



HAL
open science

Etude des structures MIM à base de dioxyde de titane pour des applications DRAM

Ahmad Chaker

► **To cite this version:**

Ahmad Chaker. Etude des structures MIM à base de dioxyde de titane pour des applications DRAM. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Grenoble Alpes, 2018. Français. NNT : 2018GREAT007 . tel-01845281

HAL Id: tel-01845281

<https://theses.hal.science/tel-01845281>

Submitted on 20 Jul 2018

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 LA COMMUNAUTE UNIVERSITE GRENOBLE ALPES

Spécialité : **Nano Electronique Nano Technologie**

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

Ahmad CHAKER

Thèse dirigée par **Ahmad BSIESY**

préparée au sein du **Laboratoire des Technologies de la
Microélectronique (LTM)**

dans l'**École Doctorale EEATS**

Etude des structures MIM à base de dioxyde de titane pour des applications DRAM

Thèse soutenue publiquement le **21 février 2018**, devant le jury
composé de :

Mme. Danièle BLANC-PELISSIER

Chargée de recherche - HDR, INL, Lyon- Rapporteur

M. Constantin VAHLAS

Directeur de Recherche - CIRIMAT Toulouse - Rapporteur

M. Alain SYLVESTRE

Professeur à l'Université Grenoble Alpes - Président

M. Bernard FLECHET

Professeur à l'université de Savoie - Examineur

M. Ahmad BSIESY

Professeur à l'Université Grenoble Alpes - Directeur de thèse

M. Olivier BONNAUD

Professeur à l'Université de Rennes - Examineur

M. Mickaël GROS-JEAN

Ingénieur, STMicroelectronics Crolles - Invité



**A ma mère, mon père,
A mes frères et sœurs,**

Remerciements

Je tiens à remercier chaleureusement en premier lieu mon directeur de thèse Ahmad BSIESY pour l'aide et le soutien qu'il m'a apporté durant ces trois années. Je suis ravi d'avoir travaillé en sa compagnie. Je lui suis également reconnaissant pour son encadrement régulier et son appui scientifique, il a toujours été là pour me soutenir et me conseiller au cours de l'élaboration de cette thèse. Enfin, j'ai été extrêmement sensible à ses qualités humaines d'écoute et de compréhension tout au long de ce travail doctoral.

Je tiens remercier tous les membres du jury qui ont accepté de juger ce travail et me donner leurs appréciations concernant le travail effectué. Merci à madame. Danièle BLANC-PELISSIER et monsieur Constantin VAHLAS en qualité de rapporteurs d'avoir accepté d'évaluer ce travail. Je remercie messieurs Alain SYLVESTRE, Bernard FLECHET, Olivier BONNAUD et Mickaël GROS-JEAN pour leurs contributions en tant que membres du jury.

Mes remerciements vont également à Christophe VALLEE, Patrice GONON, Marceline BONVALOT pour leur aide et les nombreuses discussions passionnées que nous avons pu partager.

Je tiens à témoigner ma reconnaissance à Pierre SZKUTNIK pour les mesures XPS et les longues discussions autour des mesures XPS, John pour ses conseils et son aide, Cédric Bermond pour les mesures à haute fréquence, Stéphane AUFFRET pour le dépôt de ruthénium, Odette CHAIX pour les mesures RAMAN, Sylvain DAVID pour les images TEM, et tout le personnel technique de la PTA et du CIME Nanotech.

Un grand merci à M. Thierry BARON et M. Maxime BESACIER directeur et directeur adjoint du LTM. Je souhaite remercier aussi le directeur d'équipe Bassem SALEM, les membres d'équipe Micka, TiTi et à toutes les autres équipes du laboratoire LTM pour leur accueil. Je tiens encore à remercier Jumana BOUSSEY pour sa gentillesse et sa disponibilité. Merci aussi aux secrétaires du laboratoire Malou, Sylvaine et Gaëlle pour tous les démarches administratives.

Je souhaite remercier aussi les meilleurs collègues de bureau Tarik, Rémi, Brice, Vincent, Samia et Alexandru, c'était vraiment trois ans inoubliables, et tous les autres thésards du LTM : Clara, Mouawad, Javier, Amine, Tristan, Elias, Reynald, Florentin, Vahagn, Evan, Sylvain, Mohammad, Tiphaine, Thibaut, Philippe, Malek et Oumaima, ainsi que les post-docs Olivier, Georges, Manuella, Fares, Etienne, Aymen, Antoine et Woojin.

Merci à tous mes amis libanais au Liban et en France. Merci à Abdul Sattar, Abdallah, Ahmad, Mostafa, Chadi, Azzam, Mohamad, Hassan, Brahim, Issmat, Ahmad, Moussa, Ali, Ahmad, Mohamad, Rami, Mohammad, Faraj, Oussama, Rabih, Hadi, Hassan, Bashar, Ahmad, Rami, Elie, Abdel Sallam, Houssam, Wajdi, Jawad, Oussama, Ahmad, Hilal, Firas, Tamara, Maria, Sawsan, Hiba et Iman. Merci à tous les autres libanais qui sont très, très nombreux.

Un très grand merci à mon cousin Youssef pour son soutien et ses aides tout au long de mon séjour en France.

Mes derniers remerciements à ma famille, mes parents que j'admire, pour leur soutien et leur confiance, et sans qui je n'aurais pas pu accompli tout ce travail. Merci à mes frères et sœurs, Abo Mahmoud, Youssef, Mostafa, Nourhane, Iyad, Ayat et Abdul Rahman, et mon beau-frère Mohamad.

Ahmad CHAKER

Table des matières

Introduction générale.....	1
-----------------------------------	----------

Chapitre 1 : Contexte général de l'étude	4
---	----------

I. Introduction	4
II. Condensateur Métal/Isolant/Métal (MIM)	5
II.1. Origine de la permittivité diélectrique	5
II.2. Utilisation des condensateurs MIM comme mémoires dynamiques, DRAM	8
II.2.1. La structure de la mémoire DRAM	8
II.2.2. Critères de performances des condensateurs MIM utilisés dans les DRAM ...	9
II.2.2.1. Densité de capacité et courant de fuite	9
II.2.2.2. Tension de claquage et linéarité de la capacité en tension	10
III. Les différents matériaux diélectriques : choix de l'oxyde de titane	11
IV. Résumé de l'état de l'art bibliographique de l'étude de TiO ₂ comme isolant dans les MIM	13
IV.1. Croissance de la phase rutile de TiO ₂	13
IV.1.1. Dépôt de TiO ₂ sur Ru et RuO ₂	13
IV.1.2. Dopage de TiO ₂	15
IV.1.3. Effet des précurseurs du procédé ALD sur le dépôt de TiO ₂	17
IV.2. Comportement des couches de TiO ₂ rutile en fonction de la fréquence: influence des lacunes d'oxygène et du dopage en aluminium.....	18
V. Les condensateurs MIM en 3D	22
V.1. Condensateurs MIM planaires	22
V.2. Condensateurs MIM 3D.....	23

Chapitre 2 : Méthodes Expérimentales : Techniques d'élaboration et de caractérisation des structures MIM	34
---	-----------

I. Le dépôt par couches atomiques (ALD)	34
I.1. Principe du procédé ALD.....	34
I.2. Réactions chimiques de surface	36
I.3. Influence des paramètres sur le mode de croissance ALD	36
I.3.1. Effet de la température de dépôt.....	37
I.3.2. Effet du nombre de cycles de dépôt.....	38

I.4.	Précurseurs	39
I.5.	Equipement ALD	39
II.	Gravure par DRIE	41
II.1.	Principe de la gravure DRIE	41
II.1.1.	Procédé Bosch	42
II.2.	Paramètres expérimentaux influençant la gravure	43
II.3.	Equipement de gravure ionique réactive.....	44
III.	Techniques de caractérisation physico-chimique	44
III.1.	Spectroscopie de photoélectrons X (XPS).....	45
III.1.1.	Principe physique	45
III.1.2.	Liaison chimique	46
III.1.3.	Energie de liaison	47
III.1.3.1.	Déplacement chimique	48
III.1.3.2.	Effet de charge	48
III.1.4.	Profondeur d'analyse	49
III.1.5.	Différents modes d'analyse par XPS.....	49
III.1.5.1.	Mode d'analyse angulaire	50
III.1.5.2.	Analyse XPS par abrasion	50
III.1.6.	Instrumentation.....	50
III.1.7.	Traitement des spectres XPS	51
III.2.	Spectroscopie Raman.....	52
III.3.	Diffraction de rayons X (XRD)	53
III.4.	Réflexométrie de rayons X (XRR).....	55
III.5.	Microscopie à force atomique (AFM)	56

Chapitre 3 : Etude des mécanismes de croissance de TiO₂ déposé par ALD sur une couche de RuO₂: Rôle du précurseur oxydant 60

I.	Effet des précurseurs oxydants.....	60
I.1.	La fenêtre ALD pour le dépôt de TiO ₂	60
I.2.	Mesure de la constante diélectrique	61
I.3.	Caractérisation par XRD.....	62
I.4.	Caractérisation par spectroscopie RAMAN.....	63
II.	Caractérisation par XPS des couches de TiO ₂	64
II.1.	Mesures XPS à angle variable	65
II.2.	Analyses XPS résolues en profondeur	67

III.	Analyses par TEM et XRR.....	70
IV.	Discussion des résultats et modèle de réactions chimiques d'interface	72
V.	Etude du pompage d'oxygène de la couche RuO ₂	74
VI.	Conclusion.....	77

Chapitre 4 : Etude de l'Influence des électrodes sur les propriétés diélectriques des structures MIM..... 81

I.	Etude de l'impact de l'électrode inférieure	81
I.1.	Cas de TiO ₂ non dopé	82
I.1.1.	Etude de la Constante diélectrique	82
I.1.1.1.	Caractérisation des couches de TiO ₂ par XPS	83
I.1.1.2.	Caractérisation des couches de TiO ₂ par XRD	83
I.1.1.3.	Analyses par AFM	85
I.1.2.	Etude de la conductivité des couches de TiO ₂	85
I.2.	Cas de TiO ₂ dopé aluminium.....	88
I.2.1.	Etude de la constante diélectrique	88
I.2.2.	Analyses par AFM.....	89
I.2.3.	Etude de la conductivité des couches de TiO ₂ dopées.....	90
II.	Impact de l'électrode supérieure	91
II.1.	Etude de la capacité des structures MIM	91
II.1.1.	Caractérisation par XPS.....	92
II.1.1.1.	Le cas de l'aluminium.....	92
II.1.1.2.	Le cas du titane	93
II.1.1.3.	Le cas de l'or.....	94
II.1.1.4.	Le cas du platine	95
II.2.	Discussion et interprétation des résultats expérimentaux	95
III.	Conclusion.....	97

Chapitre 5 : Elaboration et caractérisations des structures MIM tridimensionnelles à base d'oxyde de titane 102

I.	Elaboration des structures MIM 3D	102
I.1.	La photolithographie.....	102
I.1.1.	Photolithographie des motifs	103
I.2.	Gravure du silicium.....	106
I.2.1.	Gravure par procédé Bosch	107

I.2.1.1.	Influences des paramètres de gravure sur les profils des motifs gravés ...	107
I.2.1.2.	Influence des dimensions et des formes des motifs d'ouvertures.....	110
I.2.1.3.	Dépôt de l'oxyde de silicium et du ruthénium.....	111
I.2.2.	Motifs gravés à flancs inclinés	112
I.2.2.1.	Première étape de gravure : Plasma SF ₆ et O ₂	114
I.2.2.1.a.	Etude de l'effet du débit d'oxygène	115
I.2.2.1.b.	Etude de l'effet du débit de SF ₆	116
I.2.2.1.c.	Etude de l'effet de la puissance d'autopolarisation.....	117
I.2.2.1.d.	Etude de l'influence de l'ouverture et de la forme des motifs	118
I.2.2.2.	Etude de la deuxième étape de gravure.....	120
I.3.	Dépôt des couches de la structure MIM	122
II.	Substrat avec motifs en 3D optimisés	122
II.1.	Caractérisation électrique des structures MIM 3D	124
III.	Conclusion.....	127

Chapitre 6 : Etude des propriétés diélectriques de TiO₂ à hautes fréquences 131

I.	Réalisation des dispositifs MIM adaptés à la caractérisation à hautes fréquences	131
II.	Architecture des dispositifs adaptés à la caractérisation à hautes fréquences.....	132
III.	Méthode de caractérisation.....	133
III.1.	Spectroscopie diélectrique	133
III.2.	L'impédance-mètre	134
III.3.	L'analyseur de réseau vectoriel	135
III.3.1.	Principe de base de l'analyse.....	135
III.3.2.	Exploitation des résultats.....	136
III.3.2.1.	Modèle d'une capacité parallèle à deux ports.....	136
III.3.2.2.	Modèle d'une capacité parallèle à un port.....	138
IV.	Caractérisation structurale des couches TiO ₂ dopé ou non-dopé.....	138
V.	Caractérisation électrique des couches de TiO ₂ dopé ou non-dopé en fonction de la fréquence	139
V.1.	Caractérisation électrique en régime statique	139
V.2.	Etude de la constante diélectrique.....	140
V.3.	Etude de la conductivité.....	142
V.4.	Etude de la tangente de perte	142

VI. Modélisation de la dispersion en fréquence des paramètres diélectriques (modèle de Jonscher).....	143
VII. Conclusion.....	146

Conclusion générale et Perspectives 150

Introduction générale

La mémoire Dynamic Random Access Memory (DRAM) est un composant clef dans le domaine de la microélectronique où on le trouve dans différents produits comme les ordinateurs, les téléphones, les tablettes,.... Le principal avantage d'une cellule mémoire DRAM est sa compacité, car elle est composée simplement d'un transistor et d'un condensateur métal-isolant-métal (1T 1C). Il en découle une grande densité d'intégration, une simplicité de design et un faible coût de fabrication.

La miniaturisation continue des composants intégrés implique pour les mémoires DRAM une augmentation de la densité de capacité par unité de surface des condensateurs MIM, ce qui a d'abord été réalisé en diminuant l'épaisseur de la couche d'oxyde de silicium, puis en remplaçant ce dernier par des diélectriques à haute permittivité diélectrique dits « high-k », ou encore grâce à des structures MIM tridimensionnelles.

En effet, trois approches peuvent être employées

- La première consiste à réduire l'épaisseur de l'isolant dans les structures MIM. Cependant, cette épaisseur est limitée à quelques nanomètres pour éviter la dégradation des performances électriques, notamment le courant de fuite.
- La deuxième consiste à remplacer les isolants à faible permittivité diélectrique comme SiO_2 ($\epsilon_r = 3,9$) et Si_3N_4 ($\epsilon_r = 6,9$) par des diélectriques comme Al_2O_3 ($\epsilon_r = 9$), Ta_2O_5 ($\epsilon_r = 25$) ou ZrO_2 ($\epsilon_r = 20-40$). L'utilisation de ces matériaux permet d'atteindre des densités de l'ordre de la dizaine de nF/mm^2 .
- La troisième approche consiste à utiliser des architectures à trois dimensions afin d'augmenter la surface développée de la structure MIM.

Parmi les diélectriques high-k, l'oxyde de titane (TiO_2) suscite depuis quelques années beaucoup d'intérêt pour son potentiel d'intégration dans des DRAM à hautes densités de capacité. Le TiO_2 peut se présenter sous deux structures cristallines principales, rutile et anatase. La phase rutile présente une constante diélectrique plus élevée pouvant varier de 90 à 170 selon l'orientation de la maille cristalline. Cependant, malgré ses bonnes propriétés diélectriques, les capacités MIM à base de TiO_2 possèdent un courant de fuite important à cause de sa faible largeur de la bande interdite et les défauts intrinsèques de TiO_2 , d'où la nécessité de doper ces couches par de l'aluminium pour compenser les défauts.

Dans cette étude, la couche d'oxyde de titane est déposée par la technique de dépôt par couche atomique ALD (Atomic Layer Deposition) sur une couche d'oxyde de ruthénium (RuO_2) qui a le double avantage d'être un oxyde conducteur et de posséder une structure rutile avec des paramètres de

maille très proches de ceux du TiO₂ rutile. Ainsi, la couche de RuO₂ permet d'obtenir la structure TiO₂ rutile même à faible température de dépôt (~ 250 °C). Bien que ce procédé de dépôt soit connu depuis plusieurs années, les mécanismes de croissance de TiO₂ dans sa phase rutile sur une couche de RuO₂ et le rôle joué par les précurseurs chimiques n'ont pas été complètement élucidés.

Les objectifs de cette thèse sont

- Etudier les mécanismes des réactions chimiques entre la surface de RuO₂ et les précurseurs chimiques au cours du dépôt de TiO₂ par ALD et plus précisément, l'influence de la nature de la source d'oxygène sur les propriétés structurales et diélectriques des couches TiO₂.
- Comprendre l'influence des électrodes sur les propriétés électriques de la couche de TiO₂. Plus précisément, il s'agit d'étudier l'influence de l'électrode inférieure (la couche de RuO₂) sur la taille de grains du TiO₂ et donc sur la constante diélectrique du TiO₂. L'influence de l'électrode supérieure sur la réaction d'interface avec le TiO₂ et donc sur les propriétés diélectriques des structures MIM sera également étudiée. Une maîtrise des propriétés des électrodes et des interfaces entre le diélectrique et les électrodes métalliques est indispensable afin d'obtenir les caractéristiques diélectriques recherchées.
- Etudier la faisabilité des architectures MIM obtenues par dépôts sur un substrat structuré en 3 dimensions,
- Etudier le comportement à hautes fréquences des structures MIM à base des couches d'oxyde de titane non dopé et dopé par aluminium.

Le manuscrit de thèse est divisé en six parties :

Le premier chapitre présente le contexte général de cette étude. Ce chapitre détaille le principe physique de la structure MIM ainsi que ses différentes applications et les différents matériaux diélectriques utilisés. Ensuite, une revue bibliographique sur les dépôts de TiO₂ sur RuO₂ est présentée. Enfin les différentes architectures (2D et 3D) des structures MIM sont présentées.

Le deuxième chapitre est consacré à la présentation des techniques d'élaboration et d'analyses physico-chimiques (XPS, XRR, XRD,...) utilisées dans ce travail.

Le troisième chapitre présente une étude des mécanismes de croissance de la couche de TiO₂ dans les premiers stades de dépôt en fonction de la nature de l'espèce oxydante, plasma d'oxygène ou molécule H₂O. Une analyse très fine de la composition chimique des premières monocouches de TiO₂ est réalisée par XPS. Un mécanisme réactionnel prenant en compte l'effet de l'espèce oxydante sur l'intégrité de la couche de RuO₂ durant la phase de dépôt sera proposé. Il permettra d'expliquer la différence de structure cristalline de la couche de TiO₂ déposée en fonction de la nature de l'espèce oxydante, à savoir une structure anatase dans le cas de H₂O et une structure rutile dans le cas d'un plasma d'oxygène.

Le quatrième chapitre porte sur l'étude de l'influence des électrodes inférieure et supérieure sur les caractéristiques électriques et diélectriques des structures MIM à base de TiO_2 . Plus précisément, ces caractéristiques seront analysées à la lumière de la nature des électrodes et de leurs caractéristiques physico-chimiques.

Le cinquième chapitre présente une démonstration de la faisabilité d'une nouvelle architecture de structures MIM en trois dimensions utilisées pour augmenter la densité de capacité. Ce chapitre montrera les différentes étapes technologiques que cette étude a permis de mettre au point. Les structures MIM ainsi réalisées seront analysées par caractérisations électriques, pour comparer leurs performances avec celles des structures planaires.

Le sixième chapitre énonce les résultats de la caractérisation électrique des structures MIM à hautes fréquences. Il s'agit d'une étude totalement inédite où des couches de TiO_2 dopé et non dopé seront caractérisées en basses, moyennes et hautes fréquences afin de déterminer l'évolution des propriétés électriques en fonction de la fréquence.

Chapitre 1 : Contexte général de l'étude

L'objectif de ce chapitre est de décrire le contexte scientifique et technologique de ce travail de thèse. Dans la première partie du chapitre, les caractéristiques des capacités MIM et leurs applications sont décrites. Dans la deuxième partie, les développements technologiques qui ont abouti à la miniaturisation des capacités MIM, notamment l'utilisation de matériaux à haute permittivité diélectrique sont exposés. Enfin, la troisième partie donne une synthèse des résultats des travaux récents effectués sur les capacités MIM avancées en terme de caractéristiques physico-chimiques des couches diélectriques, de mécanismes de transport et d'architectures planaires et tridimensionnelles.

I. Introduction

Dans le but d'augmenter les performances des circuits intégrés (CI), les fabricants des semi-conducteurs ont eu recours à la miniaturisation des composants actifs (transistor MOS, mémoires) et passifs (résistance, capacité...). Ainsi, au cours des 50 dernières années, des grands progrès ont permis d'augmenter de façon spectaculaire le nombre de composants par CI. Cela s'est traduit par un doublement du nombre de transistors par CI tous les dix-huit mois comme le prévoyait la loi de Moore [1].

Cette miniaturisation a également concerné les composants passifs, étant donné leur impact sur la caractéristique globale du circuit et sur la surface occupée. Jusqu'à récemment, la miniaturisation des composants passifs ne posait pas de difficulté supplémentaire par rapport à celles des composants actifs, ce qui n'est plus vraiment le cas depuis quelques années où des solutions spécifiques deviennent nécessaires à cette miniaturisation.

L'un des dispositifs passifs les plus importants est le condensateur. En général, il existe trois différents types de condensateurs ; le condensateur MOS (metal-oxyde-Semiconductor), le condensateur SIS (Semiconductor-Insulator-Semiconductor) et le condensateur MIM (Metal-Insulator-Metal). Chacun de ces condensateurs possède des caractéristiques différentes adaptées à différentes applications [2-4]. Les condensateurs MOS et SIS ont été utilisés en premier pour leur facilité d'intégration dans les procédés MOS. Cependant, ils possèdent une variation de capacité indésirable en raison de la polarisation de la surface du semiconducteur et une grande résistance série, ce qui a conduit à les remplacer par des condensateurs MIM [5-7].

Ces condensateurs MIM reposent uniquement sur la capacité de la couche diélectrique et sont donc indépendants du substrat, ce qui permet leur intégration sur tout type de substrat (silicium, plastiques...). Contrairement aux condensateurs MOS, la variation de la capacité due à la tension appliquée est très faible ce qui en fait des composants adaptés à différentes applications [8].

La miniaturisation de ces condensateurs MIM doit cependant s'accompagner de la conservation de la valeur de la capacité, ce qui implique donc la nécessité d'augmenter la densité surfacique de la capacité. Trois voies sont alors possibles; la diminution de l'épaisseur du diélectrique, l'utilisation de diélectriques à plus haute permittivité et les structures tridimensionnelles. Dans la suite, nous présentons l'état de l'art de ces trois solutions.

II. Condensateur Métal/Isolant/Métal (MIM)

Un condensateur MIM est constitué d'une couche d'un matériau diélectrique (l'isolant), prise entre deux couches métalliques servant d'électrodes qui permettent de polariser le diélectrique (figure 1.1). Ce sont principalement les propriétés diélectriques de l'isolant qui déterminent les caractéristiques électriques du condensateur MIM. Cependant, la nature des électrodes et de l'interface avec le diélectrique peuvent sensiblement influencer ces caractéristiques.

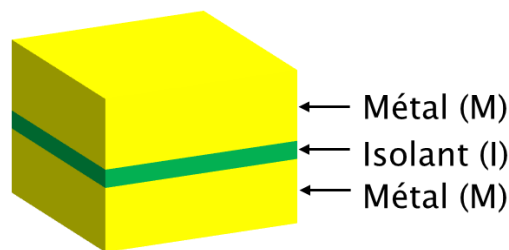


Figure 1.1. Schéma représentative d'une structure MIM planaire (2D)

II.1. Origine de la permittivité diélectrique

Par définition, un matériau diélectrique est un milieu qui ne peut pas conduire le courant électrique. Cependant, ce matériau possède d'autres propriétés électriques importantes qui le rendent intéressant en électronique. En effet, en présence d'un champ électrique externe, les centres de gravités des charges positives et négatives se séparent à l'échelle atomique ce qui entraîne l'apparition de dipôles électriques, alors qu'à la position d'équilibre, ces centres de gravité sont confondus. D'un point de vue macroscopique, cette interaction se traduit par la création d'une polarisation proportionnelle au champ électrique appliqué E .

On peut distinguer quatre types de mécanismes de polarisation dans un matériau diélectrique. Ces mécanismes de relaxation ou de résonance de la polarisation sont observés par la mesure de la constante diélectrique (rapport permittivité du matériau/permittivité du vide) en fonction de la fréquence. Un spectre général décrivant l'évolution de la constante diélectrique en fonction de la fréquence est montré sur la figure 1.2.

En général, la permittivité d'un matériau diélectrique soumis à un champ électrique alternatif peut s'écrire sous forme complexe.

$$\epsilon_r(\omega) = \epsilon_r'(\omega) + \epsilon_r''(\omega) \quad (1.1)$$

Nous avons la relation (1.1) où ϵ_r' est la permittivité réelle, qui est une mesure de la polarisation du matériau et ϵ_r'' est la permittivité imaginaire qui représente les pertes diélectriques dans le matériau.

Il existe principalement quatre mécanismes de polarisation [9]

-polarisation électronique : due à un déplacement des orbites électroniques par rapport au noyau atomique. Cette polarisation est observée à très hautes fréquences, de l'ordre de 10^{15} Hz,

-polarisation ionique : due à un déplacement des ions dans une molécule ionique. Cette polarisation est obtenue pour des fréquences de l'ordre de 10^{12} Hz,

-polarisation dipolaire ou polarisation de rotation : due à l'orientation des dipôles électriques pour des molécules ayant un moment dipolaire permanent. Cette polarisation intervient pour des fréquences inférieures à 10^9 Hz,

-polarisation interfaciale ou d'électrodes : due à un déplacement des porteurs de charge mobiles aux interfaces. Cette polarisation est détectée à faibles fréquences, inférieures à 10^3 Hz.

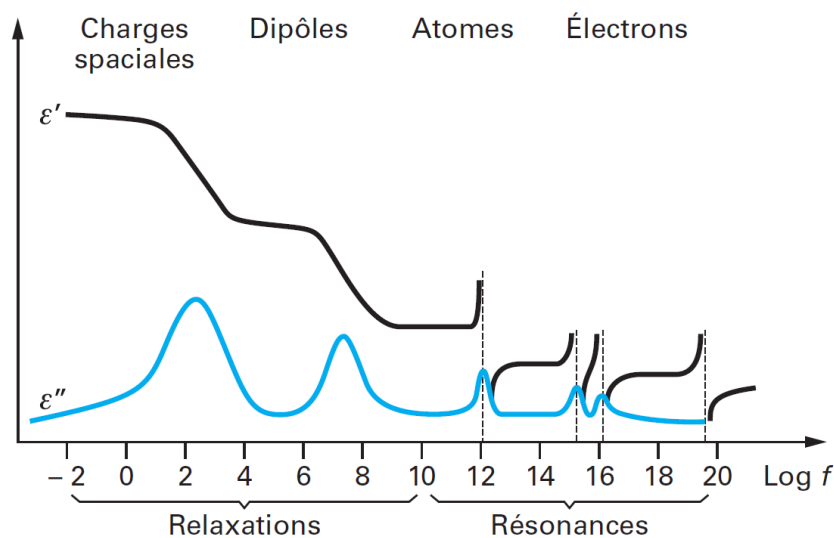


Figure 1.2. Évolution de la permittivité réelle ϵ' et imaginaire ϵ'' en fonction de la fréquence [10]

Pour caractériser la polarisation d'un matériau donné, on utilise une grandeur macroscopique \vec{P} qui correspond au moment dipolaire par unité de volume :

$$\vec{P} = \frac{1}{\Omega} \sum_i q_i \vec{l}_i \quad (1.2)$$

Ω représente le volume de la maille cristalline et \vec{l}_i est le vecteur position des charges q_i .

La densité surfacique de charges pour maintenir un champ électrique \vec{E} dans un milieu diélectrique ϵ est définie par

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E} = \epsilon_0 \epsilon_r \vec{E} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (1.3)$$

\vec{D} : Vecteur de déplacement électrique, ϵ_0 représente permittivité du vide et ϵ_r la permittivité relative du diélectrique.

De plus, la polarisation est en général proportionnelle au champ électrique qui l'a créée et peut s'écrire selon la relation (1.4) :

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi_e \vec{E} = \epsilon_0 (\epsilon_r - 1) \vec{E} \quad (1.4)$$

χ_e est la susceptibilité diélectrique.

Une autre façon de voir la polarisation \vec{P} à l'échelle microscopique est de faire intervenir la polarisation électronique. On peut alors écrire :

$$\vec{P} = N \vec{p} = N \alpha \vec{E}_{loc} \quad (1.5)$$

avec N est le nombre de molécules par unité de volume et \vec{p} est le moment dipolaire par molécule.

Le vecteur \vec{E}_{loc} représente le champ électrique local. Il est exprimé en fonction du champ extérieur par la relation (1.6), dite de Lorentz :

$$\vec{E}_{loc} = \vec{E} + \frac{\vec{P}}{3\epsilon_0} \quad (1.6)$$

De plus, si le milieu est homogène et isotrope, il est possible, en combinant les équations (1.4) et (1.5), d'établir une relation entre la polarisabilité électronique, propriété à l'échelle microscopique, et la permittivité du matériau, propriété à l'échelle macroscopique. On aboutit ainsi à la relation (1.7) de Clausius-Mossotti :

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = \frac{N \alpha}{3 \epsilon_0} \quad (1.7)$$

II.2. Utilisation des condensateurs MIM comme mémoires dynamiques, DRAM

Les condensateurs MIM sont utilisés dans différentes applications telles les mémoires dynamiques DRAM (Dynamic Random Access Memory), les capacités de découplage, les capacités de liaison et dans des applications en radio fréquence et en électronique analogique [11]. Dans cette thèse, l'étude des MIM est réalisée dans le cadre des applications de mémoires DRAM.

Les propriétés recherchées pour ce type d'application visent une forte densité de la capacité par unité de surface et une minimisation du courant de fuite qui impacte la durée de rétention de charges.

II.2.1. La structure de la mémoire DRAM

La mémoire DRAM est une mémoire volatile largement utilisée dans tous les ordinateurs. Elle a été inventée par IBM en 1966 [12].

Chaque cellule DRAM, dite 1T1C, est constituée d'un transistor MOS (1T) assurant la sélection et d'un condensateur (1C) utilisé pour stocker l'information sous forme de charge comme représenté sur la Figure 1.3.

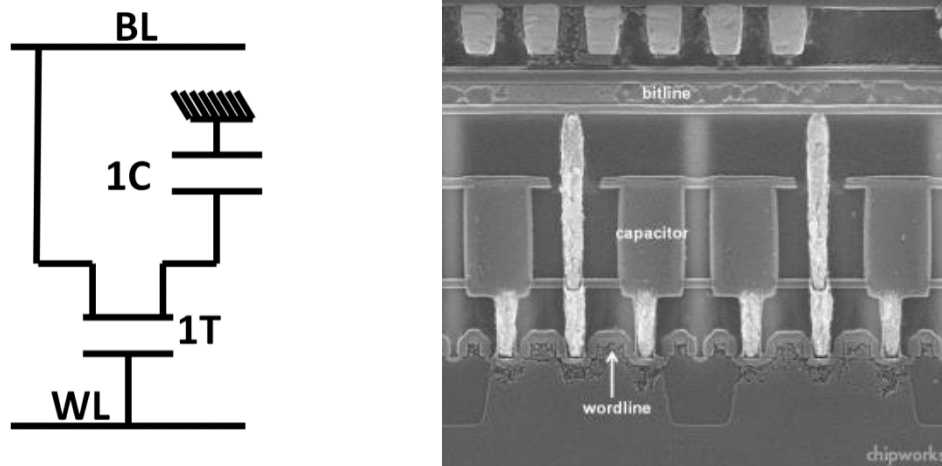


Figure 1.3. (a) Schéma électrique d'une cellule élémentaire d'un bit de mémoire DRAM (b) Image en coupe réalisée par MEB d'une mémoire DRAM [13]

Ainsi, chaque cellule représente un bit de mémoire. Pour activer une cellule mémoire, une commande 1 est appliquée sur la ligne de mot (word line (WL)), le transistor est alors passant et le condensateur est connecté sur la ligne de « bit » (bit ligne (BL)) pour effectuer l'écriture ou la lecture.

Ainsi, pour l'écriture d'un 1 ou d'un 0, le condensateur sera chargé par la BL qui est à '1', ou déchargé par la BL qui est à '0', respectivement. Pour la phase de lecture, la WL est activée à '1' ce qui permet de connecter le condensateur à la BL. Il s'agit ensuite de déterminer le niveau de potentiel

électrique aux bornes de la capacité en comparant à une cellule référence qui peut être dans l'état '1' par exemple.

II.2.2. Critères de performances des condensateurs MIM utilisés dans les DRAM

II.2.2.1. Densité de capacité et courant de fuite

La charge stockée dans la cellule mémoire, c'est-à-dire aux bornes du condensateur, diminue au cours du temps d'où la nécessité de la recharger régulièrement. Cette procédure est nommée opération de rafraîchissement et elle est effectuée avec une période de l'ordre de quelques millisecondes, ce qui représente une contrainte très importante pour l'utilisation de ce type de mémoire. Cela montre l'intérêt de diminuer au maximum les courants de fuite dans l'isolant au sein du condensateur pour diminuer la fréquence de rafraîchissement.

Le nombre de condensateurs dans un composant mémoire DRAM détermine sa capacité de stockage, d'où la nécessité de minimiser la surface occupée par chaque condensateur pour obtenir une densité de stockage élevée.

En résumé, dans une mémoire DRAM la charge maximale doit être conservée le maximum de temps. Pour cela, le diélectrique d'un condensateur MIM doit avoir deux propriétés majeures: un faible courant de fuite et une grande valeur de densité de capacité.

Pendant de longues années, le diélectrique utilisé dans ces condensateurs a été l'oxyde de silicium, SiO_2 . Ce dernier a ensuite été remplacé par un diélectrique voisin ; l'oxynitride de silicium (SiON). L'intérêt majeur de ces matériaux est qu'ils possèdent de très faibles courants de fuite. Cependant, l'augmentation de capacité surfacique des structures MIM (densité de stockage des DRAM) nécessite la diminution de l'épaisseur du diélectrique, ce qui induit une augmentation du courant de fuite car on atteint pour le SiO_2 et le SiON la limite de courant de fuite par effet tunnel. C'est pourquoi les fabricants de circuits intégrés se sont tournés ces dernières années vers des matériaux à haute permittivité diélectrique qui permettent d'atteindre des capacités élevées à des épaisseurs de couche suffisantes pour éviter les fuites de courant par effet tunnel.

En effet, la capacité d'un condensateur plan exprimée par la relation (1.8) montre qu'elle dépend de la constante diélectrique de l'isolant ϵ_r , de son épaisseur d et de la surface des électrodes en regard. Ainsi, si cette dernière doit être diminuée pour augmenter la densité de stockage, il faudra soit diminuer l'épaisseur d soit augmenter la constante diélectrique ϵ_r afin de garder constante la valeur de la capacité.

$$C = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 S}{d} \quad (1.8)$$

Les isolants à haute permittivité diélectrique utilisés sont principalement l'alumine, l'oxyde d'hafnium, ou de zirconium, ou de tantale,.. (Al_2O_3 , HfO_2 , ZrO_2 , Ta_2O_5 ,...).

Concernant la problématique du courant de fuite, rappelons qu'un diélectrique est un isolant qui ne conduit pas le courant lorsqu'on lui applique une tension continue. Cependant, lorsqu'il s'agit de couches très minces d'isolants, un courant de fuite peut être observé. Ce courant peut être dû à différents mécanismes dont certains sont liés à l'existence de défauts dans le diélectrique et d'autres à une conduction limitée par les propriétés électriques des interfaces avec les électrodes, notamment la hauteur de barrière d'énergie métal/diélectrique. Ainsi, il existe deux catégories de conduction: la conduction limitée par le volume du diélectrique et la conduction limitée par les électrodes.

Dans la condition limitée par les électrodes, on peut définir deux mécanismes. Le premier mécanisme de conduction est l'effet Schottky où des porteurs sont injectés depuis l'électrode dans le diélectrique en passant au-dessus de la barrière de potentiel formée à l'interface entre le métal et l'isolant. Le deuxième mécanisme est la conduction par effet tunnel pour lequel une particule quantique (ici l'électron) peut franchir une barrière de potentiel à condition que l'épaisseur de cette dernière soit suffisamment faible.

Dans la conduction limitée par le volume, on peut définir deux types de conduction. Le premier est l'effet Poole-Frenkel où la conduction est liée à la présence de défauts piégés dans le diélectrique, ce qui permet aux électrons de se déplacer par sauts successifs entre les états dans la bande interdite. Le deuxième est la conduction ionique où les ions migrent dans le diélectrique.

Dans le cas des diélectriques à haute permittivité, le gap, la densité de défauts dans le volume et l'état des interfaces sont les trois effets majeurs responsables du courant de fuite dans les condensateurs MIM. Dans cette thèse nous verrons que l'état des interfaces joue le rôle fondamental sur la caractérisation électrique et diélectrique des condensateurs MIM, d'où l'importance du choix du couple des matériaux diélectrique-électrode afin de minimiser la conduction limitée par les électrodes.

II.2.2.2. Tension de claquage et linéarité de la capacité en tension

Il existe deux autres critères de performance à prendre en compte pour l'intégration des condensateurs MIM. Il s'agit de la tension de claquage et de la linéarité de la capacité en fonction de la tension.

La tension de claquage, ou plus précisément le champ de claquage, est le seuil de détérioration de l'oxyde qui devient perméable au courant en raison de la création d'un chemin de conduction irréversible en son sein. Le champ de claquage E_{BD} varie d'un diélectrique à un autre. Le champ est directement lié à la constante diélectrique du matériau par la relation suivante [14] :

$$E_{BD} = 29,9 \times \epsilon_r^{-0,65} \text{ (MV/cm)} \quad (1.9)$$

Un bon diélectrique est caractérisé par des faibles variations de sa capacité en fonction de la tension continue appliquée à ses bornes. Cette propriété est très recherchée dans les applications, notamment en RF et en analogique. Cependant, on observe dans les diélectriques des propriétés de non-linéarité de leur capacité en fonction de la tension. Cette variation de la capacité suit généralement une loi polynomiale du second degré donnée par la relation suivante [15] :

$$C(V)=C_0 (1+C_1.V+C_2.V^2) \quad (1.10)$$

C_0 la valeur de la capacité à 0V

C_1 coefficient linéaire en ppm/V.

C_2 coefficient quadratique en ppm/V².

III. Les différents matériaux diélectriques : choix de l'oxyde de titane

Comme dit précédemment, l'oxyde de silicium a été le premier matériau utilisé dans les technologies silicium pour plusieurs applications grâce à ses propriétés électriques uniques et à sa stabilité chimique, mais il ne peut plus être utilisé comme diélectrique dans les DRAM à cause de sa trop faible constante diélectrique [16].

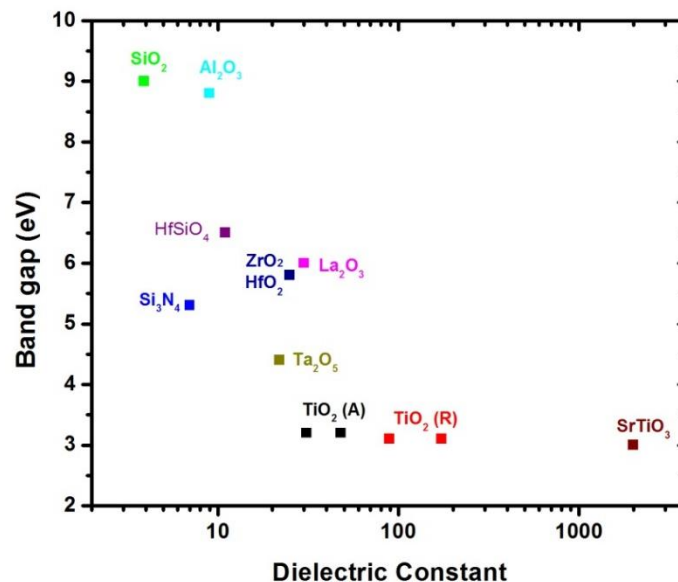


Figure 1.4. Largeur de la bande interdite des matériaux diélectriques en fonction de la constante diélectrique. A noter l'existence des deux phases cristalline de l'oxyde de titane ; anatase (A) et rutile (R).

Différents diélectriques dits high-k peuvent potentiellement remplacer le SiO₂. Ces matériaux à forte permittivité diélectrique parmi lesquels le HfO₂, l'Al₂O₃, le ZrO₂, le Ta₂O₅, ont été largement étudiés ces quinze dernières années (Figure 1.4) [17-21]. Les principaux matériaux high-k sont représentés sur la figure 1.4 qui donne la largeur de la bande interdite en fonction de la constante diélectrique. Il est intéressant de noter que les matériaux avec la plus forte constante diélectrique ont une largeur de bande interdite plus faible. Il existe d'autres matériaux diélectriques qui possèdent des constantes diélectriques très élevées (> 1000), comme ceux de la famille des pérovskites, mais leur utilisation dans les DRAM ne peut pas être envisagée à cause de leurs trop grands courants de fuite et de leurs faibles champs de claquage [22-24].

L'oxyde de titane (TiO₂) fait partie des oxydes high-k les plus étudiés car il possède une constante diélectrique qui peut atteindre 170 dans sa phase cristalline rutile [25, 26].

En effet, le TiO₂ cristallise dans trois phases différentes, le rutile, l'anatase, et la broxite. Le rutile et l'anatase sont des structures tétragonales, où chaque atome de titane est entouré de six atomes d'oxygène et chaque atome d'oxygène est lui-même entouré de trois atomes de titane. Les paramètres de maille de la structure anatase sont a=b=0,37 nm, et c=0,95 nm, et a=b=0,45 nm et c=0,295 nm pour la structure rutile [27].

