B* 21, **1** (1993): p. 88–93.

19. E. Blanquet et al. "Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition of ZrO_2 : A Thermodynamic Approach" *ECS Transactions* 35, **4** (2011): p. 497–513.
20. S.D. Gardner et al. "Surface Characterization of Carbon Fibers Using Angle-Resolved XPS and ISS" *Carbon* 33, **5** (1995): p. 587–595.
21. E. Atanassova and D. Spassov "X-Ray Photoelectron Spectroscopy of Thermal Thin Ta₂O₅ Films on Si" *Applied Surface Science* 135 (1998): p. 71–82.
22. J. Liu et al. "Low on-Resistance Diamond Field Effect Transistor with High-K ZrO_2 as Dielectric" *Scientific Reports* 4 (2014): p. 6395.
23. D. Majumdar and D. Chatterjee "X-ray Photoelectron Spectroscopic Studies on Yttria, Zirconia, and Yttria-stabilized Zirconia" *Journal of Applied Physics* 70, **2** (1991): p. 988–992.
24. E. Atanassova and D. Spassov "X-Ray Photoelectron Spectroscopy of Thermal Thin Ta₂O₅ Films on Si" *Applied Surface Science* 135, **1–4** (1998): p. 71–82.
25. B.V. Crist "Handbook of Monochromatic XPS Spectra, Commercially Pure Binary Oxides". XPS International LLC, 2000.
26. E. Atanassova et al. "XPS Study of N₂ Annealing Effect on Thermal Ta₂O₅ Layers on Si" *Applied Surface Science* 225, **1–4** (2004): p. 86–99.
27. H. Demiryont, J.R. Sites, and K. Geib "Effects of Oxygen Content on the Optical Properties of Tantalum Oxide Films Deposited by Ion-Beam Sputtering" *Applied Optics* 24, **4** (1985): p. 490–495.
28. H. Cho et al. "Investigation of Strong Metallic Ta Reduction in $\text{ZrO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$ Multi-Laminate Layer Growth" *ECS Transactions* 61, **2** (2014): p. 21–25.
29. S. Sayan et al. "Structural, Electronic, and Dielectric Properties of Ultrathin Zirconia Films on Silicon" *Applied Physics Letters* 86, **15** (2005): p. 152902.
30. D.-Y. Cho et al. "Monocliniclike Local Atomic Structure in Amorphous ZrO_2 Thin Film" *Applied Physics Letters* 97, **14** (2010): p. 141905.
31. M. Lukosius et al. "Properties of Atomic-Vapor and Atomic-Layer Deposited Sr, Ti, and Nb Doped Ta₂O₅ Metal–Insulator–Metal Capacitors" *Thin Solid Films* 520, **14** (2012): p. 4576–4579.
32. F. Gallino, C. Di Valentin, and G. Pacchioni "Band Gap Engineering of Bulk ZrO_2 by Ti Doping" *Physical Chemistry Chemical Physics* 13, **39** (2011): p. 17667.
33. C.H. Kim "Synthesis of ZrTiO_4 and $\text{Ta}_2\text{Zr}_6\text{O}_{17}$ Films by Composition-Combinatorial Approach through Surface Sol-Gel Method and Their Dielectric Properties" *Bulletin of the Korean Chemical Society* 28, **9** (2007): p. 1463–1466.
34. Lucovsky, et al. "Conduction Band-Edge States Associated with the Removal of D-State Degeneracies by the Jahn-Teller Effect." *IEEE Transactions on Device and Materials Reliability* 5, no. 1 (2005): 65–83.

Chapitre IV: Étude de l'incorporation du germanium dans la zircone

Dans ce chapitre, nous étudierons les effets de l'incorporation du germanium dans la zircone. Pour commencer, les conditions de fabrication des échantillons seront présentées. Puis nous caractériserons les couches afin de connaître leurs épaisseurs, leurs densités et les concentrations de germanium mises en jeu. Des mesures de diffraction des rayons X permettront de connaître la structure cristalline des films minces ainsi que la température de cristallisation. Nous étudierons ensuite les propriétés physico-chimiques grâce à différentes techniques de caractérisation. Enfin, des mesures électriques seront effectuées sur les couches de zircone dopée avec le germanium. L'intérêt de ces couches pour la fabrication de capacités MIM sera discuté.

Chapitre IV: Étude de l'incorporation du germanium dans la zircon	111
1 Préparation des échantillons	113
1.1 Description des empilements étudiés	113
1.2 Quantification du germanium	115
1.3 Mesure de l'épaisseur et de la densité des couches	116
1.4 Conclusion	118
2 Étude de la structure cristallographique de la zircon	118
2.1 Caractéristique de la zircon dopée germanium	118
a) Couches déposées sur substrat de silicium	118
b) Dépôts de structures MIM	120
2.2 Température de cristallisation des couches de zircon	121
2.3 Conclusion	124
3 Caractérisations physico-chimiques de la zircon dopée avec du germanium	125
3.1 Diffusion du germanium	125
a) Analyse ToF-SIMS de couches déposées sur substrat de silicium	125
b) Analyse ToF-SIMS d'empilements MIM	127
a) Analyse TEM-EDX et TEM-EELS	128
3.2 Étude des liaisons chimiques en présence	131
3.3 Mesure de la largeur de bande interdite	135
3.4 Conclusion	136
4 Propriétés électriques de la zircon dopée avec du germanium	137
4.1 Mesure de la constante diélectrique	137
4.2 Mesure des courants de fuites	139
4.3 Conclusion	142
5 Conclusions	142
6 Bibliographie	144

1 Préparation des échantillons

Cette première section sera consacrée à la composition des empilements de zircone dopée avec du germanium. Les quantités de germanium présentes dans les couches seront mesurées puis comparées aux objectifs visés. Enfin des caractérisations seront menées pour évaluer l'épaisseur et la densité des couches.

1.1 Description des empilements étudiés

Des échantillons de zircone dopée avec du germanium ont été préparés par PEALD. Le but de ces dépôts est l'obtention d'une couche d'oxyde avec le germanium en solution solide dans la zircone cristallisée en phase quadratique. À cause de contraintes techniques similaires à celles décrites dans le paragraphe 3.1.1, il est difficile de déposer directement la solution solide. Les couches ont donc été déposées sous la forme d'un empilement multicouche comme sur le schéma en Figure IV.1.

Les empilements sont composés de 6 couches de zircone, entre lesquelles une couche d'oxyde de germanium est déposée. La première couche ainsi que celle en contact avec le substrat sont donc toujours faites d'une couche de ZrO_2 . Cela permet de se soustraire aux effets d'interface que pourrait produire l'oxyde de germanium avec les électrodes. Chaque sous-couche de zircone est fabriquée avec 15 cycles PEALD de ZrO_2 , ce qui correspond à 90 cycles de ZrO_2 par empilement. Le nombre de cycles de GeO_2 varie de 1 à 3 par couche, pour un total de 5, 10 ou 15 cycles de GeO_2 par empilement. Les conditions de dépôt de ZrO_2 et de GeO_2 sont résumées dans le Tableau 1. Par la suite les échantillons composés de 5, 10 ou 15 cycles de germanium seront nommés ZG5, ZG10 et ZG15. L'épaisseur totale des couches est proche de 8 nm, l'objectif étant d'obtenir des épaisseurs comparables à celles de couches intégrées dans les capacités MIM.

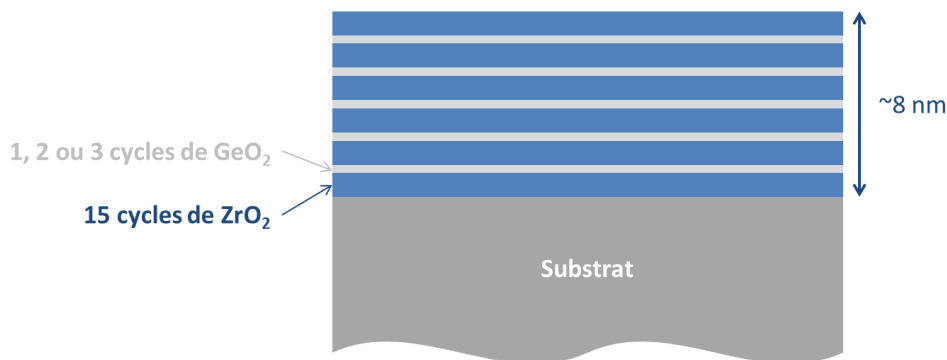


Figure IV.1 : Schéma de l'empilement des cycles PEALD pour l'incorporation de Ge dans ZrO_2 .

Tableau 1 : Conditions de dépôt des oxydes de zirconium et de germanium.

Matériau	Oxyde de zirconium	Oxyde de germanium
Précurseur	ZyALD	TDMAGe
Durée de pulse	1100 ms	1100 ms
Puissance du plasma	75 W	75 W
Durée du plasma	1000 ms	1000 ms
Température du substrat	250 °C	250 °C
Pression dans la chambre	7 torrs	7 torrs

Les concentrations de germanium visées $\frac{Ge}{Zr+Ge}$ varient de 5,3 à 14,3 % (Tableau 2). En effet, des couches minces de zircon dopées avec du germanium et déposées par épitaxie par jet moléculaire ont montré des constantes diélectriques très élevées¹. La stabilisation de la phase quadratique intervient pour des concentrations de germanium proche de 6 %⁽²⁾. Des calculs réalisés par Fischer et Kersch ont aussi permis d'établir que la phase quadratique de la zircon serait thermodynamiquement stable pour 12 % de germanium présent dans l'oxyde³. Lee et al. ont réalisé le même type de calculs pour l'oxyde d'hafnium, trouvant que 18,6 % de germanium serait la concentration minimale pour stabiliser la phase quadratique du HfO₂ à température ambiante⁴. Ces publications confirment que la plage de concentration que nous étudions est pertinente.

Après le dépôt, les échantillons ont été recuits à 400 °C pendant 30 minutes dans une chambre de recuit industrielle. Le but de ce recuit est de reproduire les conditions subies par les couches d'oxyde lorsqu'elles sont intégrées dans les puces de microélectronique.

Tableau 2 : Composition des échantillons de zircon dopée avec du germanium.

Echantillon	Composition	Rapport $\frac{Ge}{Zr+Ge}$
Z0	95 cycles de ZrO ₂	0
ZG5	90 cycles de ZrO ₂ et 5 de GeO ₂	5,3
ZG10	90 cycles de ZrO ₂ et 10 de GeO ₂	10
ZG15	90 cycles de ZrO ₂ et 15 de GeO ₂	14,3

¹ P. Tsipas et al. *Applied Physics Letters* 93, 8 (2008).

² D. Tsoutsou et al. *Microelectronic Engineering* 86, 7–9 (2009).

³ D. Fischer and A. Kersch *Applied Physics Letters* 92, 1 (2008).

⁴ C.-K. Lee et al. *Physical Review B* 78, 1 (2008).

1.2 Quantification du germanium

La concentration de germanium dans la couche d'oxyde de zirconium a été mesurée par microsonde de Castaing. Après le dépôt d'oxyde, une couche de carbone amorphe de 8,4 nm est déposée par évaporation en surface des échantillons. Le rôle de cette couche de carbone est d'évacuer les charges négatives introduites par le faisceau d'électrons. Un échantillon de MnTiO_3 massif est utilisé pour étalonner la mesure de la quantité d'oxygène. De la zircone yttrée est prise en référence pour le zirconium. Pour Ge et Si c'est le matériau pur massif de chaque élément qui est utilisé. Les raies $K\alpha$ sont mesurées pour l'oxygène et le silicium ; les raies $L\alpha$ pour le germanium et le zirconium. Trois énergies de faisceau ont été utilisées : 3, 4 et 5 KeV. Les mesures sont ensuite modélisées via le logiciel StrataGem® selon l'empilement présenté sur la Figure IV.2.

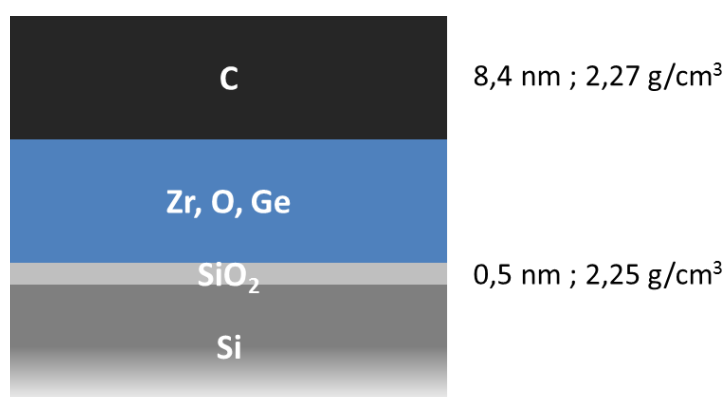


Figure IV.2 : Empilement utilisé pour modéliser les mesures en microsonde Castaing. Les valeurs d'épaisseurs et de densités inscrites à droite des couches sont fixées.

Les résultats sont résumés dans le Tableau 3. Le rapport entre la concentration d'oxygène et la somme des concentrations de zirconium et germanium a été calculé. On observe qu'il est de 2,4 pour tous les échantillons, quelle que soit la quantité de germanium introduite dans la couche de zircone. Ce rapport est supérieur à la valeur de 2 mesurée dans le cas d'une zircone stœchiométrique. Une sur-stœchiométrie de la zircone reste cependant peu plausible. On peut supposer qu'un surplus d'oxygène provient de l'oxyde de silicium qui possède une épaisseur supérieure à celle prise en compte dans le modèle. De plus, la raie $K\alpha$ de l'oxygène possède une faible énergie de 0,525 eV ce qui la rend plus sensible à l'écrantage de la couche supérieure de carbone que les raies $L\alpha$ du germanium et du zirconium. On peut remarquer que l'échantillon non dopé Z0 contient tout de même une faible quantité de germanium (0,1 % atomiques). Elle provient probablement de l'incertitude expérimentale ou d'une contamination des couches. Une étude approfondie de la contamination sera menée dans la section 3.2.

Tableau 3 : Composition des échantillons de Ge-ZrO₂ mesurée par Microsonde. Les valeurs théoriques sont calculées à partir du nombre de cycles de ZrO₂ et GeO₂.

Échantillons	Concentrations (% atomique)			$\frac{O}{Zr+Ge}$	$\frac{Ge}{Zr+Ge}$ (%)	
	O (± 7 %)	Zr (± 3 %)	Ge ($\pm 0,3$ %)	Mesuré	Théorique	Mesuré
Z0	70,7	29,2	0,1	2,4	0	0,2
ZG5	70,8	28,1	1,1	2,4	5,3	3,7
ZG10	70,6	26,9	2,5	2,4	10	8,6
ZG15	70,5	25,5	4,0	2,4	14,3	13,5

La quantité de germanium déposé est tracée en fonction du nombre de cycles de GeO₂ sur la Figure IV.3. La concentration de germanium croît avec l'augmentation du nombre de cycles de germanium de manière quasi linéaire. Cela se traduit par une vitesse de croissance du germanium déposé par cycle PEALD indépendante du nombre de cycles en germanium. Ainsi, le substrat de zircon n'affecte pas la vitesse de croissance de l'oxyde de germanium.

Le rapport $\frac{Ge}{Zr+Ge}$ est mesuré par microsonde. Il est légèrement inférieur au rapport du nombre de cycles PEALD de GeO₂ et de ZrO₂. La quantité de zircon déposée à chaque cycle est donc plus élevée que celle d'oxyde de germanium. Cependant la quantité de germanium mesuré reste dans la plage de concentration visée qui a été définie dans la section 1.1.

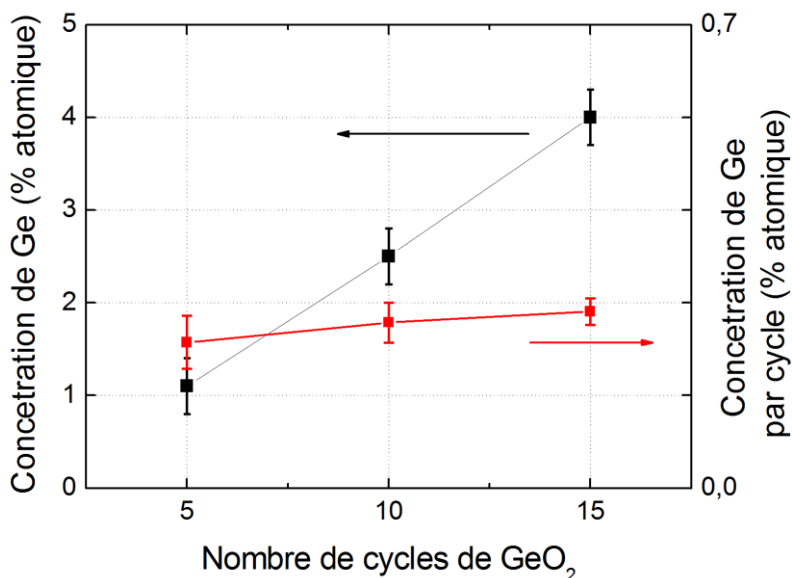


Figure IV.3 : Concentration de germanium absolue et par cycle en fonction du nombre de cycles PEALD de GeO₂.

1.3 Mesure de l'épaisseur et de la densité des couches

Des mesures de réflectométrie de rayons X (XRR) ont été réalisées sur les couches minces de zircon dopée avec du germanium. L'objectif est de connaître à la fois l'épaisseur des films déposés et leur densité. Les couches ont été déposées sur un

substrat de silicium puis recuites. Comme dans le cas de la zircone dopée avec du tantale, chaque échantillon est modélisé par un empilement de trois couches et d'un substrat. La Figure IV.4 présente l'intensité XRR mesurée et simulée en fonction de l'angle d'incidence du faisceau pour l'échantillon de type ZG10. On observe que la courbe ajustée reproduit parfaitement les valeurs mesurées. Les résultats des modélisations sont résumés dans le Tableau 4.

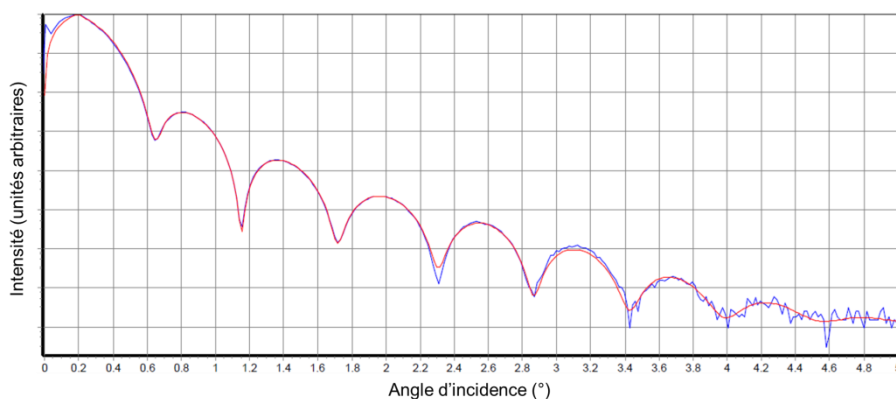


Figure IV.4 : Intensité XRR mesurée (bleu) et simulée (rouge) en fonction de l'angle d'incidence du faisceau pour l'échantillon ZG10.

Tableau 4 : Densités et épaisseurs des couches de zircone dopée avec du germanium obtenues par modélisation des mesures XRR.

Echantillon	couche de surface		couche principale		interface inférieure	
	e1(nm)	d1 (g/cm ³)	e2	d2	e3	d3
Z0	1,2	1,9	7,6	6,0	1,5	2,3
ZG5	1,2	2,0	7,4	6,1	1,3	2,3
ZG10	1,1	2,0	7,8	6,0	1,2	2,3
ZG15	1,0	2,3	8,8	5,6	1,3	2,3

La couche de surface correspond à une couche de contamination. Elle est très similaire pour les quatre échantillons. Elle possède une épaisseur de 1 nm pour une densité proche de 2 g/cm³. La couche d'interface inférieure est composée de SiO₂ provenant de l'oxydation naturelle du substrat de silicium à l'air, mais aussi du plasma d'oxygène des premiers cycles de PEALD. La densité de cette couche est de 2,3 g/cm³ ce qui est cohérent avec la densité de la silice mesurée en XRR⁵.

La couche principale est composée d'oxyde de zirconium pour l'échantillon Z0 ou de l'alliage ZrO₂-GeO₂ pour les échantillons ZG. Les oxydes Z0, ZG5 et ZG10 ont une densité de 6 g/cm³. Cette valeur est en accord avec les mesures de densité de Thomas⁶ et coll. sur des couches de zircone cristallisée de 10 nm déposée par MOCVD. On observe pour ces deux échantillons qu'il n'y a pas d'effet de la quantité de germanium sur la densité du film. L'ajout de cinq cycles de germanium entre

⁵ C. Vallée et al. *Journal of Non-Crystalline Solids* 272, 2–3 (2000).

⁶ R. Thomas et al. *Chemical Vapor Deposition* 12, 5 (2006).

l'échantillon ZG10 et ZG5 se traduit par une augmentation de l'épaisseur de la couche de 4 Å. Cela correspond à une vitesse de croissance de l'ordre de 0,8 Å/cycle. Cette valeur est classique pour des oxydes déposés par PEALD comme l'oxyde d'aluminium, l'oxyde de titane⁷ ou l'oxyde de tantale.

La couche ZG15 possède une densité 5,6 g/cm³ ce qui diffère significativement des densités de 6 g/cm³ mesurées sur les autres échantillons. Cette densité est plus proche de celle de la zircone amorphe⁸. De plus, la couche ZG15 possède une épaisseur plus élevée d'environ 1 nm par rapport aux autres couches de zircone dopée avec du germanium (8,8 nm pour ZG15 contre 7,8 nm pour ZG10). On peut donc supposer que la couche de zircone ZG15 est restée amorphe malgré le recuit.

1.4 Conclusion

Des couches minces de zircone dopée avec du germanium ont été déposées par PEALD. L'objectif de ces dépôts est la formation d'une solution solide de germanium dans l'oxyde de zirconium. Pour ce faire, les échantillons ont été déposés sous la forme d'un empilement de couches de ZrO₂ et de GeO₂. Une analyse microsonde a permis de vérifier que les concentrations de germanium présentes dans la couche étaient proches de celles visées. La quantité de germanium déposé à chaque cycle PEALD est constante ce qui permet d'avoir une concentration de germanium dans la couche proportionnelle au nombre de cycles de germanium. La densité et l'épaisseur des couches ont été évaluées par XRR. Pour la couche ZG15, la densité reste proche de celle de la zircone amorphe après le recuit ce qui signifie que la couche n'a pas cristallisé. Les couches avec des quantités plus faibles de germanium ont une densité proche de celle de la zircone cristallisée suggérant un état cristallisé ou semi-cristallisé.

2 Étude de la structure cristallographique de la zircone

Dans cette section, l'objectif est d'évaluer l'effet du germanium sur la structure cristallographique de la zircone. Des mesures de diffractions de rayons X en incidence rasante (GIXRD) ont été mises en œuvre pour observer la structure de l'oxyde de zirconium. Cette technique a été utilisée en variant la température de l'échantillon pour évaluer la température de cristallisation des couches minces.

2.1 Caractéristique de la zircone dopée germanium

a) Couches déposées sur substrat de silicium

Des couches minces de zircone (un échantillon de zircone pure Z0 et trois de zircone dopée avec du germanium ZG5, ZG10 et ZG15) ont été déposées sur des substrats de silicium orientés (100). Tous les échantillons ont été recuits après le dépôt dans les conditions décrites dans la section 1.1. Les diffractogrammes (Figure IV.5) sont réalisés grâce à un faisceau de rayons X provenant d'une anode en cuivre à 1,54 Å de longueur d'onde et de 0,5° d'incidence avec la surface des échantillons.

⁷ H.B. Profijt et al. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 29, 5 (2011).

⁸ W. Weinreich et al. *Journal of Vacuum Science & Technology A* 31, 1 (2013).

Le diffractogramme de l'échantillon Z0 est typique de la zircone pure en couche mince. Les pics de diffractions sont larges du fait de la faible taille de cristallites. Comme expliqué dans le chapitre 3, il est difficile de différencier les phases cubiques et quadratiques. Le pic de diffraction 102 atteste cependant de la présence de la phase quadratique, sans que l'on puisse confirmer l'absence de la phase cubique.

Les diffractogrammes montrent que les couches de zircone dopée avec du germanium ZG5 et ZG10 sont elles aussi cristallisées dans la phase quadratique. Il n'y a pas d'apparition d'une nouvelle phase par rapport à la zircone pure. Les pics satellites sont observables autour du pic de diffraction $(101)_q$. Comme nous avons pu le voir dans le chapitre 3, ces pics ont pour origine une diffraction limitée par l'épaisseur des couches. Cela correspond à de la forme colonnaire des cristallites, reliant l'interface inférieure à la surface. La forme des cristallites n'est pas modifiée par l'ajout de germanium puisque les pics satellites sont présents pour les échantillons ZG5 et ZG10.

On ne remarque pas la formation de nouveaux composés ternaires Zr-Ge-O lors de l'ajout de germanium dans la zircone ce qui diffère des dépôts de zircone dopée avec du tantale (Chapitre 3). Cependant un déplacement des pics de diffraction vers les grands angles est observable. Il est présent pour tous les pics comme le montrent les traits pointillés. La structure cristalline de la zircone est modifiée sans création d'une nouvelle phase ce qui confirme que le germanium est en solution solide de substitution dans la zircone.

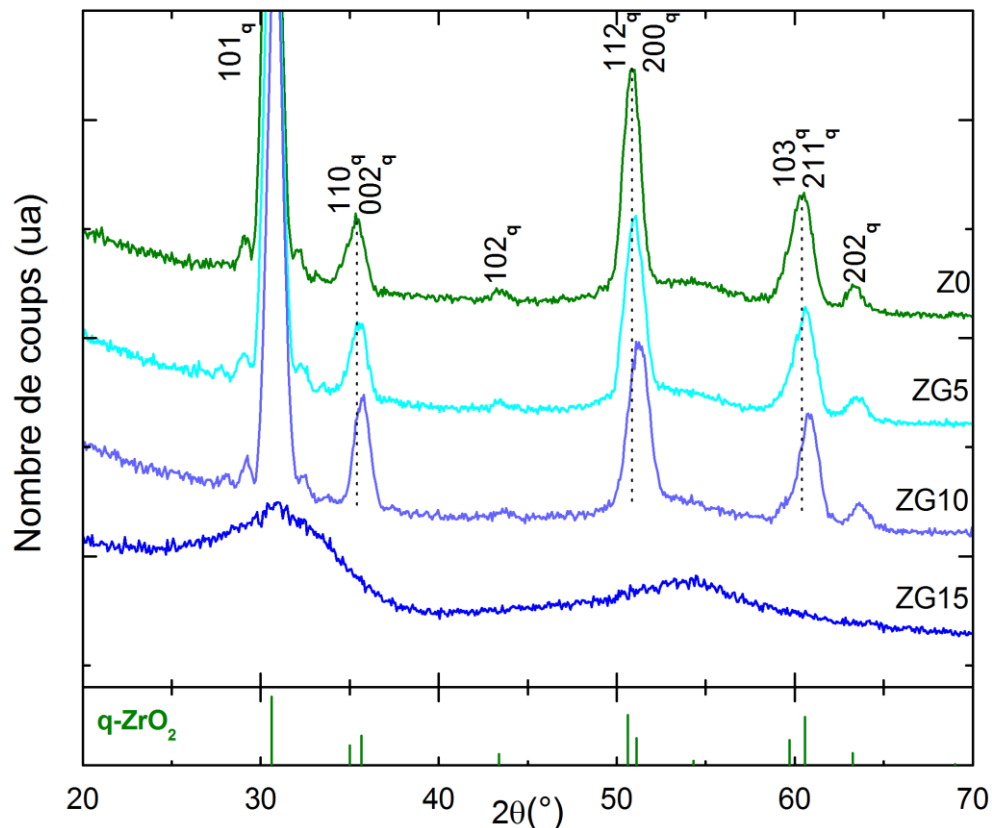


Figure IV.5 : Diffractogrammes de rayons X pour des couches de zircone pure (vert) ou dopée avec différentes quantités de germanium (bleu).

Le déplacement des pics de diffractions est lié à la réduction des paramètres de maille de la phase quadratique de la zircone du fait de l'addition du germanium, dont le rayon ionique est plus petit que le zirconium. Le germanium dans la phase quadratique a une coordination réduite à 4. Il adopte une structure locale pseudo-quartz avec des liaisons O-Ge réduites par rapport aux liaisons O-Zr⁹, et la maille est contrainte en tension. Ces observations sont prédites pour la majorité des cations de faible rayon en solution solide dans la zircone¹⁰. Comme discuté dans le chapitre 1, le germanium renforce la nature quadratique de la maille en augmentant le rapport des paramètres de maille c/a. Ce même phénomène a déjà été observé par GIXRD sur des couches minces d'oxyde de zirconium dopé avec du germanium déposées en épitaxie par jet moléculaire².

Aucun pic de diffraction n'est visible sur le diffractogramme de l'échantillon ZG15. La couche qui est amorphe après le dépôt reste amorphe même après le recuit. Ce phénomène d'amorphisation sera discuté dans la section 2.2.

b) Dépôts de structures MIM

Pour étudier l'effet du substrat sur la cristallographie de la zircone, des empilements reproduisant une capacité MIM ont été déposés. Ils se composent d'une électrode inférieure constituée d'une couche d'aluminium de 30 nm déposée par Dépôt Physique en phase Vapeur (PVD) puis d'une couche de nitrure de titane de 30 nm déposée par PVD également. Les différentes couches de zircone dopée avec du germanium sont ensuite élaborées. L'empilement se termine par une couche de 60 nm de nitrure de titane PVD qui sera l'électrode supérieure. L'empilement subit ensuite un traitement thermique à 400 °C pendant 30 minutes dans une chambre de recuit industrielle.

L'angle d'incidence du faisceau de rayons X est réduit à 0,3°. L'objectif est de limiter la diffraction de l'électrode inférieure pour réduire l'intensité des pics de diffraction de l'aluminium et du nitrure de titane et augmenter celle de la zircone. Les diffractogrammes sont présentés sur la Figure IV.6.

L'échantillon de zircone pure Z0 cristallise de manière polycristalline dans la phase quadratique. Il n'y a pas de différence notable avec les échantillons déposés sur un substrat de silicium. On observe que les pics satellites sont toujours présents au pied du pic de diffraction (101)_q. Cela indique que la forme des cristallites n'est pas modifiée par le fait que la couche de zircone soit encapsulée entre deux couches de nitrure de titane. Les grains conservent une forme cylindrique dont la hauteur est égale à l'épaisseur de la couche de zircone. Les pics satellites sont cependant moins bien définis que sur le substrat de silicium. L'électrode inférieure à base de nitrure de titane et surtout d'aluminium déposés par PVD possède une topographie beaucoup moins plane que le substrat de silicium. Les cristallites qui diffractent ne sont pas toutes dans le même plan. On observe donc une convolution de pics satellites ce qui explique la moins bonne définition que pour les couches minces déposées sur substrat de silicium.

⁹ F. Boscherini et al. *Applied Physics Letters* 99, 12 (2011).

¹⁰ P. Li, I.-W. Chen, and J.E. Penner-Hahn *Journal of the American Ceramic Society* 77, 5 (1994).

Les échantillons de zircone dopée avec du germanium ZG5 et ZG10 sont eux aussi cristallisés dans la phase quadratique avec une grande similitude par rapport aux couches sur substrat de silicium. Il faut signaler que l'échantillon ZG15 avec la teneur en germanium la plus élevée est amorphe après le recuit (non représenté sur la figure) comme dans le cas du dépôt sur substrat de silicium. On observe l'apparition de nouveaux pics de diffraction correspondant aux phases cubiques faces centrées du TiN et de l'aluminium. On peut voir que le pic de diffraction correspondant aux plans (220) concentre la majorité de l'intensité diffractée, que ce soit pour le nitrure de titane ou l'aluminium. La distribution des cristallites n'est pas aléatoire, ces deux matériaux sont donc texturés. La croissance des couches de nitrure de titane et d'aluminium est orientée selon la direction $\langle 111 \rangle$. La croissance orientée du nitrure de titane et plus généralement des matériaux déposés par PVD est un phénomène connu¹¹. Pour le nitrure de titane, l'orientation $\langle 111 \rangle$ devient prépondérante lorsque la diffusion de surface pendant le dépôt n'est plus limitante¹².

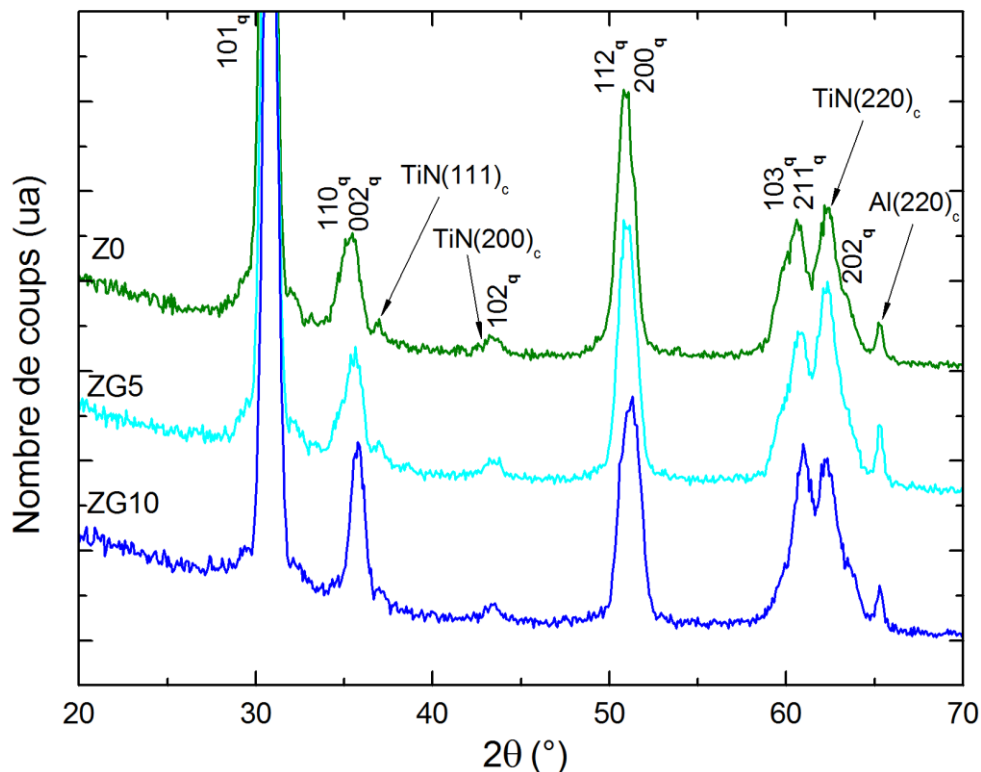


Figure IV.6 : Diffractogrammes de rayons X d'empilement de couches minces Al/TiN/ZrO₂/TiN déposées sur silicium pour différents dopages au germanium de la zircone.

2.2 Température de cristallisation des couches de zircone

L'échantillon de zircone ZG15 étant amorphe après les recuits à 400 °C, la température de cristallisation des couches minces de zircone a été évaluée par GIXRD. La température de cristallisation des couches est une information qui se révèle

* Dans une maille cubique, l'angle entre les plans (111) et une partie des plans (220) est de 35° ce qui correspond à l'angle θ mesuré entre les plans (220) et la surface de l'échantillon.

¹¹ G. Abadias *Surface and Coatings Technology* 202, **11** (2008).

¹² S. Mahieu et al. *Thin Solid Films* 515, **4** (2006).

utile pour la fabrication de capacité MIM. Une température de cristallisation inférieure à la température de fabrication des condensateurs permettra de conserver les films de zircon amorphe. Dans ce cas le matériau présentera une constante diélectrique inférieure à la valeur visée (la constante diélectrique de la zircon amorphe est égale à 20).

Des mesures de diffraction en température ont été mises en œuvre. Les échantillons sont placés sur un support chauffé par une résistance électrique. Un dôme de carbone amorphe permet d'isoler l'échantillon de l'air ambiant. Les mesures sont effectuées tous les 20 °C après 2 minutes de stabilisation. Seule la zone du pic (101) de la zircon quadratique de 25 à 40° est mesurée pour limiter le temps d'acquisition à 15 minutes par diffractogramme. Les couches ont été déposées sur des substrats de silicium dans un premier temps puis sur des couches encapsulées entre deux couches de nitrure de titane selon l'empilement décrit dans la section 2.1.

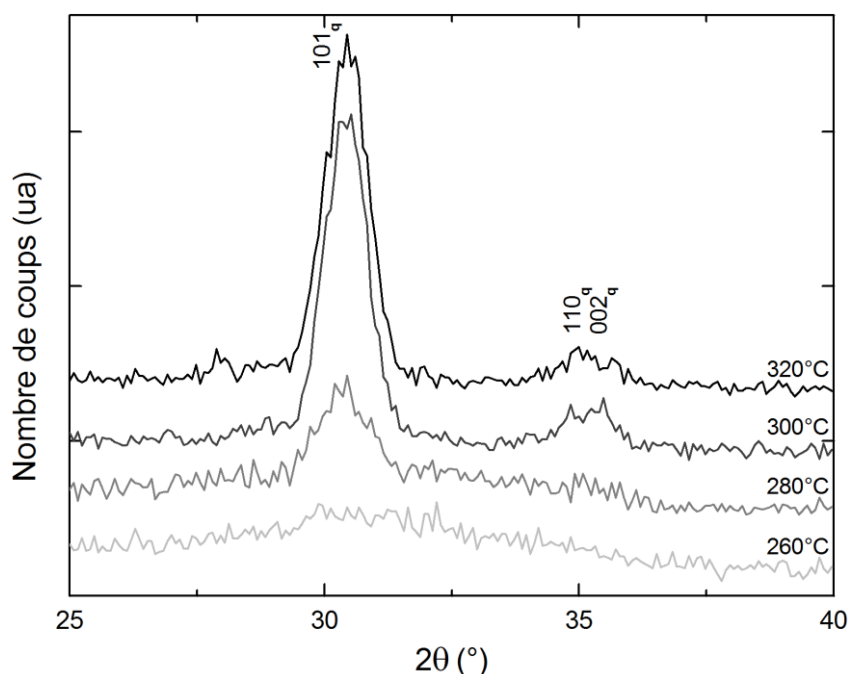


Figure IV.7 : Diffractogrammes d'une couche mince de zircon déposée sur un substrat de silicium en fonction de la température.

La Figure IV.7 représente les diffractogrammes en incidence rasante pour une couche de zircon pure à des températures comprises entre 260 et 320 °C. Aucun pic de diffraction n'est observable à 260 °C. Pour une température de 280 °C un pic de diffraction à 30,5° apparaît avec une faible intensité. Il correspond à la zircon quadratique dans l'orientation (101). À 300 °C l'intensité du pic (101) est plus élevée et le pic de diffraction correspondant aux plans (110) et (002) est observable. On peut considérer que la zircon est entièrement cristallisée à cette température puisque les diffractogrammes réalisés à des températures supérieures sont similaires.

La valeur des températures de cristallisation par cette méthode de diffraction est relative. La cinétique de cristallisation n'étant pas prise en compte. Pour l'échantillon de zircon pure par exemple, on peut supposer qu'à 280 °C une durée d'attente plus importante avant la mesure aurait permis une cristallisation totale de la couche. La

valeur de 300 °C est probablement surestimée. Pour améliorer la précision, il faudrait faire une acquisition de diffractogramme en temps réel, ce qui n'est pas possible sur le diffractomètre utilisé. Il faudrait utiliser, par exemple, un rayonnement synchrotron pour obtenir cette information.

L'ensemble des mesures de température de cristallisation est regroupé dans le diagramme de la Figure IV.8. Une première tendance nettement observable est l'augmentation de la température de cristallisation lors de l'incorporation de germanium dans la couche mince. L'ajout de 4 % de germanium dans la couche de zircone déposée sur un substrat de silicium augmente la température de cristallisation de 40 °C environ. Pour l'échantillon ZG15, la température augmente de plus de 200 °C pour atteindre la valeur de 520 °C environ. Plusieurs facteurs peuvent expliquer une variation de la température de cristallisation :

- L'épaisseur des couches. Une variation de la température de cristallisation peut provenir d'une variation de l'épaisseur des couches. Zhao et al¹³ ont fait des mesures de température de cristallisation sur des couches de zircone de différentes épaisseurs déposées par ALD. Ils remarquent une différence de température de cristallisation de 100 °C entre une couche de 2,7 nm et une de 7 nm. Dans le cas de nos échantillons, les variations d'épaisseur sont très faibles (moins de 0,5 nm d'écart entre les échantillons Z0, ZG5 et ZG10 selon les mesures XRR en section 1.3). Un effet de l'épaisseur n'est donc pas suffisant pour expliquer les différences de température de cristallisation entre les échantillons.

- Les impuretés. Les impuretés ou les dopants peuvent limiter la température de cristallisation des matériaux. L'augmentation de la température de cristallisation a déjà été observée pour plusieurs dopants de la zircone. Ushakov et al¹⁴ notent une forte augmentation de la température de cristallisation de la zircone déposée par co-précipitation et dopée avec de l'oxyde de lanthane. C'est aussi le cas pour de la zircone dopée avec de l'aluminium¹⁵.

Dans le cas précis du dopage de la zircone avec du germanium, ce phénomène est aussi remarqué. Lors de dépôt par voie sol-gel, Karlin et Colombar¹⁶ mesurent une augmentation de la température de cristallisation jusqu'à des concentrations de germanium proches de 50 %. Dans le cas de couches déposées par épitaxie par jet moléculaire, Tsoutsou¹⁷ remarque que pour des quantités élevées de germanium les couches de zircone croissent de manière amorphe et non plus cristalline. Comme il a été vu dans la section 2.1, l'introduction de germanium dans la zircone introduit des contraintes dans la maille quadratique en réduisant la distance entre les anions oxygène et les cations. Plus les contraintes sont élevées plus l'énergie nécessaire à la cristallisation de la zircone doit être importante et donc plus la température de cristallisation est élevée.

- Le substrat. Une seconde tendance observée est l'augmentation de température de cristallisation lorsque les couches minces de zircone sont déposées

¹³ G.R. C. Zhao *Microelectronics Reliability* 41, 7 (2001).

¹⁴ S.V. Ushakov, C.E. Brown, and A. Navrotsky *Journal of Materials Research* 19, 03 (2004).

¹⁵ W. Weinreich et al. *Microelectronic Engineering* 86, 7–9, INFOS 2009 (2009).

¹⁶ S. Karlin and P. Colombar *Journal of the American Ceramic Society* 82, 3 (1999).

¹⁷ D. Tsoutsou et al. *Journal of Applied Physics* 106, 2 (2009).

entre deux couches de nitrure de titane. Pour tous les échantillons de zircon dopée avec du germanium la température de cristallisation pour les dépôts est plus élevée de 20 à 40 °C pour les dépôts sur TiN par rapport aux dépôts sur substrat de silicium. Pour la couche non dopée aucune différence de température n'est remarquée. On peut supposer que la différence de température de cristallisation est inférieure au palier de mesure, un pas plus resserré aurait permis de la mesurer.

Une même observation est faite par Weinreich et al. pour des couches de zircon déposée par ALD⁸. Pour des épaisseurs comprises entre 6 et 10 nm, la température de cristallisation des couches déposées sur TiN est supérieure de 20 °C environ à celle des couches sur SiO₂. La diminution de l'épaisseur de la couche de ZrO₂ accroît fortement cet écart. Une première explication avancée pour expliquer cet écart serait la stabilisation de la phase amorphe par une diminution de son énergie de surface lorsqu'elle est en contact avec TiN. Dès lors, il faudrait une énergie plus élevée pour obtenir la cristallisation des couches et donc une température plus élevée.

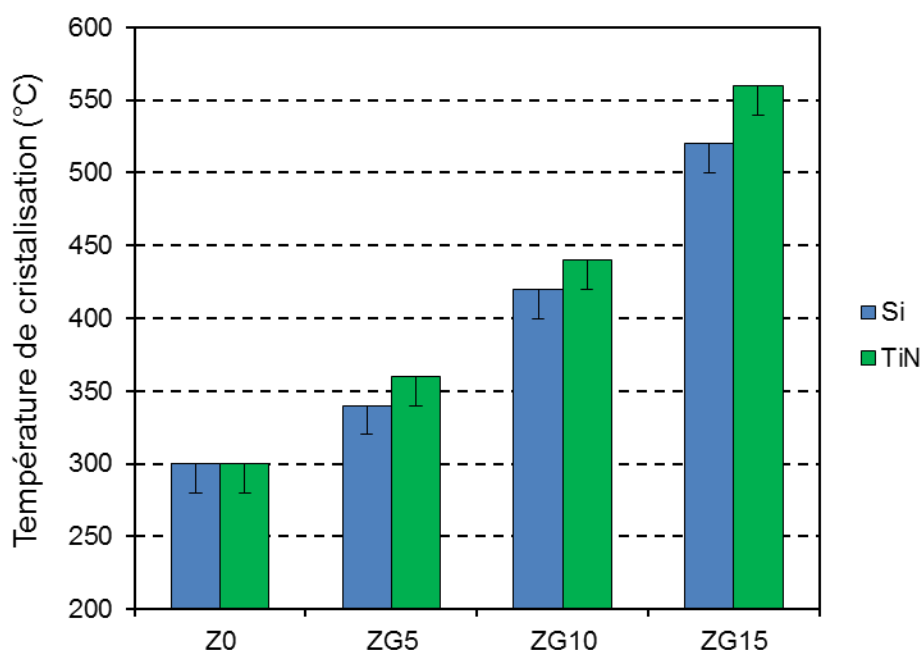


Figure IV.8 : Température de cristallisation de la zircon en fonction de la quantité de germanium dans la couche. Les couches minces sont déposées sur un substrat de silicium (bleu) ou encapsulées entre deux couches de nitrure de titane (vert).

2.3 Conclusion

Des mesures de diffraction de rayons X en incidence rasante ont été menées sur des couches minces de zircon dopée avec du germanium. L'introduction de germanium dans les couches ne modifie pas la phase cristalline en présence, la zircon cristallise dans une phase polycristalline quadratique. La maille est cependant modifiée, le germanium réduisant les paramètres de maille de la zircon. La taille et la forme des cristallites sont inchangées. Les grains restent en forme colonnaire, reliant les deux interfaces de la couche. Le dépôt des couches de zircon entre deux électrodes de nitrure de titane conduit aux mêmes observations que pour les dépôts sur substrat de silicium.

Pour des quantités importantes de germanium, le recuit à 400 °C n'est pas suffisant pour que la zircone cristallise. Pour étudier ce phénomène, des mesures de température de cristallisation ont été mises en œuvre. On observe une forte augmentation de la température de cristallisation des couches minces de zircone lors de l'ajout de germanium. Ce phénomène, connu pour d'autres dopants, provient des contraintes introduites dans la maille cristalline lors de la substitution des atomes de zirconium par le germanium. On note aussi une augmentation de la température de cristallisation lorsque la zircone est encapsulée par du TiN. Cet effet provient d'une modification de l'énergie de surface de la phase amorphe ou des contraintes induites dans la couche par le dépôt de nitrure de titane. Cette stabilisation de la phase amorphe tend à augmenter la température de cristallisation.