La structure anatase possède des constantes diélectriques entre 30 et 50, en fonction de l'orientation de la maille selon l'axe c. Par contre, la structure rutile possède des constantes plus importantes, de l'ordre de 89 pour une maille perpendiculaire à l'axe c et de l'ordre de 170 pour une maille orientée préférentiellement parallèlement à l'axe c. Un dépôt d'oxyde de titane à haute température (> 700°C) favorise l'obtention de la structure rutile alors qu'un dépôt à plus basse température conduit à l'obtention de la phase anatase [28].

Or, l'élaboration des mémoires DRAM dans un circuit intégré intervient lors de la phase dite BEOL (Back-End Of the Line), c'est-à-dire après la fin des étapes de fabrication des transistors. Par conséquent, un faible budget thermique doit être respecté lors de la fabrication des DRAM afin de ne pas altérer la structure des transistors sous-jacents, ce qui limite la phase BEOL à des températures inférieures à 400°C. Ces températures conduiraient alors à un dépôt d'oxyde de titane dans sa phase anatase.

Deux approches ont été envisagées pour contourner ce problème et obtenir la phase rutile même à des faibles températures. La première consiste à procéder à un bombardement ionique de la couche de TiO₂ anatase déposée suivi d'un traitement thermique à basse température. Cependant, cette approche peut aboutir à des problèmes au niveau du courant de fuite et de la constante diélectrique du matériau qui reste inférieure à celle de la phase rutile [29- 31].

La deuxième approche, beaucoup plus adaptée, consiste à utiliser l'oxyde de ruthénium (RuO₂), oxyde conducteur de structure rutile, comme électrode inférieure sur laquelle le TiO₂ est déposé à basses températures. Ainsi, on tire profit de la très faible différence des paramètres de maille entre les deux matériaux (1.11 et 1.12) pour orienter la croissance de la phase rutile de TiO₂.

$$\frac{\Delta a}{a} = 2,09\% \quad (1.11)$$

$$\frac{\Delta b}{b} = 4,76\% \quad (1.12)$$

Cette approche permet d'obtenir des couches de TiO₂ rutile déposées par ALD à des températures inférieures à 250 °C avec de très bonnes propriétés diélectriques [32].

La bande interdite du TiO₂ est relativement faible par rapport aux autres diélectriques, de l'ordre de 3,1 eV et 3,23 eV pour les phases rutile et anatase respectivement [33]. De plus, différents types de défauts ont été identifiés dans les couches de TiO₂, notamment les défauts intrinsèques liés aux lacunes d'oxygène (anion) et aux interstitiels de titane (cation) [33]. Ces défauts peuvent générer deux différents types de conduction électrique; le transport électronique par saut sur les états électroniques des défauts (hopping) ou le transport ionique sur les lacunes.

IV. Résumé de l'état de l'art bibliographique de l'étude de TiO₂ comme isolant dans les MIM

De nombreux travaux ont été consacrés ces quinze dernières années à l'étude du dioxyde de titane comme isolant dans les MIM [34, 40]. Nous donnons ici un résumé des principaux résultats obtenus sur le dépôt de TiO₂ sur RuO₂ et qui constituent le point de départ de ce travail de thèse.

IV.1. Croissance de la phase rutile de TiO₂

IV.1.1. Dépôt de TiO₂ sur Ru et RuO₂

La croissance de la phase TiO₂ rutile a été explorée par plusieurs équipes de recherche dont celle de notre laboratoire [11, 32, 41, 45-47]. Différentes études ont concerné la croissance de TiO₂ rutile à basses températures sur une couche de ruthénium, ou d'oxyde de ruthénium.

Le ruthénium est un matériau qui appartient à la famille des métaux de transition (Rh, Pd, Ir, Pt, Au), il possède une faible résistivité comme montre le montre la figure 1.5 [42]. Ce matériau est déjà intégré dans différents dispositifs de mémoires DRAM et ReRAM [43, 44].

Les premières études du dépôt de TiO₂ à basses températures ont été réalisées par dépôt ALD sur une couche de ruthénium. Ces études ont permis de mettre en évidence une structure rutile de TiO₂ sur Ru avec de bonnes propriétés électrique et diélectrique [45-47]. Choi *et al.* ont montré qu'une constante diélectrique de l'ordre de 80 est obtenue pour TiO₂ déposé sur une couche mince de ruthénium avec un buffer de TiN [45]. D'autres études ont souligné l'importance de la technique de dépôt de la couche de Ru sur les propriétés diélectriques des couches TiO₂. Une constante diélectrique de 83 a été obtenue

pour TiO_2 déposé sur Ru obtenu par pulvérisation cathodique PVD. En revanche, une constante de 100 a été mesurée pour des couches de TiO_2 déposées sur ruthénium obtenu par ALD [46].

La phase TiO_2 rutile est obtenue sur une couche de ruthénium grâce à la création de quelques nanomètres de RuO_2 lors de l'étape d'oxydation (O_3 , O_2 plasma...) d'un cycle ALD. En effet, quelques monocouches de RuO_2 sont suffisantes pour favoriser la phase rutile de TiO_2 .

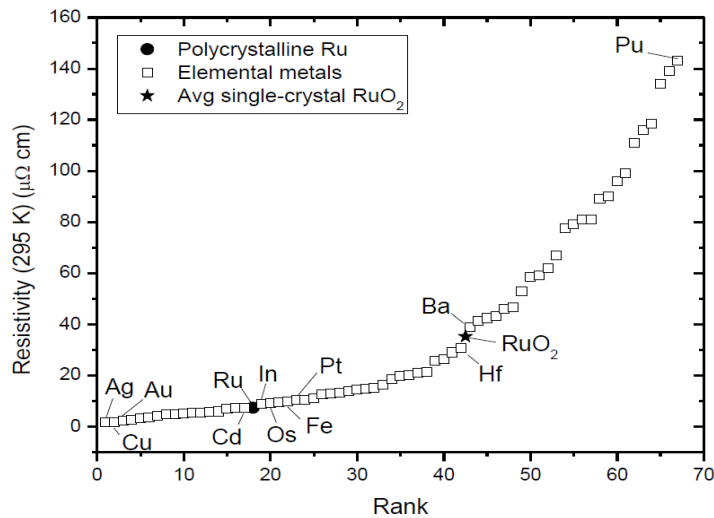


Figure 1.5. La résistivité des métaux par ordre croissant à température ambiante [48]

D'autres études présentent l'intérêt de déposer le TiO_2 directement sur une couche de RuO_2 . En outre, le RuO_2 est l'oxyde de ruthénium thermodynamiquement le plus stable. De plus, c'est un candidat très intéressant pour une utilisation dans la future mémoire DRAM, en raison de son grand travail de sortie (5,1eV), sa conductivité électrique supérieure à certains métaux purs du tableau périodique comme montre la figure 1.5, et la possibilité de graver ce matériau facilement [49- 51].

D'après la littérature, la couche de RuO_2 est obtenue par deux méthodes différentes. Dans la première, la couche de Ru est oxydée thermiquement sous ozone ou par plasma d'oxygène. Ce procédé conduit à la formation de la couche avec un mélange RuO_2/Ru [52]. Le TiO_2 déposé sur de telles couches présente de bonnes propriétés électriques avec des constantes diélectriques comprises entre 90 et 103 [32, 41, 46, 53, 54]. Dans la deuxième méthode, une couche RuO_2 stœchiométrique est déposée en utilisant des procédés de MOCVD, ALD ou d'autres techniques de dépôt [55-60]. Le dépôt de TiO_2 sur un bulk de RuO_2 permet d'avoir une structure rutile épitaxiée avec des constantes diélectriques comprises entre 120 et 155 [61-63].

Dans notre laboratoire, Pointet *et al.* ont montré que le dépôt de TiO_2 sur une couche mince de RuO_2 obtenu par l'oxydation par plasma d'oxygène d'une couche de Ru permet la formation d'une couche de TiO_2 rutile, comme le montre la figure 1.6. De plus, une constante diélectrique de 107 a été obtenue dans le cas de TiO_2 déposé sur RuO_2 . Par ailleurs, pour ces couches obtenues en phase rutile, le mode de conduction par effet Schottky a été mis en évidence. Il est à l'origine des courants de fuite observés dans les structures MIM à base de TiO_2 .

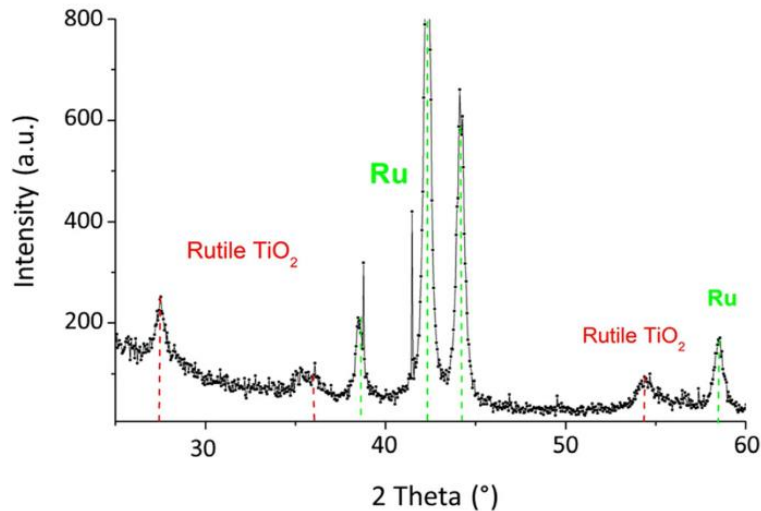


Figure 1.6. (a) Diffractogramme X de l'empilement $TiO_2/RuO_2/Ru$ analysé en GAXRD [11]

IV.1.2. Dopage de TiO_2

Les structures MIM à base de TiO_2 rutile non-dopé possèdent une constante diélectrique élevée (>100) mais souffrent d'un courant de fuite relativement élevé comme le montre la figure 1.7. Ceci est dû à la présence de défauts intrinsèques comme les lacunes d'oxygène. Ces lacunes d'oxygène agissent comme des donneurs d'électrons se situant à un niveau de 0,75 eV de la bande de conduction [64].

Ces lacunes vont favoriser la conduction des électrons par saut (hopping), d'où une augmentation du courant de fuite. Le dopage (de type p) de TiO_2 par l'aluminium permet de compenser le dopage n et entraîne une réduction importante du courant de fuite, comme le montre la figure 1.7. Le dopage par l'aluminium est fait par substitution des atomes de titane ou par de l'aluminium interstitiel [65-68].

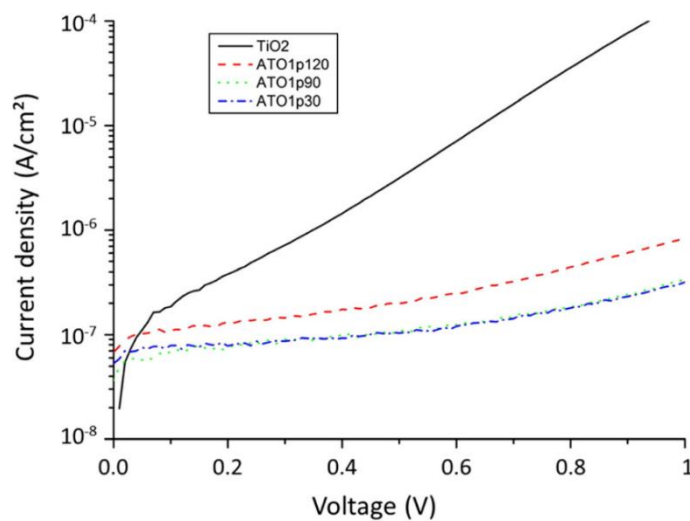


Figure 1.7. Caractéristiques courant-tension pour des structures MIM à base de TiO_2 dopé et non dopé [11]

Le dopage du TiO_2 est effectué au cours de sa croissance par ALD en utilisant le triméthylaluminium (TMA) comme précurseur Al et un plasma O_2 comme oxydant. On obtient alors une alternance de dépôts TiO_2 et Al_2O_3 et la couche est appelée ATO. Ce dopage est possible en insérant un cycle de l'élément dopant (Aluminium) tous les n cycles ALD de TiO_2 comme le montre la figure 1.8. Par exemple, une couche de ATO 1/60 est obtenue en utilisant un cycle d'aluminium tous les 60 cycles de TiO_2 .

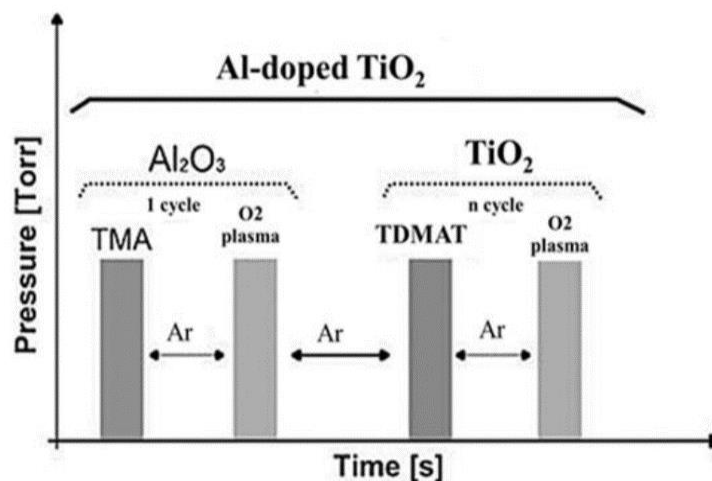


Figure 1.8. Schéma de principe de l'évolution de la pression en fonction du temps dans la chambre de réaction lors d'un cycle ALD pour le dépôt de TiO_2 dopé aluminium [11]

Le dopage par l'aluminium permet de diminuer le courant de fuite comme le montre la figure 1.7, mais il entraîne en même temps une dégradation de la valeur de la constante diélectrique comme le montre la figure 1.9. Cette diminution est attribuée selon Kim et al. à la faible polarisabilité de la liaison Ti-O-Al [69].

Un compromis doit donc être trouvé entre la diminution indispensable du courant de fuite et la conservation d'une constante diélectrique élevée. J. Pointet *et al.* ont montré (figure 1.9) que le dopage optimal correspond à un ATO 1/60 (un cycle ALD aluminium tous les 60 cycles ALD titane).

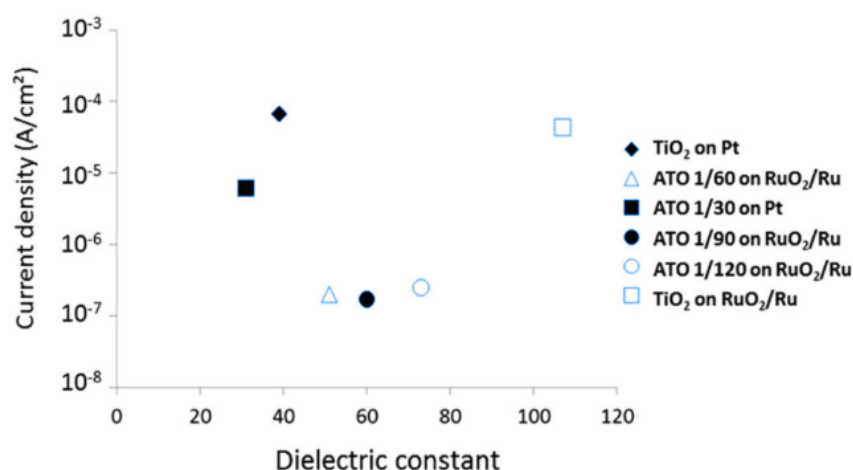


Figure 1.9. Evolution de la constante diélectrique et du courant de fuite pour des différentes structures MIM à base de TiO₂ [41]

IV.1.3. Effet des précurseurs du procédé ALD sur le dépôt de TiO₂

Le dépôt de TiO₂ par ALD peut être réalisé en utilisant différents précurseurs de titane (le TDMAT, le TTIP, le TiCl₄ et le méthylate de titane) et différentes sources d'oxygène comme l'ozone (O₃), l'oxygène plasma (O₂), et également l'H₂O [41, 46, 70-72].

Il n'existe que très peu de travaux sur l'influence de la nature du précurseur métallique sur les propriétés électriques ou structurales des couches TiO₂ déposées sur RuO₂. Un résultat obtenu par Hudec *et al.* montre que l'utilisation du précurseur TiCl₄ combiné à H₂O comme source d'oxygène peut aboutir à une constante diélectrique de 136, supérieure à celle de 103 obtenue en utilisant le TTIP et O₃. Cette différence a été attribuée à une taille de grain de la couche TiO₂ plus importante dans le cas de TiCl₄ provenant d'une plus haute température de dépôt [73].

Concernant le rôle joué par la nature de la source d'oxygène, il existe un nombre significatif d'articles qui décrivent un effet important sur les propriétés électrique et diélectrique de TiO₂ déposé par ALD. Par exemple, une étude sur le dépôt du TiO₂ sur RuO₂ « bulk » à partir de TiCl₄ comme source de titane a montré l'obtention de valeurs de constantes diélectriques comprises entre 141 et 167 avec H₂O comme agent oxydant, et des valeurs plus faibles, entre 106 et 126, avec O₃ comme agent oxydant [62].

Cette différence est due à la qualité d'interface entre le diélectrique et l'oxyde de ruthénium, qui est assez dégradée dans le cas de l'ozone, car O₃ grave facilement RuO₂, ce qui induit ainsi des défauts dans la couche de TiO₂ [71].

Une autre étude a permis de mettre en évidence l'effet bénéfique de la source d'oxygène pour une oxydation plus efficace de la couche de titane lors du dépôt de TiO₂ par ALD. Ainsi, l'utilisation d'un plasma N₂O comme source d'oxygène a permis d'obtenir une constante diélectrique de TiO₂ de 104

environ alors qu'elle n'était que de 87 dans le cas d'une source O₂. Ce résultat a été attribué à la production plus efficace des radicaux d'oxygène dans le plasma N₂O qui peuvent oxyder plus fortement la couche de TiO₂ rutile [74].

La nature de la source d'oxygène s'est avérée également importante pour contrôler l'état d'oxydation de la couche de RuO₂ au cours du dépôt du TiO₂. En effet, Popovici *et al.* ont étudié l'impact de la source d'oxygène sur l'altération ou la préservation de la couche de RuO₂ suite aux réactions chimiques intervenant dans les premiers stades de dépôt de la couche de TiO₂. Ils ont constaté qu'une couche de TiO₂ de structure anatase est obtenue lorsque H₂O est utilisé, alors qu'une structure rutile est observée si l'ozone O₃, est utilisé. Ils ont attribué ce résultat à la formation de la couche RuTiO_x à la surface de RuO₂ dans le cas du H₂O ce qui entraîne la perte de la structure rutile de RuO₂. En revanche, l'ozone a un pouvoir oxydant plus fort qui entraîne la réoxydation de Ru et la restauration de la couche de RuO₂ comme l'ont montré par ailleurs Lee *et al* [70-72].

IV.2. Comportement des couches de TiO₂ rutile en fonction de la fréquence: influence des lacunes d'oxygène et du dopage en aluminium

Une partie de ce travail de thèse a été consacrée à l'étude de l'évolution de la capacité des couches de TiO₂ rutile à hautes fréquences. Nous faisons ici une synthèse bibliographique des travaux effectués récemment dans notre laboratoire à basses fréquences et qui représente une base de départ importante à l'étude qui sera détaillée dans un chapitre de cette thèse. Ainsi, Kassimi a étudié l'évolution de la constante diélectrique des couches de TiO₂, mesurée à 1kHz, en fonction du dopage en aluminium [75, 76].

Les résultats obtenus mettent en évidence le rôle fondamental des défauts dans la couche de TiO₂, notamment des lacunes d'oxygènes.

Plus précisément, une relativement faible constante diélectrique, de l'ordre de 67 à 1kHz, a été obtenue sur la structure Au/TiO₂/RuO₂/Ru. Cette valeur est nettement inférieure à la valeur attendue entre 86 et 170. Cette faible valeur avait été attribuée à la présence des lacunes d'oxygène dans la couche de TiO₂ ainsi qu'à la qualité de l'interface avec l'or. Une modélisation de ces effets avait été réalisée.

Selon ce modèle, la constante diélectrique des structures TiO₂ non dopé ϵ' et les polarisabilités sont reliées par l'équation (1.13) de Clausius-Mossotti:

$$\frac{\epsilon' - 1}{\epsilon' + 2} = \frac{N(\alpha_i + \alpha_e)}{3\epsilon_0 V} = \frac{\alpha}{3\epsilon_0 V_m} \quad (1.13)$$

Avec $V_m = V/N$ le volume molaire et α la polarisabilité totale $\alpha = \alpha_i + \alpha_e$.

Selon ce modèle, la diminution de la polarisabilité expérimentale de $0,16 \text{ \AA}^3$ par rapport à la polarisabilité théorique de TiO_2 peut être attribuée à la perte de 0,08 atomes d'oxygène par molécule de TiO_2 . Ceci correspond à un déficit de 4% en atomes d'oxygène en moyenne sur le matériau. Ce résultat met en évidence le rôle très important des lacunes d'oxygène sur la forte diminution de la constante diélectrique du TiO_2 .

De même, l'effet du dopage par Al sur la constante diélectrique de TiO_2 rutile avait été étudié, en supposant que l'octaèdre $[\text{AlO}_6]$ dans TiO_2 dopé par l'aluminium est similaire à l'octaèdre $[\text{AlO}_6]$ dans Al_2O_3 .

L'équation de Clausius-Mossotti pour le TiO_2 dopé s'écrit alors :

$$\frac{\varepsilon'-1}{\varepsilon'+2} = \frac{N_1 \alpha_1 + N_2 \alpha_2}{3\varepsilon_0(V_1 + V_2)} \quad (1.14)$$

Avec N_1 le nombre des sites Al dans la couche de TiO_2 dopé et N_2 le nombre de sites Ti dans la couche de TiO_2 dopé. α_2 est la polarisabilité de Ti et V_2 le volume occupé par cette unité. α_1 est la polarisabilité de Al et V_1 est le volume occupé par cette unité. Le taux de dopage Al dans une couche TiO_2 est défini par la relation 1.15.

$$X = \frac{N_1}{N_1 + N_2} \quad (1.15)$$

En s'appuyant de nouveau sur l'équation (1.13) et en remplaçant N_1 et N_2 par X, l'expression du taux de dopage en fonction de la polarisabilité et de la constante diélectrique sera donnée par la relation suivante 1.16:

$$X = \frac{\alpha_2 \left(\frac{\varepsilon'+2}{\varepsilon'-1} - \frac{\varepsilon_2'+2}{\varepsilon_2'-1} \right)}{\alpha_2 \left(\frac{\varepsilon'+2}{\varepsilon'-1} - \frac{\varepsilon_2'+2}{\varepsilon_2'-1} \right) - \alpha_1 \left(\frac{\varepsilon'+2}{\varepsilon'-1} - \frac{\varepsilon_1'+2}{\varepsilon_1'-1} \right)} \quad (1.16)$$

ε'_1 est la constante diélectrique de Al_2O_3 égale à 10,5. ε'_2 est la constante diélectrique de TiO_2 non dopé et égale à 67.

Le taux de dopage X est calculé en se basant sur les constantes diélectriques mesurées dans les structures TiO_2 dopées 1/90 ($\varepsilon' = 61$), 1/60 ($\varepsilon' = 55$) et 1/30 ($\varepsilon' = 49$). Ces points permettent de tracer l'évolution de la constante diélectrique en fonction du taux de dopage. De même, une prédiction théorique en utilisant l'équation (1.16) est tracée sur la figure 1.10 pour une phase rutile stœchiométrique de TiO_2 ($\varepsilon' = 128$). Cette figure met en évidence l'effet combiné du dopage et des lacunes d'oxygène sur la constante diélectrique.

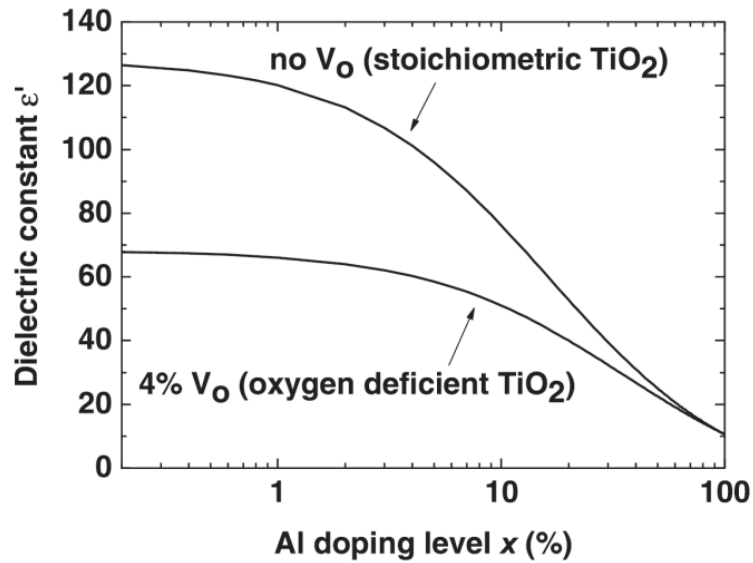


Figure 1.10. Variation de la constante diélectrique en fonction du taux de dopage par l'Al, pour la phase rutile stœchiométrique de TiO_2 (non dopé) et pour des films comportant des lacunes d'oxygène [76]

Par ailleurs, des études ont révélé l'impact du dopage par l'aluminium sur la conductance de TiO_2 . La figure 1.11 montre la variation de la conductance en fonction de la fréquence pour les structures MIM dopées et non dopées. On constate que le dopage par l'aluminium entraîne une diminution de la conductance à faible fréquence, ce qui est cohérent avec la diminution constatée du courant de fuite (figure 1.7) en régime continu.

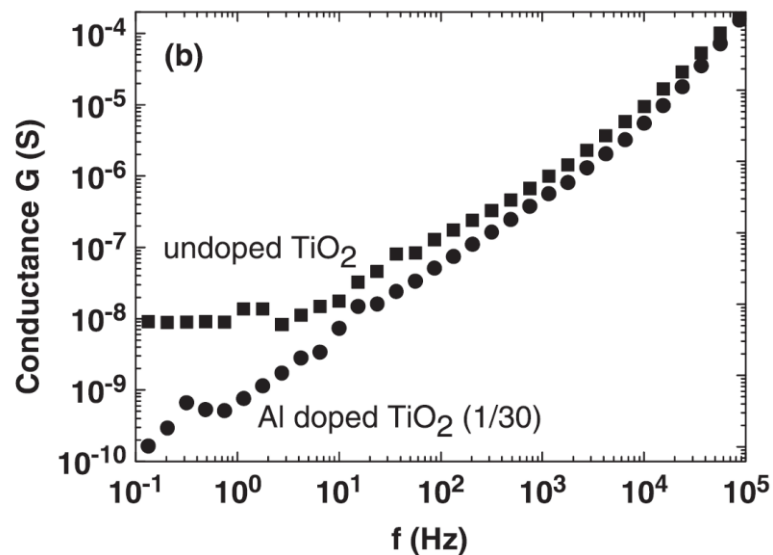


Figure 1.11. Variation de la conductance en fonction de la fréquence pour le TiO_2 dopé (1/30) ou non dopé [76]

A haute fréquence, la conductance des deux matériaux suit la loi universelle de conduction en ω^s , ω étant la pulsation [77].

En général, la conduction dans les couches de TiO_2 à une fréquence donnée s'effectue par sauts entre les sites des lacunes d'oxygène V_O [78]. Cette conduction dépend de la distance moyenne entre deux lacunes d'oxygène R , ce qui va introduire une modification de la barrière énergétique W et du temps de relaxation τ comme décrit par les expressions (1.17) et (1.18).

$$W = W_0 - \frac{2e^2}{\pi\epsilon'R} \quad (1.17)$$

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{W}{KT}\right) \quad (1.18)$$

Si les lacunes d'oxygène forment un chemin de conduction entre les électrodes, le courant alternatif traverse la structure et forme un plateau de conduction aux basses fréquences. Ce plateau est observé à condition que la fréquence ω soit inférieure à τ_{max}^{-1} , τ_{max} étant le temps de relaxation maximum le long du chemin de percolation (correspondant à la distance maximale de séparation R). Cette fréquence est équivalente à la fréquence critique ω_c .

Le dopage Al consiste à introduire des niveaux accepteurs profonds, ce qui permet la création de barrières d'énergie beaucoup plus grandes W' , comme le montre la figure 1.12, ce qui conduit à la rupture des chemins de conduction. Par conséquent, le temps de relaxation du saut Al- V_O (τ'_{max}) est très élevé par rapport au temps de relaxation des lacunes V_O - V_O (τ_{max}) et donc la fréquence critique ω_c pour l'oxyde dopé est plus petite que celle de l'oxyde non dopé. Cet effet est responsable de la diminution de la conductance à basses fréquences (figure 1.11).

Ainsi, le dopage par l'aluminium stoppe le mouvement des charges sur des longues distances (basses fréquences) alors que l'oscillation de la charge sur les courtes chaînes des lacunes n'est pas affectée (hautes fréquences). Ceci explique le comportement quasi identique à hautes fréquences des deux matériaux.

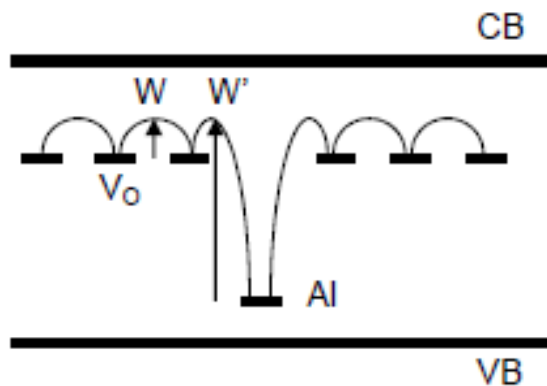


Figure 1.12. Schéma illustrant l'effet de l'introduction d'un niveau accepteur (dopage par Al) sur le transport par sauts entre les lacunes d'oxygène dans le TiO_2 [75]

V. Les condensateurs MIM en 3D

La réalisation de condensateurs MIM en trois dimensions (MIM 3D) permet d'augmenter la densité surfacique de la capacité de ces composants pour atteindre des densités supérieures à 100 nF/mm^2 qui s'avèrent nécessaires pour les futures applications en DRAM. Cette voie a été explorée parallèlement à la voie qui consiste à utiliser les isolants à haute permittivité diélectrique. Dans cette thèse, les deux voies ont été combinées en utilisant le TiO_2 dans des structures MIM 2D et 3D. Le défi dans ce domaine est de pouvoir conserver de bonnes propriétés électriques, notamment en terme de courant de fuite, tout en augmentant sensiblement la densité de capacité.

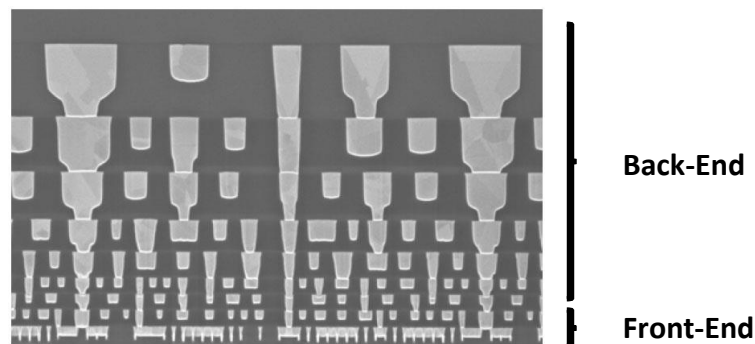


Figure 1.13. Vue de côté d'une puce Intel, M1-8 Process [79]

Les condensateurs MIM peuvent être introduits dans un circuit intégré soit près du substrat de silicium, en « Front-End », soit au niveau des interconnexions (les niveaux métalliques), c'est-à-dire en « Back-end » (cf. figure 1.13).

V.1. Condensateurs MIM planaires

Les condensateurs MIM planaires ou bidimensionnels, MIM 2D, le plus couramment utilisés dans les applications électroniques sont en général introduits dans les niveaux back-end d'un circuit intégré en déposant l'électrode inférieure, la couche diélectrique et l'électrode supérieure successivement (figure 1.14).

Les diélectriques les plus courants sont SiO_2 , Si_3N_4 , Al_2O_3 , HfO_2 et ZrO_2 . Ces MIM 2D permettent d'obtenir des densités de capacités variant de 1 nF/mm^2 à 22 nF/mm^2 [80- 85].

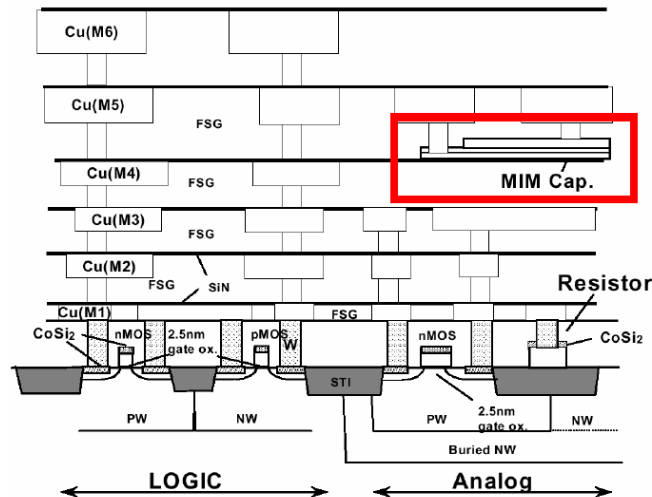


Figure 1.14. Schéma en coupe du circuit numérique-analogique, où le condensateur MIM est intégré dans le back-end-of-line [86]

V.2. Condensateurs MIM 3D

Différentes architectures de MIM 3D ont été développées ces dernières années, en intégration back-end ou front-end. Par exemple, une architecture dite « damascène tridimensionnelle » a été proposée (figure 1.15). Elle consiste à graver les motifs à travers une des couches isolantes entre deux ou plusieurs niveaux de connexions successifs et à déposer l'empilement MIM sur les parois du « trou » ainsi gravé. Les trous sont ensuite remplis par du tungstène qui assure la prise de contact suivi d'un polissage pour enlever les matériaux excédentaires débordant au-dessus du trou [87-89].

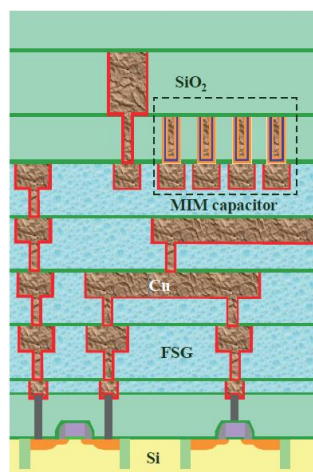


Figure 1.15. Vue schématique en coupe d'une capacité MIM 3D damascène en back-end [90]

L'utilisation des structures MIM 3D damascène permet d'obtenir une densité de capacité de 17 nF/ μm^2 en utilisant Ta_2O_5 comme isolant et peut atteindre 30 nF/ mm^2 lorsque la profondeur du trou passe de 0,65 μm à 3 μm . Il est intéressant de noter que ces structures 3D ont les mêmes performances en terme de courant de fuite et de tension de claquage que les architectures planaires classiques [88, 90].

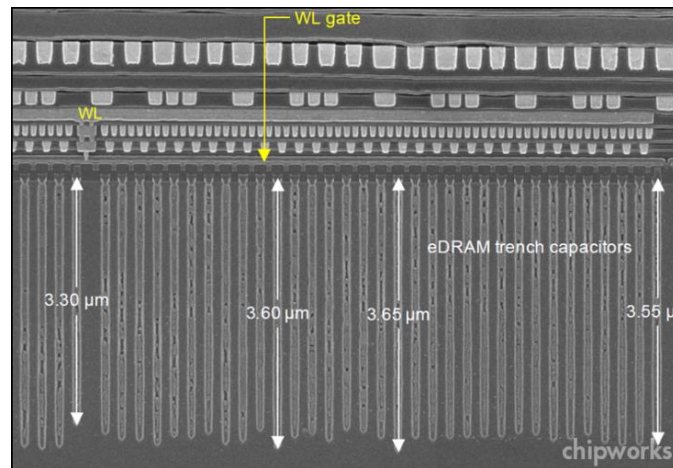


Figure 1.16. Vue en coupe d'une mémoire DRAM intégrée [91]

Des condensateurs MIM en Front End ont également été fabriqués en réalisant des tranchées profondes dans le substrat de silicium puis en y déposant les électrodes et l'isolant de la structure MIM par des techniques adaptées pour assurer l'uniformité des couches et la conformité du dépôt. L'avantage de ce procédé Front-End est d'obtenir des densités de capacités 10 fois plus grandes qu'en structure planaire en jouant sur le facteur d'aspect. Un exemple de cette architecture est donné à la figure 1.16

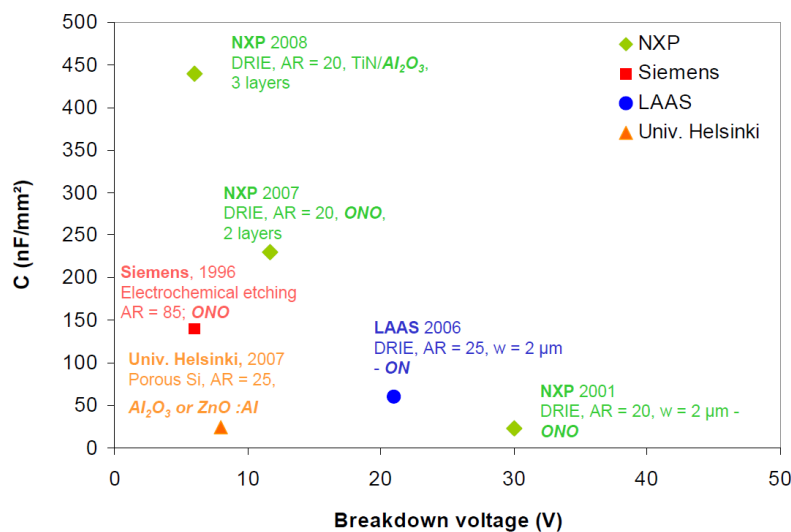


Figure 1.17. Densités de capacités en fonction de la tension de claquage des structures MIM 3D obtenues dans différentes études [92]

Des densités de capacité élevées ont été réalisées par quelques équipes de recherche au monde, mais au prix de structures ou des procédés complexes qui sont difficilement industrialisables. La figure 1.17 donne une synthèse de principaux résultats dans ce domaine. Nous voyons par exemple qu'une densité de 150 nF/mm^2 a été réalisée à base d'une couche Oxide/ Nitrure/ Oxide (ONO) mais qui a nécessité de réaliser des structures avec un rapport d'aspect de 85. Une densité record de 440 nF/mm^2 a même été atteinte par NXP mais avec un condensateur MIMIM complexe, (triple) MIM, basé sur TiN / Al_2O_3 déposé par ALD [93- 95]. Réaliser une structure MIM 3D ne nécessitant pas de procédés complexes comme la triple MIM ni des rapports d'aspect trop agressifs reste donc un défi majeur. L'utilisation d'oxydes à haute permittivité diélectrique dans des structures MIM 3D pourrait constituer une réponse à ce défi. C'est un des objectifs de cette thèse.

Références

- [1] G. Moore, "Cramming more components onto integrated circuits", *Electronics*, vol. 38, no. 8." (1965).
- [2] J. Shappir, A. Anis, and I. Pinsky, "Investigation of MOS capacitors with thin ZrO_2 layers and various gate materials for advanced DRAM applications." *IEEE Transactions on Electron Devices* 33.4 (1986): 442-449.
- [3] H. Shinriki, T. Kisu, S. I. Kimura, Y. Nishioka, Y. Kawamoto, and K. Mukai, "Promising storage capacitor structures with thin Ta_2O_5 /film for low-power high-density DRAMs." *IEEE Transactions on Electron Devices* 37.9 (1990): 1939-1947.
- [4] Y. Nishioka, N. Homma, H. Shinriki, K. Mukai, K. Yamaguchi, A. Yuchida, K. Higeta, and K. Ogiue, "Ultra-thin Ta_2O_5 dielectric film for high-speed bipolar memories." *IEEE Transactions on Electron Devices* 34.9 (1987): 1957-1962.
- [5] S. Jenei, S. Decoutere, S. Van Huylbroeck, G. Vanhorebeek, B. Nauwelaers, "High Q inductors and capacitors on Si substrate." *Silicon Monolithic Integrated Circuits in RF Systems, 2001. Digest of Papers. 2001 Topical Meeting on*. IEEE, 2001.
- [6] A. M. Niknejad, R. G. Meyer, *Design, simulation and applications of inductors and transformers for Si RF ICs*. Springer Science & Business Media, 2000.
- [7] A. Kar-Roy, C. Hu, M. Racanelli, C. A. Compton, P. Kempf, G. Jolly, P. N. Sherman, J. Zheng, Z. Zhang, A. Yin, "High density metal insulator metal capacitors using PECVD nitride for mixed signal and RF circuits." *Interconnect Technology, 1999. IEEE International Conference*. IEEE, 1999.
- [8] Site internet de l'International Technology Roadmap for Semiconductors (ITRS)-2013 (<http://www.itrs2.net/>)
- [9] M. Mario, et al Matériaux diélectriques, techniques de l'ingénieur, 10 mai 2010, Réf. : K722 V1
- [10] R. Coelho, *Physics of Dielectrics for the Engineer*. Vol. 1. Elsevier, 2012.
- [11] J. Pointet, *Elaboration et caractérisation de structures métal-isolant-métal à base de TiO_2 déposé par Atomic Layer Deposition*. Diss. Université Grenoble Alpes, 2015.
- [12] R. Dennard, The DRAM memory of Robert Dennard, site d'internet (<http://history-computer.com>)
- [13] Site internet de Chipworks Real Chips (<http://chipworksrealchips.blogspot.fr/>)
- [14] J. McPherson, J. Y. Kim, A. Shanware, and H. Mogul, "Thermochemical description of dielectric breakdown in high dielectric constant materials." *Applied Physics Letters* 82.13 (2003): 2121-2123.
- [15] S. Bécu, *Etude des non-linéarités de permittivité de diélectriques utilisés en microélectronique. Application aux capacités MIM*. Diss. Université de Provence-Aix-Marseille I, 2006.
- [16] J. Robertson, "Band offsets of wide-band-gap oxides and implications for future electronic devices." *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena* 18.3 (2000): 1785-1791.