3 Caractérisations physico-chimiques de la zircone dopée avec du germanium

Après avoir étudié la microstructure des couches de zircone dopées avec du germanium, nous présenterons dans ce paragraphe les caractérisations physico-chimiques mises en œuvre. Dans un premier temps, la diffusion du germanium dans la couche de zircone sera étudiée. Puis nous nous intéresserons aux modifications des liaisons chimiques induites par le germanium et enfin à la modification de la largeur de bande interdite.

3.1 Diffusion du germanium

a) Analyse ToF-SIMS de couches déposées sur substrat de silicium

Les couches minces d'oxyde ont été déposées sous la forme d'un empilement alternant des dépôts d'oxyde de zircone et les dépôts d'oxyde de germanium. On peut donc supposer qu'avant le recuit, la concentration de germanium n'est pas homogène dans l'épaisseur. Après le recuit, il faut noter qu'une diffusion du germanium dans l'empilement est envisageable. Par ailleurs, les autres espèces présentes dans l'empilement peuvent aussi diffuser pendant le recuit.

Pour localiser le germanium, des mesures ToF-SIMS ont été mises en œuvre. Des couches minces de zircone dopée avec du germanium de type ZG5 ont été déposées sur substrat de silicium. Les échantillons ont été caractérisés avant et après recuit. Les mesures ont été faites avec un faisceau d'abrasion d'ions O_2^+ accélérés à 300 eV et un faisceau d'analyse d'ions Bi^+ accéléré à 25 KeV. Les profils sont présentés sur la Figure IV.9.

L'interface entre l'oxyde et le silicium est marquée par une ligne pointillée pour les deux échantillons. Cette interface est notée comme correspondant au temps d'abrasion pour atteindre la moitié de l'intensité maximale de l'élément silicium du substrat. On peut voir une différence entre les deux échantillons, l'interface avec le silicium étant atteinte après un temps d'abrasion plus long pour l'échantillon non recuit. Les deux échantillons possèdent une épaisseur différente ou une vitesse d'abrasion différente. Une diminution de l'épaisseur de l'échantillon recuit est très probable puisque les couches de type ZG5 recuites sont cristallisées (section 2.1). Comme nous

avons pour le voir dans le Chapitre 3 pour la zircone pure, la cristallisation a pour conséquence une diminution de l'épaisseur des couches.

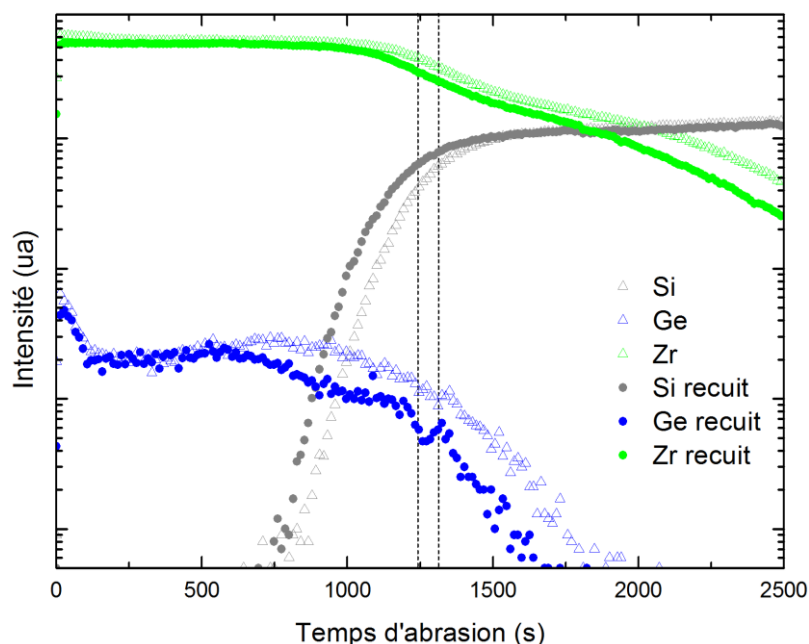


Figure IV.9 : Profils ToF-SIMS des éléments Si, Ge et Zr réalisés avec un faisceau d'abrasion O_2^+ à 300 eV pour les échantillons ZG5 déposés sur Si avant et après recuit.

Le signal du zirconium est très semblable pour les deux échantillons. On note une forte présence du zirconium dans le substrat de silicium. Cette trace provient de la méthode d'analyse qui conduit à l'enterrement des atomes de zirconium durant l'abrasion. De telles observations ont déjà été faites lors de mesures ToF-SIMS avec un faisceau d'abrasion Ar^+ pour des couches minces de zircone déposées sur du silicium¹⁸. De plus, comme les temps de gravure sont longs, la rugosité de l'échantillon augmente et la résolution est diminuée.

La concentration de germanium dans la couche d'oxyde de zirconium est similaire pour les deux échantillons. On peut voir une forte décroissance de la concentration de germanium pendant les 100 premières secondes de l'abrasion. Ce phénomène est également un artefact lié à la mesure ToF-SIMS. En effet, les étapes du dépôt de l'échantillon ZG5 se concluent par une dernière étape de ZrO_2 en surface, il est donc peu probable que la concentration de germanium soit la plus élevée en surface. L'explication la plus plausible est un artefact lié au début de la gravure. Lors des premières secondes de l'abrasion, le régime de gravure n'est pas constant ce qui peut perturber la mesure. De plus, la contamination organique présente à la surface de l'échantillon peut perturber la mesure ToF-SIMS en interférant avec le signal du germanium.

On peut voir que la concentration de germanium est constante dans la couche de zircone. Aucune oscillation qui serait caractéristique du mode de dépôt des échantillons n'est observée, que ce soit avant ou après le recuit. Le signal du

¹⁸ H. De Witte et al. *Applied Surface Science* 203–204, Secondary Ion Mass Spectrometry SIMS XIII (2003).

germanium décroît à l'approche de l'interface avec le silicium. On peut observer un décalage entre l'échantillon recuit et l'échantillon non recuit qui provient essentiellement de la différence d'épaisseur entre les deux couches. Aucune diffusion lors du recuit n'est observée.

b) Analyse ToF-SIMS d'empilements MIM

Pour compléter les caractérisations sur silicium, des mesures ToF-SIMS ont été faites sur l'empilement complet utilisé pour les capacités MIM. Une couche d'oxyde de type ZG5 est déposée sur un empilement de nitrure de TiN (30 nm), d'aluminium (30 nm) et le substrat de silicium. Une couche de nitrure de titane de 60 nm est déposée sur l'oxyde. Ces échantillons sont similaires à ceux utilisés dans la section 2.1 pour les mesures de diffraction. Les mesures ont été faites avec un faisceau d'abrasion d'ions oxygène accélérés à 500 eV pour limiter le temps de la mesure. L'analyse est faite par un faisceau d'ions Bi^+ accélérés à 25 KeV. Les résultats avant recuit sont présentés sur la Figure IV.10.

Contrairement aux mesures sur silicium, la concentration de germanium dans la couche de zircone est symétrique. Aucune variation de l'intensité n'est observée à l'approche de l'interface supérieure. Une étape de dégazage avant le dépôt de l'électrode supérieure de TiN permet le retrait de la contamination carbonée qui perturbait la mesure ToF-SIMS pour les échantillons déposés sur substrat de silicium. La présence de zirconium dans la couche inférieure de TiN est remarquée. Elle est cependant moins prononcée que pour les mesures sur silicium à cause d'une vitesse d'abrasion plus élevée du TiN que du Si par les ions O_2^+ . On observe aussi la présence de contamination silicium aux différentes interfaces et en surface de l'échantillon.

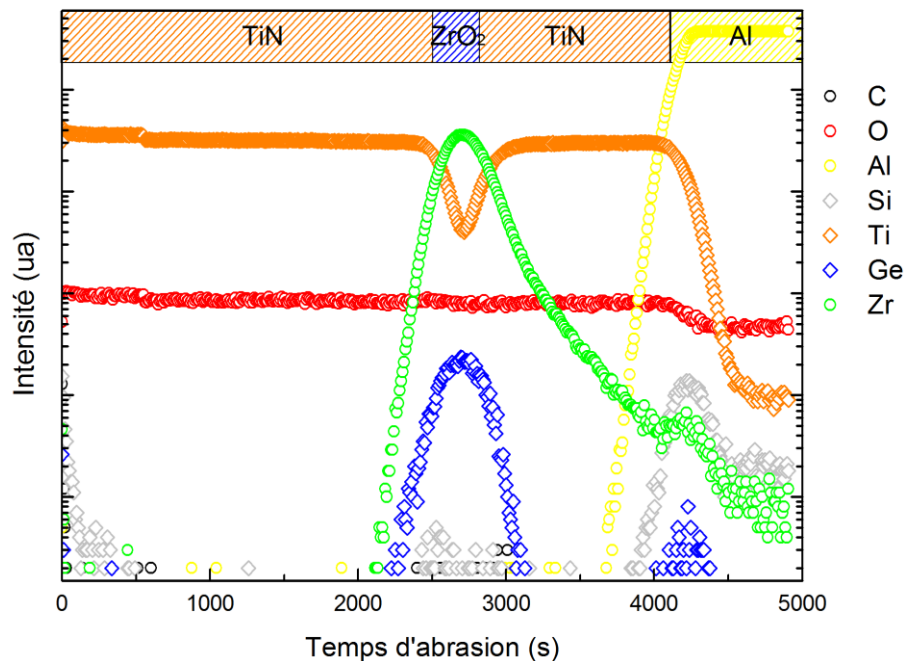


Figure IV.10 : Caractérisation ToF-SIMS des éléments C, O, Al, Si, Ti, Ge, et Zr dans un empilement TiN/ZG5/TiN/Al/Si avant recuit. L'abrasion est faite par un faisceau d'ions O_2^+ accélérés à 500 eV.

Les signaux des éléments Al Ge Zr et Ti avant et après recuit sont représentés sur le graphique Figure IV.11. On peut voir que le recuit ne modifie pas le signal du zirconium ni celui du germanium. Il n'y a donc pas de diffusion de ces deux éléments pendant le recuit, ou leurs diffusions sont trop faibles pour être quantifiés par une mesure ToF-SIMS.

On observe aussi une interdiffusion entre le titane et l'aluminium. L'aluminium se déplace à l'intérieur de la couche de TiN (flèche horizontale) et la quantité de Ti présente dans la couche d'aluminium est plus élevée après le recuit. Le diagramme de phase ternaire Ti-Al-N est représenté sur la Figure IV.12 pour une température de 400 °C. On peut voir qu'il n'y a pas d'équilibre thermodynamique entre Al et TiN à la température de recuit. L'interdiffusion s'explique donc par la formation de composés binaire $TiAl_2$ et $TiAl_3$ dans l'aluminium ou de composés ternaires Ti_2AlN dans le nitrure de titane.

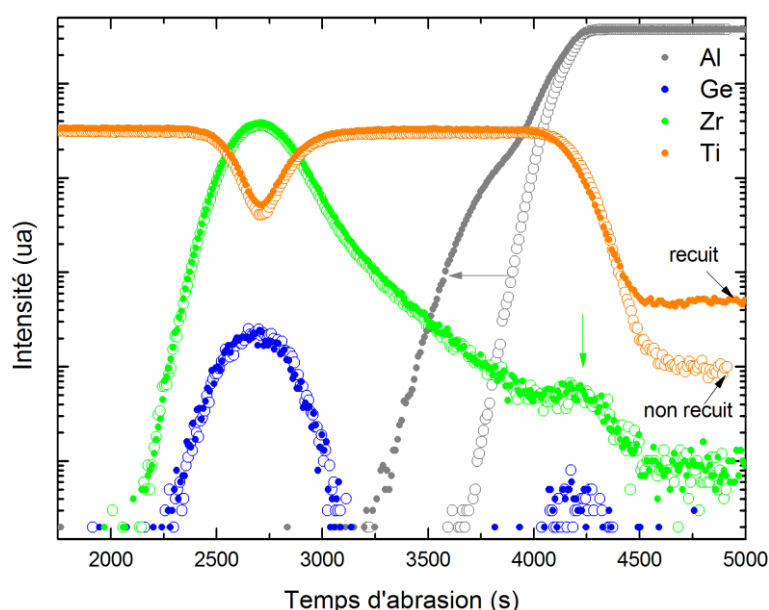
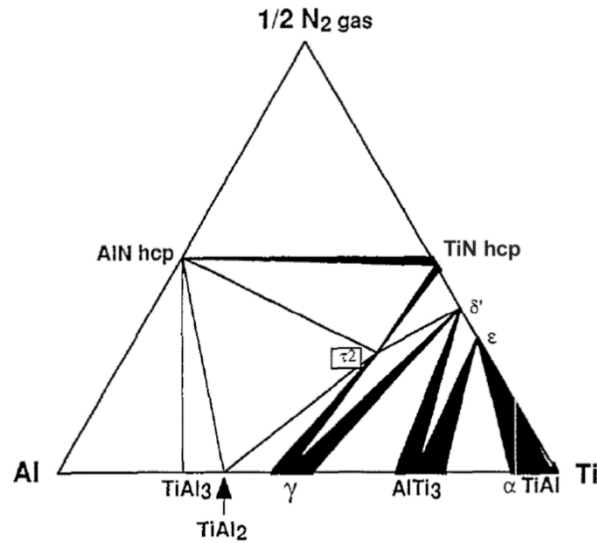
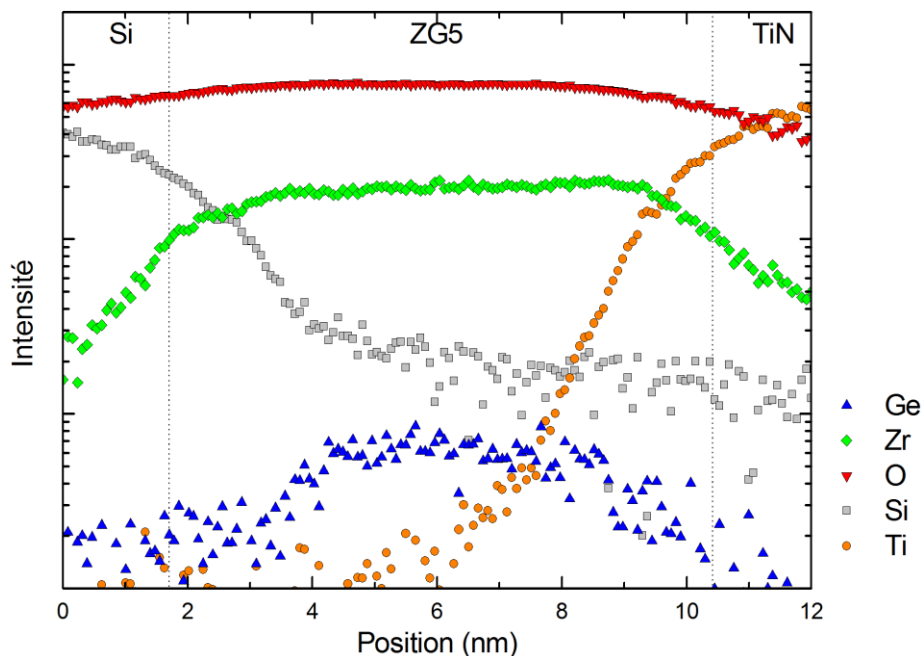


Figure IV.11 : Caractérisation ToF-SIMS des éléments Al, Ge, et Zr dans un empilement TiN/ZG5/TiN/Al/Si avant (cercle blanc) et après (cercle plein) recuit. L'abrasion est faite par un faisceau d'ions O_2^+ accélérés à 500 eV.

a) Analyse TEM-EDX et TEM-EELS

Pour augmenter la résolution des mesures et mieux localiser le germanium dans la couche de zircone, des caractérisations de Spectroscopie en Dispersion d'Energie (EDX) par Microscopie Electronique en Transmission (TEM) ont été mises en œuvre. Un échantillon de type ZG5 déposé sur un empilement correspondant à l'électrode basse de la MIM (TiN et Al) a été recuit à 400 °C pendant 30 minutes. Une couche protectrice de silicium amorphe a été déposée sur l'échantillon, qui a ensuite été découpé puis aminci par FIB pour former une lamelle observable en TEM. Une surface de 12 nm² a été scannée par le faisceau d'électrons. Les raies d'émission $K\alpha$ ont été utilisées pour mesurer la concentration des éléments Ge, Zr, O, Si et Ti. Les résultats sont présentés sur la Figure IV.13. La concentration de zirconium reste parfaitement constante à l'intérieur de la couche de zircone. Elle chute rapidement aux interfaces, que ce soit avec le TiN ou avec le silicium. Le signal reste très bruité du fait de la faible


 Figure IV.12 : Diagramme de phase ternaire Ti-Al-N calculé à 400 °C par S. Gilles¹⁹ et al.

 Figure IV.13 : Profils TEM-EDX des éléments O, Ti, Si, Zr et Ge réalisés sur une surface de 150 nm² pour l'échantillon ZG5 déposé sur TiN.

teneur en germanium de la couche. Une interférence entre le signal de la raie L α du zirconium (2,042 KeV) et la raie K α sur silicium (1,739 KeV) peut contrarier l'interprétation du spectre du silicium dans la couche de zircone.

Pour augmenter la précision des mesures, une méthode de type « scan line » a été utilisée. Le principe est de balayer avec le faisceau d'électrons le long d'une ligne traversant la couche de zircone. Cette ligne n'est pas normale à la couche de zircone comme le montre la Figure IV.14, ce qui permet d'augmenter le nombre de points acquis en prolongeant le trajet du faisceau d'électrons de 10 à 45 nm.

¹⁹ S. Gilles et al. *Surface and Coatings Technology* 94–95, 24th International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films (1997).

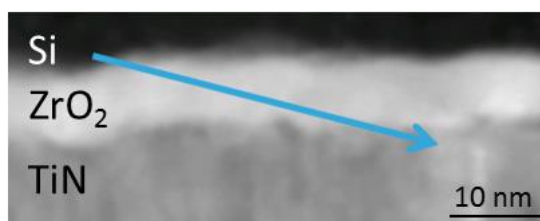


Figure IV.14: Image TEM de l'empilement Si/ZG5/TiN. La flèche indique le trajet du faisceau d'électrons lors de la mesure TEM-EDX en mode « scan line ».

Les résultats de cette mesure sont présentés sur la Figure IV.15. Dans un premier temps on peut voir que l'interface entre la zircone et le nitrure de titane est diffuse. Cela provient de la rugosité du TiN qui limite la résolution de la technique. Cet effet de la rugosité s'illustre particulièrement bien à 25 nm : on observe une augmentation de la concentration de Ti ainsi qu'une diminution de la concentration de Zr et O causée par la variation de l'épaisseur de TiN (Figure IV.14).

On observe aussi que la concentration de germanium n'est pas constante tout au long de la couche de zircone, mais qu'elle oscille. On peut compter six battements, ce qui ne correspond pas exactement aux cinq cycles de GeO_2 déposés. Il est difficile de repérer exactement chaque couche d'oxyde de germanium du fait de la rugosité de l'électrode inférieure. L'effet de la rugosité est aussi observable sur la concentration d'oxygène et de zirconium. À la position 25 nm, la chute de la concentration de ces deux espèces peut être uniquement liée à la rugosité (une augmentation de l'intensité du signal du titane). Le pic de germanium n°1 est de faible intensité, ce qui indiquerait qu'il ne correspond pas à un cycle PEALD de GeO_2 . On peut aussi considérer que les pics 5 et 6 qui sont spatialement proches correspondent à une seule et même couche de GeO_2 .

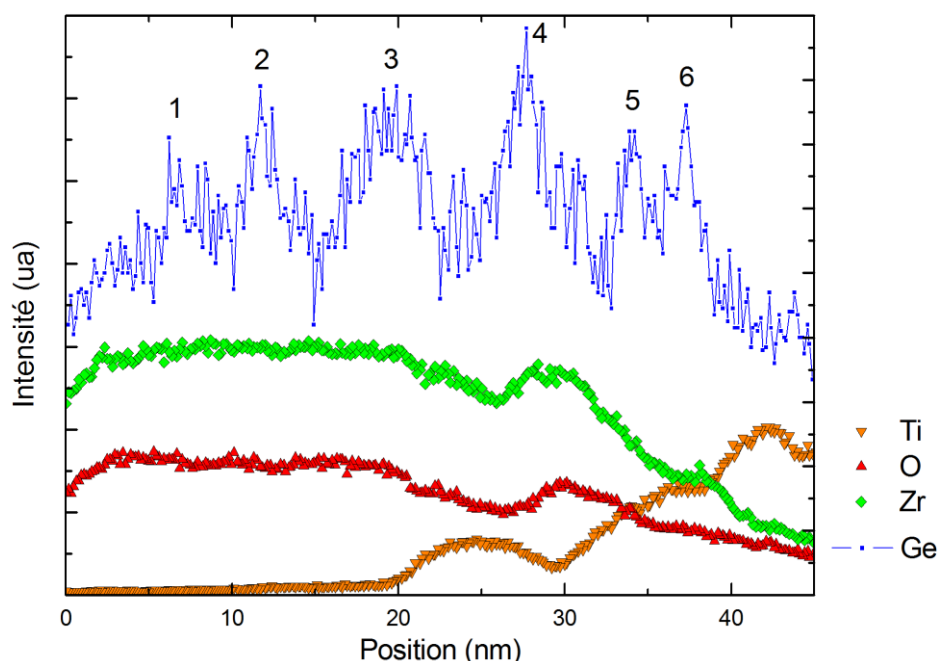


Figure IV.15 : Profils TEM-EDX des éléments O, Zr, Ti et Ge réalisés sur une ligne de 45 nm pour l'échantillon ZG5 déposé sur TiN.

Pour compléter la mesure « scan line » en EDX, une mesure EELS a été réalisée. La même méthodologie est utilisée, mais c'est la perte d'énergie des électrons qui est mesurée et non pas les rayons X caractéristiques. Les résultats sont présentés sur la Figure IV.16.

On peut observer que les résultats pour les éléments Ti, O et Zr sont très proches de la mesure effectuée avec la technique EDX et ne permettent pas d'obtenir de nouvelles informations. Cependant le signal de la concentration de germanium est légèrement modifié par rapport à la mesure EDX : le premier pic est supprimé ce qui porte le nombre de franges à cinq. On peut déduire de ces expériences que le germanium est distribué de manière inhomogène à l'intérieur de la couche. Le recuit ne permet pas la diffusion du germanium puisqu'à l'échelle locale on observe toujours la présence de couches de germanium qui correspondent aux cinq cycles PEALD de GeO_2 .

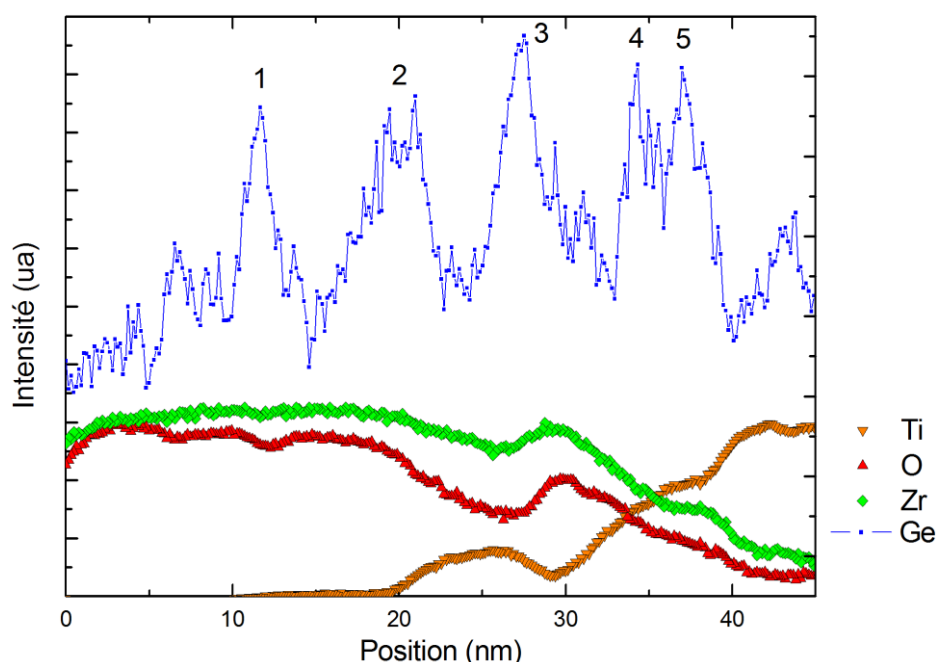


Figure IV.16 : Profils TEM-EELS des éléments O, Zr, Ti et Ge réalisés sur une ligne de 45 nm pour l'échantillon ZG5 déposé sur TiN.

3.2 Étude des liaisons chimiques en présence

Des caractérisations par spectroscopie de photoélectrons ont été mises en œuvre. Leur but est d'obtenir des informations sur l'environnement chimique des différents éléments en présence dans la couche de zircone, informations qui ne peuvent pas être obtenues par des méthodes ToF-SIMS ou TEM.

Un XPS muni d'une anode en aluminium comme source de rayons X a été utilisé. L'énergie des photons émis correspond à la raie $K\alpha_1$ de l'aluminium à 1,486 KeV. Les échantillons ont été déposés sur un substrat de silicium et ont été recuits avant les caractérisations XPS. Un spectre large de type « survey » est présenté sur la Figure IV.17.

Les pics étudiés ont été indexés sur le spectre. Pour le zirconium, le carbone et l'oxygène on utilise les orbitales Zr 3d, C 1s et O 1s qui sont les plus intenses pour ces éléments. Le cas du germanium est différent : l'orbitale Ge 3d (31 à 32 eV) est

généralement utilisée mais elle interfère avec l'orbitale Zr 4p (29 eV). Le choix s'est donc porté sur l'orbitale Ge 3p entre 124 et 128 eV. Il faut noter que l'orbitale Ge 2p 3/2 aurait aussi pu être étudiée. Le substrat de silicium n'est pas sondé et seul des traces de l'orbitale Si 2p et 2s sont visibles à 100 et 150 eV. Tous les spectres ont été alignés sur la composante C-C du carbone C 1s à 284,6 eV selon les mesures Gardner²⁰.

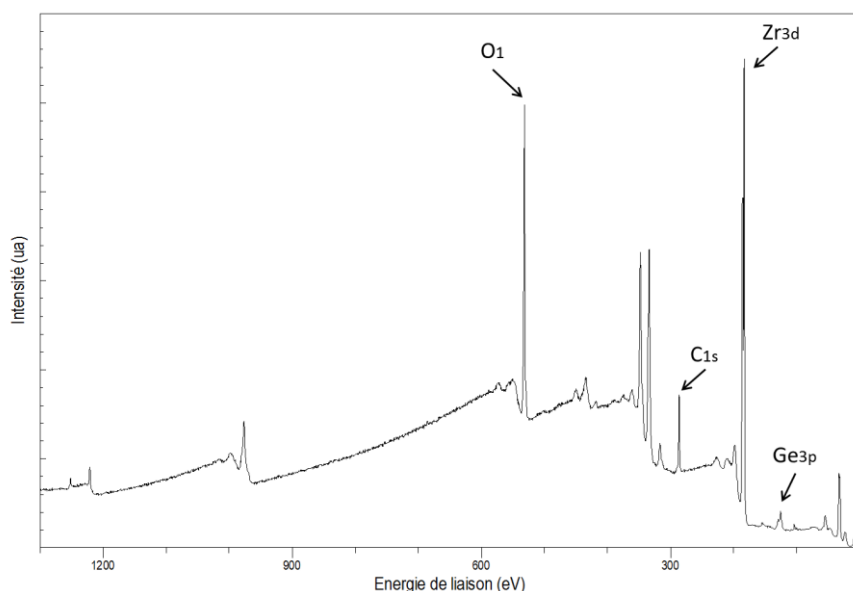


Figure IV.17 : Spectre XPS large dit « survey » de l'échantillon de type ZG15 recuit déposé sur silicium. Les pics étudiés ont été indexés.

La Figure IV.18 représente l'orbitale O 1s pour l'échantillon ZG5. On peut voir que le spectre se décompose en deux familles de liaisons. À 530 eV se trouvent les signatures de l'oxyde de zirconium (O-Zr) et de l'oxyde de germanium (O-Ge). Ces deux composantes ne sont pas différenciables du fait de leur proximité en énergie et de la faible intensité de la composante O-Ge. Pour les quatre échantillons, la partie de l'orbitale correspondant aux liaisons O-Zr et O-Ge est positionnée à 530 eV. La seconde partie de l'orbitale est composée des liaisons hydroxydes. Cette composante est observée lorsque les couches minces d'oxyde sont en présence de l'humidité de l'air. Elle se situe à une énergie de 531,7 eV. Selon les échantillons elle occupe de 14 à 19 % de l'orbitale O 1s.

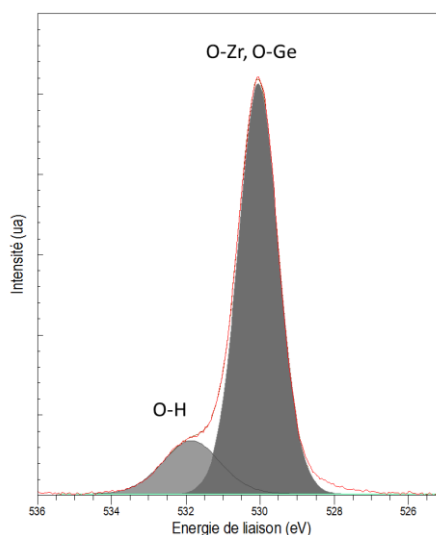


Figure IV.18 : Spectre XPS de l'orbitale O 1s pour l'échantillon de type ZG5.

²⁰ S.D. Gardner et al. *Carbon* 33, 5 (1995).

Le spectre XPS de l'orbitale Zr 3d est représenté sur la Figure IV.19 pour l'échantillon de type ZG10. Le couplage spin-orbite a pour conséquence une décomposition en deux composantes, la composante Zr 3d_{5/2} à basse énergie et la composante Zr 3d_{3/2} à haute énergie. L'écart d'énergie entre ces deux composantes est égal à 2,4 eV pour tous les échantillons. Aucune composante métallique n'est observée, quelle que soit la quantité de germanium dans la couche. On peut considérer que le zirconium est entièrement au degré d'oxydation +4.

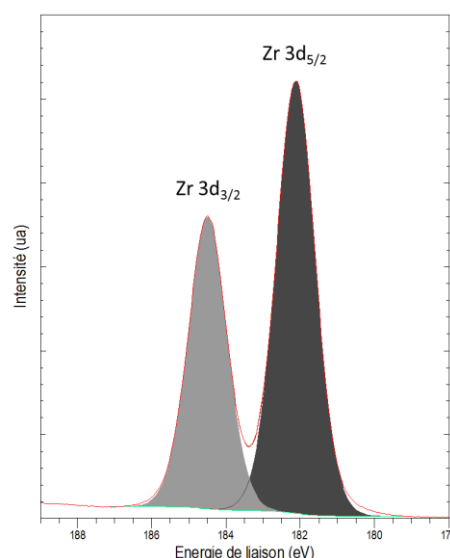


Figure IV.19 : Spectre XPS de l'orbitale Zr 3d pour l'échantillon de type ZG10.

La Figure IV.20 représente les spectres XPS de l'orbitale Ge 3P pour les différents échantillons étudiés. On n'observe pas la présence de germanium pour l'échantillon de zircone non dopée Z0. Cette remarque n'est pas anodine puisque l'oxyde de zirconium est déposé dans la même chambre que l'oxyde de germanium. La mesure XPS exclut donc toute contamination des couches de zircone pure par le germanium présent de manière résiduelle dans la chambre.

Le germanium est observé sous la forme d'un doublet représentatif du couplage spin-orbite pour l'orbitale Ge 3p. Il n'y a pas de composante métallique visible, on considère donc que tout le germanium se trouve sous sa forme oxydée.

Les concentrations de chaque élément ont été mesurées à l'aide de l'analyse XPS. Pour chaque élément les aires des orbitales ont été calculées puis corrigées par un facteur de sensibilité (RSF). Ce facteur est déterminé empiriquement pour l'équipement XPS avant chaque mesure grâce à des étalons. Les résultats sont regroupés dans le Tableau 5. On observe une contamination de carbone de l'ordre de 25 % de la concentration totale. Ces valeurs sont proches de celle mesurée dans le chapitre 3 pour les échantillons dopés avec du tantale. Cette contamination correspond à la couche de surface observée en XRR.

Le rapport $\frac{\text{Ge}}{\text{Zr}+\text{Ge}}$ été calculé à partir des mesures XPS. On peut voir qu'il est égal aux mesures réalisées par microsonde de Castaing dans la section 1.2. L'analyse XPS étant particulièrement sensible à la surface, contrairement à la mesure par microsonde qui rend compte de la concentration dans toute la couche, il n'y a pas de gradient de germanium à grande échelle dans les couches de zircone dopées. Cette affirmation n'est pas en contradiction avec les oscillations mesurées par TEM dans le paragraphe 3.1. On peut conclure que la concentration de germanium varie autour d'une valeur moyenne qui est constante dans toute la couche.

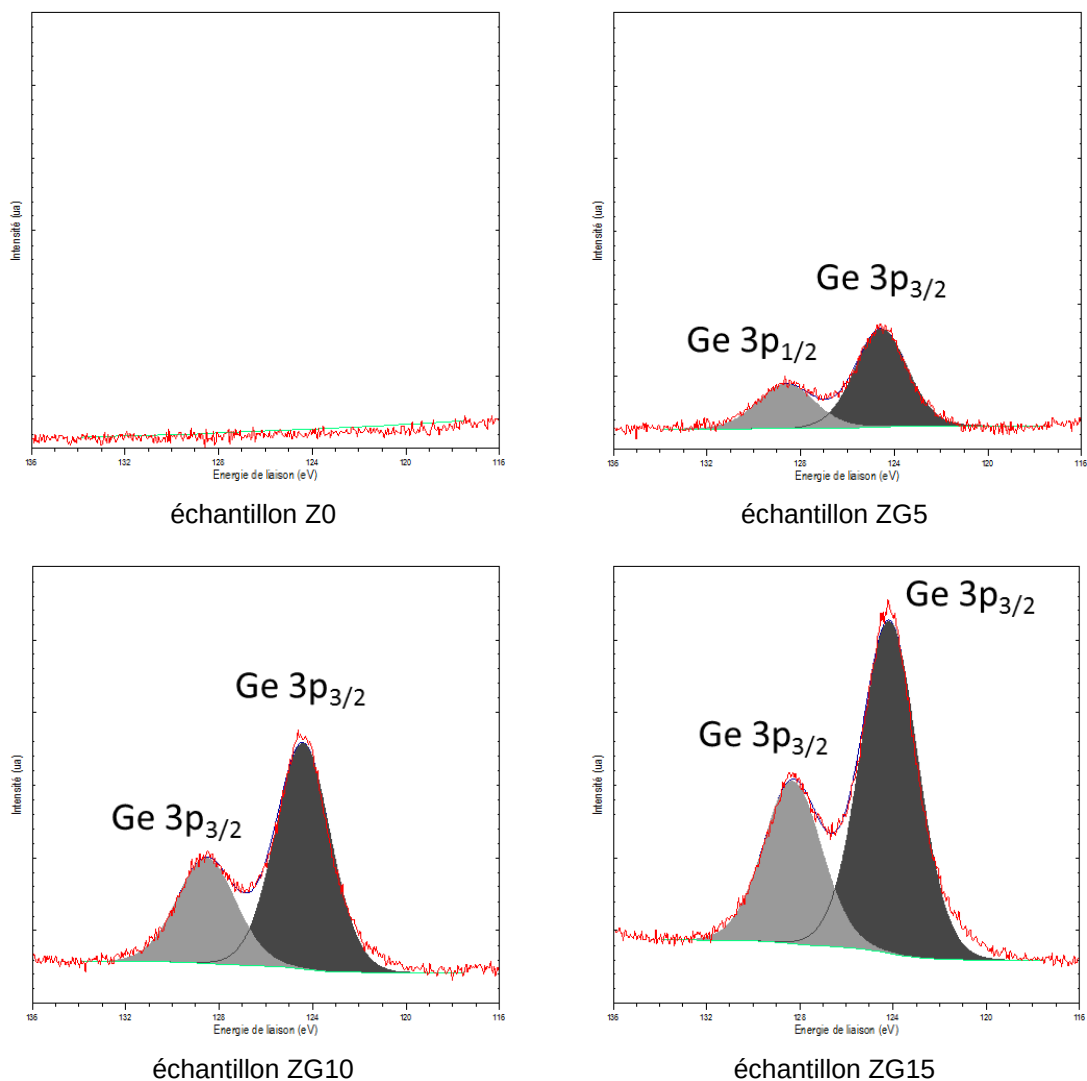


Figure IV.20 : Spectre XPS de l'orbitale Ge 3p pour l'échantillon Z0, ZG5, ZG10 et ZG15.

Tableau 5 : Mesures par XPS de la concentration des éléments présents dans les couches de zircone dopée avec du germanium.

Élément (orbitale)	C (1 s)	O (1 s)	Zr (3D 5/2)	Ge (3p)	
RSF	10,9	25,6	65,7	46,7	
Z0	29 %	48 %	22 %	-	$\frac{\text{Ge}}{\text{Zr+Ge}} (\pm 1 \%)$
ZG5	27 %	50 %	23 %	0,9 %	4 %
ZG10	25 %	51 %	22 %	2,1 %	9 %
ZG15	25 %	51 %	21 %	3,3 %	14 %

3.3 Mesure de la largeur de bande interdite

La valeur de la bande interdite des isolants est une propriété majeure dans la fabrication de capacité MIM puisqu'elle permet de modifier des caractéristiques telles que les courants de fuite ou le champ de claquage. Comme il a été observé dans le chapitre 3, l'ajout de dopants dans l'oxyde de zirconium peut avoir pour conséquence de diminuer la largeur de bande interdite de la zircone et ainsi dégrader les performances de la capacité MIM. Il est donc essentiel de connaître l'effet du germanium sur la valeur de la bande interdite de la zircone.

Pour caractériser la largeur de bande interdite des différents échantillons, des mesures ellipsométriques ont été mises en œuvre. La largeur de bande interdite de la zircone étant élevée (environ 5 eV) les mesures ont été réalisées avec un ellipsomètre UV pouvant atteindre une énergie de 8 eV. Un modèle optique fait d'une couche de zircone en surface et d'une couche de silice à l'interface avec le silicium a été utilisé pour modéliser les résultats obtenus par l'expérience. La fonction diélectrique de la couche de zircone a été modélisée par un modèle complexe à deux oscillateurs de Tauc-Lorentz. Les mesures sont présentées sur la Figure IV.21.

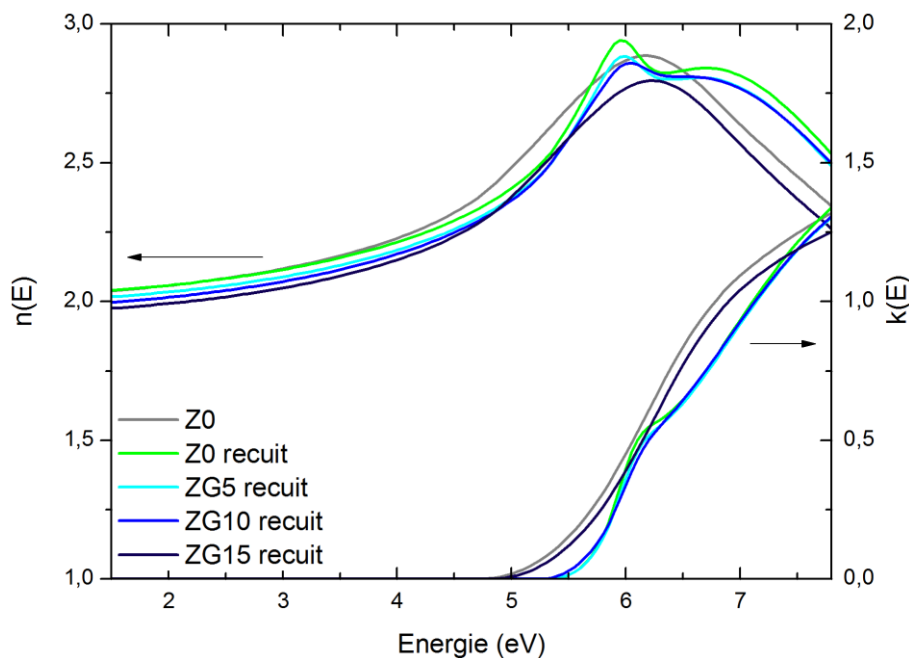


Figure IV.21 : Mesure ellipsométrique des indices de réfraction n et coefficient d'extinction k des échantillons Z0 recuit ou non et des échantillons ZG5, ZG10 et ZG15 recuit.

On observe que pour les faibles énergies (entre 1 et 2 eV) l'indice de réfraction de la couche diminue lorsqu'on ajoute du germanium dans la zircone. Il est supérieur à 2 pour la couche de Z0, qu'elle soit recuite ou non, il est égal à 2 pour la couche ZG10 et devient inférieur à 2 pour la couche de type ZG15. Cette diminution provient de l'indice de l'oxyde de germanium qui est plus faible que celui de la zircone, il est mesuré comme étant de 1,6 à 2,1 eV²¹. L'indice de réfraction évolue de manière linéaire

²¹ J.W. Fleming *Applied Optics* 23, 24 (1984).

avec la composition pour différents mélanges d'oxyde comme $\text{HfO}_2\text{-SiO}_2$ ²² ou $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$ ²³.

La largeur de bande interdite des échantillons a été mesurée grâce à l'ajustement des courbes de Tauc. Les résultats sont présentés sur la Figure IV.22. Les échantillons ZG5 et ZG10 possèdent une largeur de bande interdite proche de 5,4 eV ce qui est cohérent avec celle de la zircone recuite et cristallisée Z0. La largeur de bande interdite de l'oxyde de germanium étant proche de celle de la zircone avec une valeur de 5,8 eV²⁴ il est plausible que les quantités de germanium soient trop faibles pour modifier la largeur de bande interdite. Comme déduit dans le paragraphe 2.1, l'échantillon ZG15 n'est pas cristallisé après le recuit. La valeur de sa bande interdite est donc égale à celle de la zircone amorphe, soit 5 eV. Le germanium ne modifie donc pas à proprement dit la valeur de la bande interdite de la zircone, mais il peut la réduire en stabilisant la phase amorphe dont la valeur de bande interdite est réduite par rapport à la zircone quadratique.

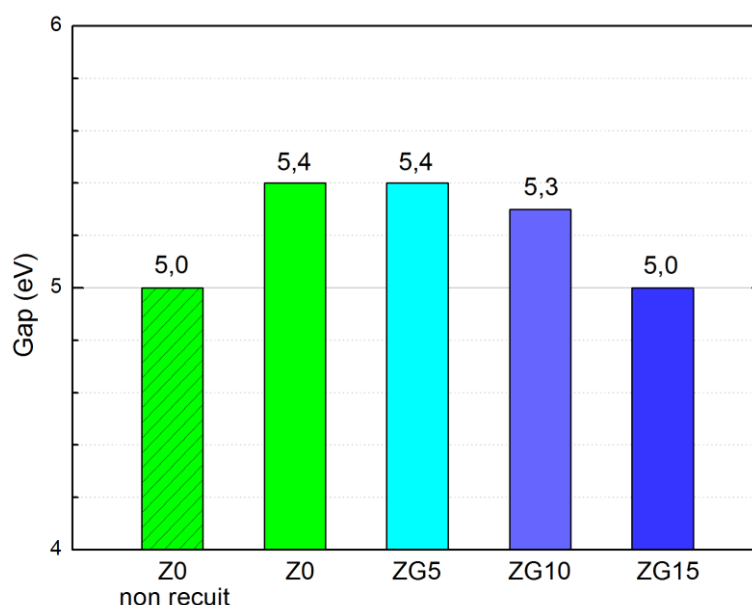


Figure IV.22 : Mesure de la largeur de bande interdite optique par ellipsométrie pour les couches de zircone dopée avec du germanium.

3.4 Conclusion

Dans ce chapitre plusieurs caractérisations ont été mises en œuvre pour localiser le germanium à l'intérieur de la couche de zircone. Des mesures ToF-SIMS ont montré que le germanium est réparti de façon homogène dans l'empilement avant et après le recuit. Il n'y a pas de gradient à l'intérieur de la couche de zircone. Cette affirmation est confirmée par l'étude de la concentration par XPS en surface qui recoupe parfaitement les caractérisations par microsonde. Cependant, ces techniques de caractérisation ont des résolutions limitées en profondeur. Pour améliorer cette résolution, une étude par

²² L.O. Jensen et al., vol. 7842, 2010.

²³ Y.Y. Huang, A. Sarkar, and P.C. Schultz *Journal of Non-Crystalline Solids* 27, 1 (1978).

²⁴ S. Fadida et al. *Microelectronic Engineering* 88, 7 (2011).

microscope électronique en transmission a été mise en œuvre. Les analyses avec des détecteurs chimiques EDX et EELS ont permis de conclure sur la présence de germanium localement concentré. Ces pics de concentration, présents après le recuit, correspondent au mode de dépôt des échantillons en multicouche.

Enfin, la largeur de bande interdite des couches minces de zircone dopée avec du germanium a été évaluée par ellipsométrie. L'introduction du germanium ne modifie pas directement la largeur de bande interdite de la zircone, les échantillons de type ZG5 et ZG10 ont une largeur de bande interdite proche de 5,4 eV. Cependant l'ajout de germanium augmente la température de cristallisation ce qui a pour conséquence le caractère amorphe de l'échantillon de ZG15 après recuit. Sa largeur de bande interdite est donc réduite à 5 eV comme celui de la zircone pure amorphe.

4 Propriétés électriques de la zircone dopée avec du germanium

Dans les chapitres précédents, des caractérisations ont été menées dans le but d'évaluer les propriétés physico-chimiques des couches minces de zircone dopées avec du germanium. Il convient maintenant d'étudier les propriétés électriques de ces couches. Nous avons pour cela intégré des couches de zircone dopée avec du germanium dans des capacités MIM. Des mesures de densité de capacité ont été effectuées afin d'en déduire les constantes diélectriques des couches. La densité de courant de fuite de chaque type de condensateurs sera aussi discutée.

4.1 Mesure de la constante diélectrique

Pour mesurer la constante diélectrique des couches minces de zircone, il faut connaître deux données essentielles : la densité de capacité et l'épaisseur des couches. Trois échantillons de zircone dopée avec du germanium ZG5, ZG10 et ZG15 basé sur le modèle décrit dans la section 1.1 sont testés. Un échantillon de zircone pure Z0 composé de 80 cycles est pris comme référence. Chaque échantillon a été déposé sur deux plaquettes (soient huit plaquettes au total) afin de s'assurer de la bonne reproductibilité du procédé de fabrication.