- [17] J. Yota, K. Kwok, and R. Ramanathan, "ALD HfO₂, Al₂O₃, and PECVD Si₃N₄ as MIM Capacitor Dielectric for GaAs HBT Technology."
- [18] S. Meng, C. Basceri, B. W. Busch, G. Derderian, and G. Sandhu, "Leakage mechanisms and dielectric properties of Al₂O₃/TiN-based metal-insulator-metal capacitors." *Applied physics letters* 83.21 (2003): 4429-4431.
- [19] S. Monaghan, K. Cherkaoui, E. O'Connor, V. Djara, P. K. Hurley, L. Oberbeck, E. Tois, L. Wilde, S. Teichert, «TiN/ZrO₂/Ti/Al Metal–Insulator–Metal Capacitors With Subnanometer CET Using ALD-Deposited ZrO₂ for DRAM Applications." *IEEE electron device letters* 30.3 (2009): 219-221.
- [20] D. Monnier, *Etude des dépôts par plasma ALD de diélectriques à forte permittivité diélectrique (dits «High-K») pour les applications capacités MIM*. Diss. Institut National Polytechnique de Grenoble-INPG, 2010.
- [21] P. C. Joshi and M. V. Cole, "Influence of postdeposition annealing on the enhanced structural and electrical properties of amorphous and crystalline Ta₂O₅ thin films for dynamic random access memory applications." *Journal of applied physics* 86.2 (1999): 871-880.
- [22] P. C. Joshi and S. B. Krupanidhi, "Structural and electrical characteristics of SrTiO₃ thin films for dynamic random access memory applications." *Journal of applied physics* 73.11 (1993): 7627-7634.
- [23] J. Guilan, *Etude de capacités en couches minces à base d'oxydes métalliques à très forte constante diélectrique, BaTiO₃, SrTiO₃ et SrTiO₃/BaTiO₃ déposées par pulvérisation par faisceau d'ions*. Diss. Université Joseph-Fourier-Grenoble I, 2005.
- [24] Y. Rozier, *Caractérisation d'oxydes cristallins à haute permittivité (LaAlO₃, SrTiO₃) en vue d'une intégration en microélectronique*. Diss. Thèse, 2007
- [25] S. Roberts, "Dielectric constants and polarizabilities of ions in simple crystals and barium titanate." *Physical Review* 76.8 (1949): 1215.
- [26] A. Bally, Alain. "Electronic properties of nano-crystalline titanium dioxide thin films." (1999).
- [27] C. J. Howard, T. M. Sabine, and F. Dickson, "Structural and thermal parameters for rutile and anatase." *Acta Crystallographica Section B: Structural Science* 47.4 (1991): 462-468.
- [28] H. Tang, "Electronic properties of anatase TiO₂ investigated by electrical and optical measurements on single crystals and thin films." (1995).
- [29] D. Li, M. Carette, A. Granier, J. P. Landesman, and A. Goulet, "Effect of ion bombardment on the structural and optical properties of TiO₂ thin films deposited from oxygen/titanium tetraisopropoxide inductively coupled plasma." *Thin Solid Films* 589 (2015): 783-791.
- [30] H. B. Profijt, M. C. M. van de Sanden, and W. M. M. Kessels, "Substrate-biasing during plasma-assisted atomic layer deposition to tailor metal-oxide thin film growth." *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 31.1 (2013): 01A106.
- [31] H. Ohta, A. Nagashima, M. Ito, M. Hori, and T. Goto, J. "Formation of silicon nitride gate dielectric films at 300°C employing radical chemical vapor deposition." *Journal of Vacuum Science &*

Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena 18.5 (2000): 2486-2490.

[32] S. K. Kim, G. W. Hwang, W. D. Kim, and C. S. Hwang, "Transformation of the crystalline structure of an ALD TiO₂ film on a Ru electrode by O₃ pretreatment." *Electrochemical and solid-state letters* 9.1 (2006): F5-F7.

[33] K.K. Adepalli, "Influence of extended defects on the electrical properties of TiO₂ (rutile)." (2013).

[34] J. H. Noh, H. S. Jung, J. K. Lee, J. R. Kim, and K. S. Hong, "Dielectric properties of nanocrystalline TiO₂ prepared using spark plasma sintering." *Journal of electroceramics* 17.2 (2006): 913-917.

[35] C. H. Cheng, S. H. Lin, K. Y. Jhou, C. P. Chou, F. S. Yeh, J. Hu, M. Hwang, T. Arikado, and S. P. McAlister, "High Density and Low Leakage Current in TiO₂ MIM Capacitors Processed at 300 °C". *IEEE Electron Dev. Lett.* 29 (8), (2008) 845

[36] D. H. Kwon, K. M. Kim, J. H. Jang, J. M. Jeon, M. H. Lee, G. H. Kim, X. S. Li, G. S. Park, B. Lee, S. Han, M. Kim, and C. S. Hwang, "Atomic structure of conducting nanofilaments in TiO₂ resistive switching memory." *Nature nanotechnology* 5.2 (2010): 148-153.

[37] K. M. Kim, S. Han, and C. S. Hwang, "Electronic bipolar resistance switching in an anti-serially connected Pt/TiO₂/Pt structure for improved reliability." *Nanotechnology* 23.3 (2011): 035201.

[38] S. H. Lin, K. C. Chiang, A. Chin, and F. S. Yeh, "High-Density and Low-Leakage-Current MIM Capacitor Using Stacked TiO₂/ZrO₂ Insulators." *IEEE Electron Device Letters* 30.7 (2009): 715-717.

[39] W. Lee, J. Park, S. Kim, J. Woo, J. Shin, G. Choi, S. Park, D. Lee, E. Cha, B. H. Lee, and H. Hwang, "High current density and nonlinearity combination of selection device based on TaO_x/TiO₂/TaO_x structure for one selector–one resistor arrays." *ACS nano* 6.9 (2012): 8166-8172.

[40] W. J. Jeon, H. S. Chung, D. Joo, and S. W. Kang, "TiO₂/Al₂O₃/TiO₂ Nanolaminated Thin Films for DRAM Capacitor Deposited by Plasma-Enhanced Atomic Layer Deposition." *Electrochemical and Solid-State Letters* 11.2 (2008): H19-H21.

[41] J. Pointet, P. Gonon, L. Latu-Romain, A. Bsiesy, and C. Vallée, "Rutile-structured TiO₂ deposited by plasma enhanced atomic layer deposition using tetrakis (dimethylamino) titanium precursor on in-situ oxidized Ru electrode." *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 32.1 (2014): 01A120.

[42] D. Kuete Saa, *Synthèse de nanostructures d'oxyde de ruthénium par plasma micro-ondes en post-décharge à la pression atmosphérique*. Diss. Université de Lorraine, 2015.

[43] Y. Nara, S. NAKAMURA, T. TANAKA, K. HASHIMOTO, and D. MATSUNAGA, Process and device technologies for high-performance 0.13 μm FCRAM." *Fujitsu scientific and technical journal* 39.1 (2003): 62-71.

[44] Y. Hayakawa, A. Himeno, R. Yasuhara, W. Boullart, E. Vecchio, T. Vandeweyer, T. Witters, D. Crotti, M. Jurczak, S. Fujii, S. Ito, Y. Kawashima, Y. Ikeda, A. Kawahara, K. Kawai, Z. Wei, S.

- Muraoka, K. Shimakawa, T. Mikawa, and S. Yoneda, "Highly reliable TaO_x ReRAM with centralized filament for 28-nm embedded application." *VLSI Technology (VLSI Technology), 2015 Symposium on.* IEEE, 2015.
- [45] G.-J. Choi, S. K. Kim, S. Y. Lee, W. Y. Park, M. Seo, B. J. Choi, and C. S. Hwang, "Atomic layer deposition of TiO₂ films on Ru buffered TiN electrode for capacitor applications." *Journal of The Electrochemical Society* 156.7 (2009): G71-G77.
- [46] S. K. Kim, W.-D. Kim, K.-M. Kim, C. S. Hwang, and J. Jeong, "High dielectric constant TiO₂ thin films on a Ru electrode grown at 250 C by atomic-layer deposition." *Applied Physics Letters* 85.18 (2004): 4112-4114.
- [47] O. Tonomura, T. Sekiguchi, N. Inada, T. Hamada, H. Miki, and K. Torii, "Band Engineering of Ru/Rutile-TiO₂/Ru Capacitors by Doping Cobalt to Suppress Leakage Current." *Journal of The Electrochemical Society* 159.1 (2011): G1-G5.
- [48] G. T. Meaden, "Electrical Resistivity of Metals." (1965).
- [49] M. Tapajna, P. Pisečný, R. Luptaka, K. Husekova, K. Frohlich, L. Harmatha, J. C. Hooker, F. Roozeboom, and J. Jergel, et al. "Application of Ru-based gate materials for CMOS technology." *Materials science in semiconductor processing* 7.4 (2004): 271-276.
- [50] M. Nakahara, S. Tsunekawa, K. Watanabe, T. Arai, T. Yunogami, and K. Kuroki, "Etching technique for ruthenium with a high etch rate and high selectivity using ozone gas." *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena* 19.6 (2001): 2133-2136.
- [51] M. M. Steeves, *Electronic transport properties of ruthenium and ruthenium dioxide thin films.* The University of Maine, 2011.
- [52] E. Jelenkovic and K. Y. Tong, "Thermally grown ruthenium oxide thin films." *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena* 22.5 (2004): 2319-2325.
- [53] M. Popovici, M. S. Kim, K. Tomida, J. Swerts, H. Tielens, A. Moussa, O. Richard, H. Bender, A. Franquet, T. Conard, L. Altimime, S. Van Elshocht, and J. A. Kittl, "Improved EOT and leakage current for metal–insulator–metal capacitor stacks with rutile TiO₂." *Microelectronic engineering* 88.7 (2011): 1517-1520.
- [54] S. K. Kim, S. W. Lee, J. H. Han, B. Lee, S. Han, and C. S. Hwang, "Capacitors with an equivalent oxide thickness of < 0.5 nm for nanoscale electronic semiconductor memory." *Advanced Functional Materials* 20.18 (2010): 2989-3003.
- [55] J.-Y. Park, S. Yeo, T. Cheon, S.-H. Kim, M.-K. Kim, H. Kim, T. E. Hong, and D.-J. Lee, "Growth of highly conformal ruthenium-oxide thin films with enhanced nucleation by atomic layer deposition." *Journal of Alloys and Compounds* 610 (2014): 529-539.

- [56K. Hušková, E. Dobročka, A. Rosová, J. Šoltýs, A. Šatka, F. Fillot, and K. Fröhlich, "Growth of RuO₂ thin films by liquid injection atomic layer deposition." *Thin Solid Films* 518.16 (2010): 4701-4704.
- [57] J. H. Kim, D. S. Kil, S. J. Yeom, J. S. Roh, N. J. Kwak, and J. W. Kim, "Modified atomic layer deposition of RuO₂ thin films for capacitor electrodes." *Applied Physics Letters* 91.5 (2007): 052908.
- [58] C. Manke, S. Miedle, O. Boissiere, P. K. Baumann, J. Lindner, M. Schumacher, A. Brodyanski, and M. Scheib, "Atomic vapor deposition of Ru and RuO₂ thin film layers for electrode applications." *Microelectronic engineering* 82.3 (2005): 242-247.
- [59] J. H. Han, S. W. Lee, S. K. Kim, S. Han, C. S. Hwang, C. Dussarrat, and J. Gatineau, "Growth of RuO₂ thin films by pulsed-chemical vapor deposition using RuO₄ precursor and 5% H₂ reduction gas." *Chemistry of Materials* 22.20 (2010): 5700-5706.
- [60] C. Zhao, M. A. Pawlak, M. Popovici, M. Schaekers, E. Sleenckx, E. Vancoille, D. J. Wouters, Z. Tokei, and J. A. Kittl, "Atomic layer deposition of Ru and RuO₂ for mimcap applications." *ECS Transactions* 25.4 (2009): 377-387.
- [61] K. Fröhlich, J. Aarik, M. Ľapajna, A. Rosová, A. Aidla, E. Dobročka, and K. Hušková, "Epitaxial growth of high- κ TiO₂ rutile films on RuO₂ electrodes." *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena* 27.1 (2009): 266-270.
- [62] T. Arroval, L. Aarik, R. Rammula, H. Mandar, J. Aarik, B. Hudec, K. Husekova, and K. Frohlich, "Influence of growth temperature on the structure and electrical properties of high-permittivity TiO₂ films in TiCl₄-H₂O and TiCl₄-O₃ atomic-layer-deposition processes." *Phys. status solidi (a)* 211.2 (2014): 425-432.
- [63] K. Fröhlich, M. Ľapajna, A. Rosová, E. Dobročka, K. Hušková, J. Aarik, and A. Aidla, "Growth of high-dielectric-constant TiO₂ films in capacitors with RuO₂ electrodes." *Electrochemical and Solid-State Letters* 11.6 (2008): G19-G21.
- [64] D. C. Cronmeyer, "Infrared Absorption of Reduced Rutile TiO₂ Single Crystals." *Physical Review* 113.5 (1959): 1222.
- [65] R. Shirley, M. Kraft, and O. R. Inderwildi, "Electronic and optical properties of aluminium-doped anatase and rutile TiO₂ from ab initio calculations." *Physical Review B* 81.7 (2010): 075111.
- [66] M. Steveson, T. Bredow, and A. R. Gerson, "MSINDO quantum chemical modelling study of the structure of aluminium-doped anatase and rutile titanium dioxide." *Physical Chemistry Chemical Physics* 4.2 (2002): 358-365.
- [67] B. Hudec, K. Husekova, E. Dobročka, J. Aarik, R. Rammula, A. Kasikov, A. Tarre, A. Vincze, and K. Frohlich, "Atomic layer deposition grown metal-insulator-metal capacitors with RuO₂ electrodes and Al-doped rutile TiO₂ dielectric layer." *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena* 29.1 (2011): 01AC09.

- [68] S. K. Kim, S. Han, W. Jeon, J. H. Yoon, J. H. Han, W. Lee, C. S. Hwang, "Impact of Bimetal Electrodes on Dielectric Properties of TiO₂ and Al-Doped TiO₂ Films." *ACS applied materials & interfaces* 4.9 (2012): 4726-4730.
- [69] S. K. Kim, G. J. Choi, S. Y. Lee, M. Seo, S. W. Lee, J. H. Han, H. S. Ahn, S. Han, and C. S. Hwang, "Al-Doped TiO₂ Films with Ultralow Leakage Currents for Next Generation DRAM Capacitors." *Advanced Materials* 20.8 (2008): 1429-1435.
- [70] M. Popovici, J. Swerts, K. Tomida, D. Radisic, M.-S. Kim, B. Kaczer, O. Richard, H. Bender, A. Delabie, A. Moussa, C. Vrancken, K. Opsomer, A. Franquet, M. A. Pawlak, M. Schaekers, L. Altimime, S. Van Elshocht, and J. A. Kittl, "Controlled growth of rutile TiO₂ by atomic layer deposition on oxidized ruthenium." *physica status solidi (RRL)-Rapid Research Letters* 5.1 (2011): 19-21.
- [71] M. Popovici, A. Delabie, C. Adelman, J. Meersschaut, A. Franquet, M. Tallarida, J. van den Berg, O. Richard, J. Swerts, K. Tomida, M. S. Kim, H. Tielens, H. Bender, T. Conard, M. Jurczak, S. Van Elshocht, and D. Schmeisser, "Understanding the Interface Reactions of Rutile TiO₂ Grown by Atomic Layer Deposition on Oxidized Ruthenium." *ECS Journal of Solid State Science and Technology* 2.1 (2013): N23-N27.
- [72] S. W. Lee, J. H. Han, S. K. Kim, S. Han, W. Lee, and C. S. Hwang, Role of Interfacial Reaction in Atomic Layer Deposition of TiO₂ Thin Films Using Ti (O-i Pr)₂ (tmhd)₂ on Ru or RuO₂ Substrates." *Chemistry of Materials* 23.4 (2011): 976-983.
- [73] B. Hudec, et al. "Electrical properties of TiO₂-based MIM capacitors deposited by TiCl₄ and TTIP based atomic layer deposition processes." *Microelectronic Engineering* 88.7 (2011): 1514-1516.
- [74] G.-J. Choi, S. K. Kim, S.-J. Won, H. J. Kim, and C. S. Hwang, "Plasma-enhanced atomic layer deposition of TiO₂ and Al-doped TiO₂ films using N₂O and O₂ reactants." *Journal of the Electrochemical Society* 156.9 (2009): G138-G143.
- [75] M. Kassimi, Etude de la fiabilité de structures MIM à base d'oxydes d'hafnium et d'oxydes de titane en couches minces. Université Joseph-Fourier-Grenoble I, 2016.
- [76] . Kassmi, J. Pointet, P. Gonon, A. Bsiesy, C. Vallee, and F. Jomni, et al. "Low-frequency dielectric properties of intrinsic and Al-doped rutile TiO₂ thin films grown by the atomic layer deposition technique." *Journal of Applied Physics* 119.24 (2016): 244101.
- [77] S. R. Elliott, "Ac conduction in amorphous chalcogenide and pnictide semiconductors." *Advances in Physics* 36.2 (1987): 135-217.
- [78] J. C. Dyre, "The random free-energy barrier model for ac conduction in disordered solids." *Journal of Applied Physics* 64.5 (1988): 2456-2468.
- [79] K. David, Intel's 32nm Bulk IEDM 2008 July 21, 2009
- [80] C. H. Ng, K. W. Chew, and S. F. Chu, "Characterization and comparison of PECVD silicon nitride and silicon oxynitride dielectric for MIM capacitors." *IEEE Electron Device Letters* 24.8 (2003): 506-508.

- [81] S. B. Chen, C. H. Lai, A. Chin, J. C. Hsieh, and J. Liu, "High-density MIM capacitors using Al_2O_3 and AlTiO_x dielectrics." *IEEE Electron Device Letters* 23.4 (2002): 185-187.
- [82] X. Yu, C. Zhu, H. Hu, A. Chin, M. F. Li, B. J. Cho, D. L. Kwong, P. D. Foo, and M. B. Yu, "A high-density MIM capacitor ($13 \text{ fF}/\mu\text{m}^2$) using ALD HfO_2 dielectrics." *IEEE Electron Device Letters* 24.2 (2003): 63-65.
- [83] S.-Y. Lee, H. Kim, P. C. McIntyre, K. C. Saraswat, and J.-S. Byun, "Atomic layer deposition of ZrO_2 on W for metal-insulator-metal capacitor application." *Applied physics letters* 82.17 (2003): 2874-2876.
- [84] S.-J. Ding, H. Hu, H. F. Lim, S. J. Kim, X. F. Yu, C. Zhu, M. F. Li, B. J. Cho, D. S. H. Chan, S. C. Rustagi, M. B. Yu, A. Chin, and D.-L. Kwong, "High-performance MIM capacitor using ALD high-k HfO_2 - Al_2O_3 laminate dielectrics." *IEEE Electron Device Letters* 24.12 (2003): 730-732.
- [85] Y. H. Wu, C. K. Kao, B. Y. Chen, Y. S. Lin, M. Y. Li, and H. C. Wu, "High density metal-insulator-metal capacitor based on $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ laminate dielectric." *Applied Physics Letters* 93.3 (2008): 033511.
- [86] K. S. JUNG, *High-k Metal-Insulator-Metal (MIM) capacitors for RF/Mixed-Signal IC applications*. Diss. 2005.
- [87] S. Crémer, C. Richard, D. Benoit, C. Besset, J.-P. Manceau, A. Farcy, C. Perrot, S. Bruyère, N. Segura, M. Marin, S. Bécu, S. Boret, M. Thomas, S. Guillaumet and A. Bonnard, "High performances 3D Damascene MIM capacitors integrated in copper back-end technologies." *Bipolar/BiCMOS Circuits and Technology Meeting, 2006*. IEEE, 2006.
- [88] S. Jeannot, et al. "Toward next high performances MIM generation: up to $30\text{fF}/\mu\text{m}^2$ with 3D architecture and high- κ materials." *Electron Devices Meeting, 2007. IEDM 2007. IEEE International*. IEEE, 2007.
- [89] M. Thomas, *Caractérisation et développement d'architectures 3D pour capacités métal-isolant-métal intégrant des électrodes en cuivre et des diélectriques à permittivité élevée*. Diss. Grenoble, INPG, 2007.
- [90] M. Thomas, et al. "Reliable 3D damascene MIM architecture embedded into Cu interconnect for a Ta_2O_5 capacitor record density of $17 \text{ fF}/\mu\text{m}^2$." *VLSI Technology, 2007 IEEE Symposium on*. IEEE, 2007.
- [91] S. Narasimha, et al. "22nm High-performance SOI technology featuring dual-embedded stressors, Epi-Plate High-K deep-trench embedded DRAM and self-aligned Via 15LM BEOL." *Electron Devices Meeting (IEDM), 2012 IEEE International*. IEEE, 2012.
- [92] B. Magali, 3D capacitors on silicon with high density pore network and ZrO_2 dielectric films deposited by MOCVD PwrSoC workshop, Cork, 23/09/2008
- [93] F. Roozeboom, A. Kemmeren, J. Verhoeven, F. Van den Heuvel, J. Klootwijk, and H. Kretschman, "More than Moore: towards passive and Si-based System-in-Package Integration." *Electrochem. Soc. Symp. Proc.* Vol. 8. No. 2005. 2005.

[94] J. H. Klootwijk, K. B. Jinesh, W. Dekkers, J. F. Verhoeven, F. C. van den Heuvel, H. D. Kim, D. Blin, M. A. Verheijen, R. G. R. Weemaes, M. Kaiser, J. J. M. Ruigrok, F. Roozeboom, "Ultrahigh capacitance density for multiple ALD-grown MIM capacitor stacks in 3-D silicon." *IEEE Electron Device Letters* 29.7 (2008): 740-742.

[95] F. Roozeboom, J. Klootwijk, J. Verhoeven, F. van den Heuvel, W. Dekkers, S. Heil, J. van Hemmen, M. van de Sanden, W. Kessels, F. le Cornec, L. Guiraud, D. Chevrier, C. Bunel, F. Murray, H. Kim, and D. Blin, "ALD options for Si-integrated ultrahigh-density decoupling capacitors in pore and trench designs." *ECS Transactions* 3.15 (2007): 173-181.

Chapitre 2 : Méthodes Expérimentales: Techniques d'élaboration et de caractérisation des structures MIM

Ce chapitre est consacré à la description des techniques expérimentales utilisées dans cette thèse. Nous commencerons par détailler la technique de dépôt par couches atomiques (ALD), puis nous décrirons le principe du procédé de gravure profonde par gravure ionique réactive (DRIE). Enfin, nous terminerons par la description des différentes techniques de caractérisation physico-chimiques utilisées au cours de ce travail.

I. Le dépôt par couches atomiques (ALD)

La technique du dépôt par couches atomiques (Atomic Layer Deposition, ALD) est une technique particulière de dépôt en phase vapeur ou CVD (Chemical Vapor Deposition). Cette technique a été inventée dans l'années 1970 par Suntola en Finlande pour le dépôt des couches minces de sulfure de zinc (ZnS) [1]. Les nœuds technologiques avancés en microélectronique ont conduit à un besoin croissant de couches minces, notamment diélectriques, pouvant être élaborées avec un contrôle de leur épaisseur à l'échelle atomique. C'est pour cette raison que la technique de dépôt par ALD commence à être utilisée par les fabricants de circuits intégrés malgré une vitesse de dépôt relativement faible comparé aux techniques CVD classiques [2].

I.1. Principe du procédé ALD

L'ALD est une technique de dépôt par voie chimique en phase vapeur (variante de la technique CVD) basée sur des cycles répétés d'injection séquentielle de précurseurs gazeux dans la chambre du réacteur (figure 2.1.a). Cette technique se différencie du procédé CVD classique grâce à des réactions chimiques autolimitées en surface du substrat. Ce caractère autolimitant permet de contrôler très précisément le dépôt séquentiel de monocouches atomiques et permet d'avoir une excellente conformité du dépôt, y compris sur une surface présentant du relief, ainsi qu'une excellente uniformité de l'épaisseur.

De plus, dans un procédé CVD classique, les précurseurs gazeux sont introduits simultanément dans le réacteur et ils peuvent donc réagir en même temps à la surface du substrat et dans le volume de la chambre. Alors que dans un procédé ALD chaque précurseur est introduit séparément pour éviter toute réaction en phase gazeuse.

Le dépôt d'une couche mince par ALD nécessite plusieurs cycles d'injection séquentielle de précurseurs gazeux séparés par des étapes de purge de la chambre de réaction. Un cycle standard de dépôt par ALD d'un composé AB est ainsi constitué de quatre étapes comme le montre la figure 2.1:

(i)- Injection du premier précurseur, réactif A: la première réaction de saturation de la surface du substrat est obtenue par adsorption du précurseur A sur la surface. Le dépôt de la première couche monoatomique A est ainsi obtenu.

(ii)- Purge de la chambre du réacteur par un gaz inerte (N_2 ou Ar) pour évacuer les molécules de précurseur en excès dans la chambre ALD.

(iii)- Injection du second précurseur, réactif B: la deuxième réaction de saturation est produite par le précurseur B. On obtient le dépôt de la première couche monoatomique B.

(iv)- Purge de la chambre du réacteur par le gaz inerte pour évacuer tous les résidus de précurseur.

L'épaisseur de la couche obtenue après ce cycle permet de quantifier la cinétique de dépôt nommée GPC, de l'anglais « Growth Per Cycle ». La cinétique de dépôt ou le GPC dépend de la nature du matériau déposé et des conditions expérimentales. L'épaisseur totale désirée pour une couche donnée du matériau peut ainsi être simplement obtenue en multipliant le GPC par le nombre de cycles.

Bien que la vitesse de dépôt du procédé ALD soit relativement lente, cette technique possède de nombreux avantages. En effet, elle permet la réalisation des couches minces avec contrôle de l'épaisseur à l'échelle atomique et avec une bonne uniformité sur une grande surface de quelques dizaines, voire centaines de centimètres carrés. De plus, les couches obtenues contiennent très peu de défauts ou d'impuretés. Une autre caractéristique de ce procédé est la possibilité de réaliser un dopage des couches déposées de manière « in-situ » en remplaçant, sur une partie des cycles de dépôt, le précurseur d'un des deux éléments A ou B par un précurseur contenant l'élément dopant. Le rapport entre le nombre des cycles contenant le dopant sur le nombre total de cycles définit le niveau de dopage. Comme nous le verrons plus tard dans cette thèse, ce dopage permet de contrôler les propriétés de transport à travers des couches diélectriques, comme c'est le cas par exemple d'une couche de TiO_2 dopée par de l'aluminium.

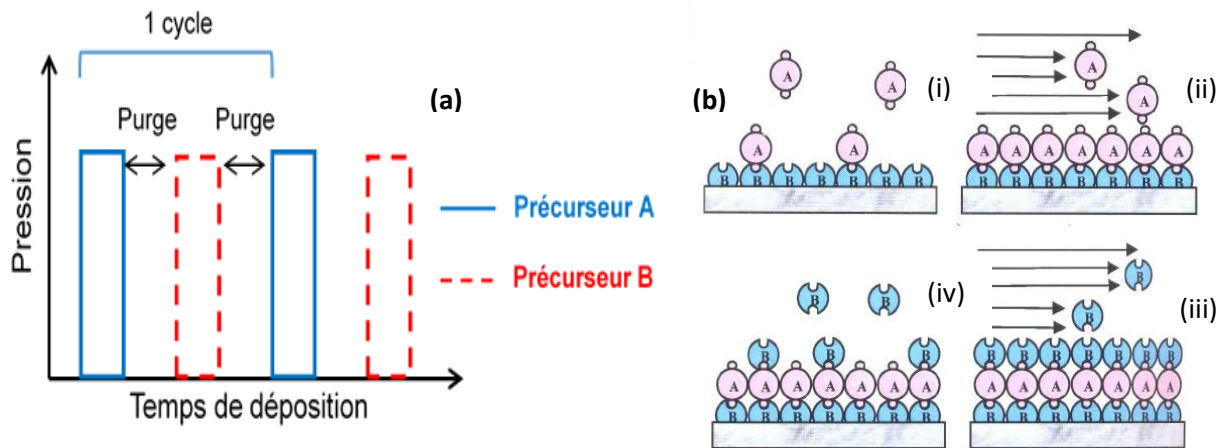


Figure 2.1. Principe de la technique ALD a) Introduction séquentielle des précurseurs A et B
 b) Dépôt alterné de monocouches atomiques A et B en 4 étapes

I.2. Réactions chimiques de surface

La réaction chimique de surface est le point fondamental dans une croissance en mode ALD. Dans ce mode, une réaction chimique se produit entre les molécules du précurseur et les sites actifs de surface alors qu'aucune réaction ne se produit entre les molécules des précurseurs en phase gazeuse. L'adsorption des précurseurs sur la surface peut se faire selon deux mécanismes :

- l'adsorption physique, ou physisorption qui met en jeu des liaisons à faible énergie; c'est une réaction réversible qui se produit sans transformation chimique de la molécule adsorbée.

- l'adsorption chimique, ou chimisorption, qui implique des liaisons de plus forte énergie. C'est une réaction irréversible qui entraîne la formation de liaisons chimiques entre la surface et les molécules.

Dans une croissance en mode ALD, seule l'adsorption chimique contribue au dépôt, étant donné que c'est une réaction irréversible [3]. L'étape de chimisorption se poursuit jusqu'à la saturation totale de la surface. Une fois la saturation de la surface est atteinte, aucune autre molécule ne peut s'adsorber.

I.3. Influence des paramètres sur le mode de croissance ALD

La croissance de couches minces par ALD est une variante du procédé de dépôt chimique en phase vapeur CVD. Par conséquent, l'emploi des cycles qui sont constitués d'une injection alternée de précurseurs chimiques comme expliqué précédemment, ne garantit pas à lui seul l'obtention du mode ALD. En effet, le mode spécifique ALD ne peut être obtenu que par un choix approprié des paramètres expérimentaux utilisés lors du dépôt et notamment la température et le nombre de cycles d'injection de précurseurs.

I.3.1. Effet de la température de dépôt

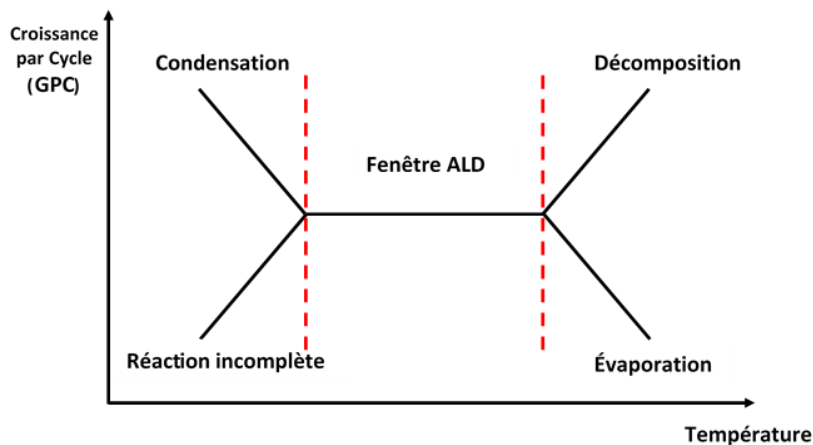


Figure 2.2. Représentation schématique de l'évolution de la vitesse de croissance (GPC) en fonction de la température de dépôt dans un procédé CVD avec injection alternée de précurseurs.

La température du substrat est un paramètre fondamental pour le dépôt en ALD étant donné qu'elle contrôle les mécanismes d'auto-saturation de la surface par les molécules de précurseur et détermine ainsi la fenêtre ALD, définie comme la plage de température de dépôt en mode ALD et non pas CVD. En effet, comme le montre la figure 2.2., le mode de dépôt par ALD est caractérisé par une vitesse de croissance quasi-constante en fonction de la température. C'est la preuve qu'il s'agit d'une croissance autolimitée avec saturation de surface [4].

Par ailleurs, la figure 2.2 montre l'existence d'autres modes de croissance pour des températures inférieures et supérieures à la fenêtre ALD. Si la température est trop faible, l'énergie fournie aux réactifs est inférieure à l'énergie d'activation des sites, donc la réaction chimique est incomplète et une très faible vitesse de croissance est observée. Un autre phénomène peut avoir lieu à basses températures lié à la condensation des précurseurs sur la surface du substrat, ce qui entraîne une vitesse de « dépôt » (précurseurs non-décomposés) plus importante, mais par voie physique. A hautes températures, deux autres modes peuvent être obtenus. Le premier est lié à la décomposition des précurseurs en phase gazeuse, avec des produits qui se déposent ensuite sur le substrat. On parle ici d'un mode CVD standard. Pour le deuxième mode où une diminution de la vitesse de dépôt est observée lorsque la température augmente, une désorption du précurseur initialement chimisorbé se produit.

I.3.2. Effet du nombre de cycles de dépôt

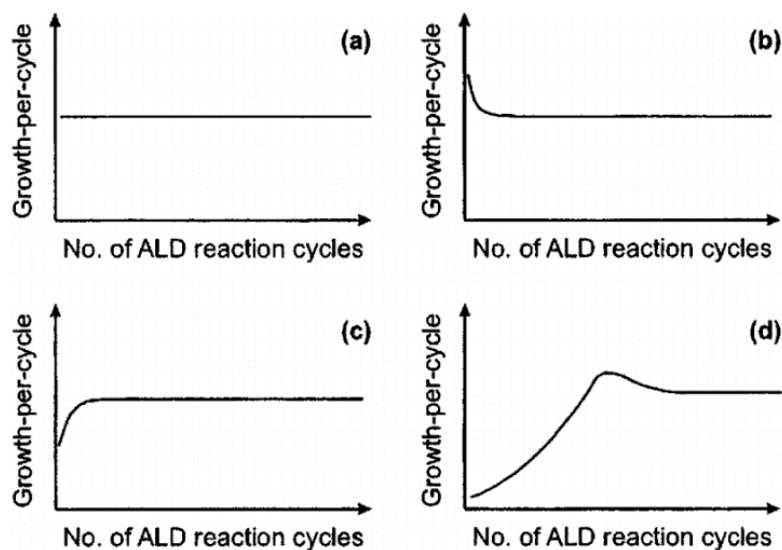


Figure 2.3. Évolution du GPC en fonction du nombre de cycles a) Croissance en mode « linéaire », b) Croissance activée par le substrat, c) Croissance inhibée par le substrat type I, et d) Croissance inhibée par le substrat type II [5]

La croissance d'une couche mince en mode ALD ne montre pas toujours une vitesse de dépôt strictement constante. En effet, comme le montre la figure 2.3, une variation du GPC peut se produire au cours de cycles de dépôt par ALD. Cela est principalement dû à une modification de la composition chimique de la surface pendant la croissance. Lors du premier cycle d'injection de précurseurs, le dépôt se déroule directement sur la surface du substrat. Après les quelques premiers cycles, la nucléation de la couche n'est pas encore complète et le dépôt se produit sur une surface mixte composée du substrat et du matériau déposé. Au-delà et lorsque la phase de nucléation est terminée, la croissance se déroule sur le matériau déposé par ALD.

Par conséquent, la modification de la composition chimique de la surface exposée aux précurseurs induit une évolution du GPC au cours du dépôt. Cette évolution est classée en quatre modes comme le montre la figure 2.3 [5] :

- dans un mode de croissance dit « linéaire », la vitesse de croissance par cycle est constante. Ce régime de croissance est obtenu si le nombre de sites actifs est identique sur la surface du substrat et sur le matériau déposé,

- dans une croissance activée par le substrat, la vitesse de croissance observée lors des tous premiers cycles est plus importante que celle des cycles suivants. Dans ce cas, le nombre des sites actifs est plus grand sur le substrat que sur le matériau déposé par ALD,

-dans un mode de croissance inhibée par le substrat, la vitesse du dépôt est plus faible au cours des premiers cycles. Cela est dû aux sites actifs moins importants par rapport à la couche déposée. Par ailleurs, il existe deux types de croissance dans ce régime ; la croissance inhibée par le substrat type 1 où la vitesse augmente avant d'atteindre une valeur constante et la croissance inhibée par le substrat type 2 caractérisée par une augmentation du GPC au-delà du régime constant, suivie par une décroissance pour atteindre le régime constant.

I.4. Précurseurs

Nous avons vu qu'un dépôt de couches minces par ALD est basé sur l'utilisation de deux précurseurs différents qui sont injectés dans la chambre du réacteur de façon alternée. Certains éléments sont disponibles en différents types de précurseurs. Le choix du précurseur est basé sur ses propriétés physico-chimiques comme la stabilité thermique et la pression de vapeur saturante aux températures de dépôt, et sur son impact sur les propriétés physico-chimiques et électriques du matériau déposé. Par exemple, il faut éviter la décomposition des précurseurs en phase vapeur. Un autre critère consiste à s'assurer d'une forte réactivité entre les précurseurs eux-mêmes d'une part, et avec la surface du substrat d'autre part [6].

Différents types de précurseurs sont employés pour déposer les oxydes métalliques TiO_2 , HfO_2 et Al_2O_3 les plus utilisés dans le domaine de la microélectronique. En général, le premier précurseur est la source du métal et le deuxième est la source de l'oxydant qui peut être O_2 , H_2O ou O_3 (l'ozone). Le précurseur du métal peut être inorganique ou métal-organique suivant la nature de la liaison métal-ligands. Outre son rôle de source d'oxygène nécessaire à la formation de l'oxyde métallique, le deuxième précurseur permet de rompre les liaisons métal-ligands et il doit pour cela avoir un fort pouvoir oxydant du précurseur métallique afin de casser la totalité de ces liaisons, ce qui est indispensable pour diminuer la contamination de la couche déposée. Dans le travail de recherche de cette thèse consacrée au dépôt ALD de TiO_2 , le Tetrakis(Diméthylamido) Titanium ($\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$ ou TDMAT) a été utilisé comme précurseur métallique, et un plasma d'oxygène ou d' H_2O a été utilisé comme source d'oxygène. Le dopage par l'aluminium de TiO_2 a également été réalisé en utilisant le Triméthylaluminium ($\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ ou TMA) comme précurseur de l'aluminium et un plasma O_2 comme oxydant.

I.5. Equipement ALD

La machine utilisée dans cette thèse est un équipement de marque UltraTech, modèle Fiji. Cet équipement est dédié aux dépôts ALD et PEALD (ALD assistée par plasma) qui peut accepter des

substrats de quelques centimètres carrés de surface jusqu'à des plaques de silicium de 200 mm de diamètre. Il est principalement composé de quatre modules (figure 2.4.) :

-le système de pompage qui est constitué d'une pompe primaire destinée à pomper le sas, et d'une pompe secondaire pour contrôler la pression dans la chambre de dépôt. La pression typique lors des dépôts ALD est de 200 mTorr, régulée par une vanne de type APC contrôlant le débit d'évacuation des gaz utilisés dans la chambre.

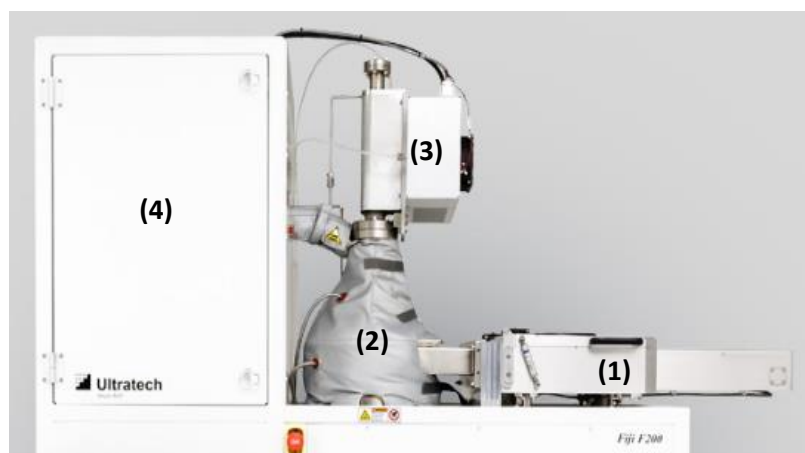


Figure 2.4. Photographie de l'équipement ALD utilisé dans cette thèse et qui montre le sas d'introduction de substrat (1) et la chambre du réacteur (2) équipée d'une couverture chauffante pour réguler la température. On distingue également la source RF (3) qui permet de générer le plasma du procédé PEALD et l'armoire qui contient les précurseurs (4).

-la source plasma inductif en configuration « remote » plasma. Cette configuration permet d'éviter la gravure par les espèces ioniques contenues dans le plasma. La configuration « remote » garantit que seuls les radicaux réactifs arrivent à la surface du substrat.

-l'armoire des précurseurs contenant toutes les sources des précurseurs. Ceux-ci sont conservés dans des cylindres métalliques et thermostatés à différentes températures de façon à avoir la tension de vapeur saturante adaptée dans chaque cylindre.

-la chambre de réaction de forme conique, dans laquelle le flux de réactants arrive par le dessus, perpendiculairement à la surface du substrat pour effectuer le dépôt. Des éléments chauffants disposés autour de la chambre assurent sa stabilité thermique.