La densité de capacité à champ nul a été mesurée sur des condensateurs ayant une surface de $8000 \mu\text{m}^2$. Chaque plaquette contient 22 condensateurs ce qui correspond à 44 points de mesure par type d'échantillon. La densité de capacité est représentée en pourcentage cumulé sur la Figure IV.23.

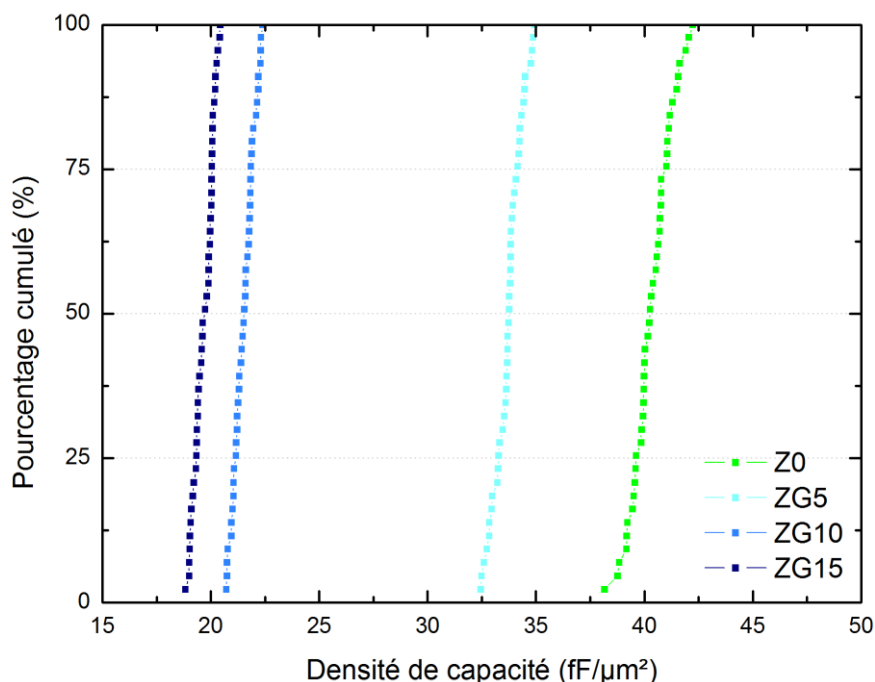


Figure IV.23 : Densité de capacité cumulé mesuré sur des condensateurs de $8000 \mu\text{m}^2$ pour les échantillons de type Z0, ZG5, ZG10 et ZG15.

On observe une faible dispersion en densité de capacité pour chaque type d'échantillon. L'homogénéité du dépôt d'oxyde ainsi que la robustesse des étapes de fabrication de la structure MIM sont ici mises en évidence. Une étude détaillée de la reproductibilité du procédé de fabrication des capacités MIM sera effectuée dans le Chapitre 5.

Pour calculer la constante diélectrique, la valeur médiane de la densité de capacité ainsi que l'épaisseur des couches mesurées par XRR dans la section 1.3 ont été utilisées. Il faut préciser que les mesures XRR faites sur l'échantillon Z0 portent sur une couche de 95 cycles PEALD, contre 80 cycles pour l'échantillon intégré dans les capacités MIM. L'épaisseur a donc été corrigée en tenant compte d'une vitesse de croissance par cycle constante. Les résultats sont présentés sur la Figure IV.24.

On peut voir que les quatre échantillons se divisent en deux groupes. Le premier groupe contient l'échantillon de zircone pure Z0 ainsi que l'échantillon ZG5, le moins dopé en germanium avec 4 %. Leur constante diélectrique est d'environ 28. L'ajout d'une faible quantité de germanium dans la couche ne modifie pas la valeur de la constante diélectrique comme dans le cas des expériences de Tsoutsou²⁵. Le second groupe est composé des échantillons possédant une plus grande concentration de germanium. On mesure des constantes diélectriques proches de 19 pour les échantillons ZG10 et ZG15. Cette valeur est proche de la constante diélectrique de la zircone amorphe, qu'elle soit mesurée²⁵ ou calculée théoriquement²⁶. On peut en déduire que ces deux types de couches ne cristallisent pas lors des étapes de fabrication des capacités MIM. Ce phénomène était prévisible pour la couche de ZG15 puisque ces couches ont une température de cristallisation mesurée égale à 560°C

²⁵ L. Koltunski and R. a. B. Devine *Applied Physics Letters* 79, 3 (2001).

²⁶ D. Ceresoli and D. Vanderbilt *Physical Review B* 74, 12 (2006).

lorsqu'elles sont encapsulées par des électrodes en TiN (section 2.2). Les recuits de fabrication des capacités MIM étant essentiellement effectués à 400 °C, ils subissent une température insuffisante pour que les couches de zircone dopée avec 14 % de germanium cristallisent. La couche de zircone dopée ZG10 cristallise à une température de 440 °C lors des mesures en température en GIXRD, mais elle est cristallisée après les recuits à 400 °C pendant 30 minutes. Il n'était donc pas certain que cette couche soit amorphe lorsqu'elle est intégrée dans une capacité MIM.

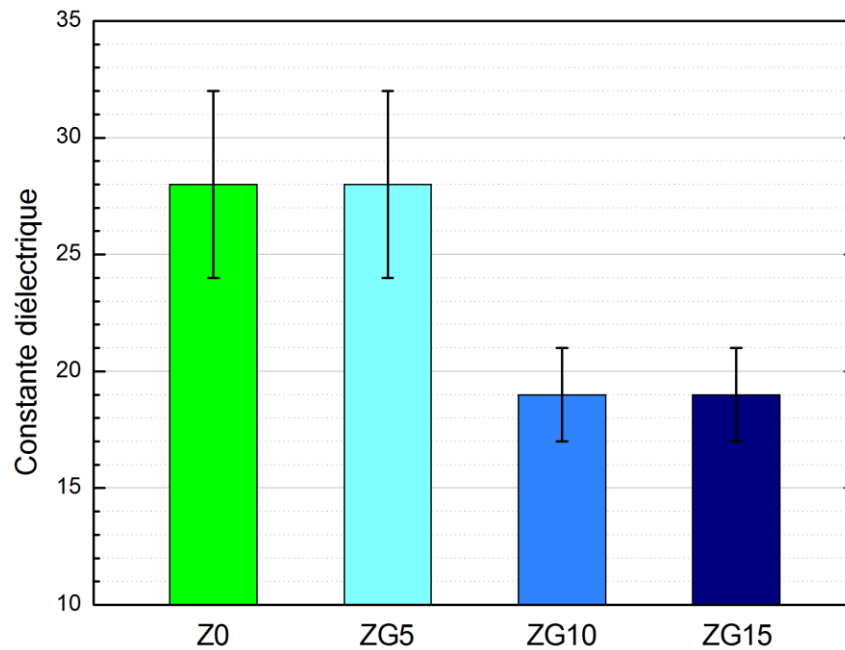


Figure IV.24 : Constantes diélectriques mesurées pour les échantillons de type Z0, ZG5, ZG10 et ZG15.

4.2 Mesure des courants de fuite

Les capacités de découplage sont polarisées de façon permanente lorsqu'elles sont intégrées dans un produit. Elles doivent donc être de bons isolants pour limiter la consommation électrique. Pour évaluer les fuites des couches minces de zircone dopée avec du germanium, des mesures de densité de courant de fuite ont été mises en œuvre. La Figure IV.1 représente la densité de courant de fuite à -1,1 V en fonction de la densité de capacité à champ nul. La valeur de 1,1 V est la tension de fonctionnement typique pour des puces CMOS 28 nm fabriquées à STMicroelectronics.

On peut voir que les échantillons de zircone dopée avec du germanium ont des courants de fuite inférieurs à 10^{-7} A/cm² lorsqu'ils sont polarisés avec une tension de -1,1 V. L'échantillon de zircone pure se situe à 10^{-7} A/cm². À cause d'une plus faible épaisseur, le champ électrique est plus important pour cet échantillon ce qui favorise les courants de fuite. Cependant tous ces échantillons respectent les critères de performances des capacités MIM. Pour obtenir des différences plus significatives entre les échantillons, il faut augmenter le champ électrique. Des mesures similaires ont été réalisées à -4 V. Elles sont présentées sur la Figure IV.26.

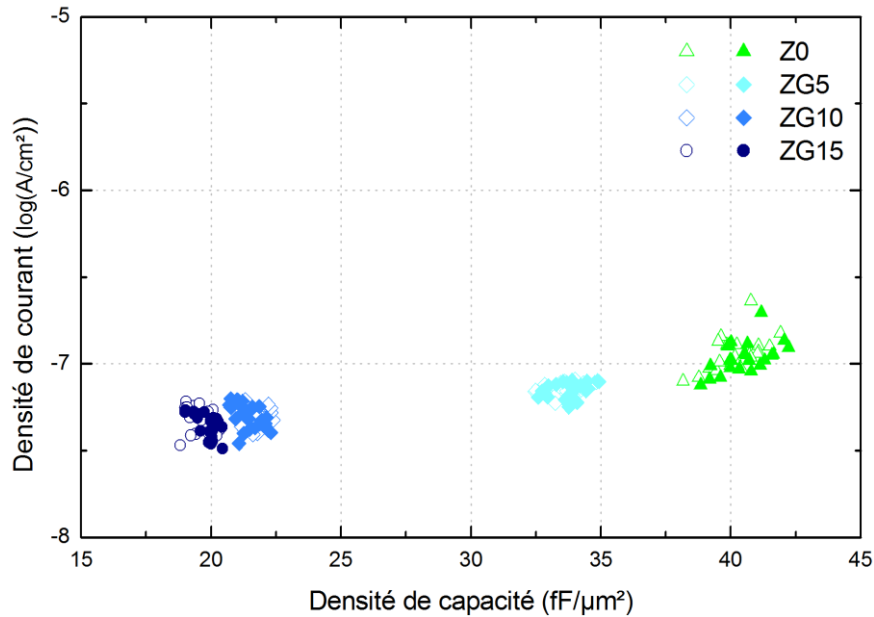


Figure IV.25 : Densité de courant de fuite à -1,1 V en fonction de la densité de capacité.

Les courbes de tendance ont été représentées pour les différents échantillons. Elles permettent d'extrapoler la valeur des courants de fuite à des densités de capacité différentes. Les échantillons de zircone ZG10 et ZG15 évoluent selon la même courbe de tendance entre densité de courant de fuites et densité de capacité. Bien que la quantité de germanium dans ces deux échantillons soit différente, ils possèdent des propriétés diélectriques semblables. Ces similitudes proviennent de la nature amorphe de ces deux échantillons après l'intégration comme nous avons pu le voir dans la section 4.1. Ces deux couches constituent un moins bon compromis entre densité de courant de fuites et densité de capacité que les couches de zircone pure Z0. Ce constat est logique puisque l'échantillon Z0 est cristallisé ce qui lui permet d'avoir une bande interdite plus large et une constante diélectrique plus élevée que les échantillons ZG10 et ZG15.

Comme nous avons pu le voir grâce aux mesures de constante diélectrique, l'échantillon de ZG5 est cristallisé. Cela lui permet d'avoir une densité de capacité supérieure de 50 % aux échantillons ZG10 et ZG15 pour une même densité de courant de fuite. En comparaison à l'échantillon de zircone pure on peut voir que la couche de zircone dopée avec 4 % de germanium possède un meilleur compromis entre les fuites et la capacité. En effet, les courbes de tendance indiquent que, pour une même densité de capacité, les courants de fuites sont inférieurs d'une décade pour la couche ZG5. Cette amélioration est donc significative par rapport à l'échantillon de zircone pure.

Il faut signaler qu'une partie des condensateurs de type Z0 a atteint le point de rupture diélectrique à la tension de 4 V et est en court-circuit, ils sont représentés par les points à 500 A.cm^{-2} . Ils correspondent à des couches plus fines où la valeur du champ électrique a atteint celle du champ de claquage.

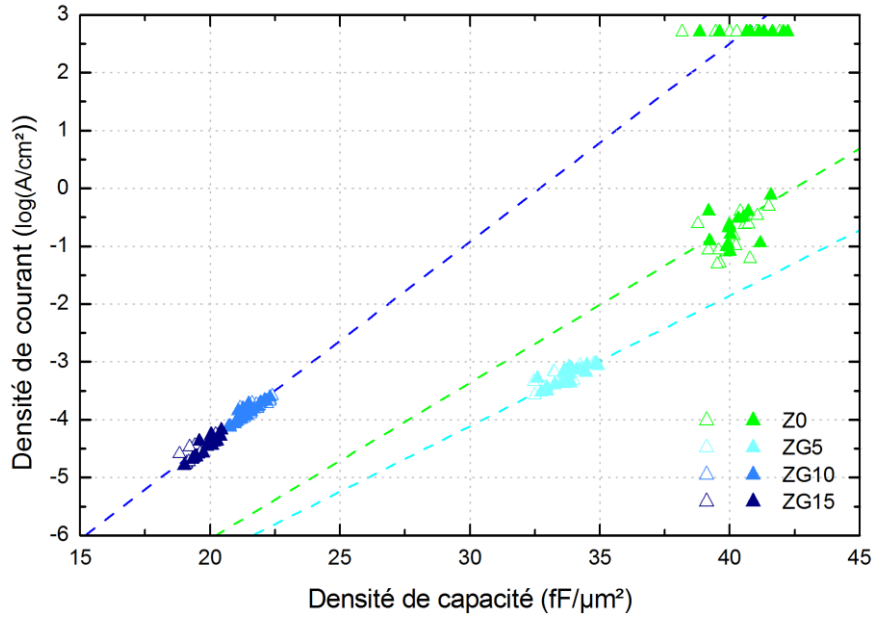


Figure IV.26 : Densité de courant de fuite à -4 V en fonction de la densité de capacité.

Pour étudier le champ de claquage des capacités MIM, la densité de courant de fuite est représentée en fonction du champ électrique pour une couche mince de zircone pure et une couche de zircone avec 4 % de germanium (Figure IV.27). On observe que le champ de claquage est augmenté par l'ajout de germanium. Pour la polarisation négative, le champ de claquage passe de 6,2 à 7,6 M.cm⁻¹ et de 5,9 à 6,8 M.cm⁻¹ pour la polarisation positive.

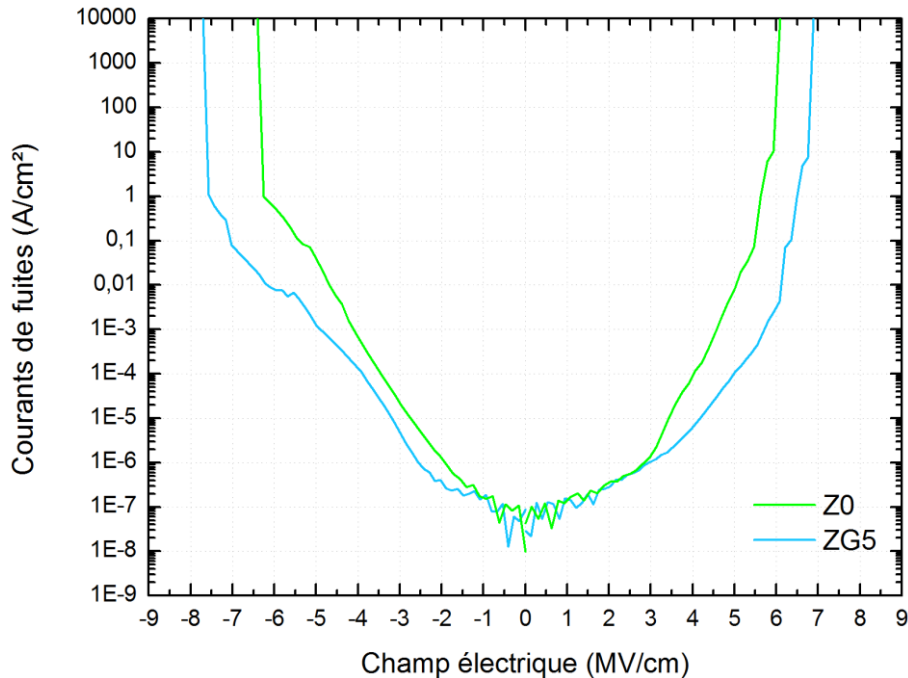


Figure IV.27 : Densité de courant en fonction du champ électrique pour des couches minces de zircone pure Z0 et de zircone dopée avec 4 % de germanium ZG5.

De plus, l'ajout de germanium améliore les propriétés isolantes des couches de zircone. Pour un champ électrique de -5 MV.cm⁻¹ les courants de fuites sont inférieurs d'une décade pour l'échantillon ZG5. Cette valeur est comparable avec les données de

la Figure IV.26. Dans la polarisation positive, le gain est encore plus important avec amélioration de deux décades à 5 MV.cm^{-1} . On remarque une dissymétrie entre les courants de fuites selon le signe de la polarisation. Que ce soit pour la zircone dopée ou la zircone pure, la densité de courant de fuite est plus importante pour les polarisations négatives.

Le dopage au germanium permet donc une amélioration significative des propriétés diélectriques des couches de zircone avec une augmentation des champs de claquage ainsi qu'une réduction des courants de fuites.

4.3 Conclusion

Des mesures électriques ont été effectuées sur des capacités MIM contenant de l'oxyde de zirconium pur et dopé avec du germanium. Les films minces contenant les plus fortes concentrations de germanium (de 10 à 15 %) restent amorphes après le procédé de fabrication des capacités MIM. Ils possèdent une constante diélectrique de 19 proche de celle de la zircone amorphe, ce qui est insuffisant pour atteindre des densités de capacité supérieures à $30 \text{ fF}/\mu\text{m}^2$. Les couches minces de zircone dopée avec 4 % de germanium cristallisent lors des étapes de fabrication des capacités MIM. Elles possèdent une constante diélectrique proche de 30, ce qui est la valeur usuelle pour des couches minces polycristallines de zircone quadratique. Si l'ajout de germanium ne modifie pas la constante diélectrique, il permet la réduction des courants de fuites dans les deux polarisations. Les champs de claquage sont augmentés pour l'échantillon ZG5. Cette propriété est essentielle pour obtenir des capacités MIM répondant aux critères de fiabilité. Nous reviendrons sur ce point dans le dernier chapitre de cette thèse.

5 Conclusions

Dans ce chapitre des solutions solides de germanium dans l'oxyde de zirconium ont été déposées par PEALD. Le but de ce dopage est de favoriser la phase quadratique, car elle possède une constante diélectrique élevée, ce qui est nécessaire à la fabrication de capacité MIM à forte densité. Les échantillons de zircone dopée germanium sont fabriqués sous la forme d'un multi couche, composé de 5 couches de GeO_2 et 6 couches de ZrO_2 . Chaque couche de ZrO_2 est faite de 15 cycles PEALD tandis que les couches de GeO_2 varient de 1 à 3 cycles pour modifier la concentration de germanium dans l'empilement. Au total, les échantillons sont composés d'une valeur constante de 90 cycles de ZrO_2 avec un nombre de cycles de GeO_2 qui varie de 5 à 15. Des mesures de concentration par microsonde de Castaing ont été réalisées sur les couches dopées avec du germanium. Les rapports $\frac{\text{Ge}}{\text{Zr}+\text{Ge}}$ mesurés sont de 4, 9 et 14 %. Des concentrations similaires ont aussi été mesurées par spectroscopie de photoélectrons.

Des mesures de diffraction de rayons X en incidence rasante ont été effectuées dans le but d'étudier la microstructure des couches. L'ajout de germanium dans la zircone ne crée pas de nouvelles phases cristallines. Les couches sont cristallisées dans la phase quadratique comme dans le cas de couches de zircone pure. Un déplacement des pics de diffraction vers les grands angles est observé, il provient du

faible rayon ionique du germanium qui tend à réduire le paramètre de maille de l'oxyde de zirconium. Ce phénomène confirme que le germanium est en solution solide dans la zircone quadratique. La température de cristallisation des couches a aussi été évaluée par GIXRD. L'ajout de germanium dans la zircone augmente de manière considérable la température de cristallisation des échantillons. On peut voir que pour l'échantillon dopé avec 14 % de germanium déposé sur silicium la température de cristallisation est de 520 °C, soit 220 °C de plus que la couche de zircone pure. Les couches encapsulées dans deux électrodes voient aussi leur température de cristallisation augmenter de l'ordre de la dizaine de degrés. Ces informations se révèlent utiles puisque la concentration de germanium pourra être ajustée pour obtenir une couche amorphe ou cristalline.

Des caractérisations physico-chimiques ont été mises en œuvre pour localiser les différents éléments dans l'empilement et observer leurs évolutions pendant le recuit. Les mesures ToF-SIMS réalisées sur des couches de zircone déposées sur silicium ne montrent aucune évolution pendant le recuit. Un empilement MIM complet avec une électrode inférieure en aluminium/nitride de titane et une électrode supérieure en nitride de titane a aussi été analysé avant et après recuit. On observe une interdiffusion entre le TiN et l'aluminium de l'électrode inférieure. Aucune modification des positions du zirconium et du germanium par le recuit n'est observable. La résolution des mesures ToF-SIMS reste cependant limitée. Pour augmenter la précision, des mesures TEM-EDX et EELS ont été faites après recuit sur un échantillon dopé avec 4 % de germanium. Ces caractérisations ont montré que le germanium est localisé en cinq couches et ne diffuse pas pendant le recuit.

Des mesures ellipsométriques ont permis d'évaluer la valeur de la bande interdite des différents échantillons de zircone. On peut voir que l'ajout de germanium ne modifie pas la valeur de la bande interdite de la zircone. Cependant, pour les grandes quantités de germanium, les couches restent amorphes après le recuit. La largeur de bande interdite de la zircone est alors réduite.

Les propriétés électriques des couches de zircone dopée avec du germanium ont été évaluées en les intégrant à des capacités MIM. On peut conclure que l'échantillon dopé avec 4 % de germanium possède une constante diélectrique d'environ 28, semblable à celle de la zircone non dopée déposée par PEALD. Pour les échantillons dopés avec une quantité plus importante, les couches restent amorphes. Leur constante diélectrique est donc réduite à 19. Des mesures de courants de fuite ont été réalisées. Ainsi, 4 % de germanium dans la couche de zircone permet de diminuer les courants de fuites, mais aussi d'augmenter les champs de claquage. Ces caractérisations électriques sont donc prometteuses pour la fabrication de capacités MIM à forte densité de capacité. Elles doivent être complétées par des mesures de reproductibilité ainsi que des mesures de fiabilité qui seront présentées au chapitre suivant.

6 Bibliographie

1. P. Tsipas et al. "Germanium-Induced Stabilization of a Very High-K Zirconia Phase in $\text{ZrO}_2/\text{GeO}_2$ Gate Stacks" *Applied Physics Letters* 93, **8** (2008): p. 082904.
2. D. Tsoutsou et al. "Stabilization of a Very High-K Tetragonal ZrO_2 Phase by Direct Doping with Germanium" *Microelectronic Engineering* 86, **7–9** (2009): p. 1626–1628.
3. D. Fischer and A. Kersch "The Effect of Dopants on the Dielectric Constant of HfO_2 and ZrO_2 from First Principles" *Applied Physics Letters* 92, **1** (2008): p. 012908.
4. C.-K. Lee et al. "First-Principles Study on Doping and Phase Stability of HfO_2 " *Physical Review B* 78, **1** (2008).
5. C. Vallée et al. "Inorganic to Organic Crossover in Thin Films Deposited from O_2/TEOS Plasmas" *Journal of Non-Crystalline Solids* 272, **2–3** (2000): p. 163–173.
6. R. Thomas et al. "Liquid-Injection MOCVD of ZrO_2 Thin Films Using Zirconium Bis(diethylamido)-Bis(di-Tert-Butylmalonato) as a Novel Precursor" *Chemical Vapor Deposition* 12, **5** (2006): p. 295–300.
7. H.B. Profijt et al. "Plasma-Assisted Atomic Layer Deposition: Basics, Opportunities, and Challenges" *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 29, **5** (2011): p. 050801.
8. W. Weinreich et al. "Structural Properties of as Deposited and Annealed ZrO_2 Influenced by Atomic Layer Deposition, Substrate, and Doping" *Journal of Vacuum Science & Technology A* 31, **1** (2013): p. 01A119.
9. F. Boscherini et al. "Atomic Scale Mechanism for the Ge-Induced Stabilization of the Tetragonal, Very High- κ , Phase of ZrO_2 " *Applied Physics Letters* 99, **12** (2011): p. 121909–121909–3.
10. P. Li, I.-W. Chen, and J.E. Penner-Hahn "Effect of Dopants on Zirconia Stabilization—An X-Ray Absorption Study: II, Tetravalent Dopants" *Journal of the American Ceramic Society* 77, **5** (1994): p. 1281–1288.
11. G. Abadias "Stress and Preferred Orientation in Nitride-Based PVD Coatings" *Surface and Coatings Technology* 202, **11** (2008): p. 2223–2235.
12. S. Mahieu et al. "Biaxial Alignment in Sputter Deposited Thin Films" *Thin Solid Films* 515, **4** (2006): p. 1229–1249.
13. G.R. C. Zhao "In Situ Crystallisation in ZrO_2 Thin Films during High Temperature X-Ray Diffraction" *Microelectronics Reliability* 41, **7** (2001): p. 995–998.
14. S.V. Ushakov, C.E. Brown, and A. Navrotsky "Effect of La and Y on Crystallization Temperatures of Hafnia and Zirconia" *Journal of Materials Research* 19, **03** (2004): p. 693–696.
15. W. Weinreich et al. "Impact of Interface Variations on J–V and C–V Polarity Asymmetry of MIM Capacitors with Amorphous and Crystalline $\text{Zr}_{(1-x)}\text{Al}_x\text{O}_2$ Films" *Microelectronic Engineering* 86, **7–9**. INFOS 2009 (2009): p. 1826–1829.
16. S. Karlin and P. Colomban "Phase Diagram, Short-Range Structure, and Amorphous Phases in the $\text{ZrO}_2\text{-GeO}_2\text{(-H}_2\text{O)}$ System" *Journal of the American Ceramic Society* 82, **3** (1999): p. 735–741.
17. D. Tsoutsou et al. "Stabilization of Very High-K Tetragonal Phase in Ge-Doped ZrO_2 Films Grown by Atomic Oxygen Beam Deposition" *Journal of Applied Physics* 106, **2** (2009): p. 024107.
18. H. De Witte et al. "Ion-Bombardment Artifact in TOF-SIMS Analysis of $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ Stacks" *Applied Surface Science* 203–204. Secondary Ion Mass Spectrometry SIMS XIII (2003): p. 523–526.
19. S. Gilles et al. "Deposition of (Ti,Al)N Thin Films by Organometallic Chemical Vapor Deposition: Thermodynamic Predictions and Experimental Results" *Surface and*

-
- Coatings Technology* 94–95. 24th International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films (1997): p. 285–290.
20. S.D. Gardner et al. "Surface Characterization of Carbon Fibers Using Angle-Resolved XPS and ISS" *Carbon* 33, 5 (1995): p. 587–595.
 21. J.W. Fleming "Dispersion in GeO₂—SiO₂ Glasses" *Applied Optics* 23, 24 (1984): p. 4486.
 22. L.O. Jensen et al. "Investigations on SiO₂/HfO₂ Mixtures for Nanosecond and Femtosecond Pulses" 7842:784207–784207–10, 2010.
 23. Y.Y. Huang, A. Sarkar, and P.C. Schultz "Relationship between Composition, Density and Refractive Index for Germania Silica Glasses" *Journal of Non-Crystalline Solids* 27, 1 (1978): p. 29–37.
 24. A. Salaün et al. "ZrO₂ Thin Film Deposition on TiN by Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition Using Cyclopentadienyltris (dimethylamino) Zirconium" *ECS Journal of Solid State Science and Technology* 3, 3 (2014): p. N39–N45.
 25. J.-W. Park et al. "Optical Properties of Thermally Annealed Hafnium Oxide and Their Correlation with Structural Change" *Journal of Applied Physics* 104, 3 (2008): p. 033521.
 26. S. Fadida et al. "Band Alignment of Hf–Zr Oxides on Al₂O₃/GeO₂/Ge Stacks" *Microelectronic Engineering* 88, 7 (2011): p. 1557–1559.
 27. L. Koltunski and R. a. B. Devine "Infrared Properties of Room-Temperature-Deposited ZrO₂" *Applied Physics Letters* 79, 3 (2001): p. 320–322.
 28. D. Ceresoli and D. Vanderbilt "Structural and Dielectric Properties of Amorphous ZrO₂ and HfO₂" *Physical Review B* 74, 12 (2006): p. 125108.

Chapitre V: Ingénierie des structures

Métal-Isolant-Métal

Ce chapitre sera consacré à l'étude approfondie des propriétés électriques des couches de zircone dopée avec du germanium. Tout d'abord, nous nous intéresserons à la reproductibilité et à l'uniformité du procédé de fabrication des capacités MIM. Ensuite, des mesures de fiabilité seront réalisées sur des capacités MIM embarquant des couches minces de zircone dopée avec du germanium. Enfin les propriétés électriques d'empilements bicouches amorphes/cristallins seront caractérisées. L'intérêt de ces empilements sera discuté.

Chapitre V: Ingénierie des structures Métal-Isolant-Métal	147
1 Etude de la reproductibilité des dépôts	149
1.1 Dépôt de zircon pure	149
1.2 Dépôt de zircon dopée avec du germanium.....	150
1.3 Conclusion	152
2 Fiabilité des capacités MIM	153
2.1 Fiabilité des capacités MIM en zircon pure et dopée Ge	154
2.2 Effet de l'interface entre l'électrode inférieure et le diélectrique	155
2.3 Conclusion	156
3 Empilements amorphes/cristallins à base de zircon dopée avec du germanium	157
3.1 Description des empilements étudiés.....	157
3.2 Mesures des constantes diélectriques	158
3.3 Mesure des courants de fuites	159
3.4 Fiabilité des empilements	160
3.5 Conclusion	161
4 Conclusion	162
5 Bibliographie.....	163

1 Étude de la reproductibilité des dépôts

En microélectronique et plus généralement en science la notion de reproductibilité est essentielle. En effet, il est important de pouvoir répéter une mesure et d'obtenir un résultat identique pour valider un raisonnement. Dans cette section, la reproductibilité des dépôts de zircone pure sera discutée via l'étude des propriétés électriques des capacités MIM. La reproductibilité des dépôts de zircone pure sera ensuite comparée à celle des dépôts de zircone dopée avec du germanium.

1.1 Dépôt de zircone pure

Des capacités MIM ont été fabriquées sur plusieurs plaquettes de silicium. Les conditions sont identiques pour tous les lots : mêmes procédés de dépôt pour les électrodes et la zircone, mêmes conditions de gravure. Les plaquettes sont réparties en lot, chaque plaquette d'un même lot étant fabriquée de manière successive. Les lots sont fabriqués à plusieurs mois d'intervalle. L'objectif est d'évaluer la reproductibilité entre deux plaquettes produites en même temps, mais aussi la reproductibilité entre deux lots produits avec des écarts de temps élevés. Pour chaque plaquette, les mesures de densité de capacité ont été réalisées sur 22 condensateurs.

Les densités de capacités cumulées sont tracées sur la Figure V.1. Les distributions sont linéaires pour toutes les plaquettes, il n'y a pas de capacité MIM défailante. Peu de différences sont observables entre les lots. Les données statistiques faites sur ces mesures sont synthétisées dans le Tableau 1.

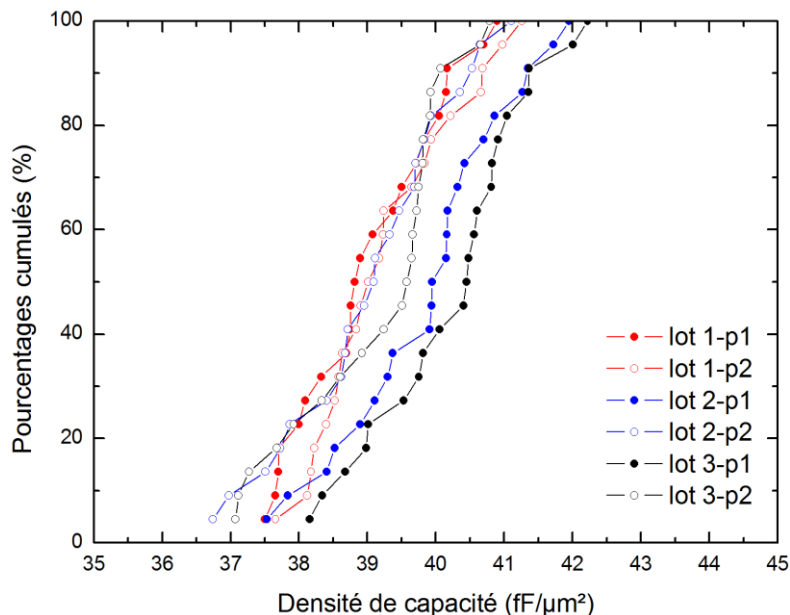


Figure V.1 : Densités de capacité cumulées pour des condensateurs provenant de 6 plaquettes différentes.

Tableau 1 : Statistiques des mesures de densités de capacité pour des condensateurs.
Pour chaque lot deux plaquettes différentes sont étudiées.

Échantillon	Lot 1		Lot 2		Lot 3	
	Plaquette n°1	Plaquette n°2	Plaquette n°1	Plaquette n°2	Plaquette n°1	Plaquette n°2
Médiane (fF/μm ²)	38,9	39,1	40,0	39,1	40,5	39,6
Moyenne (fF/μm ²)	39,0	39,3	39,9	39,0	40,2	39,1
Écart type (fF/μm ²)	1,0	1,0	1,2	1,2	1,1	1,1
Écart type (% de la moyenne)	2,6 %	2,6 %	3,0 %	3,0 %	2,8 %	2,8 %

Les lots sont composés d'un total de 25 plaquettes. Lorsqu'ils subissent des étapes de fabrication, la première plaquette du lot (ici notée plaquette n°1) est toujours la première à être utilisée dans les différents équipements. Certaines des machines de dépôt ou de gravure par exemple nécessitent plusieurs plaquettes avant que le procédé ne soit stable. La reproductibilité du procédé de fabrication des capacités MIM est donc dégradée pour la plaquette n°1, ce phénomène est appelé « effet première plaquette ». La différence de densité de capacité moyenne entre deux plaques d'un même lot est de l'ordre de 1 fF/μm² pour les lots 2 et 3. Cette valeur élevée s'explique par l'effet première plaquette.

Si l'on observe uniquement la deuxième plaquette de chaque lot pour s'affranchir de l'effet première plaquette, l'écart entre les valeurs moyennes des densités de capacité est de 0,3 fF/μm². Cette valeur atteste de la bonne reproductibilité des dépôts de zircone ainsi que de tout le processus de fabrication des capacités MIM. De plus l'écart type est inférieur ou égal à 3 % pour toutes les plaquettes. La fabrication des condensateurs est donc homogène sur l'ensemble de la surface de la plaquette et le dépôt de zircone par PEALD est faiblement dispersé en épaisseur.

1.2 Dépôt de zircone dopée avec du germanium

De la même manière que pour la zircone pure, des couches de zircone dopée avec 4 % de germanium ont été intégrées dans des capacités MIM. Les condensateurs ont été fabriqués sur trois lots différents, en utilisant deux plaquettes par condition. Les densités de capacité cumulées sont présentées sur la Figure V.2. Toutes les plaquettes ont des tendances similaires. Contrairement aux capacités MIM à base de zircone pure, la distribution n'est pas linéaire. Elle peut être décomposée en deux

parties. Pour les 40 % de capacités les plus faibles, la distribution est très dispersée allant de 30 à 32,5 fF/μm². Pour les 60 % de condensateurs restants, les densités des capacités sont plus resserrées, elles varient de 32,5 à 33,5 fF/μm².

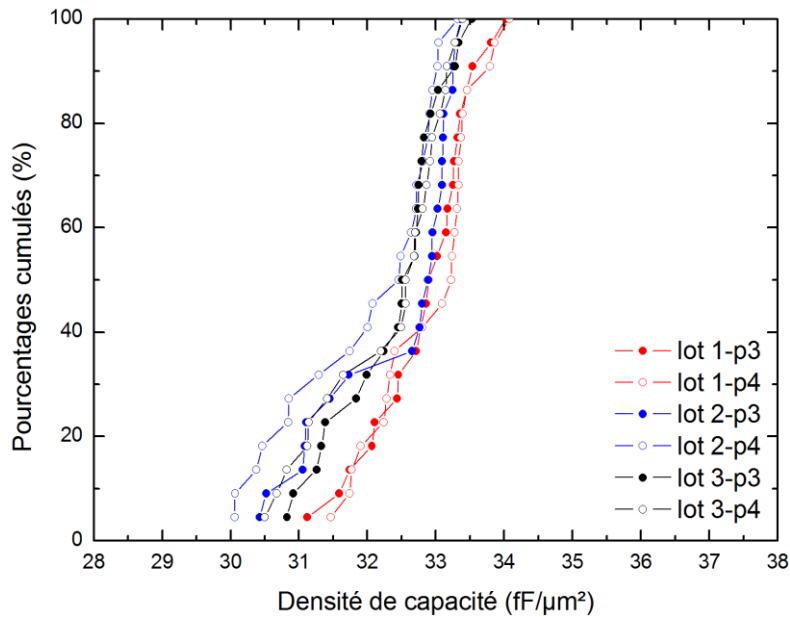


Figure V.2 : Densités de capacité cumulées pour des condensateurs provenant de 6 plaquettes différentes.

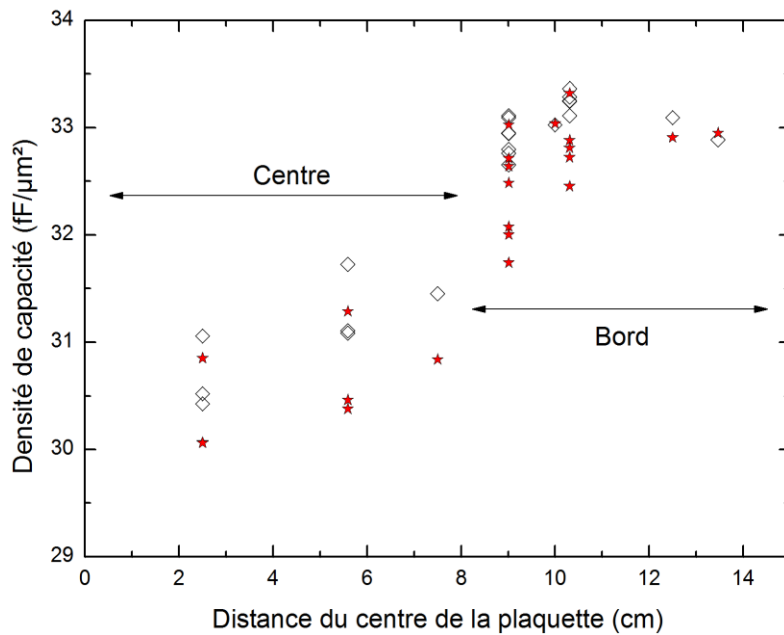


Figure V.3: densité de capacité en fonction de la position du condensateur sur la plaquette pour le lot 2.

La Figure V.3 représente la densité de capacité en fonction de la position des condensateurs sur la plaquette pour le lot 2. De fortes disparités sont présentes entre le centre de la plaquette et les bords, les densités de capacités les moins élevées étant concentrées au centre de la plaquette. Cette inhomogénéité entre le bord et le centre provient notamment du dépôt PEALD. L'épaisseur déposée au centre de la plaquette étant supérieure à celle des bords, les condensateurs centraux ont donc une densité

de capacité inférieure. On peut aussi ajouter l'étape de gravure de l'électrode supérieure de la capacité MIM comme facteur d'inhomogénéité bord-centre. En effet, la gravure qui définit la surface des condensateurs est moins précise en bord de plaquette. Cela conduit à des capacités MIM avec des surfaces plus élevées que celles visées. Il faut noter que ces phénomènes d'inhomogénéité sont présents pour les dépôts de zircone pure, mais il est accentué par l'ajout de germanium. En phase d'industrialisation, une adaptation du procédé de gravure aux couches de zircone dopée avec du germanium sera nécessaire.

Les statistiques sur des mesures de densité de capacité sont affichées dans le Tableau 2. Aucune différence majeure n'est observable entre les deux plaquettes d'un même lot. La différence de densité de capacité médiane entre les deux plaques les plus élevées est mesurée pour le lot 2 et est de 0,5 fF/μm². La reproductibilité entre deux plaquettes d'un même lot est donc bonne. La dispersion entre les lots est elle aussi faible, avec des valeurs de capacités médianes allant de 32,5 à 33,2 fF/μm². L'écart type est du même ordre de grandeur que pour les échantillons de zircone pure. L'ajout des 5 cycles d'oxyde de germanium ne dégrade donc pas le procédé de fabrication des capacités MIM.

Tableau 2 : Statistiques des mesures de densité de capacité pour des condensateurs provenant de différentes plaquettes.

Échantillon	Lot 1		Lot 2		Lot 3	
	Plaquette n°3	Plaquette n°4	Plaquette n°3	Plaquette n°4	Plaquette n°3	Plaquette n°4
Médiane (fF/μm ²)	33,0	33,2	32,9	32,5	32,6	32,6
Moyenne (fF/μm ²)	32,8	32,9	32,4	32,0	32,4	32,3
Écart type (fF/μm ²)	0,7	0,8	1,0	1,1	0,8	0,9
Écart type (% de la moyenne)	2,3 %	2,3 %	3,1 %	3,4 %	2,4 %	2,9 %

1.3 Conclusion

Des capacités MIM à base de zircone et de zircone dopée avec du germanium ont été fabriquées dans le but d'étudier la reproductibilité des dépôts d'oxyde. Pour ce qui concerne les condensateurs à base d'oxyde de zircone pure, la reproductibilité est bonne ce qui garantit l'intégrité de nos tests électriques.

Pour l'oxyde de zircon dopé avec du germanium, aucune dégradation dans la reproductibilité du procédé de fabrication n'est détectée lors des mesures de densité de capacité. Seule l'inhomogénéité entre le bord et le centre des plaquettes est plus prononcée, mais ce phénomène est sans incidence sur l'écart type.

2 Fiabilité des capacités MIM

La fiabilité est une donnée essentielle à la commercialisation d'une puce de microélectronique. Pour qu'une capacité MIM soit déclarée fiable, il faut que le taux de défaillance soit inférieur à 0,1 % après une polarisation à 1,155 V pendant 10 ans à 125 °C. Il est généralement plus parlant d'utiliser le nombre d'années au bout desquelles la défaillance atteint la valeur limite de 0,1 % plutôt que de la valeur de la défaillance après 10 ans. Si ce nombre d'années est supérieur à 10, alors la capacité MIM est déclarée comme étant fiable. Les valeurs de fiabilité sont données pour des condensateurs d'une surface de 20 mm².

Les mesures de fiabilités ont été réalisées à STMicroelectronics par l'équipe dédiée à ce type de caractérisations. Dans un premier temps, ces mesures consistent à étudier la dépendance du temps de claquage des capacités MIM à tension constante, afin d'évaluer les paramètres de probabilité cumulée de défaillance β et η décrits dans la section 2.5.b du Chapitre I. Trois tensions différentes sont utilisées pour mesurer les paramètres, elles sont supérieures à la tension de fonction pour réduire le temps de mesure. Dans notre cas, elles sont proches de 3 V. Ensuite, un modèle permet d'extrapoler la fiabilité des condensateurs en fonction de la tension de fonctionnement. Pour les capacités MIM à base de zircon, les études faites à STMicroelectronics¹ ont montré qu'un modèle basé sur la racine carrée du champ électrique était pertinent.

La fiabilité tout comme les mesures de courant de fuite ou de champ de claquage ne sont pas symétriques par rapport au signe de la tension appliquée*. Ces asymétries sont liées aux étapes de dépôts successives des différentes couches qui composent le condensateur. Le dépôt de l'oxyde de zirconium sur l'électrode basse en TiN conduit à une oxydation de la surface supérieure de TiN. Blanquet² et al. ont montré qu'un composé ternaire de type ZrTi₂O₆ se forme alors à l'interface ainsi que du TiO₂. Ces oxydes à base de titane sont accompagnés par la formation de défauts et notamment de lacunes. Weinreich³ et al. ont étudié les propriétés électriques ainsi que la fiabilité de capacité MIM à base de zircon. Les dépôts ont été faits en ALD avec deux précurseurs métalliques et deux sources d'oxygène différentes et les électrodes sont fabriquées en nitrure de titane. Il observe que la fiabilité des condensateurs est meilleure dans la polarité négative lorsque l'électrode inférieure de TiN est peu oxydée. Dans le cas contraire, une inversion se produit et la fiabilité est moins importante pour les tensions négatives que pour les tensions positives.

* Pour rappel, en microélectronique la convention veut que la tension soit appliquée sur l'électrode supérieure tandis que l'électrode inférieure est reliée à la masse.

¹ (STMicroelectronics, n.d.).

² E. Blanquet et al. *ECS Transactions* 35, 4 (2011).

³ W. Weinreich et al. in *2014 IEEE International Conference on IC Design Technology (ICICDT)*, 2014.

Les études menées à STMicroelectronics¹ ont montré que la fiabilité des capacités MIM à base de zircone est plus faible pour la polarisation négative. Une polarisation négative correspond à une injection des électrons par l'électrode supérieure. L'injection de charge est favorisée par les défauts présents dans le diélectrique, notamment les lacunes d'oxygène. La forte oxydation de l'électrode inférieure de nitrure de titane par le plasma d'oxygène lors du dépôt PEALD de ZrO_2 est à l'origine d'une concentration élevée de lacunes d'oxygène à l'interface inférieure entre la zircone et le nitrure de titane. En polarisation négative, les lacunes d'oxygène chargées positivement peuvent migrer de l'électrode inférieure jusqu'à l'électrode supérieure et créer des chemins de percolation pour les électrons⁴. Le phénomène de migration des lacunes d'oxygène sous champ électrique a notamment été étudié à STMicroelectronics dans le cas de l'oxyde de tantale⁵. De plus, pour des oxydes cristallisés, les lacunes d'oxygène ont tendance à se ségréger aux joints de grains^{6,7}, réduisant la durée de vie des capacités MIM.

Toutes les mesures de fiabilité sur les capacités MIM présentées dans ce manuscrit ont été réalisées en polarisation négative pour évaluer les conditions les plus défavorables. Dans un premier temps la fiabilité des couches minces de zircone pure sera comparée à celle des couches de zircone dopée avec du germanium. Dans un second temps, l'effet de la méthode de dépôt de l'électrode inférieure sera discuté.