Le dépôt d'un diélectrique donné nécessite une pré-étude qui permet de définir les paramètres du dépôt. Il s'agit en particulier de déterminer la « fenêtre ALD » décrite au paragraphe précédent, de définir le temps d'impulsion des précurseurs ainsi que le temps de purge du réacteur par l'argon. Par exemple, le dépôt d'oxyde de titane est réalisé par un cycle composé d'une durée d'impulsion de

TDMAT de 0,1 s suivie d'une purge de 5 s puis une durée d'impulsion de plasma O₂ de 20 s à une puissance de 300 watts suivi d'une deuxième purge de 5 s. Pour doper le TiO₂, on introduit un cycle de Al₂O₃ chaque n cycles de TiO₂ avec les paramètres suivants : durée d'une impulsion de TMA de 0,06 s suivi d'une purge de 6 s puis une impulsion de plasma O₂ de 20 s à 300 watts suivi d'une purge de 10 s.

II. Gravure par DRIE

Une partie importante du travail de cette thèse a été consacrée à l'élaboration de structures MIM en 3D où le dépôt des couches est réalisé sur un substrat présentant des trous caractérisés par leur rapport d'aspect, largeur sur profondeur. L'objectif de cette étude est d'augmenter la densité de la capacité par unité de surface pour répondre aux contraintes de miniaturisation des composants avancés de type DRAM. Le procédé de gravure ionique réactive profonde du silicium ou DRIE (Deep Reactive Ion Etching) est couramment utilisé pour réaliser des motifs 3D à fort rapport d'aspect. C'est une méthode de gravure par plasma utilisée pour graver très profondément le silicium principalement utilisée pour les applications dans le domaine des systèmes micro-électromécaniques (MEMS). Au cours de ce travail de thèse, nous avons utilisé ce procédé dont on décrira ici le principe général.

II.1. Principe de la gravure DRIE

Le procédé DRIE est basé sur l'utilisation de deux sources plasma afin de contrôler indépendamment la densité des radicaux et l'énergie des ions du plasma, deux espèces chimiques intervenant dans le procédé de gravure. Une première source plasma à couplage inductif, ICP (Induced Coupled Plasma), a pour rôle de créer une densité élevée de radicaux et d'ions dans la phase gazeuse. Une deuxième source plasma à couplage capacitif, CCP (Capacitive Coupled Plasma), a pour rôle de contrôler l'énergie des ions créés par la source ICP et qui se dirigent vers la surface du substrat à graver. Ainsi, cette configuration en deux sources assure un contrôle précis de la vitesse de gravure qui peut atteindre des vitesses maximales de l'ordre de 30 $\mu\text{m}/\text{min}$.

Dans un équipement DRIE, deux procédés différents sont utilisés: le procédé cryogénique et le procédé Bosch. Le procédé cryogénique est utilisé à basse température (-100°C) en injectant simultanément les deux gaz de gravure et de passivation. Le procédé Bosch utilisé à température ambiante emploie une alternance des étapes de passivation et de gravure. Le procédé utilisé dans cette thèse est le procédé Bosch [7, 8].

II.1.1. Procédé Bosch

Le procédé Bosch est basé sur l'alternance des étapes de gravure du silicium par l'Hexafluorure de soufre (SF_6) et de passivation de la surface par l'Octafluorocyclobutane (C_4F_8) [9]. La figure 2.5 présente les séquences principales du processus Bosch. Après l'étape de photolithographie pour masquer les zones à ne pas graver, une première étape de gravure isotrope rapide (quelques secondes) est mise en place au cours de laquelle le silicium est gravé avec un plasma SF_6 riche en radicaux de fluor et en ions SF_x^+ . La gravure du silicium est obtenue selon la réaction (2.1) suivante :



L'étape de gravure est suivie par une étape de passivation par un plasma de C_4F_8 riche en radicaux CF_2^* , pour déposer une couche de protection C_xF_y sur les flancs et le fond des motifs. Une adaptation du paramètre de temps de passivation est importante pour obtenir une couche de passivation avec une épaisseur fine et qui sera gravée par la suite. Au début de la deuxième étape de gravure, seule la couche de passivation en fond du motif est gravée par le bombardement ionique (SF_x^+), rendant possible la gravure de fond du motif par les radicaux F^* . De même, une adaptation des conditions de gravure est nécessaire pour ne pas graver latéralement le silicium. Cette répétition des étapes gravure passivation permet d'obtenir des profils droits et profonds.

Il est important de noter que l'alternance des étapes de gravure et de passivation produit une rugosité importante sur les flancs, (scalping) comme on peut le constater sur l'image MEB de la figure 2.5.

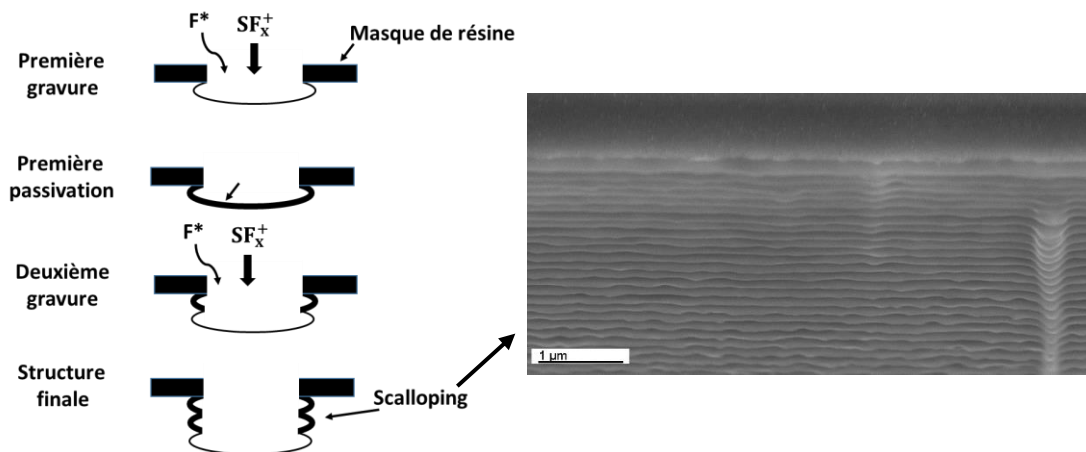


Figure 2.5. Principe du procédé de gravure Bosch avec profils de scalping (vu de côté)

II.2. Paramètres expérimentaux influençant la gravure

Une gravure ionique réactive est basée sur l'utilisation d'un ensemble des paramètres qui déterminent ses caractéristiques en terme de vitesse de gravure, de sélectivité, d'anisotropie et de rugosité des surfaces gravées. Dans un réacteur DRIE, six paramètres principaux sont à ajuster pour réaliser une gravure [10].

1) la pression dans la chambre de gravure : La pression contrôle la densité des radicaux et l'énergie des ions. La densité des radicaux augmente avec la pression, alors que le libre parcours moyen des ions est inversement proportionnel à la pression.

2) la température du substrat : Une augmentation de la température conduit à une augmentation de la vitesse de gravure mais aussi du caractère isotrope de la gravure.

3) la puissance de la source capacitive CCP : une différence de potentiel, dite « bias » est créée spontanément entre la surface du substrat et le volume du plasma à cause de la différence de mobilité entre électrons et ions du plasma. Cette différence de potentiel permet d'accélérer les ions vers le substrat et donc de contrôler l'énergie avec laquelle ils vont percuter ce dernier. La modification de polarisation électrique par la puissance de la source CCP permet de contrôler l'amplitude de l'énergie des ions.

4) la puissance de la source inductive ICP : cette puissance contrôle la densité des radicaux dans le plasma, ce qui va influencer la vitesse de gravure. Une grande densité de radicaux entraîne l'augmentation de l'isotropie de la gravure.

5) le flux SF_6 dans le cas d'une chimie de gravure « fluorée »: C'est le gaz qui génère les ions SF_5^+ et les radicaux fluors à l'origine de la gravure du substrat. L'augmentation de ce flux va générer plus de radicaux et donc renforcer la composante chimique de la gravure, ce qui augmentera l'isotropie. L'augmentation du flux des ions va quant à elle renforcer la gravure de la couche de passivation principalement en fond de tranchées.

6) les flux O_2 et C_4F_8 : ce mélange de gaz est utilisé pour passiver les flancs gravés en déposant une couche de SiO_xF_y sur la surface gravée du silicium. Une adaptation du flux d' O_2 ou du C_4F_8 compte tenu du flux du SF_6 est nécessaire pour ne pas créer une couche de passivation épaisse qui rendrait la gravure difficile.

II.3. Equipement de gravure ionique réactive

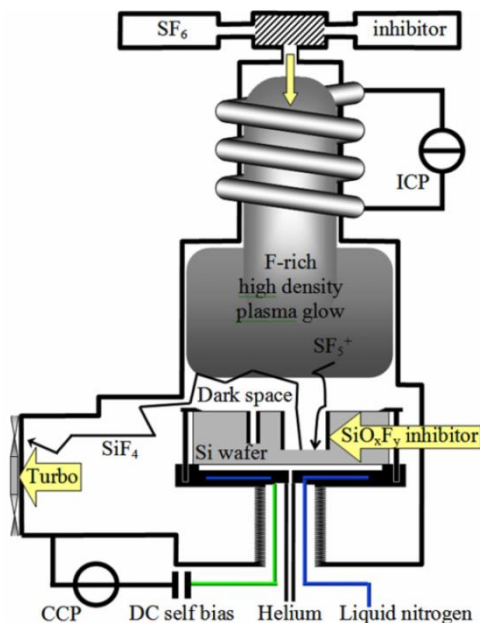


Figure 2.6. Schéma représentatif d'un équipement de gravure ionique réactive profonde, DRIE [7]

L'équipement de gravure DRIE utilisé dans cette thèse est de marque STS HRM. Le contrôle de la machine se fait intégralement par l'interface PC. Les gaz disponibles sont l'argon, l'oxygène, le SF₆ et le C₄F₈.

Cette machine possède 3 sources RF représentées dans le schéma de la figure 2.6:

- une source RF « Coil » (ICP) à 13,56 MHz pour créer le plasma à haute densité,
- deux sources RF « Platen » (CCP) à 13,56 MHz et 380 kHz dont le rôle est de contrôler l'énergie des ions se dirigeant vers la surface du substrat.

Le refroidissement du substrat s'effectue par la face arrière de ce dernier grâce à un flux d'hélium contrôlé en température et en pression. La machine est dotée d'un sas d'introduction, et le transfert d'échantillons s'effectue via un bras robotisé.

III. Techniques de caractérisation physico-chimique

Au cours de cette thèse, différentes techniques d'analyse ont été utilisées pour accéder aux propriétés physico-chimiques des couches de TiO₂ déposées par ALD. Ces techniques ont permis de déterminer la structure cristalline des couches, leurs épaisseurs et leurs compositions chimiques. Nous allons décrire dans ce paragraphe les principes de base de ces techniques.

III.1.Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

L'XPS est une méthode d'analyse de la composition chimique en éléments présents dans une couche, à l'exception de l'hélium et de l'hydrogène. C'est une technique non destructive mais limitée à l'analyse de la surface du matériau. Elle permet d'obtenir le diagramme d'énergie de chaque atome et donc d'identifier les éléments chimiques composant le matériau et leurs environnements. De plus, l'XPS permet de quantifier le pourcentage de chaque élément présent dans le matériau analysé.

III.1.1. Principe physique

Le principe de l'XPS repose sur l'interaction d'un rayonnement X avec la matière. Un rayon X monochromatique (Al-K α , Mg-K α ,...) d'énergie $h\nu$ est utilisé pour éjecter les électrons de cœur de l'atome (figure 2.7.a) dont l'énergie de liaison est E_B par rapport au niveau de Fermi de l'échantillon. Tous les électrons ayant une énergie inférieure à l'énergie des rayons X sont excités. Si l'électron excité possède une énergie supérieure au travail de sortie de l'échantillon (Φ_s), il est alors éjecté hors de ce dernier et recueilli par un spectromètre d'énergie. Si l'électron possède une énergie résiduelle supérieure à la différence des travaux de sortie entre le spectromètre et l'échantillon ($\Phi_{spec} - \Phi_s$), il est alors éjecté avec une énergie cinétique E_{kin} mesurée par le spectromètre.

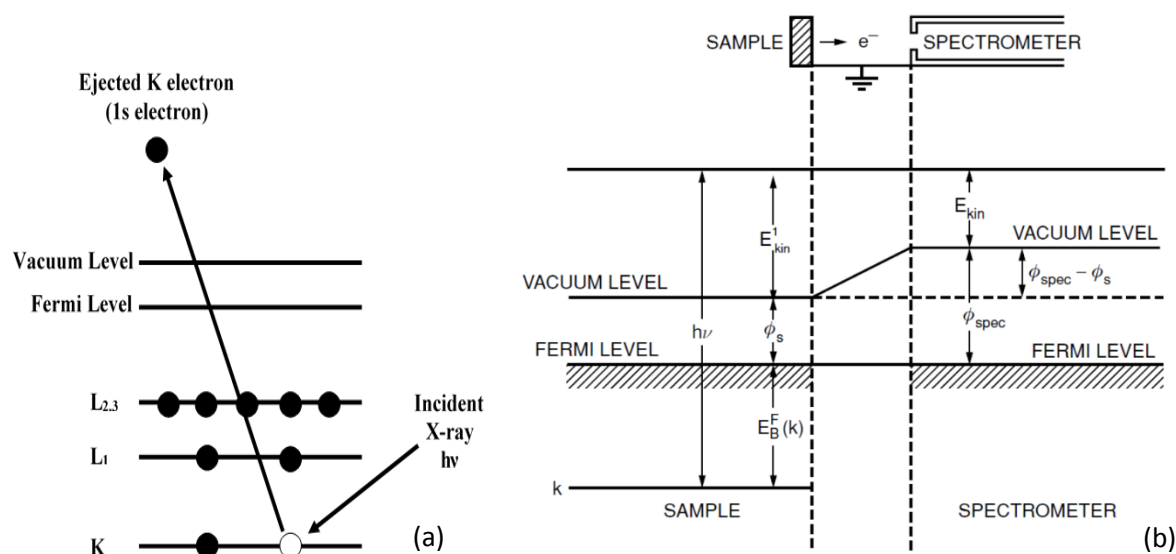


Figure 2.7. (a) Principe de la photoémission d'électrons de cœur par un rayon X incident (b) Schéma représentatif des bandes d'énergie du système échantillon-spectromètre servant à l'analyse XPS [11]

Rappelons que le travail de sortie est égal à la différence entre le niveau de fermi et le niveau du vide (figure 2.7.b). En conclusion, l'énergie de liaison E_B est donnée par l'équation (2.2) qui décrit la conservation d'énergie.

$$E_B = h\nu - E_{kin} - \Phi_{spec} \quad (2.2)$$

La mesure de l'énergie de liaison, qui est une propriété intrinsèque de l'élément qui a émis les photoélectrons, permet d'accéder aux éléments chimiques composant l'échantillon et à leurs degrés d'oxydation et donc à la nature chimique de leur environnement [26].

III.1.2. Liaison chimique

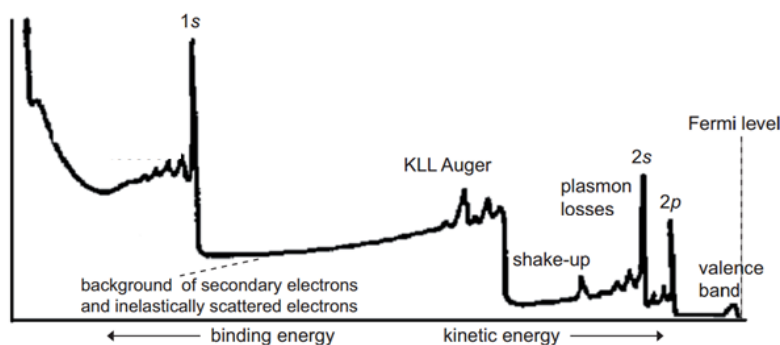


Figure 2.8. Spectre typique du XPS [12]

Chaque élément chimique est caractérisé par une énergie de liaison associée à chaque orbitale atomique. Ces contributions sont identifiées à partir des pics des photoélectrons relatifs aux différentes orbitales (1s, 2s, 2p,...) qui apparaissent sur un spectre XPS et qui sont nommés pics principaux, comme montré la figure 2.8 qui présente un spectre typique de photoémission XPS et qui fait apparaître les contributions suivantes :

- les pics principaux ou les niveaux de cœur : chaque atome qui possède un niveau de cœur est détecté en XPS. Les photoélectrons émis des niveaux de cœur sont représentés par des pics intenses et étroits. Pour identifier ces pics, on utilise une table de références [13]. Les pics caractéristiques peuvent être simples ou en doublets dépendant du couplage spin-orbite. Le couplage spin-orbite \vec{J} est l'interaction entre le champ magnétique interne de l'atome \vec{L} avec le moment magnétique intrinsèque \vec{S} d'électron. Le niveau s est révélé par un pic unique de photoémission alors que les niveaux p, d, f sont dégénérés par les couplages spin-orbite, en donnant lieu à deux pics d'émission. L'écart en énergie des pics dans le cas doublet est de quelques eV.

- les pics Auger : lorsqu'un électron de cœur est éjecté d'un atome, un autre électron d'énergie supérieure va occuper sa place, ce qui s'accompagne de l'émission d'un photon lors de cette désexcitation. Ce photon peut soit s'échapper à l'extérieur de l'atome, soit éjecter un autre

électron de l'atome, un électron Auger (figure 2.9.b). L'électron Auger peut également être utilisé pour identifier les éléments composant l'échantillon,

- plasmons : pour certain matériaux, des pics des plasmons peuvent apparaître. Ce mécanisme est dû à l'interaction des photoélectrons avec des excitations collectives des électrons dans la bande de valence,
- électrons de valence : l'émission d'électrons de la bande de valence est également observée entre 0 et 30 eV. Ces pics sont utilisés pour visualiser des densités des états électroniques occupés (DOS),
- les pics satellites dits shake-up et shake-off : Un pic shake-up est obtenu lorsqu'un photoélectron excite un électron de valence vers un autre état d'énergie plus élevée (figure 2.9.a). Evidemment, ce mécanisme réduit l'énergie cinétique du photoélectron. Par conséquent, une valeur supérieure à l'énergie de liaison est mesurée. De la même façon, un Shake-off est obtenu si l'électron est excité dans le continuum (figure 2.9.a). Les conséquences de ces effets sont l'apparition sur le spectre XPS d'un pic satellite à côté du pic principal avec une légère différence d'énergie [14].

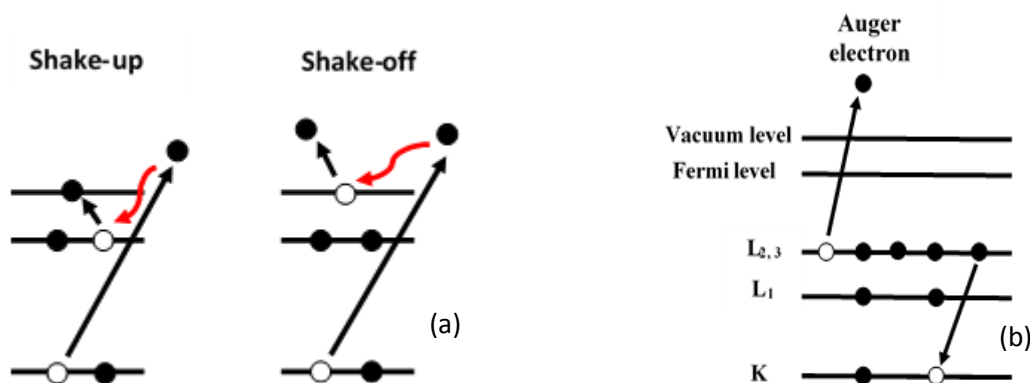


Figure 2.9. (a) Schéma représentatif de la transition Shake-up and Shake-off (b) Principe d'émission d'électron Auger

Dans un spectre XPS, on remarque aussi la présence d'un fond continu. Ce fond est dû aux photoélectrons ayant subi plusieurs chocs inélastiques avant émission, et qui ont ainsi perdu de l'énergie cinétique de façon continue. Ce fond est plus important lorsque l'énergie de liaison augmente.

III.1.3. Energie de liaison

L'énergie de liaison d'un élément chimique n'a pas une valeur strictement fixe. Cette énergie dépend de l'environnement chimique et du caractère isolant de l'échantillon. On parle ici du déplacement chimique et d'effet de charge sur l'énergie de liaison et donc sur la position des pics de photoémission.

III.1.3.1. Déplacement chimique

L'énergie de liaison d'un électron dépend de l'état d'oxydation de l'atome et de son environnement chimique. Cela se traduit par un déplacement d'énergie du pic atomique appelé «déplacement chimique».

L'amplitude du déplacement chimique est proportionnelle au transfert de charge électronique entre l'atome et son voisin. Une perte d'électron se traduit par une augmentation de l'énergie de liaison alors qu'une diminution de l'énergie de liaison est obtenue lors d'un gain d'électron. L'électronégativité de l'élément permet de comprendre les différents déplacements. Un atome voisin B plus électronégatif que l'atome A va déplacer le niveau principal d'énergie de liaison de ce dernier vers les plus hautes énergies. Un déplacement vers les plus faibles énergies est dû à la présence d'un voisin B moins électronégatif. Cet effet de déplacement chimique est illustré sur la figure 2.10.

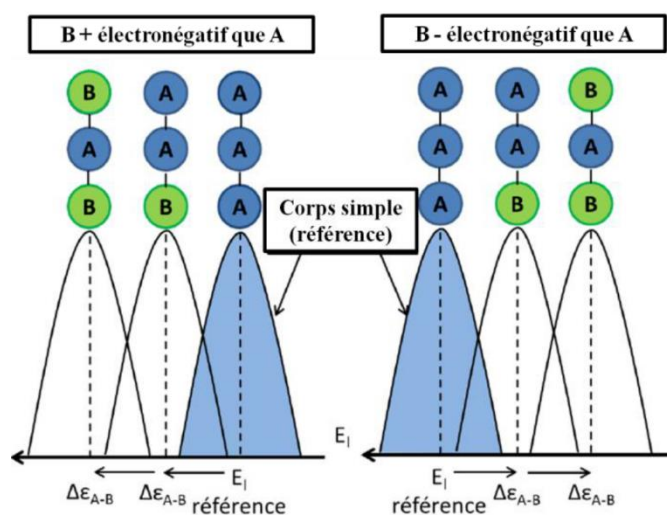


Figure 2.10. Illustration de l'effet de déplacement chimique du pic XPS d'un élément A en fonction de l'électronégativité de l'élément voisin B [15]

III.1.3.2. Effet de charge

L'effet de charge est un phénomène qui modifie l'énergie des pics dans un spectre XPS. Il est dû à des charges positives non neutralisées dans un isolant. L'émission des photoélectrons va créer des charges positives à la surface, ce qui va limiter l'énergie cinétique des photoélectrons et donc modifier le spectre XPS. Dans le cas d'un faible effet de charge, il peut être compensé en traduisant le spectre XPS expérimental relativement à un pic de référence, comme le carbone à 284,9 eV. Dans le cas d'un fort effet de charge, l'utilisation d'un flux d'électrons à faible énergie durant la mesure est nécessaire pour le compenser. C'est la procédure appelée « Flood gun » dans la suite de ce travail.

III.1.4. Profondeur d'analyse

La technique XPS est à une analyse de surface limitée à quelques nanomètres de profondeur. Cette limitation est due au fort coefficient d'absorption par le matériau des photoélectrons émis. En effet, la profondeur de pénétration du rayon X est de l'ordre de quelques micromètres, alors que le libre parcours moyen d'un électron est de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres seulement. De plus, il convient de noter que le libre parcours moyen dépend de l'énergie cinétique de l'électron comme le montre la figure 2.11.

Dans un spectre XPS, seuls les photoélectrons n'ayant pas subi de choc élastique sont détectés. Les photoélectrons produits loin de la surface, au-delà du libre parcours moyen λ du matériau, perdent leur énergie cinétique par choc élastique et restent piégé dans le matériau.

La profondeur d'analyse dans un spectre XPS dépend du libre parcours moyen λ et de l'angle d'émergence θ comme le montre l'équation 2.3.

$$d = 3\lambda \sin\theta \quad (2.3)$$

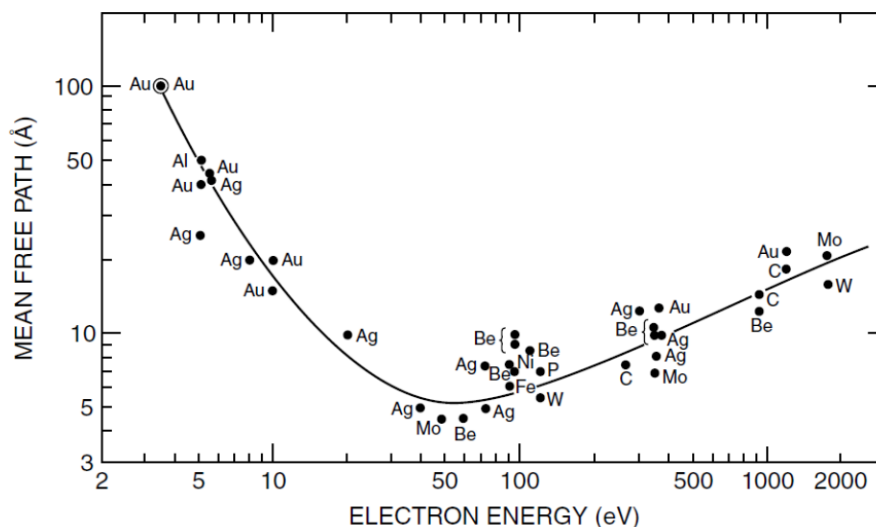


Figure 2.11. Courbe universelle du libre parcours moyen du photoélectron en fonction de son énergie cinétique pour différents matériaux [16]

III.1.5. Différents modes d'analyse par XPS

Plusieurs modes d'analyse sont utilisés en XPS pour caractériser un échantillon. Le choix du mode d'analyse utilisé est fonction de la nature des informations recherchées. Il y a principalement deux modes d'analyse ; le mode angulaire et le mode d'analyse avec abrasion du matériau.

III.1.5.1. Mode d'analyse angulaire

C'est un mode d'analyse non destructif basé sur la variation de l'angle entre le détecteur et la normale à la surface de l'échantillon, typiquement entre 23° et 76°. Cette variation induit une modification du libre parcours moyen des photoélectrons et donc une modification de la profondeur d'analyse. Par exemple, une mesure à 76° correspond à une faible profondeur d'analyse, limitée à l'analyse de la zone très proche de la surface. En revanche, une mesure à 23° permet de sonder l'échantillon sur une profondeur plus importante.

L'analyse angulaire peut aboutir à un profil de concentration sur une profondeur de l'ordre de 3λ . Ce profil est obtenu sur la base d'un traitement mathématique et informatique des signaux XPS. De plus, il est possible d'extraire l'épaisseur d'une couche mince analysée par XPS en se basant sur le rapport des aires des pics de photoémission venant du substrat et ceux venant de la couche mince.

III.1.5.2. Analyse XPS par abrasion

Il est possible de réaliser un profil de composition chimique d'une couche mince en combinant l'analyse par XPS à une abrasion progressive par usinage ionique de la couche analysée. C'est une analyse destructive basée sur un bombardement de l'échantillon par des ions énergétiques. Ainsi, une alternance de cycles d'abrasion et d'analyses XPS permet d'avoir des informations sur les liaisons en volume et puis de tracer un profil de concentration sur une épaisseur supérieure à la limite de 3λ .

Cependant, l'emploi de l'abrasion ionique peut entraîner une modification de la composition chimique de la couche en créant ou en cassant des liaisons. Cet effet indésirable peut être minimisé grâce à une calibration des conditions d'abrasion de flux d'ions, en utilisant des flux d'ions d'argon à faible énergie et une faible tension d'accélération de quelques centaines de volt. En même temps, il faut calibrer le temps de gravure pour éviter la sur-gravure des couches analysées.

III.1.6. Instrumentation

Un équipement d'analyse par XPS est formé en général d'une source de rayons X, d'un analyseur d'électrons, d'un échantillon et d'un système de pompage (figure 2.12.).

L'analyseur d'électrons est un spectromètre qui permet de mesurer l'énergie cinétique des électrons éjectés de l'échantillon analysé. Des lentilles électrostatiques permettent de focaliser le faisceau de photoélectrons à l'entrée de l'analyseur formé de deux hémisphères métalliques soumises à un potentiel constant, ce qui impose aux électrons une trajectoire curviligne. Seuls les électrons ayant une énergie déterminée (fonction du potentiel appliqué) arrivent au détecteur qui se trouve en aval de l'analyseur. En variant le potentiel électrique, on sélectionne les électrons en fonction de leur énergie

(cinétique). On obtient ainsi la distribution en énergie de photoélectrons, ce qui constitue le spectre XPS.

La source de rayons X est obtenue en bombardant une anode par un faisceau d'électrons issu d'un canon à filament de tungstène (W). L'anode utilisée est l'aluminium ou le magnésium pour émettre des photons $Al\ k\alpha$ (1486,6eV) ou $Mg\ K\alpha$ (1253,6eV). Ensuite, le faisceau traverse un monochromateur pour améliorer la résolution du spectre et obtenir un faisceau de rayons X parfaitement monochromatique.

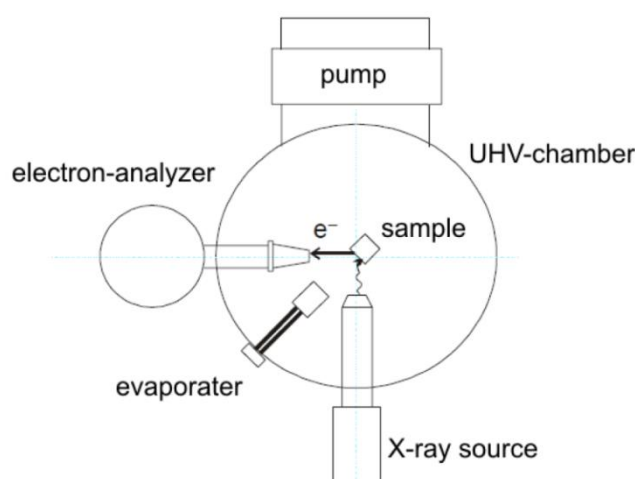


Figure 2.12. Schéma de principe d'un équipement d'analyse par XPS

Dans une version plus élaborée, l'équipement XPS possède en plus un canon d'électrons dit « Flood gun » utilisé pour décharger l'échantillon analysé s'il est isolant, et un canon d'ions utilisé dans les analyses qui combinent une abrasion progressive de l'échantillon.

Dans cette thèse, les analyses XPS ont été effectuées à une pression du 10^{-9} mbar dans un équipement Thermo Fischer Theta 300 Thermo. Les pics des liaisons chimiques sont ajustés par un logiciel de simulation associé nommé Avantage.

III.1.7. Traitement des spectres XPS

Une analyse par XPS commence toujours par un scan rapide complet sur toute la plage énergétique (0-1250eV) et se termine avec le même scan. Le but de ces deux balayages est de vérifier la présence d'un effet de charge entre le début et la fin de l'analyse, ce qui permet, si tel est le cas, de compenser le déplacement du spectre. Entre ces mesures à large intervalle, des spectres XPS à plus haute résolution sont enregistrés afin d'identifier les caractéristiques chimiques de chaque élément.

Afin d'identifier les pics d'un spectre XPS, une méthode de reconstruction est utilisée à l'aide du logiciel Advantage. Dans un premier temps, une soustraction du bruit de fond est effectuée en utilisant une ligne de base du type Shirley [17]. Ensuite, les pics de photoémission sont simulés à l'aide des équations analytiques. Il s'agit de simuler avec des pics élémentaires la forme de l'enveloppe spectrale obtenue expérimentalement. Chaque pic élémentaire répond à un certain nombre de paramètres comme la largeur à mi-hauteur, la position de pics, l'écart d'énergie et le rapport d'aires entre les doublets [18].

III.2.Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique de caractérisation largement utilisée afin de déterminer la phase cristalline de matériaux. Cette méthode non destructive est basée sur la diffusion inélastique de la lumière par le réseau cristallin d'un matériau. Les photons incidents vont conduire à l'émission d'un photon diffusé, la différence de fréquence entre ces deux photons correspond à un transfert d'énergie entre les photons incidents et le matériau. Ce processus est appelé diffusion Stokes si la fréquence du photon diffusé est inférieure à celle du photon incident et diffusion anti-Stokes dans le cas inverse.

Cette technique peut être utilisée pour identifier les phases cristallines ou les impuretés non détectés par diffusion de rayons X (XRD) [19]. Elle permet aussi d'avoir un ordre de grandeur de la concentration de dopants [20]. De plus, La spectroscopie Raman permet de mettre en évidence des contraintes mécaniques au sein du matériau en couche mince qui se traduit par un déplacement des positions des pics par rapport à leurs positions dans le matériau à l'état massif [21].

Dans cette thèse, la spectroscopie Raman est utilisée pour obtenir des informations sur la structure cristalline des couches TiO_2 et sur la possibilité de présence de contaminations organiques. A titre d'exemple, le tableau 2.1 résume la position des pics d'oxyde de titane dans les deux phases cristallines, la phase anatase et la phase rutile.

Les spectres Raman ont été réalisés dans un spectromètre de marque «JY LabRAM» à simple monochromateur avec un laser bleu ($\lambda=488\text{nm}$).

Anatase		Rutile	
Mode	Fréquences (cm ⁻¹)	Mode	Fréquences (cm ⁻¹)
E_g	144	B_{1g}	143
E_g	197	E_g	447
B_{1g}	399	A_{1g}	612
A_{1g}	514	B_{2g}	826
B_{1g}	514		
E_g	639		

Tableau 2.1. Fréquences des pics Raman de TiO₂ anatase et rutile [22]

III.3. Diffraction de rayons X (XRD)

La diffraction de rayons X (XRD) est une technique de caractérisation non destructive, qui permet d'obtenir des propriétés structurales et physiques des matériaux. A travers cette technique, on peut déterminer aussi les paramètres de maille du matériau d'une couche mince déposée par exemple par ALD ainsi que la taille moyenne des grains [23]. Dans cette technique, un faisceau de rayons X qui irradie l'échantillon étudié va être diffracté à différents angles en fonction de la distance entre les plans cristallins de la couche, suivant la loi de Bragg.

Plusieurs configurations sont possibles dans une analyse par diffraction de rayons X. La première est appelée configuration $\theta/2\theta$ ou réflexion symétrique. Dans cette géométrie, la direction du faisceau de rayons X incident est fixe alors que l'échantillon et le détecteur peuvent tourner. Ainsi, le détecteur tourne d'un angle 2θ (par rapport à la direction fixe du faisceau incident) quand l'échantillon tourne d'un angle θ . Dans cette configuration, seuls les plans parallèles à la surface de l'échantillon diffractent; cela permet d'avoir des informations sur la texturation ou l'épitaxie de la couche (figure 2.13.a).

La géométrie $\theta/2\theta$ est limitée aux couches minces avec une épaisseur typique inférieure à 30 nm. C'est pourquoi, une deuxième configuration avec une géométrie en incidence rasante ou réflexion asymétrique est nécessaire pour déterminer la phase cristalline du matériau de la couche mince. Dans cette géométrie, l'angle incident est fixé à 1 degré, et le détecteur suit une rotation de 2θ par rapport à la direction du faisceau incident (figure 2.13.b). Cependant, cette configuration permet de mettre en évidence seulement la phase cristalline et pas la texturation des couches fines.

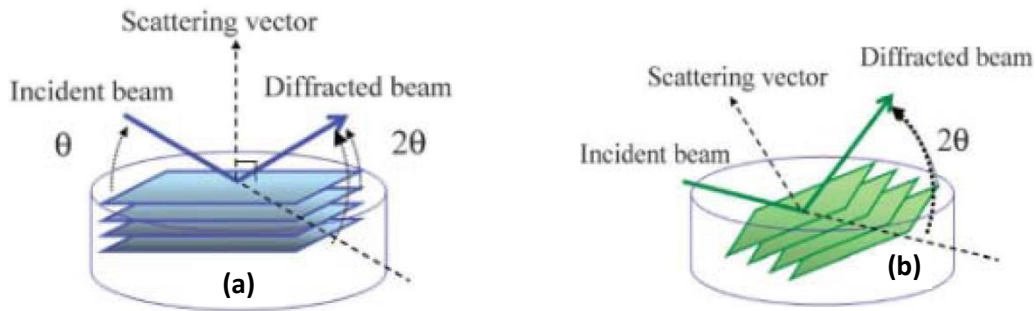


Figure 2.13. Mesure XRD en géométrie « Out-of-plane » a) $\theta/2\theta$ et b) incidence rasante [24]

La troisième configuration est la diffraction dans le plan de la couche. Cette configuration permet de déterminer la structure des plans cristallins perpendiculaires à la surface. Dans cette configuration, le faisceau de rayons X est focalisé sur la tranche de la couche mince et possède un angle d'incidence des rayons X supérieur à l'angle critique. Le faisceau des rayons X qui pénètre dans la couche est diffracté par les plans réticulaires de la couche. Un détecteur qui tourne dans le plan selon l'axe ϕ assure la détection des plans diffractés (figure 2.14.). L'avantage de cette configuration est la possibilité d'étudier la texturation des couches fines.

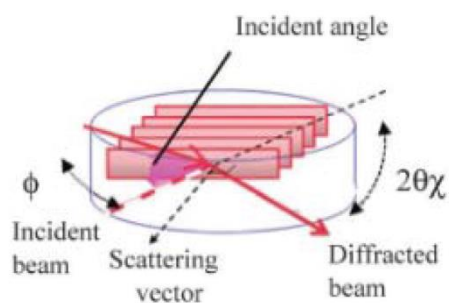


Figure 2.14. Mesure XRD en géométrie « In-plane » [24]

Dans cette thèse, des couches minces du TiO_2 d'épaisseur entre 12 et 22 nm sont caractérisées par XRD. L'épaisseur fine oblige l'utilisation de la configuration en incidence rasante pour déterminer la phase cristalline de TiO_2 et la diffraction dans le plan pour obtenir des informations sur la texturation. Le tableau 2.2 présente les plans des diffractions du TiO_2 en phase rutile et anatase.

Les analyses par diffraction des rayons X ont été obtenues en utilisant un diffractomètre de PANalytical X'pert Pro avec un faisceau monochromatique de rayon X de la raie $K\alpha$ du cuivre ($\lambda=0,154056$ nm).

Anatase		Rutile	
Plan	Angle (°)	Plan	Angle (°)
(101)	25,31	(110)	27,43
(004)	37,79	(101)	36,08
(200)	48,05	(200)	39,19
(105)	53,89	(111)	41,24
(211)	55,07	(210)	44,04
(204)	62,69	(211)	54,32
(220)	70,30	(220)	56,62
(215)	75,05	(310)	64,04
		(301)	68,99
		(112)	69,79

Tableau 2.2. Angles de diffraction par les plans cristallins de TiO_2 dans ses phases anatase et rutile [25]

III.4. Réflectométrie de rayons X (XRR)

La réflectométrie des rayons X est une technique non destructive largement utilisée pour mesurer l'épaisseur des couches ultra-minces. Cette technique peut permettre de déterminer les épaisseurs des couches typiquement entre 1 et 200nm avec une précision entre 0,1 et 0,3 nm.

Cette méthode consiste à envoyer un faisceau de rayons X monochromatique sous incidence rasante et puis à enregistrer les variations de l'intensité du faisceau réfléchi lorsque l'angle incident varie entre 0 et 5°. Si le faisceau tombe sur la surface sous un angle plus petit que l'angle critique, il est totalement réfléchi, sinon une partie du faisceau va pénétrer dans la couche et l'autre partie va être réfléchie. Cette partie réfléchie va interférer avec un autre faisceau réfléchi par l'interface couche mince substrat ce qui va produire un phénomène d'interférence qui se traduit par l'apparition d'une succession de franges brillantes et de franges sombres lorsque l'angle d'incidence varie (figure 2.15.). La période des franges d'interférence et la chute de l'intensité sont liées à l'épaisseur et à la rugosité de la couche. La densité du matériau est déterminée à partir de l'angle critique.

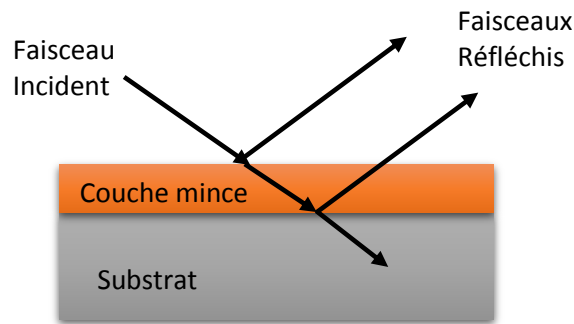


Figure 2.15. Principe de la XRR utilisée pour la mesure d'épaisseur

Dans cette thèse, la réflectivité des rayons X a été utilisée pour mesurer l'épaisseur de la couche d'oxyde de titane qui est entre 12 nm et 22 nm. Les mesures ont été obtenues avec un équipement « PANalytical X'pert Pro » avec un faisceau monochromatique de rayon X de la raie $K\alpha$ du cuivre ($\lambda=0,154056$ nm). Le traitement des données est effectué à l'aide d'un logiciel de simulation « JvXRR simulator ».

III.5. Microscopie à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique permet d'analyser la topographie de la surface d'un échantillon afin d'avoir des informations sur la rugosité ou sur la taille des grains du matériau en couche mince. Cette technique permet de cartographier des surfaces avec une précision inférieure au nanomètre.

Son principe consiste à balayer la surface étudiée à l'aide d'une pointe fixée sur une poutre déformable (figure 2.16.). Lorsque la pointe est approchée de la surface, des forces d'interactions seront exercées sur la pointe (e.g. force de Wan der Walls). Ces forces, qui sont fonction de la distance pointe-échantillon, sont détectées et analysées par l'intermédiaire de l'amplitude de la déflexion de la poutre portant la pointe, grâce à un faisceau laser focalisé sur l'extrémité de cette dernière. Un photo-détecteur quatre quadrants reçoit le faisceau laser réfléchi et permet de suivre la déflexion de la poutre. L'information enregistrée par le photo-détecteur permet de remonter à la topographie de la surface.