2.1 Fiabilité des capacités MIM en zircone pure et dopée Ge

La fiabilité de capacités MIM à base de zircone pure (Z0) et dopée avec 4 % de germanium (ZG5) a été évaluée. Les résultats sont présentés sur la Figure V.4. La fiabilité de l'échantillon de zircone pure Z0 est de l'ordre de 5 heures, ce qui est assez éloigné des 10 années requises. L'ajout de germanium dans l'oxyde de zirconium permet d'augmenter la durée de vie de deux décades pour atteindre des valeurs de 7 jours. Cette modification de la durée de vie des capacités MIM à base de germanium n'est pas liée à un changement dans la forme des joints de grains. Ils restent colonnaires comme nous l'avons constaté grâce aux mesures GIXRD dans le Chapitre 4. L'oxydation de l'électrode inférieure est elle aussi similaire aux couches de zircone pure puisque les 15 premiers cycles sur le substrat de TiN sont des cycles de ZrO_2 . Un phénomène de ségrégation des dopants aux joints de grains peut expliquer l'amélioration de la durée de vie pour les couches ZG5. En effet le germanium présent dans la zircone a tendance à se concentrer aux joints de grain lors de la cristallisation. Ce phénomène a déjà été observé dans la zircone yttrée⁸. L'accumulation de germanium aux joints de grains peut modifier la mobilité des lacunes d'oxygène et ainsi augmenter la durée de vie des capacités MIM. Il faut noter que la fiabilité des capacités MIM à base de germanium étudiées ici n'est pas suffisante pour atteindre les dix ans de durée de vie requise.

⁴ K. McKenna and A. Shluger *Applied Physics Letters* 95, 22 (2009).

⁵ J.-P. Manceau, Thèse, 2008.

⁶ O.I. Malys et al. *Solid State Ionics* 212 (2012).

⁷ K. McKenna et al. *Microelectronic Engineering* 88, 7 (2011).

⁸ K. Matsui, H. Yoshida, and Y. Ikuhara *Scientific Reports* 4 (2014).

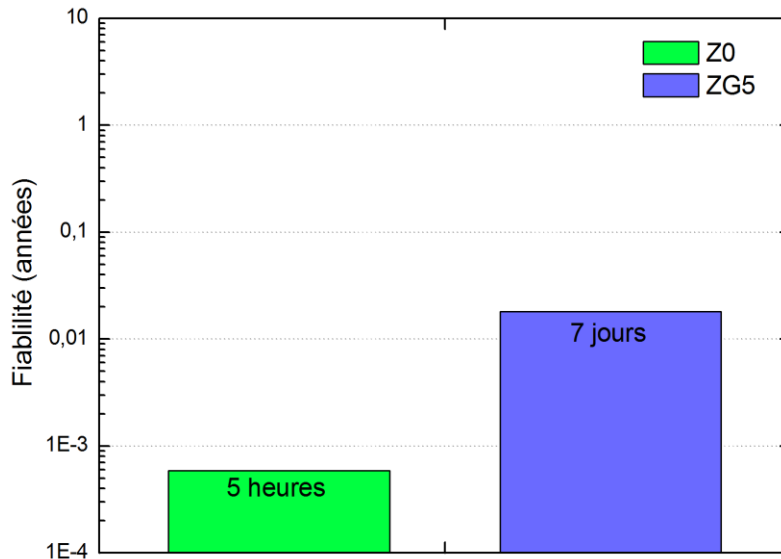


Figure V.4 : Mesure de fiabilité des capacités MIM à base d'isolant Z0 et ZG5 dans la polarisation négative.

2.2 Effet de l'interface entre l'électrode inférieure et le diélectrique

Comme nous l'avons vu ci-dessus, l'interface entre l'électrode inférieure et le diélectrique est problématique pour la fiabilité des condensateurs du fait de la présence de lacunes d'oxygène. Un second effet à prendre en compte est celui de la rugosité des interfaces. Des études ont été menées par Gaillard⁹ et al. sur des capacités MIM à base de Ta_2O_5 MOCVD et les mêmes électrodes de TiN/Al PVD que pour nos condensateurs à base de zircone. Dans un premier temps la rugosité des couches a été mesurée par microscope à force atomique (*Atomic Force Microscope*, AFM). La couche d'aluminium n'a pas d'effet sur la rugosité de la couche de TiN, mais elle introduit de la morphologie à grande échelle (plusieurs microns). La rugosité de l'électrode inférieure provient donc du dépôt de nitrure de titane par PVD. Dans un second temps des simulations ont montré que la rugosité des électrodes augmentait la valeur du champ électrique dans l'isolant aux interfaces avec le nitrure de titane. Cette augmentation concerne davantage l'interface inférieure qui est plus rugueuse que l'interface supérieure, car le dépôt de TiN par PVD conduit à des rugosités plus élevées que le dépôt d'oxyde par PEALD.

Pour étudier l'effet de l'électrode inférieure sur la fiabilité des structures MIM, différents empilements ont été réalisés. Tous utilisent une couche diélectrique en zircone de type ZG5 dopée avec 4 % de germanium. Les empilements sont fabriqués avec une électrode inférieure en nitrure de titane PVD standard de 30 nm. Ce TiN est recouvert par un autre dépôt de TiN d'une épaisseur de 10 nm. Ce second dépôt est réalisé soit par PVD avec un procédé haute pression, soit par ALD. Dans les deux cas la rugosité est moins importante que pour les dépôts de TiN classique. Les résultats des mesures de fiabilité réalisées sur ces capacités MIM sont présentés sur la Figure V.5.

⁹ N. Gaillard et al. *Applied Physics Letters* 89, 13 (2006).

L'ajout d'une couche de 10 nm de TiN PVD de faible rugosité permet une augmentation de la durée de vie des capacités MIM de plus d'une décade. Cette amélioration est probablement liée à la plus faible rugosité de l'électrode inférieure. L'augmentation locale du champ électrique est réduite, ce qui diminue la vitesse de déplacement des lacunes d'oxygène dans l'oxyde ou réduit l'injection de charge par l'électrode supérieure.

On peut voir que l'effet est plus important pour le dépôt de nitrure de titane par ALD. La durée de vie passe de 7 jours à 2,6 années. Ce bénéfice est là aussi un effet de la rugosité réduite par rapport aux électrodes standards. En plus de l'effet de la rugosité, un effet chimique peut intervenir. La stœchiométrie du nitrure de titane modifie son travail de sortie. Westlinder et al.¹⁰ ont montré que plus la quantité d'azote dans la couche est élevée plus le travail de sortie est grand. Le dépôt de nitrure de titane par ALD est plus riche en azote que celui par PVD ce qui permet probablement de limiter son oxydation et d'améliorer la qualité de l'interface TiN/ZrO₂.

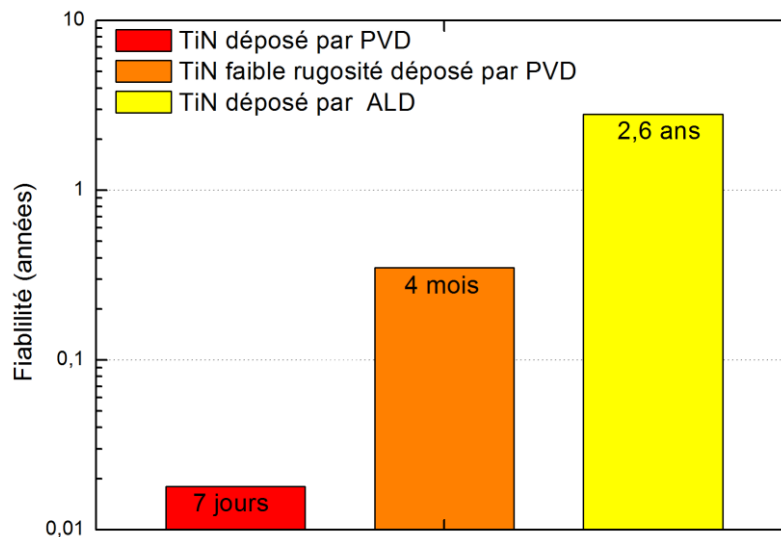


Figure V.5 : Mesure de fiabilité des capacités MIM à base d'isolant ZG5 en fonction de la méthode de dépôt des électrodes inférieures en TiN dans la polarisation négative.

2.3 Conclusion

Des mesures de fiabilité ont été réalisées sur différents empilements MIM. Dans un premier temps l'effet du dopage de la zircone au germanium a été évalué. L'ajout de 4 % de germanium dans l'oxyde de zirconium permet d'augmenter la durée de vie des capacités de près de deux décades. Cette amélioration est liée à la modification des propriétés des joints de grains de l'oxyde de zirconium. Dans un second temps l'effet de la rugosité de l'électrode inférieure sur la fiabilité a été évalué. L'ajout d'une couche de nitrure de titane de faible rugosité avant le dépôt de zircone permet d'améliorer la fiabilité, indépendamment du fait que le dépôt soit réalisé par ALD ou par PVD. Pour l'échantillon avec une couche de TiN déposé par ALD, la fiabilité atteinte est proche de 3 ans. Ces résultats sont donc prometteurs pour la fabrication de capacité MIM de 35 fF/μm².

¹⁰ J. Westlinder, G. Sjöblom, and J. Olsson *Microelectronic Engineering* 75, 4 (2004).

3 Empilements amorphes/cristallins à base de zircone dopée avec du germanium

Dans cette section, différents empilements de zircone dopée avec du germanium ont été déposés. Des caractérisations électriques ont été menées dans le but d'évaluer leurs propriétés. Leur cristallinité ainsi que son effet sur la fiabilité des capacités MIM seront discutés.

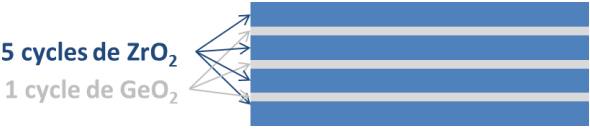
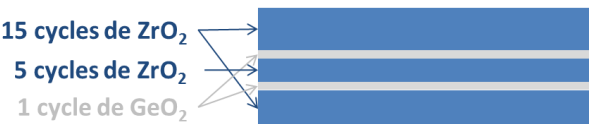
3.1 Description des empilements étudiés

Différents empilements de zircone dopée avec du germanium ont été intégrés dans des capacités MIM. L'objectif est de former des structures bicouches avec une partie de l'oxyde amorphe et l'autre cristallisé. Les oxydes amorphes ont l'avantage d'être plus fiables que les oxydes cristallins. Comme nous l'avons discuté dans le Chapitre 1, les oxydes sont moins fiables lorsqu'ils sont cristallisés, car les défauts précipitent aux joints de grains ce qui crée des points de rupture privilégiés. Ils ont cependant l'avantage d'avoir une constante diélectrique élevée ce qui permet d'augmenter la densité de capacité des condensateurs pour une même valeur de courants de fuites. Les structures bicouches amorphes/cristallines ont donc pour but d'améliorer la fiabilité des capacités MIM sans dégrader le compromis entre densité de capacité et courants de fuites.

Pour obtenir des couches amorphes ou cristallines, nous avons fait varier la concentration du germanium dans la zircone. En effet, la concentration de germanium modifie la température de cristallisation. Pour des rapports $\frac{Ge}{Zr+Ge}$ supérieurs à 10 % les couches restent amorphes après recuit comme nous l'avons vu dans le Chapitre 4. Les couches amorphes ont donc des concentrations en germanium supérieures à 10 % alors que les couches cristallines ont des concentrations inférieures à 5 %.

Les empilements sont faits de deux des couches décrites dans le Tableau 3 une amorphe (A1 ou A2) et une cristalline (ZG ou Z0). Les échantillons sont nommés de telle sorte que la première couche citée est celle qui est déposée la première et donc est en contact avec l'électrode inférieure. Par exemple pour l'échantillon A1-Z0 la couche amorphe est déposée sur l'électrode inférieure.

Tableau 3 : Descriptif des empilements déposés. Les concentrations visées sont calculées grâce au rapport du nombre de cycles entre ZrO_2 et GeO_2 , les épaisseurs sont calculées en prenant une vitesse de dépôt constante de 0,8 Å/cycles.

Couches amorphes	
Nom : A1 Nombre de cycles : 23 Rapport $\frac{Ge}{Zr+Ge}$ visé : 13 % Épaisseur visée : 18 Å	
Nom : A2 Nombre de cycles : 22 Rapport $\frac{Ge}{Zr+Ge}$ visé : 27 % Épaisseur visée : 18 Å	
Couches cristallines	
Nom : ZG Nombre de cycles : 37 Rapport $\frac{Ge}{Zr+Ge}$ visé : 5 % Épaisseur visée : 38 Å	
Nom : Z0 Nombre de cycles : 50 Rapport $\frac{Ge}{Zr+Ge}$ visé : 0 % Épaisseur visée : 40 Å	

3.2 Mesures des constantes diélectriques

Les constantes diélectriques ont été calculées pour les différents échantillons bicouches amorphes/cristallins. Pour cela, les densités de capacité de chaque échantillon ont été mesurées sur des capacités de 20 000 μm^2 . L'épaisseur visée des couches a été utilisée. Les résultats sont présentés sur la Figure V.6.

Les échantillons de type ZG ont une constante diélectrique inférieure à 20, indépendamment du fait qu'ils soient déposés sur une couche amorphe de type A1 ou A2. Cette constante diélectrique est égale à celle de la zircone amorphe. Il est donc probable que les deux échantillons de type ZG soient restés amorphes après le recuit. La concentration de germanium des couches ZG est de 4 %, et nous avons vu dans le Chapitre 4 que des couches dopées avec les mêmes concentrations en germanium pouvaient cristalliser. Cependant, la température de cristallisation ne dépend pas uniquement de la quantité de germanium, l'épaisseur des couches peut aussi l'influencer. Lorsque l'épaisseur diminue, la température de cristallisation augmente. Zhao¹¹ a observé ce phénomène sur des couches minces de zircone. Les couches de type ZG sont plus fines que celle des échantillons ZG5 étudiés au Chapitre 4 (4 nm contre 8 nm). Ces couches sont donc trop peu épaisses pour cristalliser.

¹¹ G.R. C. Zhao *Microelectronics Reliability* 41, 7 (2001).

Les échantillons A2-Z0 et Z0-A2 ont des constantes diélectriques égales à 23 et 25 respectivement. Ces valeurs sont intermédiaires entre celle de la zircone amorphe et celle de la zircone cristallisée dans la phase quadratique. Il est logique de penser que les couches sont partiellement cristallisées. La différence de constante diélectrique entre ces deux échantillons peut être attribuée à deux phénomènes : soit une différence d'épaisseur, soit à une cristallisation plus importante pour l'échantillon Z0-A1.

Les échantillons A1-Z0 et Z0-A1 ont tous les deux une constante diélectrique de 27. Cette valeur est très proche de celle mesurée pour des couches cristallisées de zircone pure. On peut donc supposer que ces couches sont entièrement cristallisées à cette température de recuit. Contrairement aux échantillons avec la couche A2, il n'y a pas de différence de constante diélectrique. Les deux échantillons sont cristallisés de la même manière.

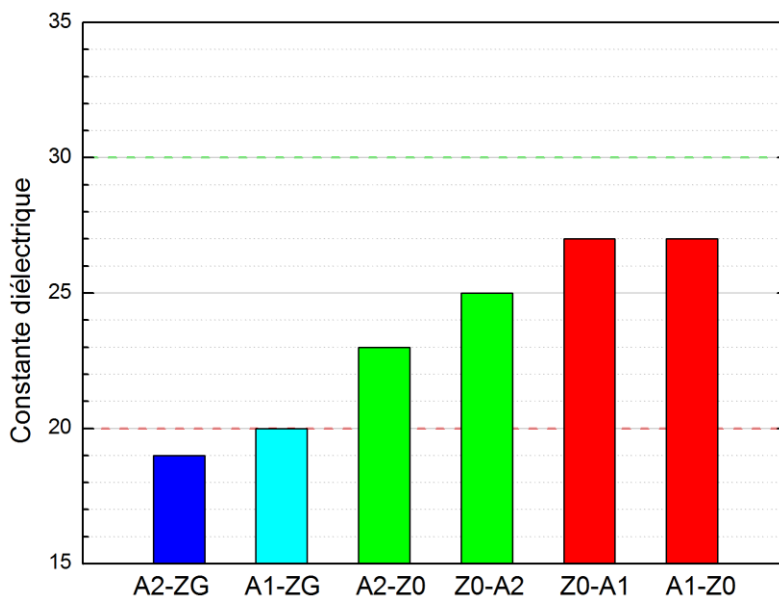


Figure V.6 : Constantes diélectriques des bicouches amorphes-cristallins. Les lignes pointillées rouge et verte représentent respectivement la constante diélectrique de la zircone amorphe et cristallisée.

3.3 Mesure des courants de fuites

La densité de courant de fuite a été mesurée pour les différents échantillons en fonction de la densité de capacité. Les résultats pour une tension de -4 V sont présentés sur la Figure V.7. Les deux échantillons basés sur les couches ZG ont des tendances similaires, les couches sont donc dans un état cristallin proche. La densité de courant de fuite est de l'ordre de celle qui est mesurée pour des couches de zircone pure lorsqu'elles sont amorphes. Cela confirme que les couches sont amorphes.

Contrairement aux autres échantillons, la couche A2-Z0 est fortement dispersée en courant de fuite. Des variations sur plus d'une décade sont observables et elles ne suivant pas une tendance particulière. Ce phénomène peut provenir d'un piégeage des charges électriques dans l'oxyde. Les charges électriques se stockent à l'intérieur du diélectrique. Il faut noter que les échantillons de type A2 sont les deux échantillons

ayant les densités de courant de fuite les plus élevées. Une trop forte concentration en germanium ne semble donc pas favorable pour optimiser le compromis fuites/capacité.

Les courants de fuite des couches Z0-A1 et Z0-A2 en fonction de leur densité de capacité ont une tendance similaire. La quantité de germanium dans la partie supérieure de la couche n'influence pas les propriétés diélectriques. Les mesures faites sur ces couches sont proches de celle des couches de zircone pure, avec des courants de fuites de 10^{-1} A/cm² pour des densités de capacité de 40 fF/μm². On remarque que les courants de fuite de l'échantillon A1-Z0 sont réduits par rapport aux autres échantillons et notamment à l'empilement inverse Z0-A1.

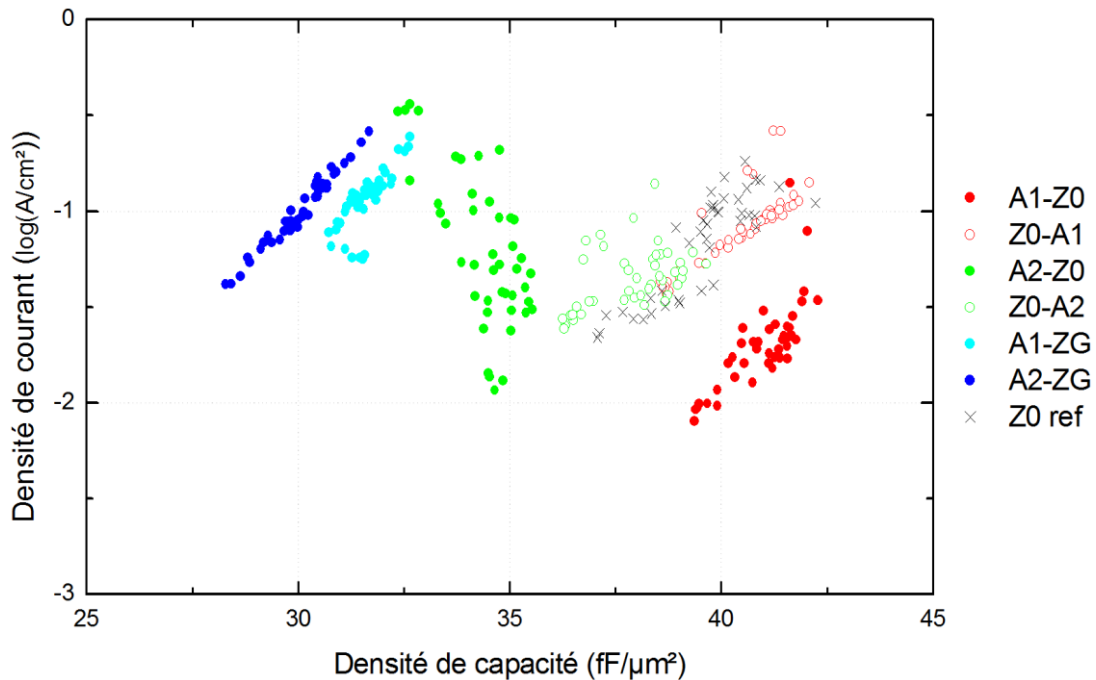


Figure V.7 : Densité de courant de fuite en fonction de la densité de capacité à -4 V.

3.4 Fiabilité des empilements

Des mesures de fiabilité ont été réalisées sur trois empilements différents : A1-ZG, A1-Z0 et Z0-A1. Les résultats sont présentés sur la Figure V.8. Pour ces échantillons nous avons utilisé du TiN déposé par PVD de manière standard pour les deux électrodes. Il n'y a pas de TiN déposé par ALD avec une faible rugosité sur l'électrode inférieure.

Les échantillons à base des couches A1 et Z0 ont tous les deux une fiabilité inférieure ou égale à la zircone pure. L'échantillon A1-Z0 possède pourtant des courants de fuite moins élevés que la zircone pure à des densités de capacité égales. Cela illustre que les mécanismes à l'origine des courants de fuites ne sont pas exactement corrélés avec les mécanismes à l'origine de la perte de fiabilité du diélectrique. En effet, comme nous avons pu le voir dans la section 2, la fiabilité des capacités MIM peut dépendre des mouvements de lacunes d'oxygène dans le diélectrique. Ces déplacements interviennent à des échelles de temps supérieures à celles utilisées lors des mesures de courant de fuite si bien qu'il est difficile de relier les deux phénomènes.

L'échantillon A1-ZG possède une durée de vie proche de 0,1 année, ce qui est 5 fois supérieur à la zircone dopée avec 4 % de germanium ZG5. Si l'on extrapole la fiabilité de cet échantillon sur une électrode en TiN ALD on peut estimer que ce travail a permis de déterminer un empilement MIM permettant d'obtenir une densité de capacité supérieure à $30 \text{ fF}/\mu\text{m}^2$ ayant une durée de vie supérieure à 10 ans. Cette durée de vie élevée a pour origine la structure amorphe de l'échantillon. En effet les couches amorphes sont plus robustes, car elles ne possèdent pas de joints de grain. À concentration de défauts égale dans le volume de l'oxyde, une couche amorphe sera plus fiable. Cependant la couche A1-ZG possède un moins bon compromis courant de fuite-densité de capacité que la zircone dopée au germanium cristallisée. Cela s'explique par une bande interdite moins large que celle de la zircone cristallisée et une constante diélectrique réduite à 20 à cause de la nature amorphe de ces couches.