Un microscope à force atomique possède 3 modes principaux de fonctionnement : le mode contact, le mode non-contact, et le mode contact intermittent (ou mode tapping). Chaque mode possède des avantages spécifiques et son choix est déterminé par la nature du matériau analysé.

Dans cette thèse, l'AFM est utilisé pour mesurer la rugosité de surface et la taille de grains des couches d'oxyde de titane et d'oxyde de ruthénium.

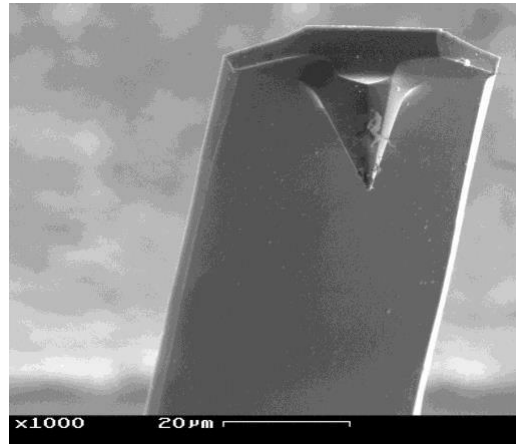


Figure 2.16. Image MEB d'une poutre AFM comportant une pointe à son extrémité.

Références

- [1] R. L. Puurunen, "A short history of atomic layer deposition: Tuomo Suntola's atomic layer epitaxy." *Chemical Vapor Deposition* 20.10-11-12 (2014): 332-344.
- [2] C. S. Hwang, *Atomic layer deposition for semiconductors*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [3] D. H. Everett, "Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units, appendix II: Definitions, terminology and symbols in colloid and surface chemistry." *Pure and Applied Chemistry* 31.4 (1972): 577-638.
- [4] L. Niinistö and M. Leskelä, "Atomic layer epitaxy: chemical opportunities and challenges." *Thin Solid Films* 225.1-2 (1993): 130-135.
- [5] 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): 7686-7695.
- [6] M. Ritala and M. Leskelä, in: H. S. Nalwa (Ed.), *Handbook of Thin Film Materials*, Vol. 1 (Academic Press, San Diego, 2002), pp. 103–159.
- [7] H. V. Jansen, M. J. de Boer, S. Unnikrishnan, M. C. Louwerse, and M. C. Elwenspoek, "Black silicon method X: a review on high speed and selective plasma etching of silicon with profile control: an in-depth comparison between Bosch and cryostat DRIE processes as a roadmap to next generation equipment." *Journal of Micromechanics and Microengineering* 19.3 (2009): 033001.
- [8] X. Mellhaoui, *Mécanismes physico-chimiques dans le procédé de gravure plasma du Silicium*. Diss. Université d'Orléans, 2006.
- [9] X. Wang, W. Zeng, O. Russo, and E. Eisenbraun, "High aspect ratio Bosch etching of sub-0.25 μm trenches for hyperintegration applications." *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena* 25.4 (2007): 1376-1381.
- [10] B. Wu, A. Kumar, and S. Pamarthy, "High aspect ratio silicon etch: A review." *Journal of applied physics* 108.5 (2010): 9.
- [11] T. L. Alford, L. C. Feldman, and J. W. Mayer, *Fundamentals of nanoscale film analysis*. Springer Science & Business Media, 2007.
- [12] D. Peter and H. F. Allegretti. ELECTRON SPECTROSCOPY OF SURFACES, (<https://www.ph.tum.de/academics/org/labs/fopra/docs/userguide-35.en.pdf>)
- [13] J. Moulder, *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy: a reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data*. Eds. Jill Chastain, and Roger C. King. Eden Prairie, Minnesota: Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corporation, 1992.
- [14] J. C. Védrine, *Les techniques physiques d'étude des catalyseurs*. Editions TECHNIP, 1988.
- [15] M. Aoukar, *Dépôt de matériaux à changement de phase par PE-MOCVD à injection liquide pulsée pour des applications mémoires PCRAM*. Diss. Grenoble Alpes, 2015.

- [16] G. A. Somorjai, *Chemistry in two dimensions: surfaces*. Cornell University Press, 1981.
- [17] D. A. Shirley, "High-resolution X-ray photoemission spectrum of the valence bands of gold." *Physical Review B* 5.12 (1972): 4709.
- [18] Site internet de Thermo scientific, XPS simplified (<https://xpssimplified.com/>)
- [19] M. Ocana, J. V. Garcia-Ramos, and C. J. Serna. "Low-Temperature Nucleation of Rutile Observed by Raman Spectroscopy during Crystallization of TiO₂." *Journal of the American Ceramic Society* 75.7 (1992): 2010-2012.
- [20] L. Yang, Y. Zhang, W. Ruan, B. Zhao, W. Xu and J. R. Lombardi "Improved surface-enhanced Raman scattering properties of TiO₂ nanoparticles by Zn dopant." *Journal of Raman Spectroscopy* 41.7 (2010): 721-726.
- [21] I. A. Alhomoudi, and G. Newaz, "Residual stresses and Raman shift relation in anatase TiO₂ thin film." *Thin Solid Films* 517.15 (2009): 4372-4378.
- [22] U. Balachandran and N. G. Eror, "Raman spectra of titanium dioxide." *Journal of Solid State Chemistry* 42.3 (1982): 276-282.
- [23] Z. Zhang, C. C. Wang, R. Zakaria, and J. Y. Ying, "Role of particle size in nanocrystalline TiO₂-based photocatalysts." *The Journal of Physical Chemistry B* 102.52 (1998): 10871-10878.
- [24] S. Kobayashi, "X-ray thin-film measurement techniques. IV. In-plane XRD measurements." *The Rigaku J* 26.1 (2010).
- [25] G. Kavei, A. Nakaruk, and C. C. Sorrell, "Equilibrium state of anatase to rutile transformation for titanium dioxide film prepared by ultrasonic spray pyrolysis technique." *Materials Sciences and Applications* 2.06 (2011): 700.
- [26] G. Hollinger spectroscopies de photoélectrons : XPS ou ESCA et UPS 10 avr. 1986 (technique de l'ingénieur)

Chapitre 3 : Etude des mécanismes de croissance de TiO_2 déposé par ALD sur une couche de RuO_2 : Rôle du précurseur oxydant

Les réactions chimiques avec la surface du substrat intervenant lors du premier stade du dépôt de TiO_2 par ALD jouent un rôle primordial dans la détermination des caractéristiques structurales et électriques de la couche déposée. En effet, comme discuté dans le chapitre 1, l'obtention d'une couche de TiO_2 rutile, recherchée pour sa haute constante diélectrique, dépend non-seulement de la nature du substrat mais également des conditions expérimentales du dépôt, notamment de la nature de la source d'oxygène [1-5].

L'objectif de ce chapitre est de mettre en évidence les réactions interfaciales entre le substrat RuO_2 et les précurseurs de titane et d'oxygène utilisés lors du dépôt de TiO_2 . Nous verrons que ces réactions vont dépendre du type d'oxydant utilisé, ce qui va permettre de comprendre l'effet de ces réactions sur la structure cristalline du TiO_2 . En utilisant deux sources d'oxygène, plasma O_2 ou H_2O , dans le cycle ALD, des mesures par XRD et RAMAN vont révéler la phase cristalline obtenue pour chaque oxydant. Puis, en se basant sur des mesures XPS résolues en profondeur de la couche TiO_2 , un schéma de réactions chimiques lors du dépôt ALD sera proposé pour chaque type d'oxydant. Ceci permettra finalement d'expliquer le rôle de l'oxydant dans la détermination de la phase cristalline du TiO_2 .

I. Effet des précurseurs oxydants

L'Etude de l'effet de l'oxydant sur la structure de TiO_2 s'est basée sur l'analyse parallèle de deux types de couches de TiO_2 , la première obtenue avec le couple de précurseurs TDMAT/plasma d'oxygène et la deuxième avec le couple TDMAT/ H_2O (oxydation thermique). Pour les mesures par XRD, Raman et les caractérisations diélectriques, l'épaisseur des couches de TiO_2 utilisées est de l'ordre de 20nm.

I.1. La fenêtre ALD pour le dépôt de TiO_2

Afin d'avoir un bon contrôle du dépôt, le premier travail à faire est de définir la fenêtre ALD qui correspond à une plage de températures de dépôt qui donnent un mode de croissance ALD par opposition au mode CVD.

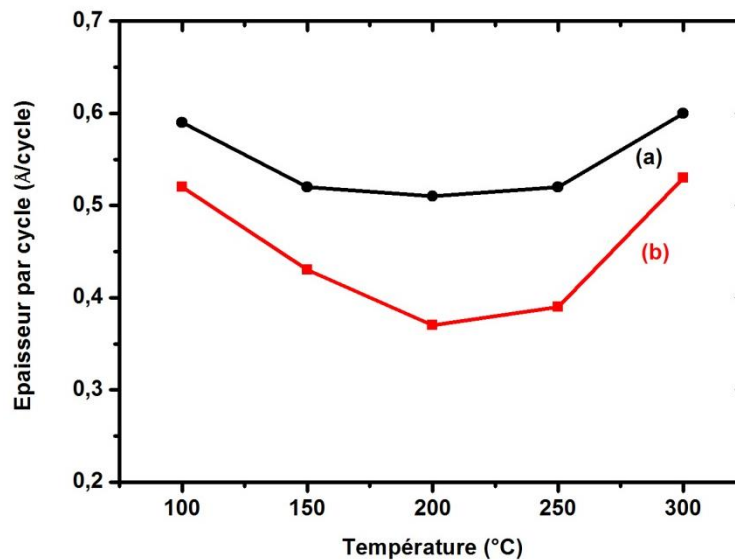


Figure 3.1. Vitesse de dépôt (en Å par cycle ALD) de TiO_2 en fonction de la température du dépôt en utilisant (a) Plasma O_2 ou (b) H_2O comme oxydant.

La figure 3.1 représente l'évolution de la vitesse de dépôt du TiO_2 en fonction de la température. La vitesse de croissance exprimée en angström par cycle ALD (GPC : growth per cycle) a été mesurée par XRR sur des couches TiO_2 obtenues en effectuant 200 cycles ALD à chaque température de dépôts. On peut remarquer dans les deux cas un intervalle de températures où la vitesse de croissance est constante, c'est la caractéristique d'un mode de dépôt par ALD. Cette fenêtre se trouve entre 150°C et 250°C pour le cas du plasma O_2 et entre 200°C et 250°C pour le H_2O . La GPC dans le cas du plasma O_2 est de l'ordre de $0,52 \text{ \AA/cycle}$, et aux alentours de $0,39 \text{ \AA/cycle}$ avec du H_2O . Ce résultat indique une plus grande réactivité dans le cas du plasma O_2 .

En dehors de la fenêtre ALD, les deux courbes présentent le même comportement, à savoir une augmentation du GPC à basse température due à une condensation des précurseurs à la surface du substrat et une augmentation de la vitesse à plus hautes températures due à la décomposition du précurseur (mode CVD).

I.2. Mesure de la constante diélectrique

La température de dépôt des couches TiO_2 dans les deux cas est fixée à 250°C . Deux couches de TiO_2 de 20 nm d'épaisseur ont été déposées sur RuO_2 en modifiant la source d'oxygène. Ensuite, une couche de platine de 50 nm d'épaisseur a été déposée comme électrode supérieure pour obtenir la structure MIM qui permet de mesurer la constante diélectrique du TiO_2 .

La figure 3.2 représente la constante diélectrique extraite des mesures $C(V)$ pour les deux oxydants utilisés. On obtient une constante de l'ordre de 115 pour la couche de TiO_2 déposée avec un plasma O_2 comme oxydant, et une valeur de 45 pour un dépôt de TiO_2 avec H_2O comme oxydant. Ces résultats

suggèrent l'obtention d'une phase rutile dans le cas du plasma O₂ et d'une structure anatase dans le cas de H₂O, ce qui représente un résultat surprenant, étant donné que les dépôts ont été réalisés sur une couche de RuO₂. Ceci tend à révéler l'existence des réactions chimiques entre les précurseurs et la surface de RuO₂ qui modifie la composition chimique de ce dernier dans le cas de H₂O. Une analyse de la composition chimique de cette interface s'avère donc indispensable pour comprendre la nature de ces réactions.

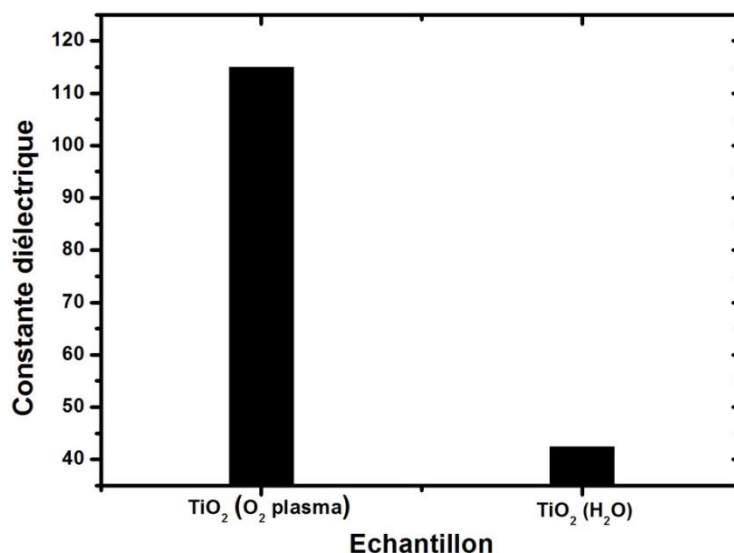


Figure 3.2 : Constante diélectrique des couches de TiO₂ déposées par ALD avec deux oxydants différents, plasma O₂ ou H₂O

I.3. Caractérisation par XRD

La structure cristalline des couches de TiO₂ a été étudiée par diffraction des rayons X en incidence rasante (GAXRD). L'utilisation du mode GAXRD est imposée par la faible épaisseur des couches de TiO₂ car ce mode permet de garantir une bonne sensibilité dans ce cas. La figure 3.3 montre les diagrammes XRD des deux films TiO₂ thermique (avec H₂O comme oxydant) et TiO₂ plasma (avec plasma O₂ comme oxydant). Le diffractogramme de TiO₂ thermique met en évidence une structure généralement anatase par la présence des plans (101), (200) et (211) correspondant aux pics de diffraction à 25,2°, 48,1° et 55,2° respectivement. Dans le cas du TiO₂ plasma, une structure rutile est détectée caractérisée par les pics de diffraction à 27,5° et 54,3° attribués aux plans rutile (110) et (211) respectivement [6]. Ces résultats sont cohérents avec la valeur de la constante diélectrique du paragraphe précédent obtenue sur les deux types de couches ; une constante diélectrique de l'ordre de 45 est observée pour le TiO₂ thermique de structure anatase alors qu'elle est de 115 pour le TiO₂ plasma de structure rutile.

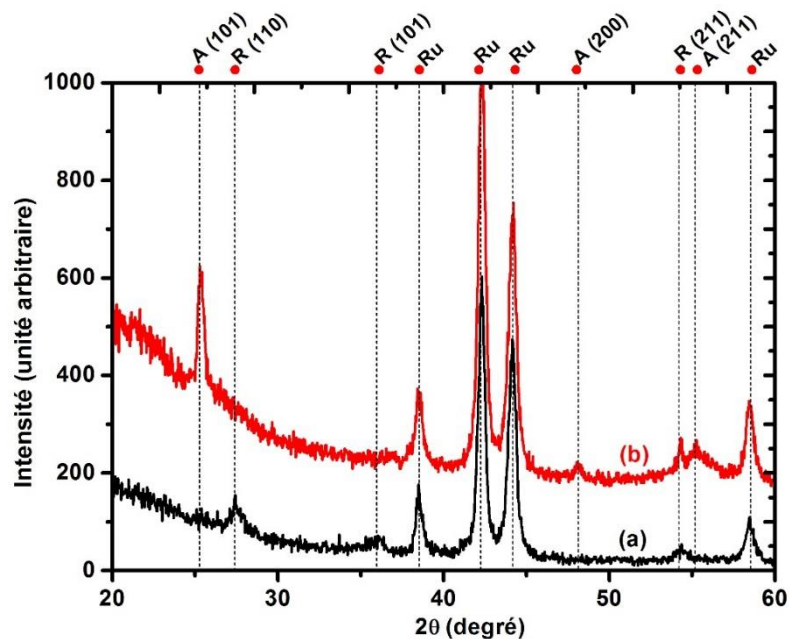


Figure 3.3. Diffractogramme X des couches de TiO_2 déposées par ALD en utilisant (a) plasma O_2 ou (b) H_2O comme oxydant.

I.4. Caractérisation par spectroscopie RAMAN

Les deux types de couches de TiO_2 ont été également étudiés par la spectroscopie Raman. La figure 3.4 présente les spectres de diffusion Raman pour les deux échantillons analysés. Une structure rutile est obtenue dans le cas du TiO_2 plasma caractérisée par la présence de trois modes de vibration à 247, 438 et 608 cm^{-1} . Le mode E_g correspond au pic à 438 cm^{-1} et le mode A_{1g} à 608 cm^{-1} [7]. Pour le dépôt de TiO_2 thermique, les modes de vibration de la phase anatase dominant par la présence des trois contributions différentes à 147, 399 et 638 cm^{-1} . On peut remarquer encore la présence d'une petite contribution rutile à 438 et 608 cm^{-1} . De plus, deux autres modes de vibration sont observés à 520,7 cm^{-1} et 190,1 cm^{-1} , attribués au substrat de silicium et à la couche de ruthénium.

Les résultats Raman confirment donc les résultats obtenus par XRD. Une couche de TiO_2 anatase est obtenue avec H_2O comme source d'oxygène, alors que le TiO_2 rutile est obtenu avec un plasma d'oxygène comme oxydant.

De plus, les mesures Raman présentent un décalage de 10 cm^{-1} pour le mode E_g et de 4 cm^{-1} pour le mode A_{1g} dans le cas de TiO_2 rutile par rapport à la référence d'une couche de TiO_2 massif. Ce décalage est probablement dû à une contrainte mécanique de la couche TiO_2 provenant de la légère différence entre les paramètres de maille de RuO_2 et de TiO_2 . Rappelons que cette différence est de l'ordre de 2,09% selon l'axe a et de 4,76% selon l'axe c.

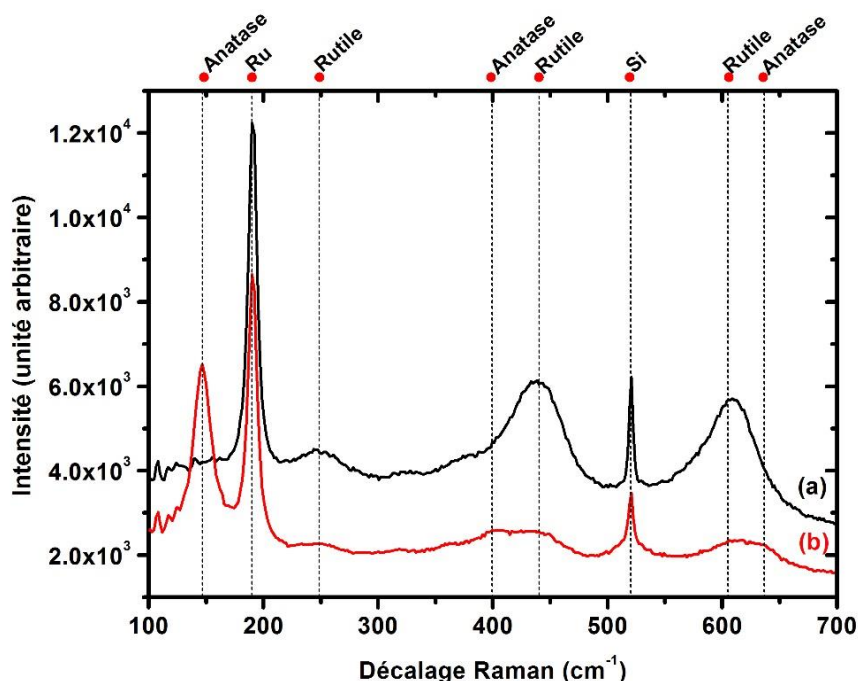


Figure 3.4. Spectre Raman d'une couche TiO₂ déposée par ALD en utilisant (a) plasma O₂ ou (b) H₂O comme oxydant

II. Caractérisation par XPS des couches de TiO₂

Des analyses par spectroscopie XPS ont été réalisées afin d'identifier la composition chimique des couches de TiO₂ et de l'interface RuO₂/TiO₂.

Deux types d'analyse XPS ont été effectués qui ont permis de disposer d'informations complémentaires sur la composition chimique des échantillons TiO₂/RuO₂/Ru.

Le premier type est une analyse non-destructive basée sur des spectres XPS faits pour huit angles d'incidence, entre 23° et 76°. Ainsi, pour avoir des informations sur l'interface TiO₂/RuO₂, il faut considérer le spectre réalisé à 23° alors que celui réalisée à 76° donne plus d'informations sur la surface libre de la couche de TiO₂.

Le deuxième type de mesure, destructif, est basé sur une alternance de gravure de la couche TiO₂ et d'une mesure XPS. Ce mode permet ainsi de réaliser un profil de la composition chimique de la couche de TiO₂. La gravure progressive de TiO₂ a été obtenue par un faisceau d'ions d'argon d'énergie 1KeV et un courant de 1mA, appliqué pendant 20s.

Les mesures XPS ont été réalisées sur deux échantillons de Ru/RuO₂/TiO₂, la première avec une couche de 4 nm de TiO₂ thermique et la deuxième avec 4nm de TiO₂ plasma O₂. La couche fine est utilisée afin de sonder la couche de TiO₂ et de RuO₂ en même temps.

II.1. Mesures XPS à angle variable

Les figures 3.5.a et 3.5.b montrent les spectres XPS des couches de TiO_2 obtenus avec un plasma O_2 ou H_2O comme oxydant, respectivement. Elles font apparaître les deux pics $\text{Ru}3d_{5/2}$ et $\text{Ru}3d_{3/2}$ dans l'intervalle d'énergie entre 275 et 290 eV, ainsi que la déconvolution de ces deux pics qui met en évidence plusieurs doublets et une forte contribution du carbone. Afin de rendre l'analyse de ces spectres XPS plus fiable, la contamination du carbone est supprimée en tirant profit des spectres XPS mesurés à plusieurs angles. En effet, le spectre XPS mesuré à 76° montre que la couche de contamination en carbone organique est détectée seulement à la surface, ce qui a permis de déterminer la position du pic $\text{C}1s$. Ensuite, il a été possible de soustraire le pic $\text{C}1s$ du spectre réalisé à l'angle d'incidence de 23° (figure 3.5.c et 3.5.d).

Le pic $\text{Ru}3d$ a ensuite été déconvolué en déterminant expérimentalement l'écart d'énergie ΔE et le rapport d'intensité entre les pics du doublet à partir d'une analyse XPS d'une surface Ru . Les valeurs obtenues sont 4,16 eV et 0,7 ($\sim 2/3$) respectivement, en accord avec celles trouvées dans la littérature. Cependant, cette analyse aboutit à une largeur à mi-hauteur (FWHM) différente pour les deux doublets du $\text{Ru}3d_{5/2}$ et $\text{Ru}3d_{3/2}$. Une différence similaire en FWHM a toutefois été rapportée dans la littérature par Morgan et al [8].

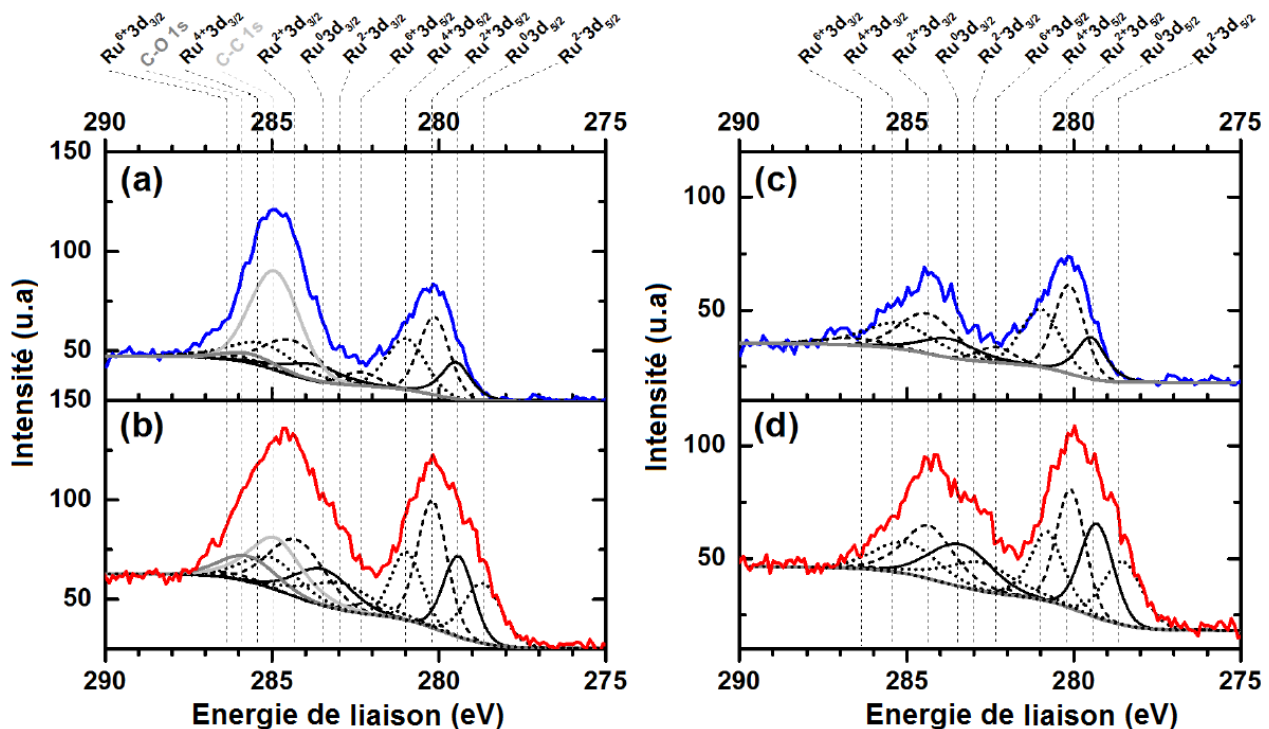


Figure 3.5. Spectres XPS du pic $\text{Ru}3d$ pour une couche de TiO_2 déposée par ALD avec (a) plasma O_2 ou (b) H_2O comme oxydant. Les mêmes spectres XPS sont donnés mais après retrait de la contribution des pics de carbone; avec plasma O_2 (c) ou avec H_2O (d). Les lignes en pointillés donnent les positions des pics qui résultent de la déconvolution des spectres XPS.

Plus précisément, la déconvolution du pic $\text{Ru}3d_{5/2}$ des figures 3.5.a et 3.5.c montrent des pics à 279,4, 280,2, 280,9, 282,1 eV qui sont attribués respectivement à Ru^0 (Ru métallique), Ru^{2+} (RuO_2), Ru^{4+} (RuO_3) et Ru^{6+} [9].

Les figures 3.5.b et 3.6.d montrent aussi les pics XPS du $\text{Ru}3d_{5/2}$ et $\text{Ru}3d_{3/2}$ lorsque H_2O est utilisé comme source d'oxygène. Les mesures ne montrent aucune différence avec les spectres de la figure 3.5.a, 3.5.c concernant la position des quatre composantes. Cependant, il est intéressant de noter que l'intensité du pic de Ru métal est plus forte dans le cas de H_2O comparativement au cas du plasma O_2 . De plus, un cinquième pic supplémentaire est observé à 278,7eV qui pourrait être attribué à la liaison Ru-Ti ($\text{Ru}^{2+}3d_{5/2}$) en considérant l'électronégativité de ces éléments.

Pour le pic Ru^{6+} détecté dans les deux cas, deux explications sont possibles. La première est l'existence d'un pic RuO_2 satellite et la deuxième la présence de l'oxyde RuO_4 . La présence de RuO_4 est a priori peu probable car il s'agit d'un composé volatile mais cette hypothèse ne peut pas être totalement écartée car il pourrait être chimisorbé sur la surface de RuO_2 tel que rapporté par Hudec *et al* [10]. Cependant, l'hypothèse du pic RuO_2 satellite paraît plus probable si on considère les résultats des travaux de Kim et al. [11]. Ces auteurs ont précisé que le rapport d'intensité entre le pic RuO_2 et son satellite devrait être autour de 0,67, ce qui est le cas dans les spectres XPS des deux types de TiO_2 [12]. On peut ainsi conclure que le pic Ru^{6+} observé dans nos spectres peut être attribué à un pic satellite de RuO_2 .

Des analyses de spectres XPS ont également été faites dans la plage d'énergie autour du pic $\text{Ti}2p$. Les résultats de la bibliographie montrent que les règles de déconvolution du pic $\text{Ti}2p$ ne sont pas rigoureusement respectées. En effet, Biesinger et al. rapportent qu'il y a un facteur 2 entre les deux largeurs à mi-hauteur du doublet $\text{Ti}2p$ [13]. Compte tenu de cette règle spécifique, une bonne déconvolution du spectre $\text{Ti}2p$ est obtenue comme le montre la figure 3.6. Cependant, cet ajustement du pic $\text{Ti}2p$ a été réalisé en ajoutant certains pics secondaires liés à $\text{Ru}3p$. La figure 3.6.a montre le spectre XPS du pic $\text{Ti}2p$ pour la couche de TiO_2 déposée en utilisant le plasma O_2 comme source d'oxygène, On remarque la présence d'une seule contribution à 458,7 eV, cette liaison correspond à TiO_2 (Ti^{4+}) [14].

Dans le cas de H_2O présenté sur la figure 3.6.b, on remarque la présence des deux pics à 458,7 et à 457,5 eV, qui sont attribués à TiO_2 et à Ti_2O_3 (Ti^{3+}), respectivement. On peut remarquer très facilement que l'intensité du pic Ti_2O_3 est plus faible que celle du TiO_2 . De plus, l'intensité du signal de $\text{Ti}2p_{3/2}$, dans la gamme de 452-454 eV pour le cas de H_2O , montre une très légère augmentation par rapport au cas du plasma O_2 . Ce "pic" pourrait correspondre à la contribution de la liaison Ti-Ru. Cependant, l'intensité de ce "pic" est très faible, car on s'attend à ce que, d'une part, la quantité de liaisons Ti-Ru soit plus faible que celle de Ti-O et que, d'autre part, ces liaisons soient situées plus profondément dans la couche de TiO_2 .

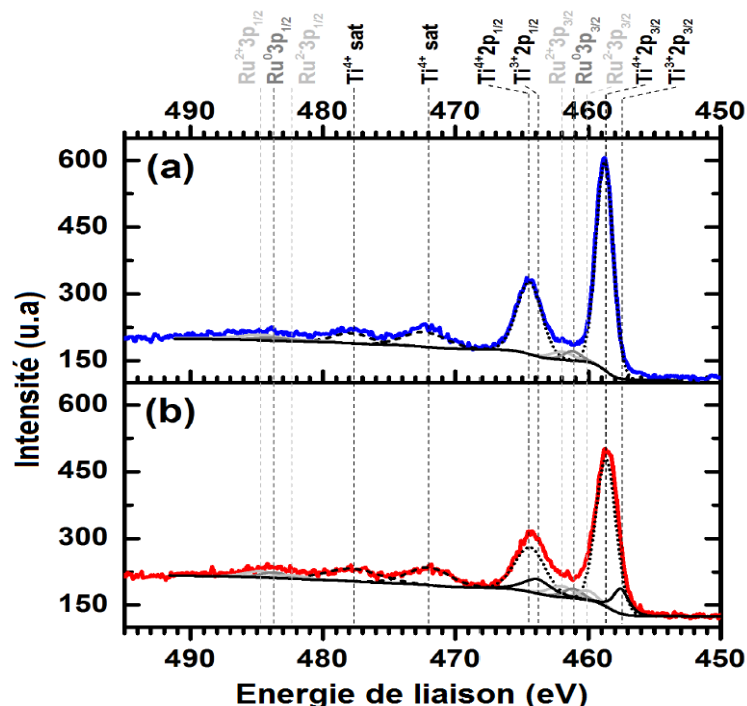


Figure 3.6. Spectres XPS autour du pic $\text{Ti}2p$ et $\text{Ru}3p$ pour une couche TiO_2 déposée par ALD avec (a) plasma O_2 ou (b) H_2O comme oxydant. Les lignes en pointillés donnent les positions des pics qui résultent de la déconvolution des spectres XPS.

II.2. Analyses XPS résolues en profondeur

L'analyse XPS à angle variable présente des indications intéressantes sur la présence des liaisons Ru-Ti et celle du composé Ti_2O_3 lorsque H_2O est utilisé comme source d'oxygène. Ces résultats inattendus semblent être corrélés à la croissance de la phase anatase du TiO_2 . Cependant, des analyses XPS plus précises de la composition chimique résolue en profondeur des couches de TiO_2 sont nécessaires. Cette information a été obtenue par une gravure progressive de la couche ponctuée d'analyses XPS, autrement dit, les spectres XPS sont enregistrés après chaque étape de gravure.

Le signal $\text{O}1s$ a été utilisé pour calibrer l'échelle de profondeur sur les deux échantillons étudiés. En effet, les couches de TiO_2 déposées par ALD avec H_2O ou plasma O_2 possèdent des densités différentes (voir résultats XRR ci-dessous), leurs vitesses de gravure sous faisceau d'ions Ar sont par conséquent différentes. La figure 3.7 montre l'évolution du spectre $\text{O}1s$ pour les deux couches de TiO_2 en fonction du temps de gravure.

L'échelle de profondeur a été divisée en trois parties différentes suivant l'évolution du signal d'oxygène comme on peut le voir sur la figure 3.7. La partie proche de la surface, de 0 à 100 s dans le cas de la couche TiO_2 plasma O_2 et de 0 à 60 s dans le cas de la couche TiO_2 H_2O , montre une forte évolution d'oxygène due à la couche de TiO_2 . La deuxième partie (en noir) de 120 à 200 s dans le cas du plasma

O_2 et de 80 à 140 s dans le cas de H_2O , montre une diminution du signal $\text{O}1s$ et devrait représenter la région d'interface entre TiO_2 et RuO_2 . Enfin, la troisième partie, au-delà de 220 s (figure 3.7.a) et de 160 s (figure 3.7.b), montre que le pic $\text{O}1s$ a complètement disparu, ce qui correspond à la surface de la couche de Ru. Par conséquent, ces transitions ont permis de calibrer l'échelle de profondeur de la couche de TiO_2 des spectres XPS montrant l'évolution des pics $\text{Ru}3d$ et $\text{Ti}2p$, ce qui a permis en particulier de localiser l'interface de $\text{TiO}_2/\text{RuO}_2$ et RuO_2/Ru (figure 3.8 et figure 3.9) sur ces spectres.

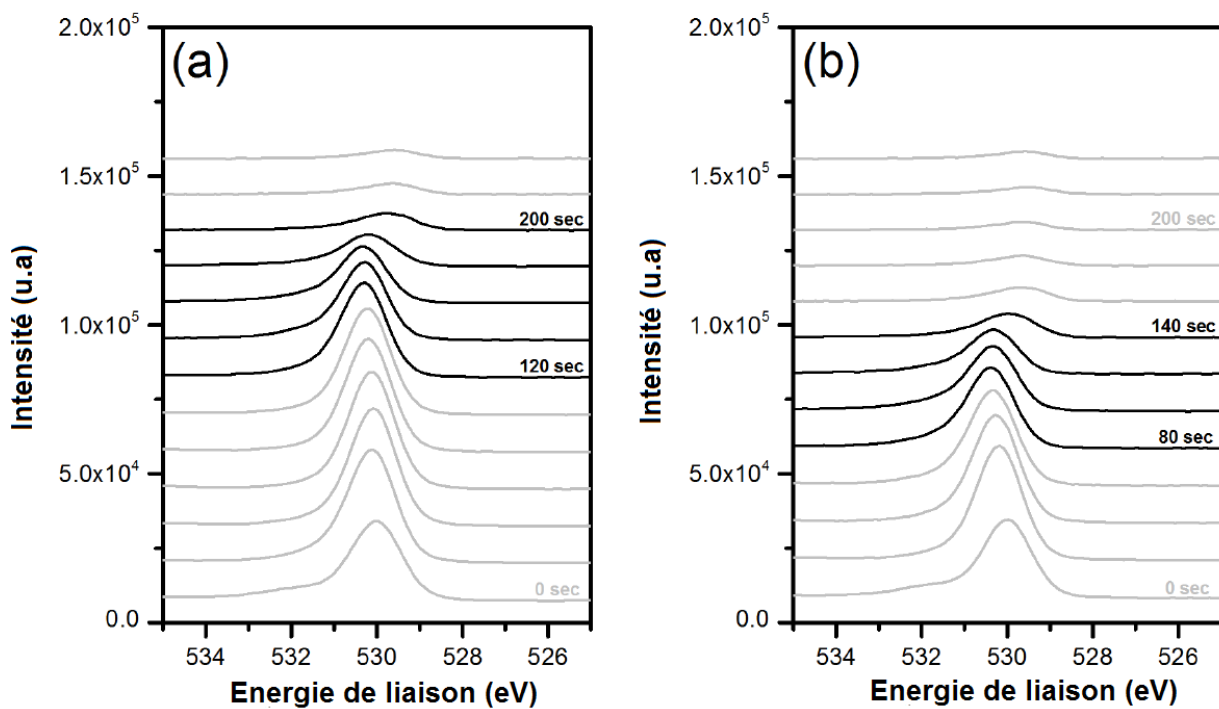


Figure 3.7. Spectres XPS résolus en profondeur présentant le pic $\text{O}1s$ obtenus après chaque étape d'abrasion de la couche TiO_2 (4nm) déposées par ALD avec (a) plasma O_2 ou (b) H_2O comme oxydant.

La figure 3.8.a représente le spectre XPS du pic $\text{Ru}3d$ en fonction du temps de gravure pour la couche de TiO_2 déposée par ALD sous plasma O_2 . On remarque l'apparition du pic $\text{Ru}3d$ lorsqu'on s'approche de l'interface $\text{TiO}_2/\text{RuO}_2$, suivie d'une augmentation constante de l'intensité du pic en fonction du temps de gravure. La figure 3.8.b montre le spectre XPS du pic $\text{Ru}3d$ pour la couche TiO_2 déposée en utilisant H_2O comme oxydant. Par rapport au cas du plasma O_2 , on détecte au voisinage l'interface $\text{TiO}_2/\text{RuO}_2$ une contribution supplémentaire à 278,8 eV qui est attribuée à la liaison Ru-Ti. De plus, une diminution significative du pic Ru oxydé à l'interface Ru/RuO_2 est observée, ce qui suggère une réduction de la liaison Ru-O en Ru-Ti.

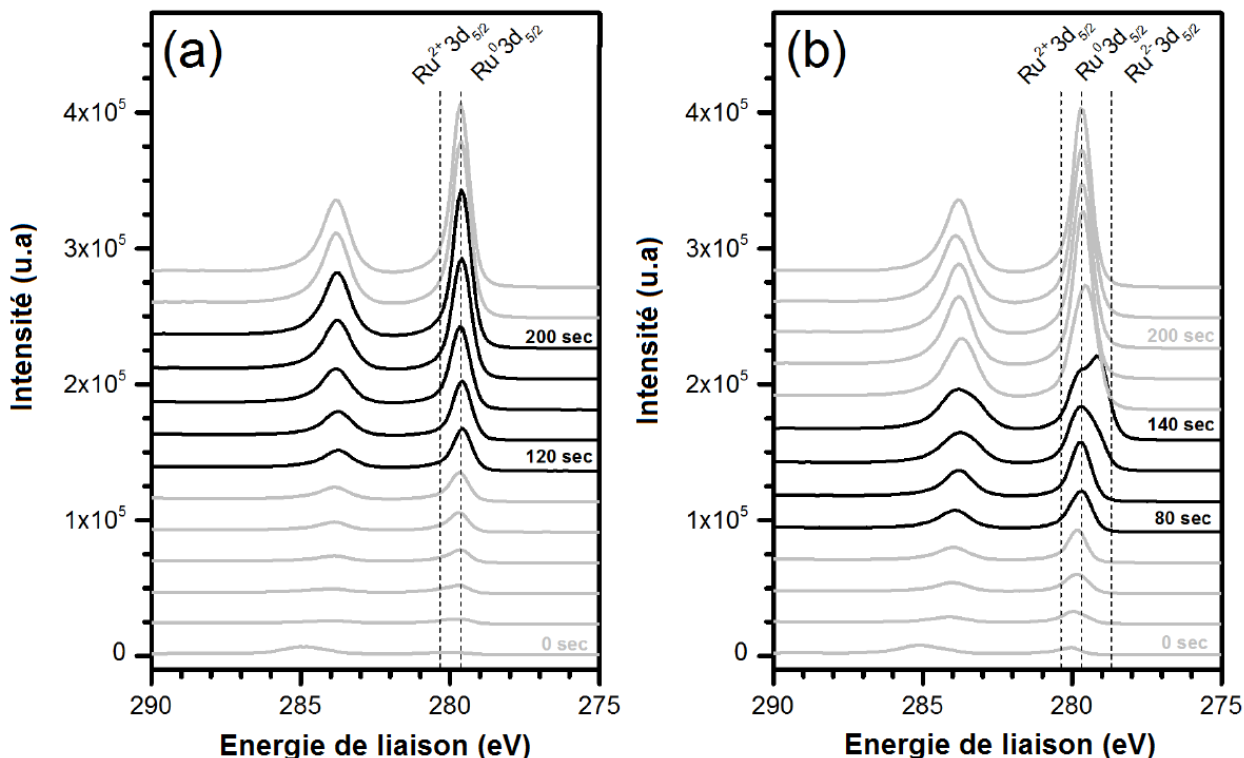


Figure 3.8. Spectres XPS autour du pic Ru3d en fonction du temps d'abrasion de la couche de TiO_2 (4nm) déposée par ALD avec (a) plasma O_2 ou (b) H_2O .

La figure 3.9 montre les spectres XPS des pics Ti2p et Ru3p en fonction du temps de gravure pour les deux échantillons de TiO_2 . Dans les deux cas (figure 3.9.a, plasma O_2 et, figure 3.9.b, H_2O), on remarque la présence du pic TiO_2 avec une intensité qui décroît jusqu'à l'interface $\text{TiO}_2/\text{RuO}_2$. De plus, un pic est détecté à 457,3 eV qui peut être attribué à Ti_2O_3 . Cependant, ce pic est nettement plus fort dans le cas de l'oxydant H_2O . Par ailleurs, le pic Ti_2O_3 , bien que très faible, reste visible loin de l'interface $\text{TiO}_2/\text{RuO}_2$ (spectre après 20s de gravure) alors que les analyses XPS à angles variables (sans gravure par faisceau d'ions) montrent que la liaison Ti_2O_3 est détectée uniquement dans le cas de H_2O . Par conséquent, on peut supposer que le composé Ti_2O_3 détecté dans le cas du plasma O_2 provient d'un effet de mélange dû aux faisceaux d'ions Ar [15, 16]. Enfin, deux petits pics supplémentaires sont observés autour de 455 eV près de l'interface avec Ru. Le premier, à 454 eV, correspond à des liaisons Ti-Ti et le second, à 455,2 eV, est attribué à Ti-O (Ti^{2+}).

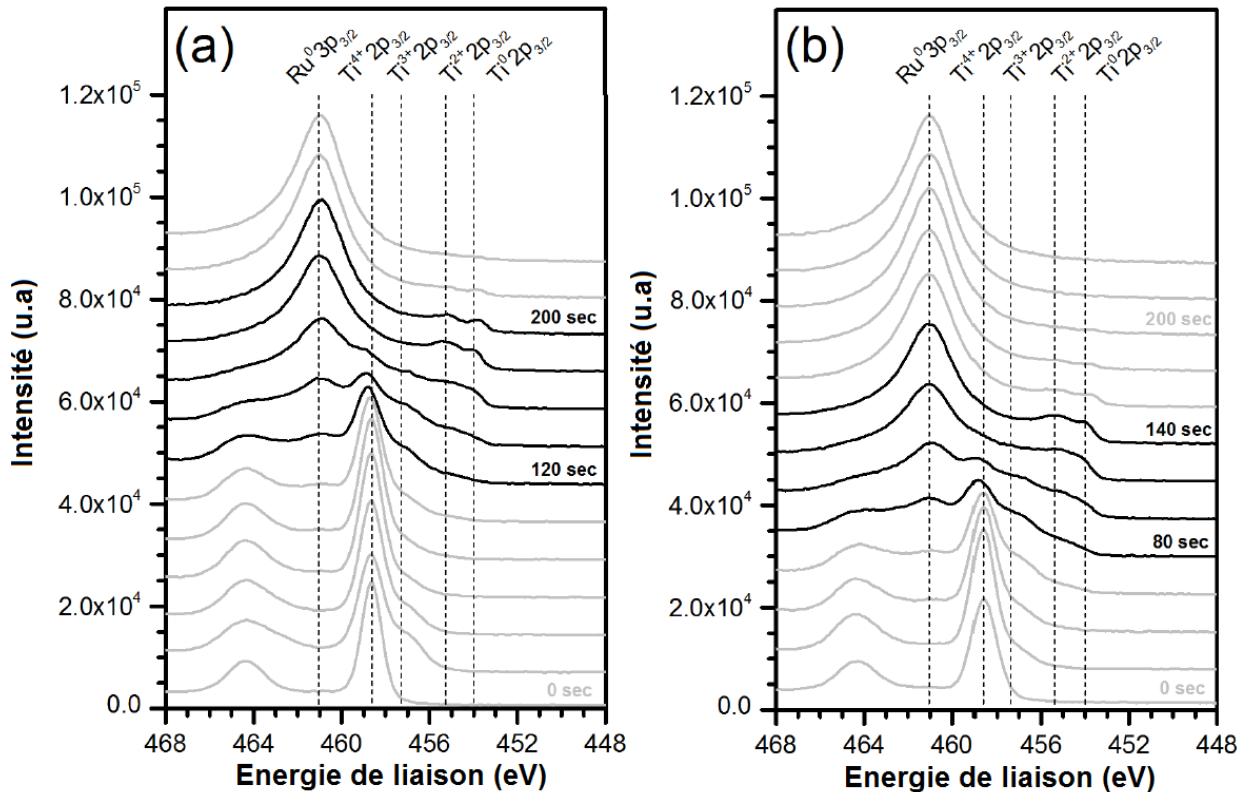


Figure 3.9. Spectres XPS autour des pics $\text{Ti}2p$ et $\text{Ru}3p$ en fonction du temps d'abrasion de la couche TiO_2 déposée par ALD avec (a) plasma O_2 ou (b) H_2O .

III. Analyses par TEM et XRR

Les analyses par XPS résolues en profondeur de la composition chimique de l'empilement des couches $\text{TiO}_2/\text{RuO}_2/\text{Ru}$ confirment les résultats des analyses XPS à angle variable des figures 3.5 3.6 (analyse XPS non destructive). En effet, la principale information de ces analyses indique la présence de liaisons Ru-Ti à l'interface $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ lorsque le procédé ALD à base de H_2O est utilisé pour déposer la couche de TiO_2 . Ce résultat remarquable peut être expliqué par une réduction partielle ou une transformation de la couche RuO_2 en Ru. Une analyse par réflectivité des rayons X (XRR) permet d'extraire l'épaisseur la couche du RuO_2 avant et après dépôt du TiO_2 et suivre ainsi sa transformation. Tout d'abord, nous avons analysé un échantillon de référence avec une couche RuO_2 sans dépôt d'oxyde de titane qui présente une densité de RuO_2 de $6,98 \text{ g/cm}^3$ et une épaisseur de $2,39 \text{ nm}$.

La figure 3.10 montre les résultats de la mesure de réflectivité et la courbe théorique issue d'une modélisation pour les deux types de couches TiO_2 avec plasma O_2 et avec H_2O . La densité extraite de la couche de TiO_2 obtenue par dépôt ALD avec plasma O_2 est de $4,13 \text{ g/cm}^3$, ce qui est en bon accord avec la densité attendue pour la phase rutile [17]. En outre, sur cet échantillon, la densité et l'épaisseur de RuO_2 extraites sont $6,96 \text{ g/cm}^3$ et $2,31 \text{ nm}$, respectivement. Pour la couche de TiO_2 obtenue avec

H_2O comme oxydant, la densité de TiO_2 est plus basse, de l'ordre de $3,79 \text{ g/cm}^3$ ce qui indique une phase anatase. De plus, dans ce cas, la densité de RuO_2 extraite est de $6,98 \text{ g/cm}^3$, mais l'épaisseur du RuO_2 extraite n'est plus que de $0,8 \text{ nm}$. Par conséquent, les résultats XRR montrent sans ambiguïté une diminution significative de l'épaisseur de la couche RuO_2 suite au dépôt de la couche de TiO_2 par ALD avec H_2O comme oxydant.

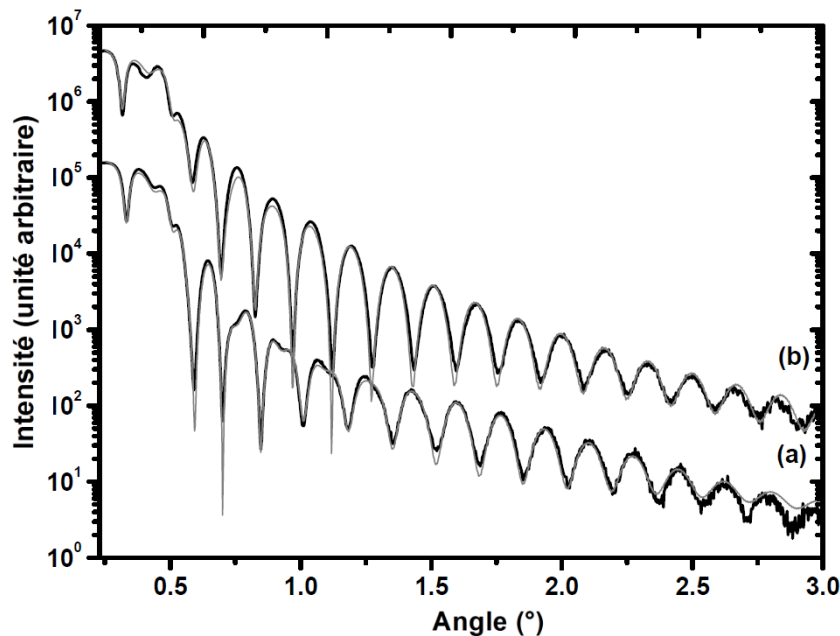


Figure 3.10. Réflectivité des rayons X (XRR) montrant les courbes expérimentales et théoriques réalisées sur l'empilement des couches $\text{TiO}_2/\text{RuO}_2/\text{Ru}$ pour TiO_2 déposé par ALD avec (a) plasma O_2 ou (b) H_2O

Des analyses par microscopie électronique à transmission haute résolution (HRTEM) de l'empilement des couches $\text{TiO}_2/\text{RuO}_2/\text{Ru}$ sont venues confirmer les résultats obtenus par XRR. En effet, la figure 3.11.a montre que la couche de RuO_2 reste intègre dans le cas d'un TiO_2 déposé par ALD avec un plasma O_2 comme source d'oxygène, alors qu'une diminution significative de l'épaisseur de la couche de RuO_2 est observée lorsque H_2O est utilisé comme oxydant lors du dépôt du TiO_2 (Figure 3.11.b).

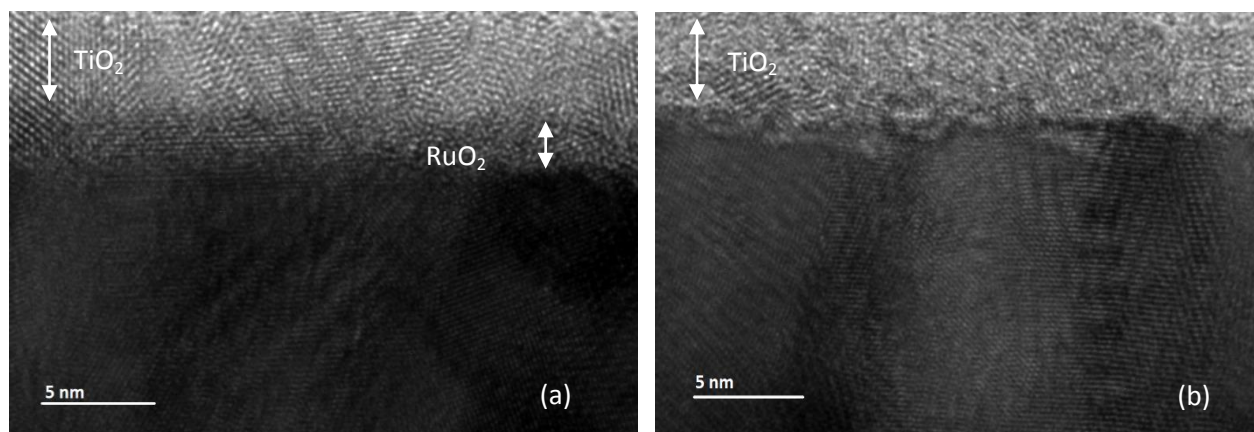


Figure 3.11. Images HRTEM de l'empilement $\text{TiO}_2/\text{RuO}_2/\text{Ru}$ où la couche de TiO_2 a été déposée par ALD avec (a) plasma O_2 ou (b) H_2O comme oxydant.

IV. Discussion des résultats et modèle de réactions chimiques d'interface

Les résultats des analyses RAMAN et XRD ont montré que la structure cristalline de TiO_2 dépend de la nature de la source d'oxygène utilisée lors du procédé de dépôt ALD. Une structure rutile est obtenue en utilisant un plasma d' O_2 comme oxydant alors qu'une phase anatase est obtenue lorsque H_2O est utilisée. Les mesures XPS ont montré la présence de liaisons inattendues dans le cas de TiO_2 déposé avec H_2O comme oxydant, qui sont les liaisons Ru-Ti ainsi que le composé Ti_2O_3 observées à l'interface $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$. En revanche, ces derniers ne sont pas observés dans le cas où un plasma d' O_2 est utilisé comme oxydant. La présence de liaison Ru-Ti met en évidence une réduction de RuO_2 et sa transformation en Ru comme constaté directement par les mesures XRR et les images HRTEM. La combinaison de ces résultats expérimentaux suggère que la nature de la structure cristalline de la couche de TiO_2 (anatase ou rutile) découle de la transformation de la couche de RuO_2 au cours du dépôt par ALD. Dans ce qui suit, nous proposons un modèle décrivant les réactions chimiques interfaciales entre la couche de RuO_2 et les précurseurs au cours des premières étapes du processus de dépôt du TiO_2 par ALD.

En effet, selon Woojin *et al.* la vitesse de croissance d'une couche TiO_2 durant les premiers cycles du procédé ALD est considérablement augmentée sur une couche contenant un mélange RuO_2/Ru par rapport à une couche de Ru ou de RuO_2 . Cela est attribué à l'augmentation de l'activité chimique de l'oxygène dans le cas de RuO_2/Ru par rapport à celle de RuO_2 . Un effet catalytique dû à la présence de RuO_2 et de Ru dans une même couche permet la réduction de couche de RuO_2 en Ru et le pompage d'oxygène par le précurseur de titane [18].

Dans le cas où le plasma O₂ est utilisé comme oxydant, le premier cycle de dépôt de TiO₂ (cycle 1 du schéma réactionnel 1) est formé d'une impulsion de TDMAT suivie d'une impulsion de plasma O₂. Après l'injection du TDMAT, la surface de RuO₂ est réduite par effet catalytique de Ru sous-jacent, et une liaison Ru-O-Ti est formée avec l'introduction d'un atome d'oxygène, comme le montre la réaction (3.1) du schéma réactionnel 1. Cela veut dire que la couche de RuO₂ est réduite à Ru et l'oxygène est « pompé » par le précurseur de Ti. Au cours de l'impulsion de plasma d'O₂ et en raison de radicaux d'oxygène fortement réactifs, la liaison Ru-O-Ti est ré-oxydée en TiO₂ et RuO₂ comme le montre la réaction (3.2). En conséquence, la surface de RuO₂ est régénérée et le dépôt de TiO₂ à lieu sur RuO₂ qui possède une structure rutile. Etant donné que la couche de RuO₂ est conservée, les cycles ALD suivant conduisent à un dépôt sur un substrat rutile d'où la croissance d'une couche TiO₂ rutile. Ce modèle est en accord avec les résultats de XRR qui indiquent la conservation de la couche RuO₂ avec la même épaisseur (2,4 nm) avant et après le dépôt de TiO₂.

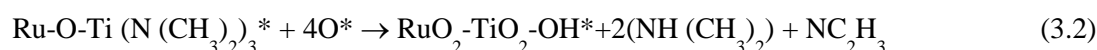
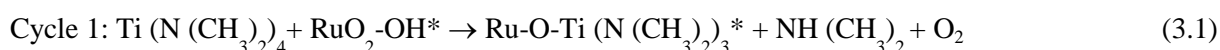
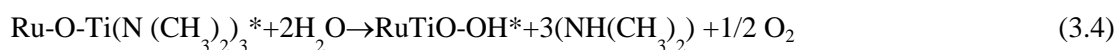
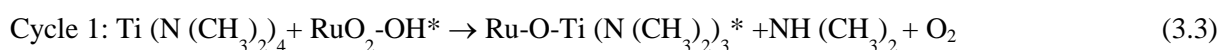


Schéma Réactionnel 1: Les réactions chimiques qui ont lieu lors du dépôt de TiO₂ en utilisant le plasma d'O₂ comme source d'oxygène.

Dans le cas du procédé ALD où H₂O est utilisé comme oxydant, le premier cycle du dépôt de TiO₂ (cycle 1 du schéma réactionnel 2) se compose d'une injection de TDMAT suivie d'une impulsion de H₂O. Pendant l'impulsion de TDMAT, la surface de RuO₂ est réduite pour former une liaison Ru-Ti-O comme le montre la réaction (3.3) du schéma 2, qui est identique à la réaction (1) du schéma réactionnel 1. Cependant, en raison du faible pouvoir d'oxydation de H₂O, le Ru-Ti-O n'est pas ré-oxydé en RuO₂ et une liaison Ru-Ti stable est formée. Cette hypothèse est corroborée par les résultats XPS qui montrent la présence de liaisons Ru-Ti à l'interface TiO₂/RuO₂. Ce procédé conduit donc à une réduction irréversible de la couche RuO₂ entraînant une diminution de l'épaisseur RuO₂. La réduction RuO₂ en Ru est confirmée par les résultats XRR et HRTEM qui montrent une diminution de l'épaisseur RuO₂ après le dépôt de TiO₂. Au cours du second cycle de l'ALD, on obtient une couche stable d'oxyde de titane Ti₂O₃, comme indiqué par les réactions (3.5) et (3.6) du schéma réactionnel 2. Ce mécanisme est corroboré par les résultats XPS qui montrent la présence de Ti₂O₃ à l'interface RuO₂/TiO₂. Au cours du troisième cycle, la couche du TiO₂ est déposée sur une monocouche du Ti₂O₃ comme le montrent les réactions (3.7) et (3.8) du schéma réactionnel 2. En raison de la différence des paramètres de maille entre les deux oxydes (Ti₂O₃ et RuO₂) et de la température basse du dépôt, la couche de TiO₂ croît dans la phase anatase.



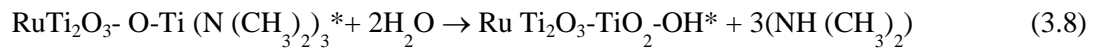
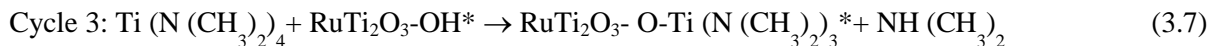
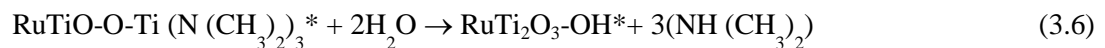
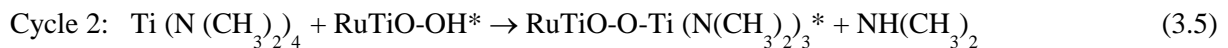


Schéma Réactionnel 2: Les réactions chimiques qui ont lieu lors du dépôt de TiO₂ en utilisant H₂O comme source d'oxygène.

En plus des résultats expérimentaux qui corroborent fortement ce modèle réactionnel, les données thermodynamiques apportent des arguments supplémentaires en faveur de ce modèle. En effet, l'énergie libre de Gibbs de formation pour RuO₂ est de -217,859 (kJ/mol) alors que celles de TiO₂ et du TiO sont -852,173 kJ / mol et -493,507 kJ / mol, respectivement. Par conséquent, la réduction de RuO₂ est plus probable, quelle que soit la nature de la source d'oxygène, plasma O₂ ou H₂O [19].

V. Etude du pompage d'oxygène de la couche RuO₂

Le modèle réactionnel proposé ci-dessus suggère une première réaction qui entraîne un « pompage » de l'oxygène de RuO₂ par le précurseur TDMAT. Ce pompage d'oxygène va jouer un rôle très important sur la suite des réactions. Pour mettre en évidence ce pompage, le pourcentage d'oxygène présent dans la couche RuO₂ a été varié, ce qui devrait entraîner une faible variation de l'épaisseur de la couche de TiO₂ déposée. On s'attend à ce qu'une augmentation de la concentration d'oxygène introduise une augmentation de la quantité d'oxygène pompée par le TDMAT, ce qui devrait augmenter la cinétique de croissance de la couche TiO₂.

Dans cette étude, deux échantillons de RuO₂ ont été fabriqués en modifiant le temps d'oxydation du ruthénium. Le premier échantillon est obtenu avec 15 minutes d'oxydation sous plasma O₂ à 400°C et le deuxième avec 60 minutes. Un échantillon de ruthénium sans oxydation a été utilisé comme référence.

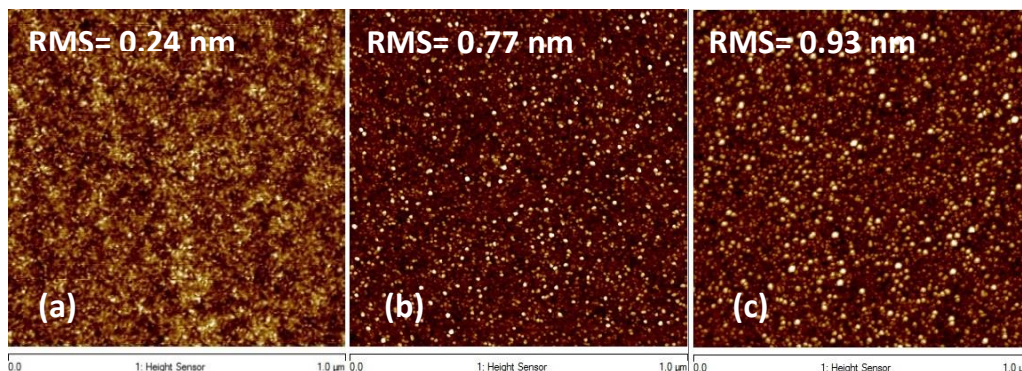


Figure 3.12. Images réalisées par AFM montrant la rugosité de surface de (a) Ru non oxydé (b) Ru oxydé pendant 15 min (c) Ru oxydé pendant 60 min.

La rugosité de surface des trois échantillons a été analysée par microscopie à force atomique. Les images AFM représentées sur les figures 3.12. a, b et c montrent que l'augmentation du temps d'oxydation entraîne une augmentation de la rugosité de 0,24 nm (en rms) pour la couche de ruthénium sans oxydation, à 0,77 nm après 15 min d'oxydation, et de 0,93 nm après une oxydation de 60 minutes.

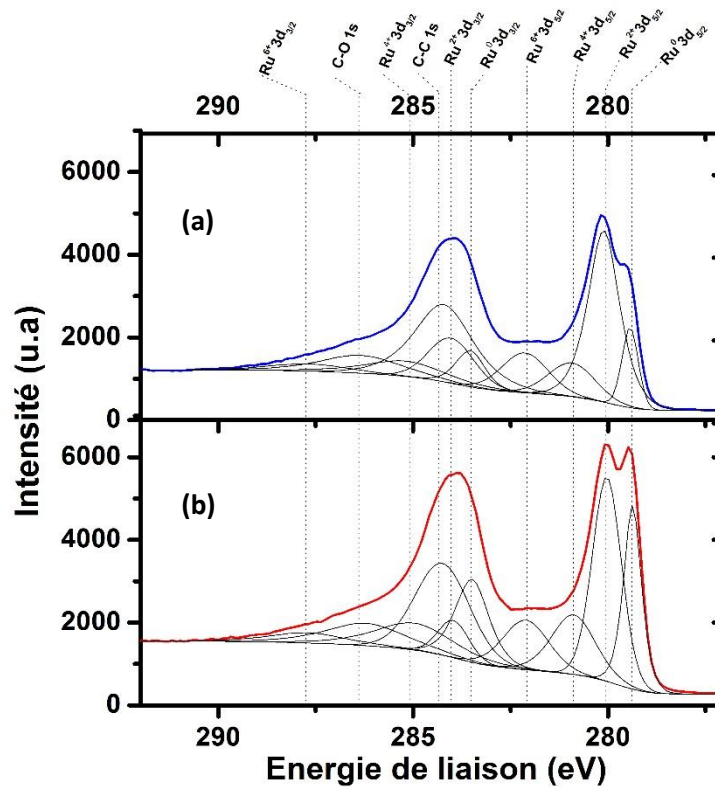


Figure 3.13. Spectres XPS du pic Ru3d pour une couche RuO₂ après différents temps d'oxydation (a) 60 min et (b) 15 min. Les lignes en pointillés résultent de la déconvolution des spectres XPS.

Les figures 3.13.a, 3.13.b montrent les spectres XPS de Ru3d_{5/2} et Ru3d_{3/2} pour les couches de RuO₂ obtenues après 60 min et 15 min respectivement avec un procédé plasma O₂. Les pics obtenus par déconvolution de Ru3d_{5/2} sont observés à 279,5, 280,1, 281, 282,2 eV et sont attribués à Ru⁰ (Ru métallique), Ru²⁺ (RuO₂), Ru⁴⁺ (RuO₃) et Ru⁶⁺ (RuO₂ satellite), respectivement.

En se basant sur les ajustements des figures 3.13.a, 3.12.b, le pourcentage atomique de l'élément RuO₂ parmi l'ensemble d'éléments chimiques contribuant à la liaison Ru3d est calculée par :

$$C_{RuO_2}(\%) = \frac{\text{Aire normalisée de pic } RuO_2}{\sum \text{Aires normalisées de tous les pics } Ru3d} \times 100 \quad (3.9)$$

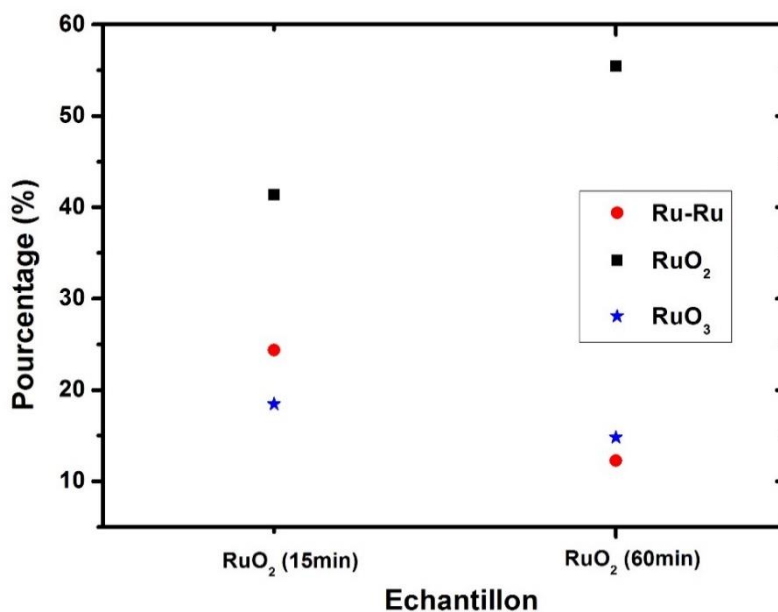


Figure 3.14. Pourcentage atomique des différents degrés d'oxydation du pic $\text{Ru}3d$ pour des couches de RuO_2 oxydés durant 15 mn ou 30mn.

Les pourcentages atomiques de différents oxydes du Ru calculés sont présentés sur la figure 3.14. Le pourcentage du RuO_2 augmente de 41% pour une durée d'oxydation de 15 min à 56% pour une durée de 60 min, tandis que le pourcentage de RuO_3 ne varie que très légèrement entre les deux cas.

Les trois échantillons de ruthénium (sans oxydation, oxydation à 15 min et à 60 min) sont ensuite utilisés pour déposer une couche de TiO_2 de 20 nm en utilisant le plasma O_2 comme source d'oxygène. La figure 3.15.a présente les mesures XRR pour les trois échantillons avec ajustement des courbes par modélisation à l'aide du logiciel JV-XRRS.

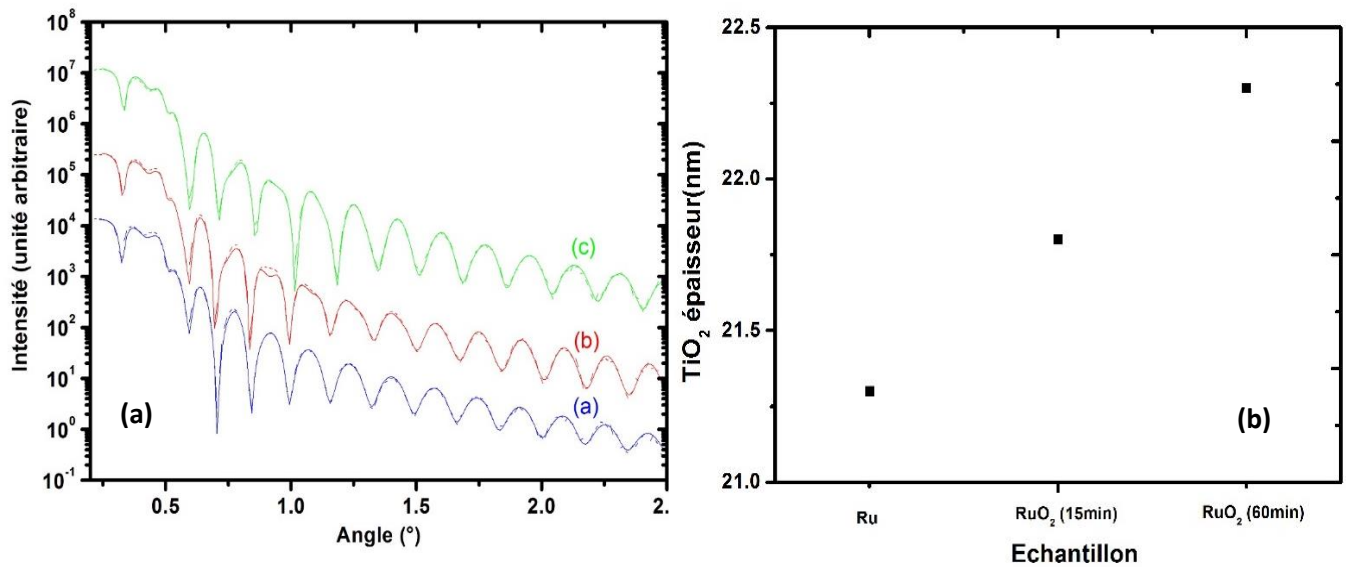


Figure 3.15. a. Mesure XRR et courbes d'ajustement sur une couche TiO_2 déposée RuO_2 oxydé durant (a) 60 min ou (b) 15 min et pour une couche de TiO_2 déposée sur Ru (c)

Figure 3.15. b. Extraction de l'épaisseur de la couche de TiO_2 pour les différents temps d'oxydation du RuO_2

L'ajustement par un modèle théorique du spectre XRR permet d'extraire l'épaisseur du TiO_2 . Les valeurs obtenues, représentées sur la figure 3.15.b, montrent une augmentation de l'épaisseur de la couche de TiO_2 en fonction du temps d'oxydation de RuO_2 d'environ 1 nm entre une sous-couche de Ru non-oxydée et une couche de Ru oxydée durant 60 mn. Ces résultats confirment l'hypothèse d'un mécanisme de pompage d'oxygène par la couche de TiO_2 au cours de son dépôt.

VI. Conclusion

L'objectif principal de ce chapitre est d'étudier les mécanismes des réactions chimiques à l'interface au cours du dépôt par ALD d'une couche de TiO_2 sur une couche de RuO_2 , et l'influence de ces réactions sur les propriétés physico-chimiques et diélectriques de la couche de TiO_2 . Les résultats expérimentaux de diffraction des rayons X et de spectroscopie RAMAN montrent que le dépôt ALD utilisant H_2O comme oxydant conduit à la formation d'une couche de TiO_2 avec une phase anatase alors qu'une couche de TiO_2 rutile est obtenue lorsqu'un plasma d' O_2 est utilisé comme source d'oxygène. L'analyse par XPS de la structure $\text{TiO}_2/\text{RuO}_2/\text{Ru}$ a permis de comprendre les mécanismes de réaction de surface lors du dépôt de TiO_2 sur RuO_2 . En effet, ces analyses montrent que lorsque H_2O est utilisé comme oxydant, une couche de Ti_2O_3 est obtenue lors des premiers cycles du procédé ALD, et que la couche de RuO_2 est réduite en Ru. Dans ce cas, il n'y a aucune possibilité de réoxyder la surface Ru en RuO_2 lors des étapes suivantes du dépôt par ALD, en raison du faible pouvoir

oxydant de H_2O , et par conséquent une couche d'oxyde de titane en phase anatase est obtenue sur Ti_2O_3 . Cette érosion de la couche de RuO_2 a été mise en évidence par microscopie électronique à transmission haute résolution (HRTEM) et par la réflectivité des rayons X (XRR). En revanche, lorsque le plasma d'oxygène est utilisé dans le procédé ALD, son fort pouvoir oxydant conduit à la régénération de la couche de RuO_2 qui a été partiellement réduite après la première étape de dépôt de Ti. Par conséquent, la surface de RuO_2 est régénérée, ce qui permet la croissance d'une phase TiO_2 rutile. Deux schémas réactionnels ont ainsi été proposés pour rendre compte du dépôt de TiO_2 avec deux sources d'oxygène différentes et qui fait apparaître les différents composés Ru-Ti-O formés à l'interface $\text{TiO}_2/\text{RuO}_2$ tels que révélés par les analyses XPS.

Références

- [1] T. Arroval, L. Aarik, R. Rammula, H. Mandar, J. Aarik, B. Hudec, K. Husekova, and K. Frohlich, "Influence of growth temperature on the structure and electrical properties of high-permittivity TiO₂ films in TiCl₄-H₂O and TiCl₄-O₃ atomic-layer-deposition processes." *Phys. status solidi (a)* 211.2 (2014): 425-432.
- [2] M. Popovici, J. Swerts, K. Tomida, D. Radisic, M.-S. Kim, B. Kaczer, O. Richard, H. Bender, A. Delabie, A. Moussa, C. Vrancken, K. Opsomer, A. Franquet, M. A. Pawlak, M. Schaekers, L. Altimime, S. Van Elshocht, and J. A. Kittl, "Controlled growth of rutile TiO₂ by atomic layer deposition on oxidized ruthenium." *physica status solidi (RRL)-Rapid Research Letters* 5.1 (2011): 19-21.
- [3] M. Popovici, A. Delabie, C. Adelman, J. Meersschant, A. Franquet, M. Tallarida, J. van den Berg, O. Richard, J. Swerts, K. Tomida, M. S. Kim, H. Tielens, H. Bender, T. Conard, M. Jurczak, S. Van Elshocht, and D. Schmeisser, "Understanding the Interface Reactions of Rutile TiO₂ Grown by Atomic Layer Deposition on Oxidized Ruthenium." *ECS Journal of Solid State Science and Technology* 2.1 (2013): N23-N27.
- [4] S. W. Lee, J. H. Han, S. K. Kim, S. Han, W. Lee, and C. S. Hwang, "Role of Interfacial Reaction in Atomic Layer Deposition of TiO₂ Thin Films Using Ti (O-i Pr)₂ (tmhd)₂ on Ru or RuO₂ Substrates." *Chemistry of Materials* 23.4 (2011): 976-983.
- [5] G.-J. Choi, S. K. Kim, S.-J. Won, H. J. Kim, and C. S. Hwang, "Plasma-enhanced atomic layer deposition of TiO₂ and Al-doped TiO₂ films using N₂O and O₂ reactants." *Journal of the Electrochemical Society* 156.9 (2009): G138-G143.
- [6] K. Thamaphat, P. Limsuwan, and B. Ngotawornchai, "Phase characterization of TiO₂ powder by XRD and TEM." *Kasetsart J.(Nat. Sci.)* 42.5 (2008): 357-361.
- [7] U. Balachandran and N. G. Eror, "Raman spectra of titanium dioxide." *Journal of Solid State Chemistry* 42.3 (1982): 276-282.
- [8] D. J. Morgan, "Resolving ruthenium: XPS studies of common ruthenium materials." *Surface and Interface Analysis* 47.11 (2015): 1072-1079.
- [9] K. S. Kim, and N. Winograd. "X-ray photoelectron spectroscopic studies of ruthenium-oxygen surfaces." *Journal of Catalysis* 35.1 (1974): 66-72.
- [10] B. Hudec, et al. "Impact of plasma treatment on electrical properties of TiO₂/RuO₂ based DRAM capacitor." *Journal of Physics D: Applied Physics* 46.38 (2013): 385304.
- [11] Y. J. Kim, Y. Gao, and S. A. Chambers. "Core-level X-ray photoelectron spectra and X-ray photoelectron diffraction of RuO₂ (110) grown by molecular beam epitaxy on TiO₂ (110)." *Applied surface science* 120.3-4 (1997): 250-260.
- [12] J. Gatineau, K. Yanagita, and C. Dussarrat, "A new RuO₄ solvent solution for pure ruthenium film depositions." *Microelectronic Engineering* 83.11 (2006): 2248-2252.

- [13] M. C. Biesinger, B. P. Payne, A. P. Grosvenor, L. W. Lau, A. R. Gerson, and R. S. C. Smart, "Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn." *Applied Surface Science* 257.3 (2010): 887-898.
- [14] P. M. Kumar, S. Badrinarayanan and M. Sastry, "Nanocrystalline TiO₂ studied by optical, FTIR and X-ray photoelectron spectroscopy: correlation to presence of surface states." *Thin solid films* 358.1 (2000): 122-130.
- [15] S. Hashimoto, A. Tanaka, A. Murata, and T. Sakurada, "Formulation for XPS spectral change of oxides by ion bombardment as a function of sputtering time." *Surface science* 556.1 (2004): 22-32.
- [16] S. Hashimoto and A. Tanaka, "Alteration of Ti 2p XPS spectrum for titanium oxide by low-energy Ar ion bombardment." *Surface and interface analysis* 34.1 (2002): 262-265.
- [17] A. L. Linsebigler, G. Lu, and J. T. Yates, "Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms, and selected results." *Chemical reviews* 95.3 (1995): 735-758.
- [18] W. Jeon, W. Lee, Y. W. Yoo, C. H. An, J. H. Han, S. K. Kim, and C. S. Hwang, "Chemistry of active oxygen in RuO_x and its influence on the atomic layer deposition of TiO₂ films." *Journal of Materials Chemistry C* 2.46 (2014): 9993-10001.
- [19] I. Barin, "Thermochemical properties of pure substances." *VCh, New York* (1993).

Chapitre 4 : Etude de l'influence des électrodes sur les propriétés diélectriques des structures MIM

La qualité de l'interface diélectrique/électrode joue un rôle très important sur les propriétés électriques et diélectriques des structures MIM. En général, et d'après la littérature, la présence de couches indésirables à l'interface entre l'électrode et l'isolant entraîne la modification de la valeur de la capacité. De plus, ces couches d'interface contiennent des défauts qui sont des sources d'injection de porteurs dans l'isolant, ce qui peut influencer le mécanisme de conduction, surtout si ce dernier est limité par l'injection aux électrodes.

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à l'impact de la nature des électrodes en-dessous (électrode inférieure) ou au-dessus (électrode supérieure) de l'isolant, sur les caractéristiques diélectriques des structures MIM. Dans un premier temps, nous nous sommes concentrés sur l'étude de l'influence de l'électrode inférieure sur la taille de grain de l'oxyde de titane grâce à des mesures XRD et d'images AFM, et l'impact de cette taille sur les propriétés diélectriques des structures MIM. Dans un deuxième temps, nous nous sommes intéressés à la présence des couches d'interface détectées par XPS entre l'électrode supérieure et le diélectrique, ce qui a permis d'étudier l'impact de cette interface sur les valeurs de la capacité des structures MIM.

I. Etude de l'impact de l'électrode inférieure

Nous avons vu dans le chapitre 1 que la croissance d'une couche de TiO_2 rutile à basse température nécessite l'utilisation d'oxyde de ruthénium comme sous-couche, et qui va également jouer le rôle d'électrode inférieure du condensateur MIM. Cependant, il a été mentionné également que des études ont montré l'obtention d'un TiO_2 rutile à basse température lorsqu'il est déposé sur une couche de ruthénium, ce qui s'explique par la formation au cours du dépôt d'une couche fine de RuO_2 lorsque le précurseur oxydant est utilisé au cours du procédé ALD.

Par ailleurs, l'utilisation de Ru à la place de RuO_2 permet d'éviter le phénomène de pompage d'oxygène par le précurseur de titane, le TDMAT (cf. chapitre 3), observé dans le cas du RuO_2 , et réduira ainsi l'incertitude sur la cinétique de croissance de la couche TiO_2 , d'où une très bonne maîtrise du dépôt de l'isolant. Par conséquent, l'utilisation d'une sous-couche de Ru apparait plus avantageuse que celle de RuO_2 à condition d'avoir une oxydation de la surface de Ru dans les premiers stades du dépôt de TiO_2 . Ce constat a motivé l'étude de l'influence de l'utilisation de Ru ou de RuO_2 sur les propriétés diélectrique et structurales de la structure MIM.

I.1. Cas de TiO₂ non dopé

Une couche de TiO₂ (Plasma O₂) a été déposée par ALD (400 cycles soit environ 20 nm) sur deux couches Ru et RuO₂ de façon simultanée pour avoir strictement les mêmes conditions expérimentales. Rappelons que la couche déposée sur RuO₂ avait une épaisseur supérieure d'environ 1 nm en raison du pompage d'oxygène. Pour pouvoir étudier les caractéristiques diélectriques de la couche de TiO₂, une couche de platine de 50 nm d'épaisseur a été déposée sur chaque échantillon par évaporation à travers un «*shadow*» masque.

I.1.1. Etude de la Constante diélectrique

La figure 4.1 présente l'évolution de la constante diélectrique, extraite des mesures de capacité, en fonction de la fréquence pour les deux types d'échantillon. On remarque que la constante diélectrique de la couche de TiO₂ déposée sur RuO₂ est supérieure à celle obtenue par dépôt sur Ru, soit 110 et 90, respectivement. Deux explications sont possibles :

- La présence d'une couche d'interface de faible permittivité entre l'électrode inférieure et la couche diélectrique dans le cas du ruthénium.
- L'existence d'une texture de la couche de TiO₂ le long de l'axe cristallin c sur RuO₂ mais pas sur Ru, étant donné que la valeur de la constante diélectrique de la phase rutile (comprise entre 87 et 173) dépend de l'orientation des grains selon l'axe c.

Pour vérifier la validité de ces deux hypothèses, les couches de TiO₂ ont été analysées par XPS et par XRD.