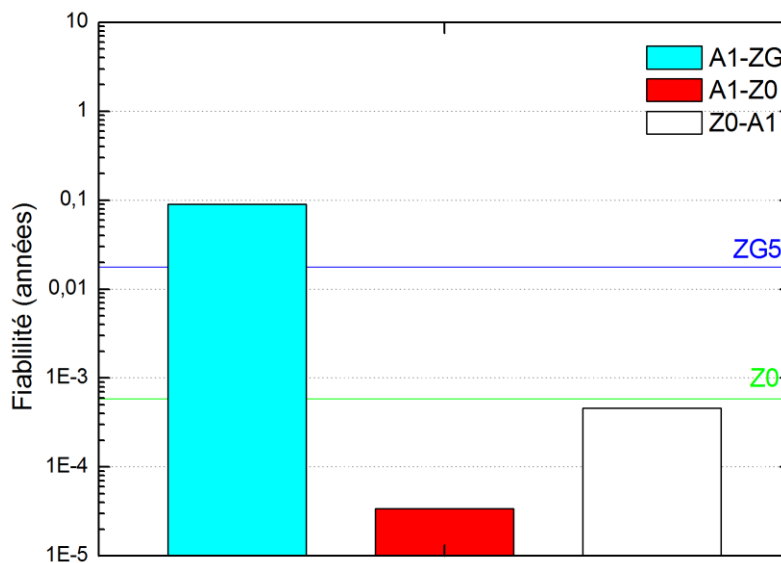


Figure V.8 : Durée de vie des empilements A1-ZG, A1-Z0 et Z0-A1. Les lignes verte et bleu correspondent respectivement aux durées de vie des échantillons Z0 et ZG5.

3.5 Conclusion

Différentes structures MIM à base de zircone pure et de zircone dopée avec du germanium ont été déposées puis caractérisées électriquement. L'objectif était de combiner les propriétés électriques intéressantes des couches cristallisées à la bonne fiabilité des couches de zircone amorphe. Des mesures de constantes diélectriques ont permis d'évaluer la cristallinité des couches. Les variations dans l'empilement et dans la concentration du germanium ont permis d'obtenir des couches amorphes, partiellement cristallisées et entièrement cristallines. Les propriétés isolantes de ces couches ont ensuite été étudiées. Plus les couches sont cristallisées, meilleur est le compromis entre courants de fuite et densité de capacité. À l'inverse, la fiabilité des couches est dégradée lorsque ces dernières sont cristallisées. Bien que des mesures aient été faites sur une couche de zircone entièrement amorphe, cela n'est pas suffisant pour obtenir une durée de vie supérieure à 10 ans en utilisant des électrodes en TiN PVD standard.

4 Conclusion

Dans ce chapitre la bonne reproductibilité du procédé de fabrication des capacités MIM a été mise en évidence. Cette donnée permet de garantir la crédibilité des caractérisations électriques qui ont été menées. On remarquera que les condensateurs à base d'oxyde de zirconium dopé avec du germanium ont une reproductibilité aussi élevée que ceux à base de zircone pure, ce qui atteste de la stabilité du dépôt d'oxyde de germanium.

La fiabilité des capacités MIM à base de zircone a été évaluée grâce à des mesures de temps de claquage à tension constante. Ces mesures ont été réalisées dans la polarisation négative puisque c'est le cas le moins favorable. Il s'avère que les condensateurs fabriqués avec de l'oxyde de zirconium pur ont une durée de vie très faible, de l'ordre de quelques jours. L'ajout de germanium dans la couche permet d'améliorer ce résultat de près de deux décades permettant de s'approcher de la durée de vie ciblée de 10 ans.

Les mesures de fiabilité des capacités MIM ont aussi permis d'étudier l'influence de l'électrode inférieure et notamment l'effet de la rugosité. Des dépôts de nitrure de titane par ALD sur l'électrode inférieure ont permis d'augmenter significativement la durée de vie des capacités MIM à base de zircone, jusqu'à près de 3 années. Cette capacité MIM constitue une piste sérieuse pour la fabrication de condensateurs de $35 \text{ fF}/\mu\text{m}^2$.

Des structures MIM utilisant différents empilements de couches diélectriques amorphe et cristallin ont été déposées. La mesure des constantes diélectriques a permis d'évaluer le niveau de cristallisation des échantillons. Les échantillons composés d'une première couche de zircone fortement dopée en germanium et d'une seconde couche d'oxyde contenant environ 4 % de germanium possèdent un compromis capacité/fuites inférieur aux couches de zircone cristallisée. Leur fiabilité est cependant meilleure même si elle n'atteint pas les limites requises dans le cas d'une électrode inférieure en nitrure de titane classique. On peut estimer qu'associer ces couches d'oxyde à une électrode inférieure en TiN ALD permettrait d'obtenir des capacités MIM d'une densité de capacité supérieure à $30 \text{ fF}/\mu\text{m}^2$ avec une durée de vie de 10 ans.

5 Bibliographie

1. E. Blanquet et al. "Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition of ZrO_2 : A Thermodynamic Approach" *ECS Transactions* 35, **4** (2011): p. 497–513.
2. "Rapports Internes". STMicroelectronics, n.d.
3. W. Weinreich et al. "ALD ZrO_2 Processes for BEoL Device Applications" In *2014 IEEE International Conference on IC Design Technology (ICICDT)*, 1–4, 2014.
4. K. McKenna and A. Shluger "The Interaction of Oxygen Vacancies with Grain Boundaries in Monoclinic HfO_2 " *Applied Physics Letters* 95, **22** (2009): p. 222111.
5. J.-P. Manceau "Etude Du Phénomène de Relaxation Diélectrique Dans Les Capacités Métal-Isolant-Métal.". Thèse, 2008.
6. O.I. Malyi et al. "Formation and Migration of Oxygen and Zirconium Vacancies in Cubic Zirconia and Zirconium Oxysulfide" *Solid State Ionics* 212 (2012): p. 117–122.
7. K. McKenna et al. "Grain Boundary Mediated Leakage Current in Polycrystalline HfO_2 Films" *Microelectronic Engineering* 88, **7** (2011): p. 1272–1275.
8. K. Matsui, H. Yoshida, and Y. Ikuhara "Nanocrystalline, Ultra-Degradation-Resistant Zirconia: Its Grain Boundary Nanostructure and Nanochemistry" *Scientific Reports* 4 (2014).
9. N. Gaillard et al. "In Situ Electric Field Simulation in Metal/insulator/metal Capacitors" *Applied Physics Letters* 89, **13** (2006): p. 133506.
10. J. Westlinder, G. Sjöblom, and J. Olsson "Variable Work Function in MOS Capacitors Utilizing Nitrogen-Controlled TiN_x Gate Electrodes" *Microelectronic Engineering* 75, **4** (2004): p. 389–396.
11. G.R. C. Zhao "In Situ Crystallisation in ZrO_2 Thin Films during High Temperature X-Ray Diffraction" *Microelectronics Reliability* 41, **7** (2001): p. 995–998.

Conclusions et perspectives

Les capacités MIM sont des composants passifs intégrés au niveau des interconnexions des puces de microélectronique. Elles ont des applications diverses comme les filtres radiofréquences, les mémoires ou, dans le cadre de cette étude, le découplage. Pour faire face à la miniaturisation des circuits intégrés, la densité de capacité des MIM doit être constamment augmentée. Dans cette optique, l'oxyde de tantale actuellement utilisé doit être remplacé par un matériau de permittivité diélectrique plus élevée.

Ce travail de thèse portait sur l'élaboration de films minces de zircone par PEALD. L'oxyde de zirconium a été sélectionné car il possède une largeur de bande interdite élevée (de l'ordre de 5,5 eV) et une constante diélectrique qui peut atteindre 47 dans la phase quadratique. Il est donc important d'élaborer des couches minces de zircone quadratique pour maximiser la densité de capacité des condensateurs. Les études précédemment réalisées à STMicroelectronics ont montré que la zircone pure déposée en films par PEALD était partiellement amorphe et cristallisée dans les phases cubique et quadratique. Or, la durée de vie des capacités MIM fabriquées avec de la zircone pure était insuffisante. Il était donc nécessaire de stabiliser la zircone en phase quadratique. Le dopage est un moyen connu pour la stabilisation de la zircone massive dans la phase quadratique. Nous avons choisi cette voie pour améliorer les propriétés des films minces de zircone, l'objectif étant la fabrication de capacités MIM planaires répondant aux critères suivants :

- une densité de capacité supérieure ou égale à $30 \text{ fF}/\mu\text{m}^2$, ce qui correspond à une épaisseur du diélectrique proche de 7 nm.
- une densité de courant de fuite inférieure à 10^{-5} A/cm^2 à 1,1 V et 25 °C
- une durée de vie supérieure à 10 ans à 1,155 V et 125 °C pour des puces dont la surface est d'environ 10 mm^2 , ces valeurs correspondant aux critères nécessaires pour les technologies CMOS 28 nm et 14 nm.

La première partie de ce travail consistait à sélectionner les dopants qui favorisaient au mieux la phase quadratique de la zircone. Deux critères essentiels ont été identifiés : la valence des dopants et leurs rayons ioniques. Les dopants dont la valence est inférieure à 4 ne peuvent être utilisés pour des applications MIM car ils introduisent dans la zircone des lacunes d'oxygène qui dégradent les propriétés électriques. Des éléments de valence 4 et 5 ont donc été sélectionnés. Le rayon ionique des dopants est le second critère déterminant. Les cations dont le rayon ionique est supérieur à celui de Zr^{4+} favorisent la formation de la phase cubique de la zircone. D'un autre côté, les dopants de rayons ioniques inférieurs à celui de Zr^{4+} favorisent la phase quadratique. Il faut donc utiliser des dopants de faible rayon ionique avec une valence supérieure ou égale à 4. Plusieurs éléments correspondaient à ces

critères. Une étude bibliographique nous a permis de choisir un dopant de valence 4, le germanium et un dopant de valence 5, le tantale.

Puis, des couches minces de zircone dopée avec du tantale ou du germanium ont été élaborées par PEALD. Les précurseurs moléculaires de zirconium, de tantale et de germanium étaient respectivement le ZyALD (Cyclopentadienyltris-(diméthylamino)zirconium), le TBTDET (TertiaryButylimido Tris(DiEthylamino)Tantale) et le TDMAGe (Tetrakis(DiMéthylAmino)Germanium). Les échantillons ont été réalisés sous la forme de multicouches, composés de six sous-couches de zircone et cinq sous-couches d'oxyde de tantale ou d'oxyde de germanium. Tous les échantillons contenaient un total de 90 cycles de zircone. Pour chaque type de dopant, le nombre total de cycles de dopant variait entre 5, 10 et 15 afin de synthétiser des couches de différentes concentrations en dopant. Durant notre étude, les échantillons de zircone dopée ont toujours été comparés à un échantillon de référence fait de zircone pure. Après le dépôt, les couches minces à base de zircone ont été recuites à 400 °C pendant 30 minutes dans un four tubulaire de laboratoire ou dans un four industriel à STMicroelectronics. L'objectif de ce recuit était de simuler les traitements thermiques que subissent les couches lorsqu'elles sont intégrées dans des puces de microélectronique.

Les couches minces de zircone dopée avec du tantale ont ensuite été étudiées. Des caractérisations RBS faites sur des échantillons déposés sur substrat de silicium ont permis de mesurer les concentrations de tantale. Les rapports $\frac{Ta}{Zr+Ta}$ étaient de 7 %, 9 % et 11 % pour les échantillons contenant 5, 10 et 15 cycles respectivement. Nous avons observé que la quantité de tantale mesurée dans les couches n'était pas proportionnelle au nombre de cycles de Ta₂O₅. Ce phénomène peut s'expliquer par une vitesse de dépôt de l'oxyde de tantale accélérée par la surface de zircone.

Des mesures de diffraction de rayons X en incidence rasante ont été effectuées sur les couches de zircone dopée avec le tantale afin d'étudier leur structure cristalline. L'ajout de tantale dans la zircone a conduit à la formation d'une phase orthorhombique, en plus de la phase quadratique. En effet, la solubilité du tantale en solution solide dans la zircone quadratique est faible (de l'ordre de quelques pourcents). Le tantale excédentaire cristallise donc sous la forme d'un composé orthorhombique identifié comme Ta₂Zr₆O₁₇. Un échantillon avec une quantité visée de 25 % de tantale a été fabriqué afin d'observer précisément le composé orthorhombique sans la présence de la phase quadratique de zircone. L'ajout de tantale ne modifiait pas la forme des cristallites, qui sont colonnaires et relient les deux interfaces de la couche d'oxyde.

La largeur de bande interdite des couches a été mesurée par ellipsométrie UV. Nous avons observé que l'incorporation de tantale dans la zircone provoquait une réduction significative de la largeur de bande interdite (4,8 eV pour l'échantillon de zircone dopée avec 11 % de tantale contre 5,4 eV pour la zircone pure). Ce phénomène était prévisible puisque la largeur de bande de l'oxyde de tantale est plus faible que celle de la zircone.

Des caractérisations électriques ont ensuite été réalisées sur les couches de zircone dopée avec du tantale intégrées dans des capacités MIM. Les deux électrodes

métalliques en nitrure de titane ont été déposées par PVD et les capacités MIM ont été fabriquées en respectant les étapes du procédé industriel. Les mesures de densité de capacité ont permis d'évaluer la constante diélectrique des couches. Elle est proche de 19 pour les couches dopées avec 7 % et 11 % de tantale, ce qui est faible par rapport à celle de la zircone pure cristallisée qui est d'environ 30. Cette réduction peut s'expliquer par le fait que les couches de zircone dopée avec du tantale soient restées amorphe après l'intégration. Les analyses GIXRD ont montré que la zircone dopée avec du tantale était cristallisée pour des couches non recouvertes de TiN et recuites à 400 °C pendant 30 min. Il se peut que dans le cas d'une intégration dans des capacités MIM, l'encapsulation des films par le TiN ainsi que l'enchaînement des traitements thermiques conduisent à une zircone dopée avec du tantale se trouvant principalement sous forme amorphe. Une caractérisation TEM sur des capacités MIM intégrées permettrait de confirmer cette hypothèse.

La faible constante diélectrique de ces échantillons requiert une diminution de l'épaisseur des couches pour obtenir des densités de capacité supérieure à 30 fF/μm². Mais la forte croissance des courants de fuites engendrée par l'augmentation du champ électrique pourrait limiter la diminution de l'épaisseur. La réalisation de capacité MIM à base de zircone dopée avec du tantale s'avère donc difficile.

Parallèlement au dopage avec du tantale, une étude a été menée sur la zircone dopée avec du germanium. Dans un premier temps, des mesures par microsonde de Castaing ont permis de mesurer la quantité de germanium présente dans chaque échantillon. Les rapports $\frac{\text{Ge}}{\text{Zr}+\text{Ge}}$ étaient de 4, 9 et 14 % pour les échantillons contenant 5, 10 et 15 cycles de GeO₂ respectivement.

Les couches minces ont ensuite été caractérisées par GIXRD. Les couches étaient cristallisées dans la phase quadratique et aucune nouvelle phase n'est apparue sur les diagrammes de diffraction. L'ajout de germanium a entraîné un déplacement des pics de diffraction vers les grands angles, ce qui traduit une réduction des paramètres de maille. Ce phénomène montre que le germanium est en solution solide de substitution dans la zircone. Les températures de cristallisation des couches ont été évaluées par diffraction des rayons X en température. L'incorporation de germanium a augmenté la température de cristallisation de la zircone. Pour la quantité de germanium la plus élevée (14 %), la température de cristallisation était supérieure à 500 °C. Les couches sont donc restées amorphes après le recuit. Une légère augmentation de la température de cristallisation a aussi été observée pour les échantillons encapsulés entre deux couches de TiN.

Des caractérisations physico-chimiques ont été réalisées afin de localiser la position du germanium dans l'empilement. Les mesures ToF-SIMS n'ont pas montré de modification dans l'empilement lors du recuit, hormis une interdiffusion entre le nitrure de titane et l'aluminium de l'électrode inférieure. Les caractérisations par TEM-EDX et TEM-EELS ont révélé que le germanium était localisé en cinq couches après le recuit, ce qui confirme la faible diffusion pendant le traitement thermique.

Par la suite, les couches de zircone dopée avec du germanium ont été intégrées dans des capacités MIM. Les mesures de densité de capacité ont permis d'évaluer la constante diélectrique de ces couches. Une constante diélectrique de 28 a été obtenue

pour l'échantillon contenant 4 % de germanium, ce qui est semblable à la zircone pure. Pour des quantités de germanium supérieures, la constante diélectrique des couches a été réduite à 19. La concentration de germanium est devenue trop importante pour que la zircone puisse cristalliser lors des traitements thermiques liés à l'intégration. Les mesures de densité de courants de fuite en fonction du champ électrique ont montré de bonnes performances pour les couches de zircone dopée avec 4 % de germanium. Leurs champs de claquage ont été augmentés par rapport à ceux de la zircone pure dans les deux polarités et leurs courants de fuites ont été réduits.

Pour donner suite à l'étude de la zircone dopée avec du germanium, des caractérisations électriques plus approfondies ont été faites sur des capacités MIM embarquant les couches dopées avec 4 % de germanium. La bonne reproductibilité du procédé de fabrication des capacités MIM a été démontrée et aucune dégradation n'a été causée par l'introduction de germanium dans la zircone.

La fiabilité des couches de zircone dopée avec 4 % de germanium a été évaluée dans la polarisation négative, qui est la moins favorable pour ce type de mesure. Le dopage au germanium a permis d'augmenter la durée de vie des capacités MIM de deux décades par rapport à celle de la zircone pure. L'utilisation d'une électrode inférieure en nitrure de titane déposée par ALD a elle aussi amélioré la durée de vie des condensateurs pour atteindre des valeurs proches de 3 ans. Ce phénomène est probablement lié à une rugosité réduite de l'électrode inférieure qui limite l'augmentation du champ électrique dans la couche l'oxyde. Cet empilement est prometteur pour la fabrication de capacités MIM avec une densité de capacité proche de 35 fF/ μm^2 .

Différentes structures bicouches amorphes/cristallines ont aussi été étudiées, des concentrations élevées de germanium permettant de conserver les couches amorphes après l'intégration. L'échantillon composé d'une première couche fortement dopée et d'une seconde couche dopée avec 4 % de germanium possède une durée de vie proche de 1 an, sans l'utilisation d'une électrode inférieure en TiN ALD.

Les travaux réalisés durant cette thèse ouvrent plusieurs perspectives de recherche.

Concernant la zircone dopée avec du tantale, il serait intéressant d'étudier les propriétés électriques du composé orthorhombique. En effet, les phases orthorhombiques sont potentiellement ferroélectriques. C'est par exemple le cas des mélanges d'oxyde de zirconium et d'oxyde d'hafnium lorsqu'ils cristallisent dans la phase orthorhombique¹. Les matériaux ferroélectriques ont des applications dans le domaine des mémoires volatiles. Une collaboration entre STMicroelectronics et le CNT-Fraunhofer à Dresde a été mise en place dans cet objectif.

Des caractérisations complémentaires pourraient être envisagées afin de mieux comprendre l'effet du dopage de la zircone avec du germanium. Des mesures par

¹ J. Müller et al. *Nano Letters* 12, 8 (2012).

Microscopie à Force Atomique (AFM) avec une pointe conductrice permettraient d'évaluer l'influence du germanium sur les propriétés électriques des joints de grain et des cristallites de manière différenciée. Il serait aussi intéressant d'étudier de manière plus approfondie les propriétés des électrodes déposées par ALD par rapport aux électrodes déposées par PVD, notamment en matière de rugosité et de composition chimique.

Enfin, d'un point de vue plus industriel, nous savons que les couches de zircone dopée avec 4 % germanium déposées sur du nitrure de titane ALD possèdent de très bonnes propriétés électriques pour une durée de vie de 3 ans. Une optimisation de la gravure des structures MIM permettra probablement d'atteindre une durée de vie de 10 ans. Le dépôt de bicouches amorphes/cristallines est une autre possibilité pour obtenir des capacités MIM supérieure ou égale à $30 \text{ fF}/\mu\text{m}^2$ respectant les critères de fiabilité. Dans les deux cas, une optimisation de la concentration de germanium présente dans les couches est à prévoir.

Liste des communications

Publication :

J. Ferrand, , V. Beugin, A. Crisci, S. Coindeau, S. Jeannot, M. Gros-Jean, and E. Blanquet. "Tetragonal Zirconia Stabilization by Metal Addition for Metal-Insulator-Metal Capacitor Applications." *ECS Transactions* 58, no. 10 (October 18, 2013): 223–33. doi:10.1149/05810.0223ecst.

Conférence internationale :

- ECS 224th Meeting (presentation orale)
- ALD 2014 (presentation orale)

Conférence nationale :

- Matériaux 2014 (presentation orale)

Résumé / Abstract

Depuis plus de dix ans les capacités MIM (Métal Isolant Métal) sont des composants passifs largement intégrés au niveau des interconnexions des puces de microélectronique. A cause de la miniaturisation et de la réduction de la surface des puces, la densité de capacité des capacités MIM doit être constamment augmentée. Une solution est l'utilisation d'un isolant avec une constante diélectrique élevée dit « high-k ». Pour les prochaines générations de condensateurs, des densités de capacité supérieure à 30 fF/μm² sont visées. L'oxyde de zirconium (ou zircone) a été sélectionné pour remplacer l'oxyde de tantale actuellement utilisé. Il possède une constante diélectrique qui dépend de sa structure cristalline. Elle est respectivement de 17, 47 et 37 dans les phases monoclinique, quadratique et cubique. Il est donc nécessaire de déposer la zircone dans la phase quadratique. Cependant, les couches minces de zircone ne sont pas entièrement cristallisées dans la phase quadratique. De plus, elles ne répondent pas aux critères de fiabilité requis par la microélectronique. L'objectif de cette thèse est la stabilisation de la zircone dans la phase quadratique par le dopage. Le tantale et le germanium sont les deux dopants choisis grâce à une étude de sélection de matériaux. Des couches minces d'environ 8 nm de zircone dopée à différentes concentrations ont été réalisées par PEALD (Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition). Après les dépôts, des recuits à 400°C pendant 30 min ont été effectués afin de reproduire les traitements thermiques subis par les couches lorsqu'elles sont intégrées dans des puces de microélectronique. Plusieurs types de caractérisations ont été effectuées afin d'étudier l'influence des dopants sur la structure cristalline de la zircone mais aussi sur ses propriétés physico-chimiques. Des tests électriques sur des capacités MIM intégrées ont permis de mesurer les propriétés électriques des couches et la fiabilité de la zircone dopée a été évaluée. Ce travail a pour but la fabrication d'une capacité MIM planaire à base d'oxyde de zirconium dopée dont la densité de capacité sera supérieure à 30 fF/μm² pour des applications de découplage.

Mots clés : capacité MIM, zircone, quadratique, dopage, PEALD, high-k

For more than ten years Metal-Insulator-Metal capacitors (MIM) have been integrated at the level of copper interconnections. All new technology nodes have led to a decrease of the surface of chips; capacitance density must be thus enhanced. The best solution is to use a material with a high dielectric constant commonly named "high-k". For the next MIM capacitor generation, capacitance density has to be higher than 30 fF/μm². Tantalum oxide, currently used, has reached its limits and it must be replaced. Zirconium dioxide has a high dielectric constant of 47 in the tetragonal phase with a sufficient band gap for MIM applications. When deposited in thin films, zirconia is not fully crystalized in the tetragonal phase. Moreover, this pure zirconium oxide does not fulfill the reliability criteria. The aim of this work is to stabilize zirconia in its tetragonal phase by alloying it with other elements. Tantalum and Germanium are the two dopants selected thanks to a bibliographic study. Thin layers of zirconia of 8 nm alloyed with Tantalum and Germanium have been deposited by Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition (PEALD). Samples were annealed at 400°C during 30 minutes after deposition to reproduce the thermal conditions that microelectronic chips are submitted to. Different characterization technics have been used to study the effect of dopants on zirconia's crystalline structure and its physic-chemical properties. Tests have been made on integrated MIM capacitors with Titanium Nitride electrodes to determine the electrical properties of the layers. Reliability of zirconia doped layers was also evaluated. The purpose of this work is the production of zirconia based planar MIM capacitor with a capacitance density of 30 fF/μm².

Keywords: MIM capacitor, zirconia, tetragonal, doping, PEALD, high-k