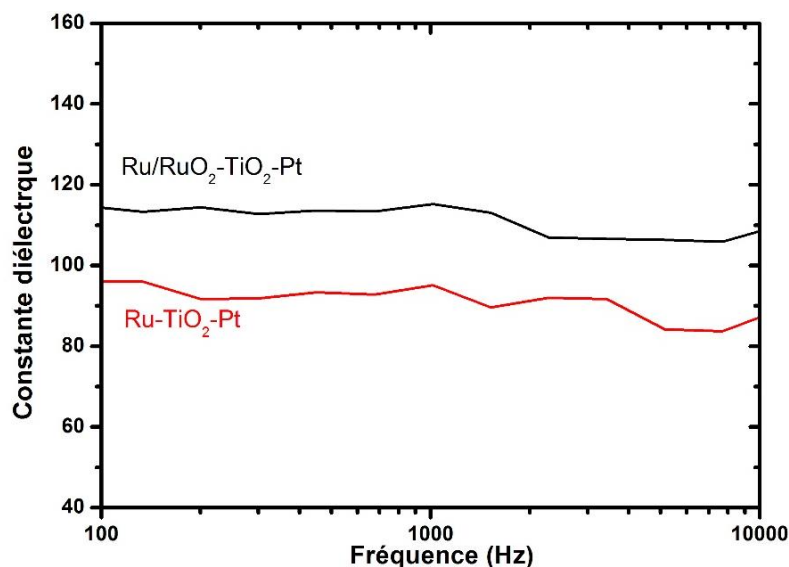


Figure 4.1. Evolution de la constante diélectrique en fonction de la fréquence des structures MIM à base de TiO₂ déposé sur Ru ou sur RuO₂

I.1.1.1. Caractérisation des couches de TiO₂ par XPS

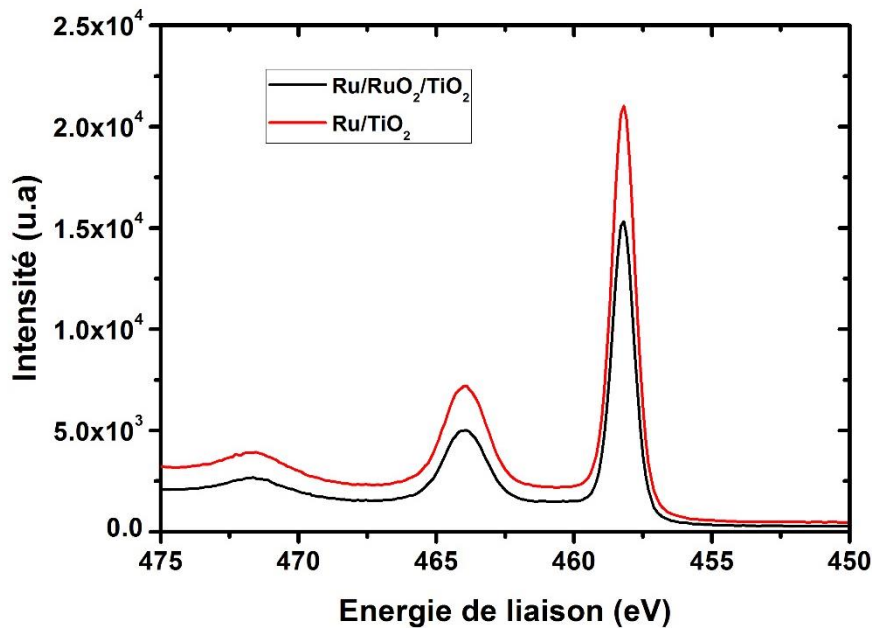


Figure 4.2. Spectres XPS du pic Ti2p pour une couche de TiO₂ déposée sur Ru ou sur RuO₂

Les couches de TiO₂ sont analysées par XPS afin d'identifier la présence éventuelle d'une couche interfaciale avec le ruthénium. Pour ce faire, une couche fine de quelques nanomètres de TiO₂ est déposée par ALD puis analysée par XPS. Les spectres XPS du pic Ti2p présentent les mêmes allures dans l'intervalle d'énergie 450-475 eV comme le montre la figure 4.2. En effet, ces spectres mettent en évidence la présence d'un pic intense à 458 eV qui correspond à TiO₂ (Ti⁴⁺). De même, des mesures XPS à angle variable, non présentées ici, montrent l'absence d'une réaction d'interface entre le ruthénium et l'oxyde de titane.

I.1.1.2. Caractérisation des couches de TiO₂ par XRD

L'obtention d'informations sur la texture des couches TiO₂, notamment la texturation selon l'axe (001), nécessite l'utilisation de la géométrie θ -2 θ dans un diffractomètre de rayons X. Cependant, l'épaisseur très fine des couches de TiO₂ rend difficile la détection du signal de diffraction. C'est pour cette raison que la géométrie de diffraction dans le plan a été utilisée, bien qu'elle soit plus délicate à employer.

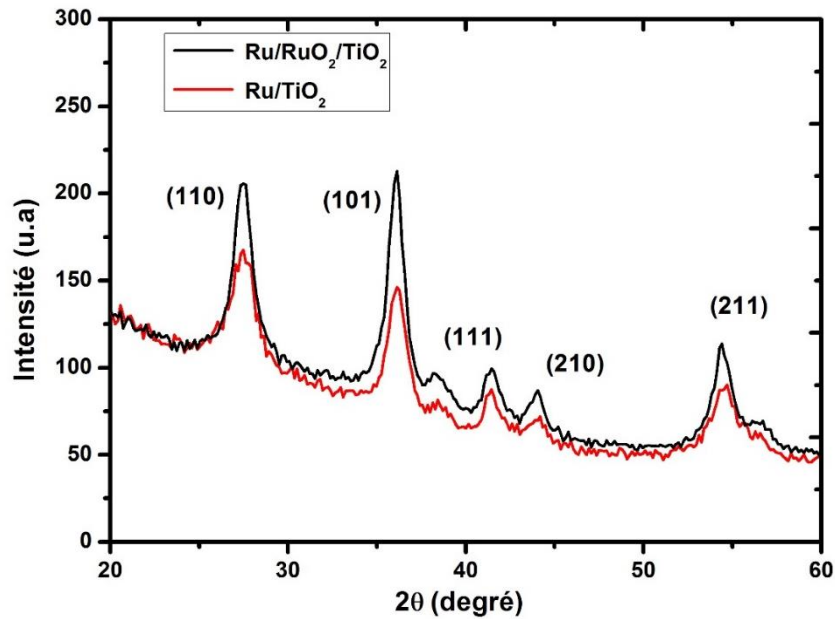


Figure 4.3. Diffractogramme X des couches TiO_2 déposées sur Ru ou sur RuO_2

La figure 4.3 montre les diagrammes XRD des deux couches TiO_2 déposées sur RuO_2 et sur Ru. Ces diffractogrammes mettent en évidence une structure rutile par la présence des plans (110), (101), (111), (210) et (211) à $27,4^\circ$, 36° , $41,2^\circ$, 44° et $54,3^\circ$. La présence des mêmes pics aux mêmes positions dans les deux cas met en évidence l'absence d'une texturation de dépôt de TiO_2 sur RuO_2 .

Cependant, une information très importante peut être extraite des spectres XRD qui est la largeur à mi-hauteur (FWHM) des pics de diffraction et qui donne des informations sur la taille de grains des couches TiO_2 . Ces deux paramètres sont inversement proportionnels, c'est-à-dire que plus le paramètre FWHM est grand, plus la taille de grains est petite. D'après la figure 4.3, on peut remarquer que la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction de la couche déposée sur Ru est plus importante que celle déposée sur RuO_2 , ce qui signifie une taille des grains plus grande de la couche de TiO_2 déposée sur RuO_2 . Ce résultat peut expliquer la valeur plus élevée de la constante diélectrique dans le cas $\text{TiO}_2/\text{RuO}_2$.

En effet, L'influence de la taille de grains sur la constante diélectrique a été remarquée sur les matériaux céramiques comme BaTiO_3 , $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, et $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ [1-3]. Cela est attribué à l'abondance des joints de grains qui contiennent des défauts et une cristallisation de phase incomplète avec des faibles permittivités par rapport au matériau volumique ou polycristallin mais avec une taille de grain moyenne plus élevée [2].

I.1.1.3. Analyses par AFM

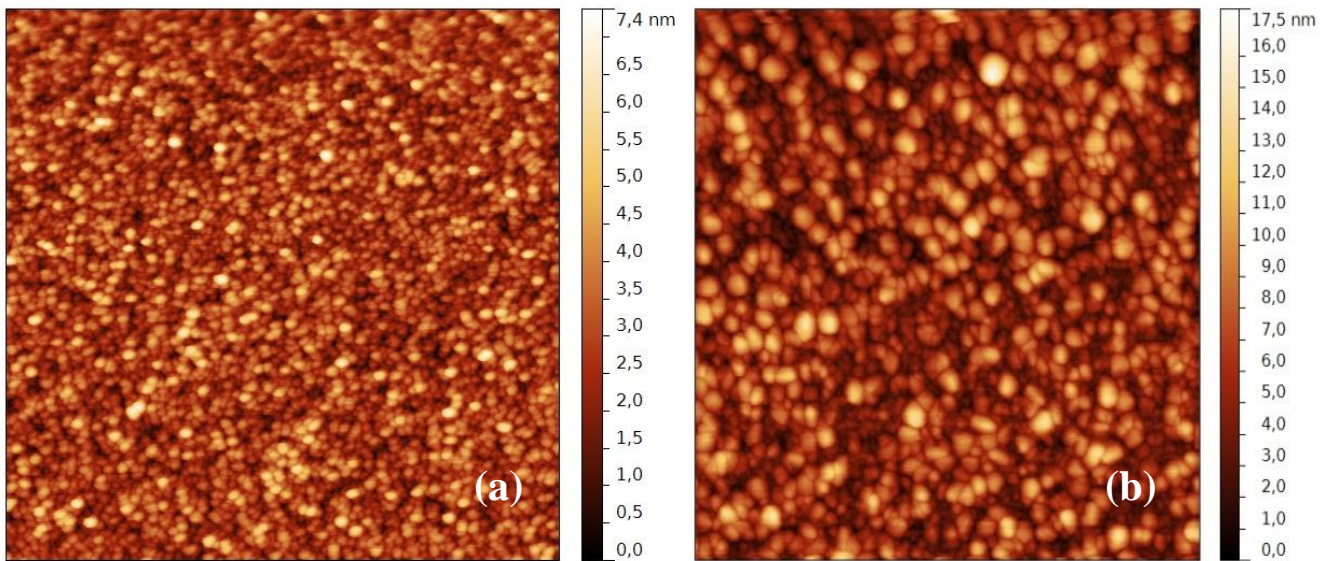


Figure 4.4. Images AFM des surfaces des couches TiO_2 déposées sur (a) Ru ou sur (b) RuO_2

Les résultats des analyses par diffraction des rayons X dans le plan présentés dans le paragraphe précédent donnent une indication indirecte de la taille de grains de la couche de TiO_2 et de sa corrélation avec la valeur de la constante diélectrique. Ils peuvent être appuyés par des analyses par AFM qui permettent de fournir une mesure directe de la taille moyenne des grains de TiO_2 .

La figure 4.4 montre les analyses par AFM des couches de TiO_2 déposées sur Ru ou sur RuO_2 avec une taille d'image de $1\mu m \times 1\mu m$. La taille moyenne de grain mesurée est de l'ordre de 12,6 nm pour TiO_2 déposé sur Ru et de 22,5 nm pour TiO_2 déposé sur RuO_2 . Ces analyses par AFM confirment les mesures XRD et permettent de souligner l'influence de la nature de l'électrode inférieure sur la taille de grains de la couche de TiO_2 , ce qui a un impact direct sur la valeur de la constante diélectrique des couches TiO_2 .

I.1.2. Etude de la conductivité des couches de TiO_2

La variation de la conductivité (σ) en régime alternatif (ac) des couches de TiO_2 déposé sur Ru ou sur RuO_2 a été mesurée en fonction de la fréquence (f). Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 4.5. On constate que la conductivité est constante à basses fréquences, soit en dessous de 10^3 Hz. À des fréquences plus élevées, la conductivité augmente et suit une loi de puissance de la forme (4.1) :

$$\sigma = \sigma_{dc} + A\omega^s \quad (4.1)$$

Avec $\omega=2\pi f$, A est une constante et $0 \leq s < 1$.

Ce modèle de conductivité sera détaillé dans le chapitre 6 de ce manuscrit.

Il est intéressant de noter que le même comportement de la conductivité est obtenu pour les deux types de couches de TiO_2 : constante jusqu'à 10^3 Hz environ, puis augmentant au-delà. Cependant, on peut remarquer que la conductivité est plus faible pour la couche de TiO_2 déposée sur Ru.

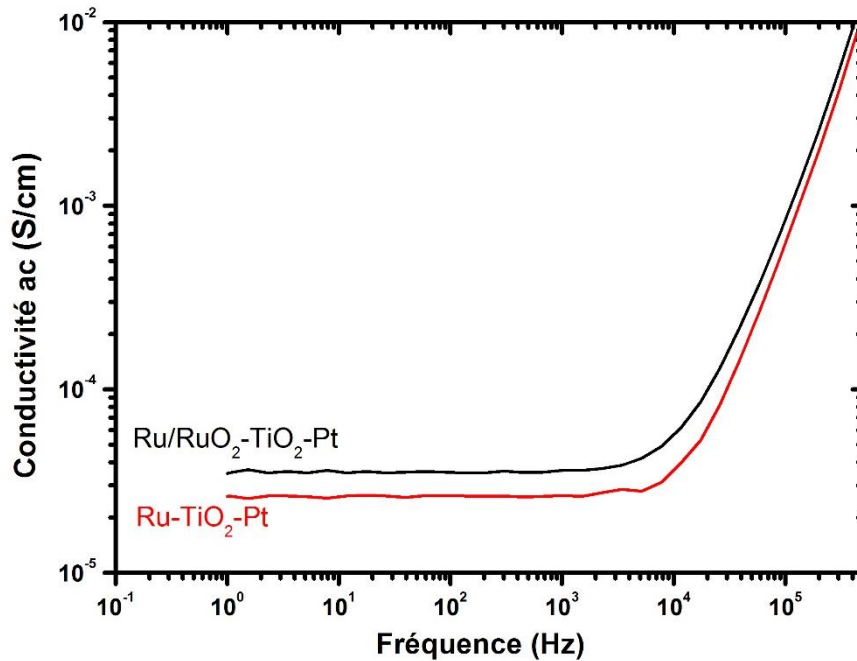


Figure 4.5. Evolution de la conductivité ac en fonction de la fréquence des structures MIM avec une couche de TiO_2 déposée sur Ru ou sur RuO_2

En général, la conduction dans un matériau polycristallin est favorisée par les joints de grains [4]. Par conséquent, on s'attendrait à ce que la conductance ac (hautes fréquences) et dc (basses fréquences) soit plus importante lorsque la taille des grains diminue, cas où la densité des joints de grains est plus élevée. Or, dans notre cas, on trouve une conductivité comparable entre les deux couches de TiO_2 alors qu'elles affichent une différence sensible en taille moyenne des grains. Cette contradiction apparente peut trouver son explication dans le fait qu'il a été montré dans la littérature que la conduction dans TiO_2 se passe de manière prépondérante à travers le volume des grains, ce qui minimise le rôle joué par les joints de grain [5, 6].

En effet, une étude par Nowotny *et al.* a mis en évidence un même mécanisme de transport et les mêmes énergies d'activation pour un TiO_2 cristallin et un TiO_2 polycristallin [5]. Une autre étude a montré l'existence d'un courant de fuite plus important dans le cas de grandes tailles de grains (~ 28 nm) d'une couche de TiO_2 par rapport à des grains plus petits (~ 19 nm) indiquant, là encore, que le transport du courant a lieu de manière prépondérante à travers les grains de la couche de TiO_2 [6].

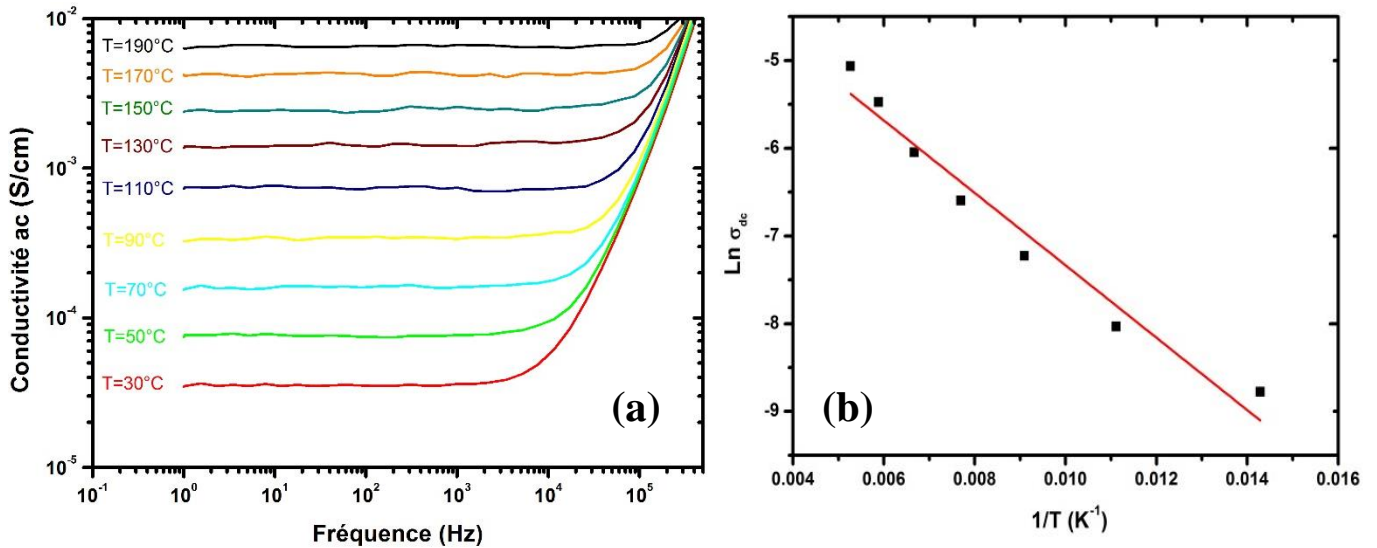


Figure 4.6. (a) Evolution de la conductivité en fonction de la fréquence et (b) évolution de la conductivité basses fréquences, dite « dc », en fonction de la température pour une couche de TiO₂ déposée sur RuO₂

Une étude plus approfondie de la conductivité des couches de TiO₂ passe par une analyse en fonction de la température. Ainsi, la mesure de la conductance en fonction de la fréquence a été réalisée à des températures comprises entre 30 °C et 190 °C comme le montrent les figures 4.6.a et 4.7.a. On peut observer une augmentation de la conductivité en fonction de la température, ce qui indique un mécanisme activé en température.

La conductance à basses fréquences, dite « dc », a été retracée en fonction de la température, dans l'objectif de la comparer à une loi d'Arrhenius donnée par l'équation (4.2) [7, 8]:

$$\sigma_{dc} = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_{dc}}{K_B T}\right) \quad (4.2)$$

σ_0 est un facteur pré-exponentiel, E_{dc} est l'énergie d'activation des porteurs de charge, K_B est la constante de Boltzmann et T est la température absolue.

Les figures 4.6.b et 4.7.b représentent le logarithme népérien de la conductivité en fonction de l'inverse de la température (lnσ en fonction de 1/T). La modélisation par une loi d'Arrhenius permet d'extraire l'énergie d'activation qui contrôle la conductivité. Les valeurs des énergies d'activation des deux types de couches de TiO₂ sont très proches, et sont de 0,039 eV et 0,036 eV pour une couche déposée sur Ru ou sur RuO₂, respectivement. Ces résultats confirment la faible dépendance de la conductivité des couches de TiO₂ avec la taille moyenne de grains.

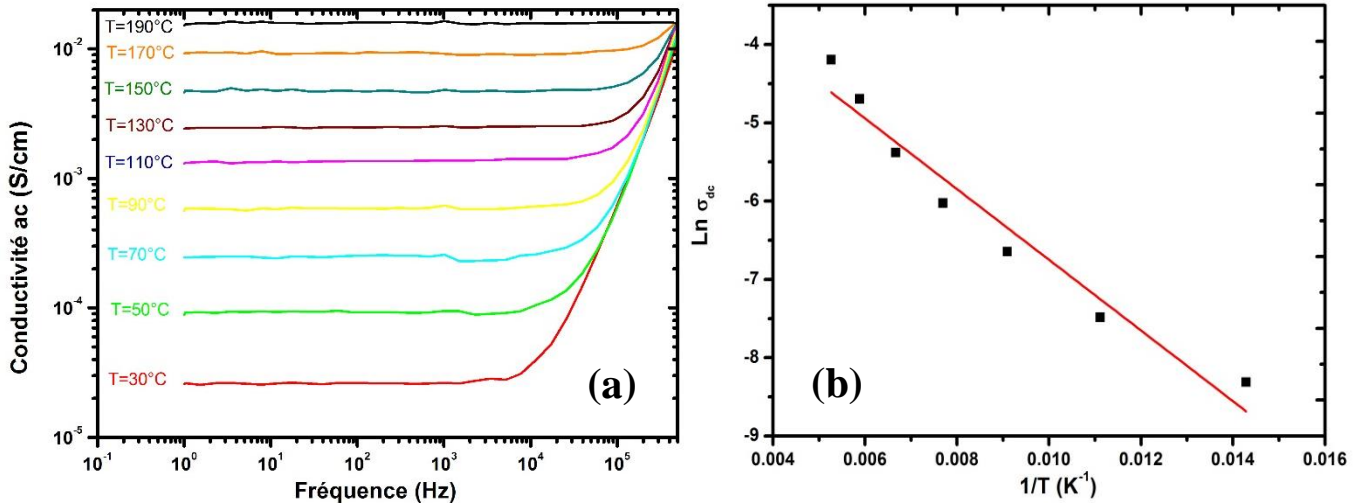


Figure 4.7. (a) Evolution de la conductivité en fonction de la fréquence et (b) de la conductivité dc en fonction de la température pour une couche de TiO_2 déposée sur Ru.

I.2. Cas de TiO_2 dopé aluminium

Dans cette partie, une couche de TiO_2 , dopée en aluminium en insérant un cycle de TMA tous les 60 cycles de TDMAT (couche ATO 1/60), est déposée sur les deux couches Ru et RuO_2 simultanément. L'objectif est d'étudier l'influence de la nature de l'électrode inférieure sur les propriétés diélectriques d'une couche de TiO_2 dopée en aluminium.

I.2.1. Etude de la constante diélectrique

La constante diélectrique de la couche d'ATO déposée sur RuO_2 présente une valeur plus élevée que celle de l'ATO déposé sur Ru, soit une constante de 60 et de 50, respectivement (figure 4.8), alors qu'il s'agit d'un oxyde de titane en phase rutile dans les deux cas. Ces résultats mettent donc en évidence le même effet que celui observé sur les couches de TiO_2 non-dopé.

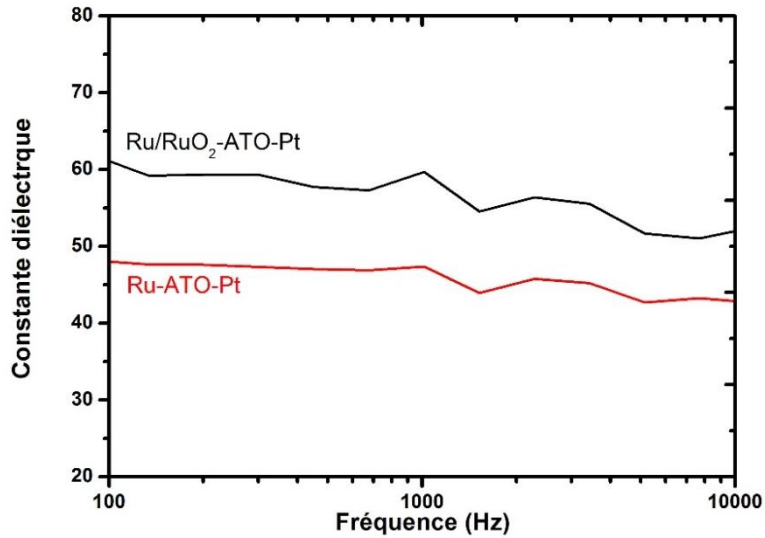


Figure 4.8. Evolution de la constante diélectrique en fonction de la fréquence des structures MIM avec une couche de TiO₂ dopé aluminium et déposée sur Ru ou sur RuO₂

I.2.2. Analyses par AFM

La figure 4.9 montre les résultats des analyses AFM des couches ATO déposées sur Ru ou sur RuO₂. La taille moyenne de grains observés sur la surface est de l'ordre de 11 nm pour la couche d'ATO déposée sur Ru et de l'ordre de 21 nm pour celle déposée sur RuO₂. Là aussi, les analyses par AFM montrent des résultats similaires à ceux observés sur des couches TiO₂ non dopées, c'est-à-dire une taille moyenne de grains plus importante dans le cas de dépôt sur une couche de RuO₂ corrélée à une constante diélectrique plus élevée également.

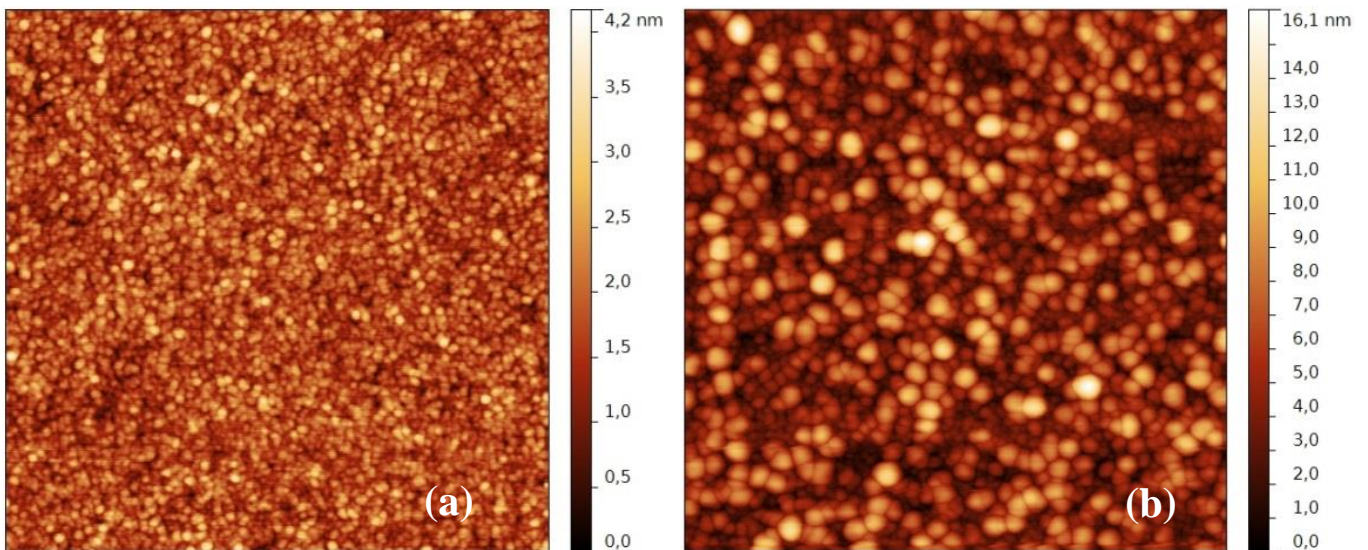


Figure 4.9. Images AFM ($1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$) des couches TiO₂ dopées en aluminium déposées par ALD sur (a) Ru ou sur (b) RuO₂

I.2.3. Etude de la conductivité des couches de TiO₂ dopées

L'évolution de la conductivité (σ) en régime alternatif, ac, en fonction de la fréquence pour les couches de TiO₂ dopé Al est représentée par la figure 4.10 pour des couches déposées sur Ru ou sur RuO₂.

On remarque que la conductivité des couches TiO₂ dopé déposées sur Ru ou RuO₂ est plus faible que la conductivité des couches non dopées, ce qui est un résultat attendu étant donné l'effet bénéfique du dopage sur la réduction du courant de fuite du TiO₂. Cependant, dans le cas des couches dopées, la conductivité des couches ATO déposées sur RuO₂ est plus faible que celle des couches déposées sur Ru, alors qu'elle était identique dans le cas des couches non-dopées (cf. figure 4.5). Ces résultats mettent en évidence une influence du dopage d'aluminium sur la conduction de TiO₂. Ce comportement nettement différent des couches dopées pourrait être expliqué par un mécanisme de conduction à travers les joints de grain contrairement à la conduction dans le volume des grains pour le cas de TiO₂ non-dopé. En effet, comme l'introduction de l'aluminium compense l'effet des lacunes d'oxygène dans le bulk des grains de TiO₂, il est raisonnable de penser que l'effet sur la conductivité sera plus important dans le cas d'une couche de TiO₂ avec une taille moyenne de grains plus élevée. C'est le cas des couches ATO déposées sur RuO₂.

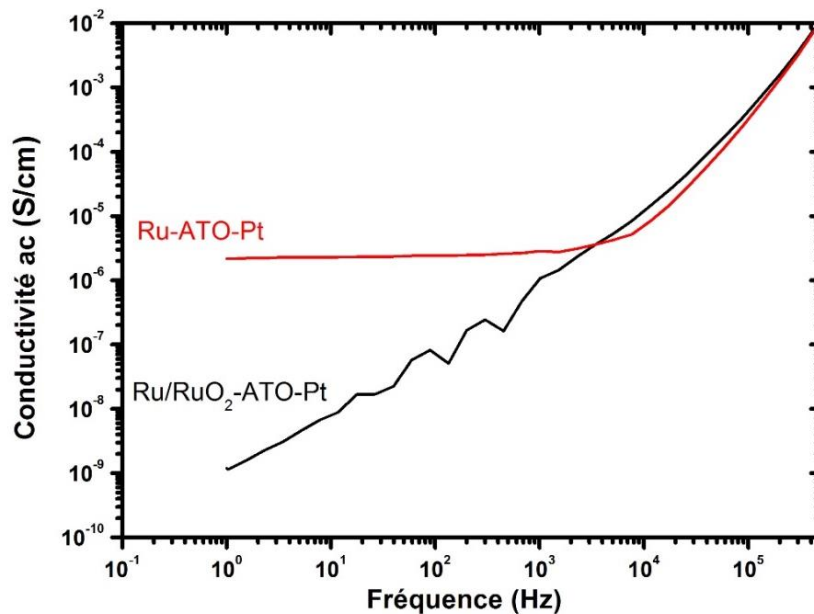


Figure 4.10. Evolution de la conductivité ac en fonction de la fréquence des structures MIM avec des couches de TiO₂ dopé en aluminium et déposées sur Ru ou sur RuO₂

II. Impact de l'électrode supérieure

Plusieurs études se sont intéressées à l'influence de la nature de l'électrode supérieure sur les propriétés électriques des structures MIM avec TiO_2 comme isolant, notamment à l'influence sur la hauteur de barrière Schottky métal/diélectrique, qui détermine le courant de fuite et la linéarité en tension de la capacité [9-13]. Cependant, certaines études montrent que le travail de sortie de l'électrode a un effet mineur sur la valeur de la hauteur de barrière d'énergie à l'interface avec l'oxyde de titane. En revanche, l'oxyde de titane peut être facilement réduit par la plupart des métaux. Ainsi, c'est la quantité de lacunes d'oxygène créées par ces réactions chimiques et l'électronégativité de l'électrode qui déterminent essentiellement la barrière d'énergie aux interfaces de la structure MIM [9-10].

Cependant, il n'y a aucun résultat dans la littérature qui mentionne un effet de la nature de l'électrode supérieure sur la valeur de la capacité surfacique. L'objectif de cette partie est l'étude du rôle de la réaction d'interface (TiO_2 /électrode supérieure) et des lacunes d'oxygène qui y sont générés, sur la valeur de constante diélectrique de la couche de TiO_2 . Pour cela, différents métaux ont été utilisés comme électrode supérieure qui sont le titane (Ti), l'aluminium (Al), l'or (Au) et le platine (Pt). Ces métaux ont été déposés par évaporation sur une couche de TiO_2 avec RuO_2 comme électrode inférieure.

II.1. Etude de la capacité des structures MIM

La figure 4.11 montre l'évolution de la densité de la capacité par unité de surface en fonction de la fréquence pour les structures MIM en utilisant le titane, l'aluminium, l'or ou le platine comme électrode supérieure. Différents comportements sont obtenus selon l'électrode utilisée. Par exemple, à 10^3 Hz, quatre valeurs différentes de capacité sont mesurées avec 55 nF/mm^2 , 52 nF/mm^2 , 46 nF/mm^2 et 29 nF/mm^2 pour l'aluminium, le titane le platine et l'or, respectivement. Ces résultats mettent en évidence un effet important de l'électrode supérieure sur la densité de la capacité lié à une constante diélectrique différente des couches de TiO_2 . D'autre part, on remarque que la densité de capacité, et donc la constante diélectrique, reste stable en fonction de la fréquence pour le cas du platine et de l'or mais pas pour le cas de l'aluminium et du titane où on remarque une fluctuation de la capacité au-delà de 3 kHz avec des valeurs négatives en dessous de 100 Hz.

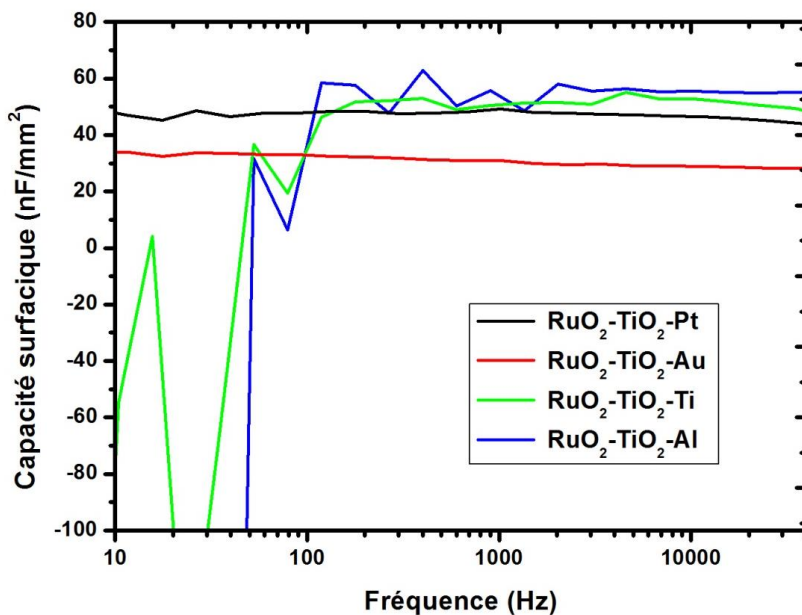


Figure 4.11. Evolution de la densité de capacité par unité de surface en fonction de la fréquence des structures MIM à base de TiO_2 en utilisant 4 métaux différents comme électrode supérieure

La valeur de la capacité dépend donc de la nature de l'électrode supérieure, ce qui pourrait être lié à la présence d'une couche d'interface entre l'électrode et l'oxyde de titane qui possède une constante diélectrique différente comme le suggère certains résultats de la littérature [14-15]. Pour mettre en évidence cette couche d'interface, ces structures ont été analysées par XPS.

II.1.1. Caractérisations par XPS

Les analyses XPS ont été réalisées sur quatre échantillons de $\text{Ru/RuO}_2/\text{TiO}_2/\text{X}$, avec $\text{X} = \text{Ti}, \text{Al}, \text{Au}, \text{Pt}$. Pour cette étude, une couche de métal de seulement 4 nm d'épaisseur a été déposée par évaporation afin de pouvoir sonder le TiO_2 et le métal en même temps.

II.1.1.1. Le cas de l'aluminium

La figure 4.12 montre les spectres XPS dans l'intervalle d'énergie autour du pic $\text{Al}2p$ pour une couche d'aluminium sur TiO_2 . Ce spectre est composé de trois pics à 72 eV, 72,7 eV et 74,9 eV qui correspondent aux liaisons Al-Ti , Al-Al et Al_2O_3 , respectivement [16]. Les liaisons Al-Al et Al-Ti mettent en évidence la présence d'une couche d'interface entre le Al et le TiO_2 . Des mesures XPS à angle variable non présentées ici confirment la présence de ces liaisons à l'interface Al/TiO_2 et pas seulement à la surface extérieure de la couche d'aluminium qui s'oxyde naturellement au contact de l'air. Ainsi, on peut supposer l'existence d'une réaction d'interface entre Al et TiO_2 qui entraîne l'oxydation de l'aluminium en Al_2O_3 par extraction des anions O^{2-} de la couche d'oxyde de titane ce

qui induit une réduction de la couche de TiO_2 . Une telle observation a été soulignée par d'autres travaux [17].

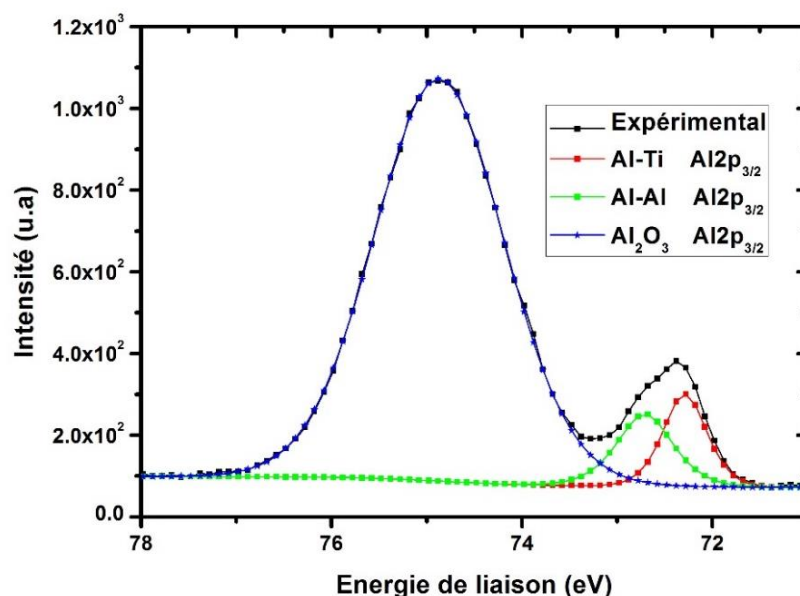


Figure 4.12. Spectre XPS dans la région du pic $\text{Al}2p$ pour une couche d'aluminium (4 nm) déposée sur une couche de TiO_2

II.1.1.2. Le cas du titane

La figure 4.13 montre le spectre XPS de $\text{Ti}2p_{3/2}$ et $\text{Ti}2p_{1/2}$ pour une couche de titane déposée sur TiO_2 . En utilisant les mêmes règles de déconvolution du pic $\text{Ti}2p$ que celles employées dans le chapitre 3, les pics obtenus par déconvolution de $\text{Ti}2p_{3/2}$ sont observés à 454 eV, 455 eV, 456,8 eV, et 458,7 eV et sont attribués respectivement à Ti-Ti , TiO , Ti_2O_3 et TiO_2 [18]. L'existence des liaisons TiO et Ti_2O_3 met en évidence la présence d'une couche d'interface entre le titane et TiO_2 .

Des résultats similaires sont rapportés dans la littérature. Par exemple, Rocker et Gopel montrent la présence d'une couche d'oxyde de titane non-stœchiométrique à l'interface Ti/TiO_2 [19]. D'autres études similaires mettent en évidence la création d'une couche d'interface s'accompagnant d'une réduction de la couche d'oxyde de titane sur une profondeur de quelques nanomètres [20].

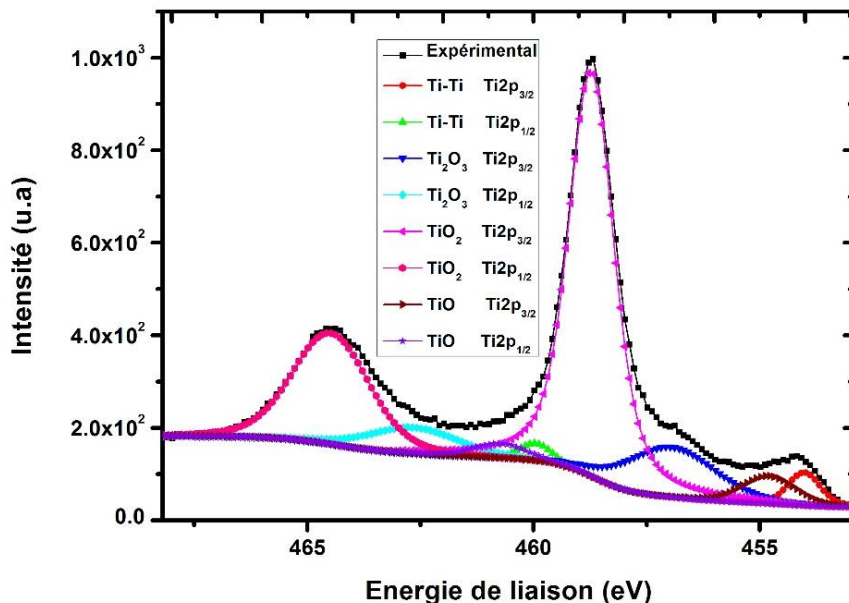


Figure 4.13. Spectre XPS autour du pic $Ti2p$ pour une couche de titane déposée sur une couche de TiO_2

II.1.1.3. Le cas de l'or

La figure 4.14 montre le spectre XPS autour du pic $Au4f$ pour une couche d'or déposée sur TiO_2 . Ce pic possède un doublet dû au couplage spin-orbite, les pics $Au4f_{7/2}$ et $Au4f_{5/2}$ montrent un écart d'énergie ΔE égal à 3,6 eV [21]. Une seule contribution est détectée à 84,38 eV qui correspond aux liaisons Au-Au [22]. On peut donc supposer l'absence d'une couche d'interface entre l'or et TiO_2 ce qui est en accord avec la littérature.

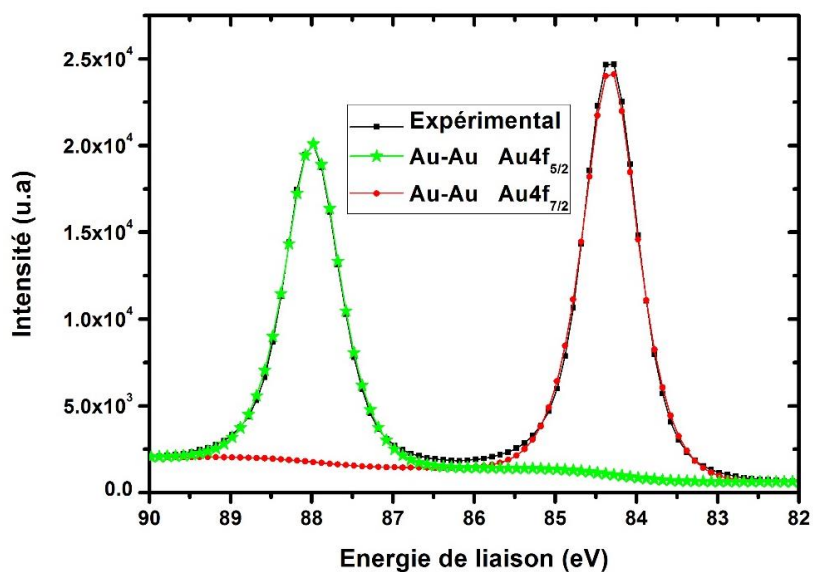


Figure 4.14. Spectre XPS du pic $Au4f$ pour une couche d'or déposée sur une couche de TiO_2

II.1.1.4. Le cas du platine

La figure 4.15 montre le spectre XPS pour la région Pt4f pour une couche de platine déposée sur TiO₂. Ce pic possède un doublet 7/2 et 5/2 avec un écart d'énergie ΔE de 3,3 eV. On peut constater sur cette figure la présence de deux composantes Pt-Pt (71,6 eV), et Pt-OH (72,1) [23, 24].

Afin de comprendre l'origine des liaisons Pt-OH, des mesures XPS ont été réalisées sur une couche épaisse de platine (40 nm) déposée sur TiO₂. Ces résultats montrent la présence de la liaison Pt-O, ce qui signifie que l'oxyde de platine est attribué à l'oxygène adsorbé à la surface libre du platine et non pas l'interface Pt/TiO₂. Des résultats similaires ont été observés dans un autre travail de recherche dans lequel une légère oxydation de la surface du platine a été constatée [25]. En même temps, il n'existe aucun rapport dans la littérature montrant l'oxydation ou la réduction de l'interface Pt-TiO₂ [26].

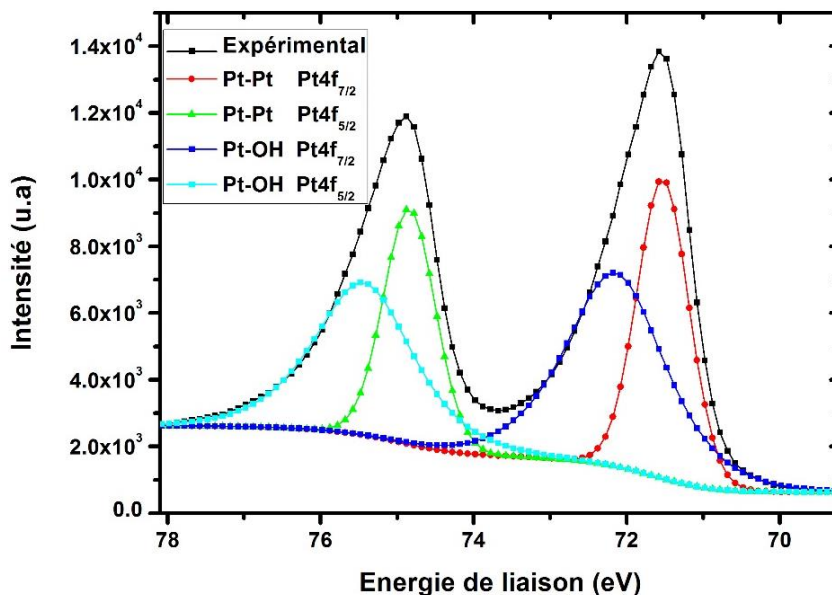


Figure 4.15. Spectre XPS du pic Pt4f pour une couche de platine déposée sur une couche de TiO₂

II.2. Discussion et interprétation des résultats expérimentaux

L'évolution de la densité de la capacité par unité de surface en fonction de la fréquence pour les structures MIM à base d'oxyde de titane en utilisant les quatre métaux (Ti, Al, Pt, Or) comme électrode supérieure montre trois comportements différents. Le premier est celui du titane et de l'aluminium qui présentent une valeur élevée de capacité mais une dégradation de la capacité à basses fréquences. Le deuxième est celui de l'électrode d'or avec une plus faible valeur de capacité mais qui est stable en fonction de la fréquence, et le troisième est celui de l'électrode de platine avec une valeur de capacité à la fois élevée et stable à basses et à hautes fréquences. Nous pensons que ces résultats

peuvent être analysés à la lumière des réactions chimiques d'interface et d'un effet d'injection de lacunes d'oxygène dans la couche de TiO_2 .

D'après Zhong *et al.*, l'électronégativité des métaux joue un rôle fondamental sur la création des lacunes d'oxygène à l'interface avec un diélectrique d'oxyde métallique tel que TiO_2 . Pour les métaux à forte électronégativité, la formation des lacunes d'oxygène est négligeable en raison de la stabilité des métaux avec l'ion oxygène dans la couche de TiO_2 . D'autre part, les métaux à faible valeur d'électronégativité réagissent avec la couche de TiO_2 , et forment plus de lacunes d'oxygène à l'interface TiO_2 /métal [9]. L'existence de ces lacunes permet d'expliquer les valeurs négatives de capacités observées à basses fréquences lors de l'utilisation de l'aluminium ou du titane comme électrode supérieure.

Commençons tout d'abord par expliquer l'origine de la densité de capacité plus élevée dans le cas du titane et de l'aluminium par rapport au cas du platine et de l'or. Cette augmentation de la capacité peut être expliquée par une réduction d'épaisseur de TiO_2 suite à une réaction d'interface entre le titane et le TiO_2 ou l'aluminium et le TiO_2 . En effet, les analyses XPS montrent la formation d'une couche d'interface dans les deux cas. Cette réaction est absente dans le cas du platine. Ainsi, en prenant le cas du platine comme référence, et d'après les mesures XRR qui montrent une épaisseur d'environ 22 nm pour la couche de TiO_2 , les valeurs de capacités impliquent une réduction de l'épaisseur de 2,6 nm dans le cas de titane et de 3,5 nm dans le cas d'aluminium. À noter que la couche de TiO_2 réduite par cette réaction d'interface a un comportement plus métallique que diélectrique.

Concernant les valeurs négatives des capacités observées dans le cas du titane et de l'aluminium en dessous de 100 Hz, elles sont probablement dues aux lacunes d'oxygène générées à l'interface entre Ti/TiO_2 et Al/TiO_2 . Cet effet a déjà été observé pour des condensateurs à base de BaTiO_3 dopé hydrogène et pour des matériaux de type BiFeO_3 [27, 28].

L'observation d'une "capacité négative" signifie que le matériau affiche un comportement inductif, c'est-à-dire que le courant est en retard par rapport à la tension. Selon Jonscher et Ershov, cet effet est davantage visible dans le domaine temporel [29, 30]. Lors de l'application d'une tension positive à un diélectrique, au bout d'un certain temps, le courant augmente, ce qui se traduit dans le domaine fréquentiel par une capacité négative dans une certaine plage de fréquences. L'augmentation du courant dans le temps, et donc cette capacité négative, est attribuée à plusieurs phénomènes, comme la modification de la concentration de pièges de charges, la modification des hauteurs de barrière électroniques aux joints de grain, la diminution de la largeur de la barrière de Schottky à l'interface métal-diélectrique ou encore d'autres effets [27]. L'hypothèse privilégiée ici est la migration des espèces ioniques, notamment des lacunes d'oxygènes chargées à partir du diélectrique vers la cathode où elles viennent s'accumuler avec les lacunes déjà présentes suite à la création de la couche d'interface (cas des électrodes à faible valeur d'électronégativité). L'accumulation de ces lacunes au

voisinage de l'électrode induit une réduction de hauteur de la barrière d'énergie. En effet, à basses fréquences les lacunes ont plus de temps pour arriver jusqu'à la cathode. Au-dessus d'une concentration critique des lacunes, la largeur de barrière est suffisamment faible pour permettre le transport par effet tunnel direct des électrons de la cathode vers le diélectrique. Le courant augmente alors soudainement, ce qui conduit à des valeurs de capacité négatives [28].

Pour le cas de l'or, et d'après la littérature, lorsqu'il est déposé sur TiO_2 , l'or a un effet catalytique qui permet d'oxyder des molécules comme le mono-oxyde de carbone (CO). Des études montrent la possibilité de création des lacunes d'oxygène suite à cet effet catalytique [31]. L'accumulation de ces lacunes d'oxygène à l'interface avec l'or pourrait expliquer la faible valeur de la capacité mesurée dans ce cas. Cette hypothèse peut être confortée par le calcul effectué au chapitre 1 qui montre qu'avec seulement 4% d'atomes d'oxygène en moins, la constante diélectrique peut être réduite de 38 %, ce qui expliquerait par conséquent la diminution de la valeur de la capacité.

Enfin, dans le cas du platine, cet effet catalytique sur TiO_2 est beaucoup plus faible d'après les différentes études publiées. C'est pourquoi, une valeur de capacité élevée et stable en fréquences est obtenue.

III. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons montré l'effet des électrodes inférieure et supérieure sur les propriétés diélectriques des capacités MIM à base de TiO_2 . Pour l'influence de l'électrode inférieure, le dépôt de TiO_2 sur une couche de Ru ou RuO_2 conduit à la même structure rutile de TiO_2 mais avec une faible constante diélectrique dans le cas de Ru. En s'appuyant sur des images AFM et des mesures XRD dans le plan, on a montré une différence de taille des grains des couches TiO_2 . Cette différence en taille des grains explique la différence des constantes diélectriques. De plus, l'influence de la taille de grains sur la conductance a été mise en évidence pour les couches de TiO_2 dopées et non dopées en aluminium.

Pour l'étude de l'influence de l'électrode supérieure, quatre différents métaux ont été utilisés qui sont le platine, le titane, l'aluminium et l'or. La densité de la capacité par unité de surface, et donc la constante diélectrique, s'est révélée dépendre largement de la nature de l'électrode. Seul le platine possède un bon comportement de la capacité en fonction de la fréquence et donc une constante diélectrique ne dépendant pas de l'interface. Dans le cas du titane et de l'aluminium, des mesures par XPS ont révélées l'existence d'une couche d'interface suite à une réduction de la couche d'oxyde de titane par le métal de l'électrode. Cette réduction induit une diminution de l'épaisseur effective de la couche de TiO_2 et par conséquent une augmentation de la capacité. D'autre part, les valeurs de capacité négative observées à basses fréquences dans le cas du titane et de l'aluminium peuvent être

expliquées par l'accumulation des lacunes d'oxygènes à l'interface Ti/TiO₂ ou Al/TiO₂. Aucune réaction d'interface n'a été détectée dans le cas de l'or ou du platine, mais un effet catalytique, notamment avec l'or, existe et qui peut conduire à la création des lacunes d'oxygène à l'interface d'où une diminution de la capacité ou autrement dit de la constante diélectrique.

Références

- [1] L. Curecheriu, M. T. Buscaglia, V. Buscaglia, Z. Zhao, L. Mitoseriu, "Grain size effect on the nonlinear dielectric properties of barium titanate ceramics." *Applied Physics Letters* 97.24 (2010): 242909.
- [2] V. Brize, G. Gruener, J. Wolfman, K. Fatyeyeva, M. Tabellout, M. Gervais, and F. Gervais, "Grain size effects on the dielectric constant of $\text{CaCu}_3\text{TiO}_{12}$ ceramics." *Materials Science and Engineering: B* 129.1 (2006): 135-138.
- [3] K. V. R. Prasad, A. R. Raju, and K. B. R. Varma, "Grain size effects on the dielectric properties of ferroelectric $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ ceramics." *Journal of materials science* 29.10 (1994): 2691-2696.
- [4] K. McKenna, A. Shluger, V. Iglesias, M. Porti, M. Nafra, M. Lanza, G. Bersuker, "Grain boundary mediated leakage current in polycrystalline HfO_2 films." *Microelectronic Engineering* 88.7 (2011): 1272-1275.
- [5] J. Nowotny, T. Bak, T. Burg, M. K. Nowotny, and L. R. Sheppard, "Effect of grain boundaries on semiconducting properties of TiO_2 at elevated temperatures." *The Journal of Physical Chemistry C* 111.27 (2007): 9769-9778.
- [6] K. Murakami et al., "Nanoscale characterization of TiO_2 films grown by atomic layer deposition on RuO_2 electrodes." *ACS applied materials & interfaces* 6.4 (2014): 2486-2492.
- [7] S. Sahoo, U. Dash, S. Parashar, and S. Ali, Frequency and temperature dependent electrical characteristics of CaTiO_3 nano-ceramic prepared by high-energy ball milling." *Journal of Advanced Ceramics* 2.3 (2013): 291-300.
- [8] S. F. Liu, Y. J. Wu, J. Li, and X. M. Chen, "Effects of oxygen vacancies on dielectric, electrical, and ferroelectric properties of $\text{Ba}_4\text{Nd}_2\text{Fe}_2\text{Nb}_8\text{O}_{30}$ ceramics." *Applied Physics Letters* 104.8 (2014): 082912.
- [9] N. Zhong, H. Shima, H. Akinaga, "Rectifying characteristic of $\text{Pt/TiO}_x/\text{metal/Pt}$ controlled by electronegativity." *Applied Physics Letters* 96.4 (2010): 042107.
- [10] J. J. Yang, J. Strachan, F. Miao, M.-X. Zhang, M. Pickett, W. Yi, D. Ohlberg, G. Medeiros-Ribeiro, and R. Williams, "Metal/ TiO_2 interfaces for memristive switches." *Applied Physics A* 102.4 (2011): 785-789.
- [11] B. Hudec, K. Husekova, E. Dobrocka, T. Lalinsky, J. Aarik, A. Aidla, and K. Frohlich, "High-permittivity metal-insulator-metal capacitors with TiO_2 rutile dielectric and RuO_2 bottom electrode." *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. Vol. 8. No. 1. IOP Publishing, 2010.
- [12] C. Vallée, P. Gonon, C. Jorel, and F. El Kamel, "Electrode oxygen-affinity influence on voltage nonlinearities in high-k metal-insulator-metal capacitors." *Applied Physics Letters* 96.23 (2010): 233504.

- [13] M. W. Allen, and S. M. Durbin, "Influence of oxygen vacancies on Schottky contacts to ZnO." *Applied Physics Letters* 92.12 (2008): 122110.
- [14] M. Stengel and N. A. Spaldin, "Origin of the dielectric dead layer in nanoscale capacitors." *Nature* 443.7112 (2006): 679.
- [15] S. Yakovlev, J. Zekonyte, C. H. Solterbeck, and M. E. Souni, "Interfacial effects on the electrical properties of multiferroic BiFeO₃/Pt/Si thin film heterostructures." *Thin Solid Films* 493.1 (2005): 24-29.
- [16] C. Badini, et al. "Thermal Shock and Oxidation Behavior of HiPIMS TiAlN Coatings Grown on Ti-48Al-2Cr-2Nb Intermetallic Alloy." *Materials* 9.12 (2016): 961
- [17] L. S. Dake and R. J. Lad, "Electronic and chemical interactions at aluminum/TiO₂ (110) interfaces." *Surface science* 289.3 (1993): 297-306.
- [18] A. Chaker, P. D. Szkutnik, J. Pointet, P. Gonon, C. Vallee, and A. Bsiesy, "Understanding the mechanisms of interfacial reactions during TiO₂ layer growth on RuO₂ by atomic layer deposition with O₂ plasma or H₂O as oxygen source." *Journal of Applied Physics* 120.8 (2016): 085315.
- [19] G. Rocker and W. Gopel, "Titanium overlayers on TiO₂ (110)." *Surface science* 181.3 (1987): 530-558.
- [20] J. T. Mayer, U. Diebold, T.E. Madey, and E. Garfunkel, Titanium and reduced titania overlayers on titanium dioxide (110)." *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 73.1 (1995): 1-11.
- [21] <https://xpssimplified.com>
- [22] M. Murdoch, et al. "The effect of gold loading and particle size on photocatalytic hydrogen production from ethanol over Au/TiO₂ nanoparticles." *Nature Chemistry* 3.6 (2011): 489-492.
- [23] J. F. Moulder, *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy: a reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data*. Eds. Jill Chastain, and Roger C. King. Eden Prairie, Minnesota: Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corporation, 1992.
- [24] K. S. Kim, N. Winograd, and R. E. Davis, "Electron spectroscopy of platinum-oxygen surfaces and application to electrochemical studies." *Journal of the American Chemical Society* 93.23 (1971): 6296-6297.
- [25] M. Kahn, *Elaboration par PE-MOCVD à injection pulsée et caractérisation de matériaux à forte permittivité de type multicouches ou alliées pour des applications capacités MIM*. Diss. Université Joseph-Fourier-Grenoble I, 2008.
- [26] U. Diebold, "The surface science of titanium dioxide." *Surface science reports* 48.5 (2003): 53-229.
- [27] F. El Kamel, P. Gonon, F. Jomni, B. Yangui, "Observation of negative capacitances in metal-insulator-metal devices based on a-BaTiO₃: H." *Applied Physics Letters* 93.4 (2008): 042904.

- [28] Q. Ke, X. Lou, H. Yang, A. Kumar, K. Zeng, and J. Wang, "Negative capacitance induced by redistribution of oxygen vacancies in the fatigued BiFeO₃-based thin film." *Applied Physics Letters* 101.2 (2012): 022904.
- [29] A. K. Jonscher, "The physical origin of negative capacitance." *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics* 82.1 (1986): 75-81.
- [30] M. Ershov, H. C. Liu, L. Li, M. Buchanan, Z. R. Wasilewski, and A. K. Jonscher, "Negative capacitance effect in semiconductor devices." *IEEE Transactions on Electron Devices* 45.10 (1998): 2196-2206.
- [31] Y. Maeda, Y. Iizuka, and M. Kohyama, "Generation of oxygen vacancies at a Au/TiO₂ perimeter interface during CO oxidation detected by in situ electrical conductance measurement." *Journal of the American Chemical Society* 135.2 (2013): 906-909.

Chapitre 5 : Elaboration et caractérisations des structures MIM tridimensionnelles à base d'oxyde de titane

Afin d'augmenter la densité de la capacité des structures MIM et pour atteindre des valeurs supérieures à 100 nF/mm^2 , le condensateur MIM planaire doit être remplacé par une structure tridimensionnelle, dite MIM 3D [1]. Ces structures permettent d'augmenter la valeur de la capacité à empreinte constante sur la surface. Dans la première partie de ce chapitre, nous aborderons l'étude de la réalisation des tranchées ou des trous dans un substrat de silicium en utilisant une gravure plasma dans un réacteur ICP. Ces motifs serviront ensuite comme substrat en trois dimensions où seront déposées les structures MIM 3D. Deux procédés de gravure ont été utilisés. Le premier est le procédé Bosch qui alterne gravure et passivation en utilisant le C_4F_8 et le SF_6 comme réactifs. Nous verrons que ce procédé permet d'obtenir des profils droits sur une profondeur importante. Le deuxième est et le procédé RIE standard qui utilise le SF_6 et l' O_2 comme réactifs. Ce dernier permet d'obtenir des profils inclinés qui se sont révélés plus adaptés à la réalisation des MIM 3D. Dans la deuxième partie de ce chapitre, des structures MIM ont été déposées dans ces tranchées et trous coniques puis caractérisées par microscopie électronique à balayage et par une étude de leurs propriétés électriques et diélectriques.

I. Elaboration des structures MIM 3D

La réalisation des condensateurs MIM 3D nécessite la maîtrise de trois étapes technologiques :

- la première étape est la photolithographie. Elle est utilisée pour réaliser un masque en résine composé des motifs sur un substrat de silicium,
- la deuxième étape est la gravure du substrat de silicium à l'aide du masque de résine réalisé par photolithographie,
- la troisième étape est le dépôt des couches minces composant la structure MIM qui sont l'électrode inférieure, l'isolant et l'électrode supérieure.

I.1. La photolithographie

Ce procédé vise à transférer les motifs d'un masque sur une couche de résine. L'étape de photolithographie consiste tout d'abord à étaler une couche de résine photosensible sur la surface du substrat à l'aide d'une tournette. La résine est ensuite exposée à un faisceau lumineux, généralement

dans l'ultra-violet, à travers le masque qui comporte des zones opaques représentant les motifs à transférer sur le substrat. La résine exposée est ensuite éliminée dans un solvant, le développeur.

Afin de réaliser les tranchées et les ouvertures cylindriques sur un substrat de silicium, un masque spécifique en verre a été fabriqué. Il comporte des réseaux (ouvertures-espacements) de cercles et de lignes de différentes ouvertures et différents espacements. Ainsi, ces réseaux sont plus ou moins denses ce qui permet d'obtenir des condensateurs MIM avec une densité variable. Plus précisément, les ouvertures des motifs circulaires sont de 1, 3, 5, 8, 10, 15 ou 20 μm avec différents espacements de 1, 3, 5, 10 ou 20 μm . De même, les ouvertures des lignes sont de 1, 3, 5, 8 ou 10 μm et les espacements de 1, 3, 5, 10 ou 20 μm pour une longueur totale du réseau de 5000 μm .

I.1.1. Photolithographie des motifs

L'étape de gravure profonde nécessite l'utilisation d'une résine épaisse, de quelques micromètres. La résine utilisée ici est l'AZ5462, cette résine est étalée sur des wafers de silicium orientées (100) de 100 mm de diamètre.

Une recette standard de photolithographie de ce type de résine a été utilisée. Tout d'abord, un promoteur d'adhérence (VM 652) est étalé sur la surface du substrat avec une vitesse de rotation de 4000 tr/mn et une accélération de 2000 rpm/s pendant 60s pour améliorer l'adhérence de la résine. La résine AZ5462 est ensuite étalée en utilisant les conditions d'étalement du promoteur. L'évaporation des solvants de la résine après l'étalement est effectuée sur une plaque chauffante à 100°C pendant 90 secondes. Puis, l'exposition de la résine est effectuée sur un équipement d'insolation MJB4 avec un aligneur UV contenant une raie à 365 nm avec une durée d'insolation de 105 secondes. La résine est ensuite développée par immersion dans le développeur pendant 165 secondes. La figure 5.1 montre que la recette standard ne permet pas d'avoir les profils souhaitables pour les motifs car les lignes obtenues ne sont pas droites.

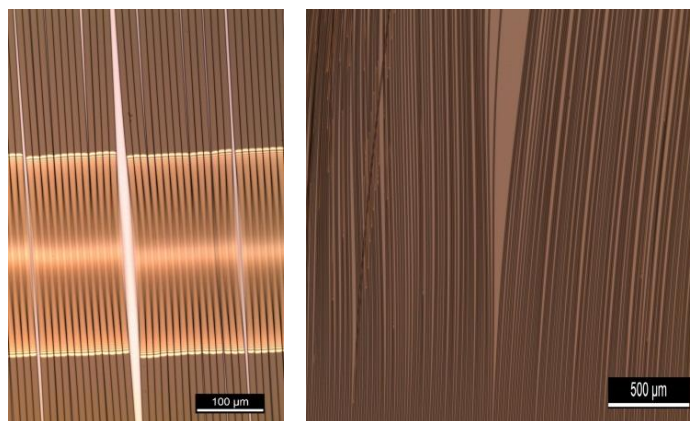


Figure 5.1. Images par microscopie optique des lignes de résine obtenues en utilisant une recette standard de photolithographie sur couche épaisse de résine

D'après la littérature, ce problème serait dû à la présence d'une trop grande concentration de solvant dans la couche de résine [2]. Après l'étalement de résine, la concentration moyenne du solvant dans le film est comprise entre 20% (films minces) et 40% (films épais). L'utilisation du recuit à 100 °C permet de diminuer la concentration du solvant par évaporation et diffusion mais pas suffisamment [2].

La figure 5.2 montre l'évolution de la concentration du solvant pour deux épaisseurs différentes du film de résine en fonction du temps et de la température de recuit. On peut remarquer une diminution de la concentration du solvant en fonction du temps de recuit pour atteindre une valeur presque constante après une centaine de secondes. Par ailleurs, on peut constater un effet très important de la température de recuit sur la diminution de la concentration du solvant ; plus la température de recuit augmente plus la concentration du solvant diminue.

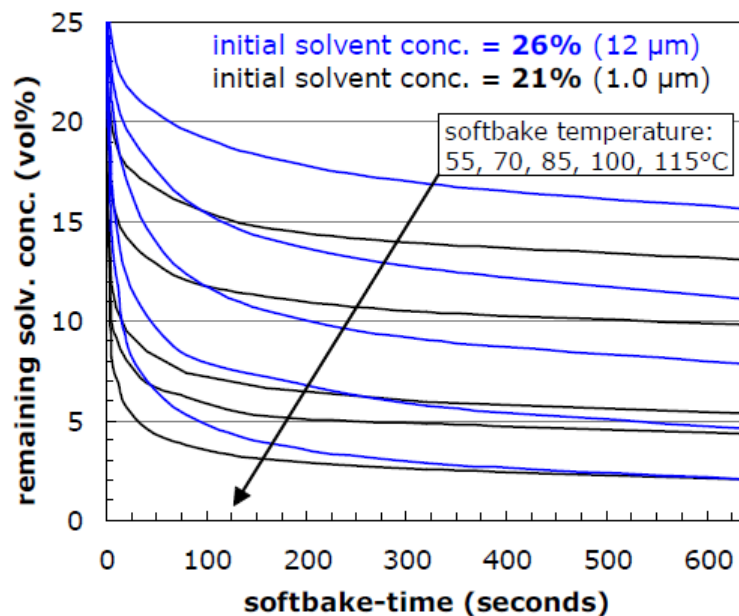


Figure 5.2. Evolution de la concentration du solvant résiduel dans une couche de résine en fonction du temps de recuit pour différentes températures [2]

Par conséquent, la durée de recuit de nos couches de résine a été montée à six minutes mais sans que cela ne donne de bons résultats comme le montre la figure 5.3. Cela indique qu'une grande concentration du solvant est toujours présente dans le couche de résine, d'où la nécessité d'augmenter la température de recuit au-dessus de 100°C.

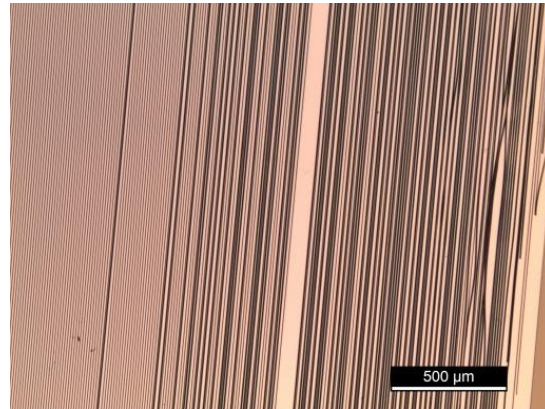


Figure 5.3. Images par microscopie optique des lignes de résine obtenues après un recuit à 100 °C durant six minutes

Pour une température de recuit de 120°C, des profils bien droits ont été obtenus comme le montre la figure 5.4.a. En revanche, il n'a pas été possible de développer la résine sur la totalité de la surface même avec une durée de six minutes de développement comme le montre la figure 5.4.a. Etant très élevée, la température de recuit risque de brûler la couche de résine, ce qui rend difficile l'obtention des profils propres sur toute la surface. L'utilisation d'une température de recuit de 110°C permet d'obtenir des lignes droites et propres comme le montre la figure 5.4.b. Ce résultat indique qu'un traitement à 110°C permet une diminution de la concentration de solvant en évitant de brûler la couche de résine.

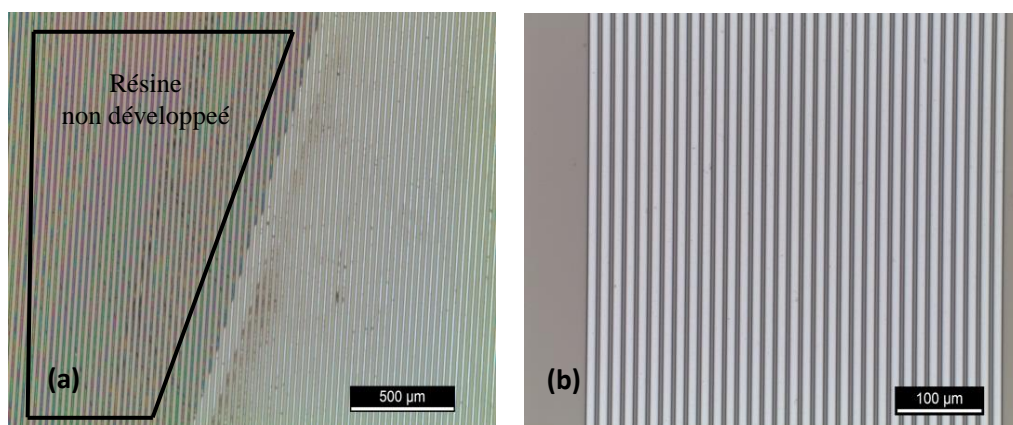


Figure 5.4. Images par microscopie optique des lignes de résine obtenues après un recuit à (a) 120 °C ou à (b) 110 °C

De même, pour obtenir des résultats satisfaisants, les autres paramètres du procédé de photolithographie ont dû être modifiés. Ainsi, la durée d'exposition a été fixée à 80s au lieu de 105s

dans la recette standard pour éviter la surexposition de la résine et la durée de développement a été fixée à 180 secondes [3].

Les différents paramètres du procédé de photolithographie utilisés sont résumés dans le tableau 5.1.

Etape	Condition
Couchage	4000 rpm (acc : 2000 rpm/s) 60 s
Recuit	260 s @ 110°C
Exposition	80 s
Développement	180 s

Tableau 5.1. Les paramètres expérimentaux du procédé de photolithographie sur résine épaisse.

Cette optimisation des paramètres du procédé de lithographie a permis d'obtenir des profils très nets qui comportent des lignes et des cercles avec une épaisseur de résine de $5.3 \mu\text{m}$ comme le montrent les images MEB de la figure 5.5.a, b.

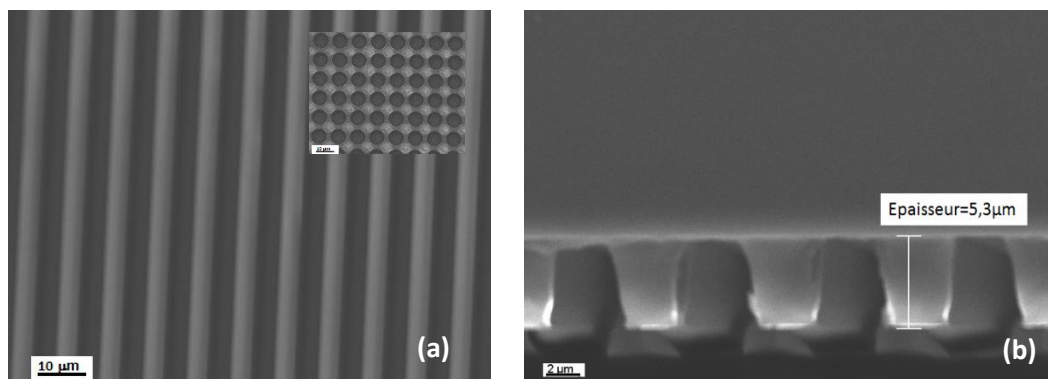


Figure 5.5. (a) Vue de dessus par MEB de motifs en résine comportant des lignes et des cercles.
(b) Vue en coupe de la couche de résine photolithographiée.

I.2. Gravure du silicium

Les motifs de résine réalisés par photolithographie sur résine épaisse ont été utilisés dans l'étape de gravure du silicium, où les lignes en résine ont permis d'aboutir à des tranchées dans le silicium tandis que les cercles ont donné des trous. La gravure des trous et des tranchées a été réalisée dans un réacteur DRIE. Deux procédés de gravure ont été étudiés; le procédé Bosch qui permet d'obtenir des profils profonds et anisotropes et le procédé RIE standard qui permet d'obtenir des profils inclinés.

I.2.1. Gravure par procédé Bosch

Le procédé de gravure Bosch est basé sur la répétition d'une séquence qui comprend une étape de gravure suivie d'une étape de passivation. La gravure utilise le SF_6 comme réactif tandis que la passivation utilise le C_4F_8 [4].

I.2.1.1. Influences des paramètres de gravure sur les profils des motifs gravés

Dans la première partie de cette étude, la recette de base du procédé de gravure Bosch a été utilisée. Cette recette destinée à réaliser une gravure profonde du silicium est composée de deux étapes :

- la gravure : un mélange de SF_6 à un débit de 450 sccm et d' O_2 à un débit de 45 sccm est introduit pour maintenir une pression à 55 mTorr pendant 2,8 s. La puissance de la source plasma ICP est portée à 2000 W et celle de la source RF à 33 W,
- la passivation : le gaz C_4F_8 est introduit à un débit de 250 sccm pour maintenir une pression de 15 mTorr pendant 2 s. La puissance de la source ICP est portée à 1600 W tandis que la source RF est coupée.

Les résultats montrent que cette recette de gravure conduit à la formation du silicium noir (*black silicon*) au fond des tranchées et des trous gravés comme le montre la figure 5.6.

En effet, le silicium noir ou (*black silicon*) est un défaut largement connu dans la gravure de silicium. Il résulte de certaines conditions expérimentales des plasmas qui conduisent à un retrait incomplet de la couche de passivation ou à une ré-déposition de produits de gravure qui pourraient créer une couche de passivation plus résistante à la gravure. Cela pourrait entraîner un taux d'élimination de la couche de passivation non uniforme sur les surfaces horizontales et donc la formation des «*nanopillars*» en raison d'un effet de micro-masking. Pour éviter la formation du *black silicon*, les paramètres standard de gravure ont dû être modifiés.

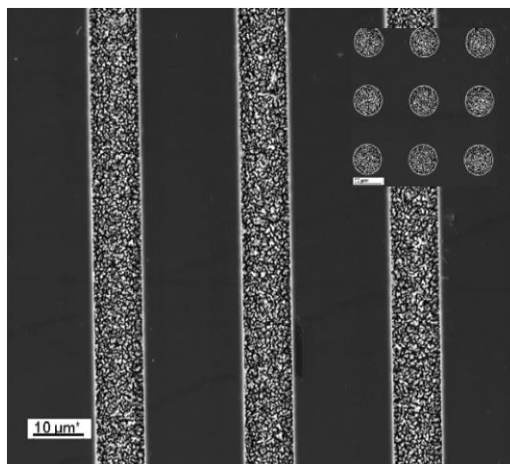


Figure 5.6. Vue de dessus par MEB des tranchées et des trous après gravure du silicium par le procédé Bosch avec une puissance d'autopolarisation de 33 W.

D'après la littérature, la couche de *black silicon* est généralement éliminée en modifiant la puissance d'autopolarisation (Bias) et la pression durant l'étape de gravure [5, 6].

Le premier paramètre qui a été modifié est la puissance d'autopolarisation. L'augmentation de puissance permet d'accroître la densité des ions atteignant le substrat, ce qui va éliminer plus rapidement la couche de passivation en raison du bombardement assisté par des ions pendant l'étape de gravure. Avec une puissance d'autopolarisation de 43W et 55 W, on remarque la diminution du *black silicon* par la réduction de phénomène de *micromasking*. Ceci est présenté sur la figure 5.7.a, b [5, 6].

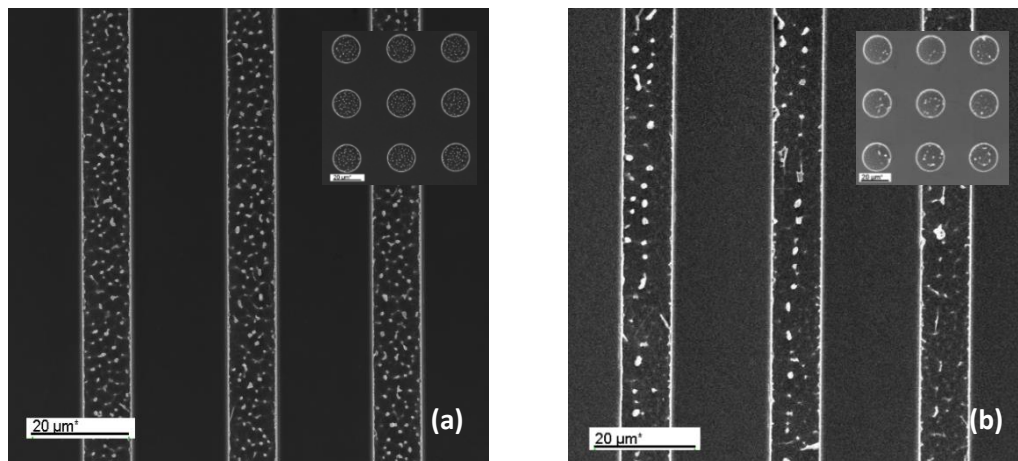


Figure 5.7. Vue de dessus par MEB des tranchées et des trous après gravure du silicium par le procédé Bosch avec une puissance d'autopolarisation de (a) 43 W ou de (b) 55 W

L'augmentation de la puissance d'auto-polarisation induit une réduction du *black silicon* dans les tranchées et les trous mais sans qu'il soit éliminé complètement comme on peut voir sur la figure 5.7. Une augmentation supplémentaire de la puissance est encore possible, mais au risque de favoriser la gravure latérale (sous la résine) et donc la création d'*undercut* et de *bowing* (voir plus loin). Une solution pour supprimer le *black silicon* consiste à réduire la pression durant l'étape de gravure, ce qui conduit à une augmentation du libre parcours moyen des ions et une diminution de la densité des radicaux F^* .

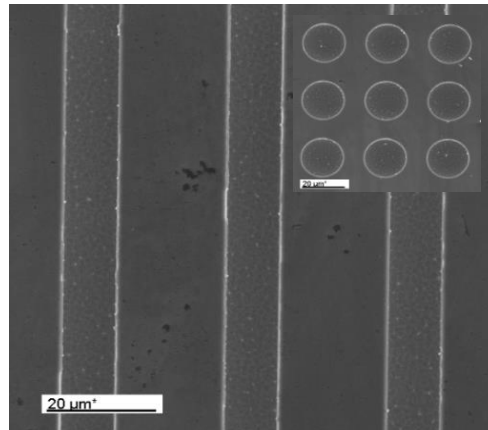


Figure 5.8. Vue de dessus par MEB des tranchées et des trous après gravure du silicium par le procédé Bosch avec une pression de 35 mTorr

Ainsi, il s'est avéré qu'une réduction de la pression du 55 mTorr vers 35 mTorr conduit à une augmentation de l'énergie des ions ce qui permet de graver plus facilement la couche de passivation, tout en gardant une densité des radicaux F^* suffisante pour graver le silicium. Dans ces conditions, il a été possible d'éliminer complètement le *black silicon* du fond des tranchées et des trous comme on peut voir sur la figure 5.8.

Enfin, l'optimisation des valeurs de la pression et de la puissance d'autopolarisation a permis d'avoir des motifs gravés avec profils sans défauts comme le montre les images MEB de la figure 5.9. La gravure du silicium par procédé Bosch permet d'obtenir des profils anisotropes avec toutefois la présence d'une importante rugosité des flancs, dite *scalloping* qui risque de compromettre le dépôt d'une structure MIM uniforme, d'autant plus que les flancs des ouvertures sont à 90° par rapport à la surface.

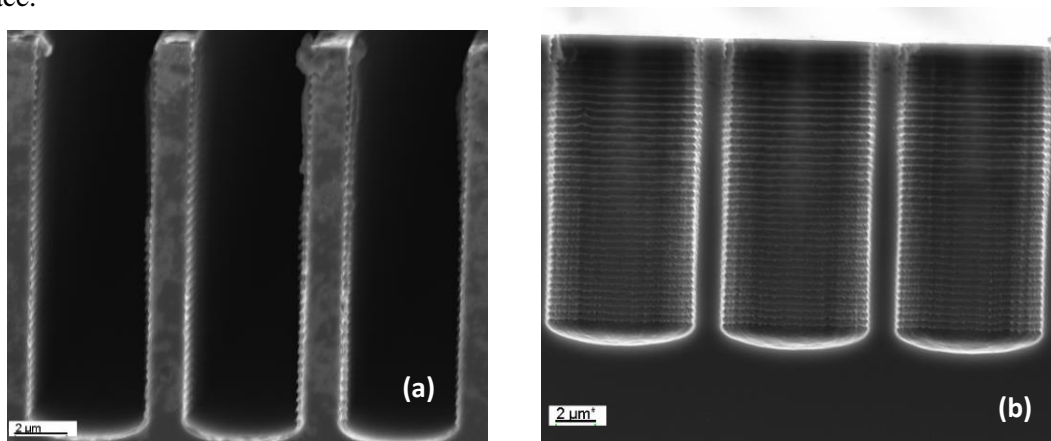


Figure 5.9. Vue en coupe par MEB (a) des tranchées et (b) des trous gravés dans le silicium avec le procédé Bosch avec une recette de gravure adaptée.

Les paramètres du procédé Bosch adapté sont résumés dans le tableau 5.2

Paramètre	Gravure	Passivation
Temps	3 s	2 s
Pression	35 mTorr	15 mTorr
C₄F₈	0	250 sccm
SF₆	450 sccm	0
O₂	45 sccm	0
Source ICP	2000 W	1600 W
Source RF	55 W	0
Température	10 °C	10 °C

Tableau 5.2. Paramètres utilisés dans le procédé Bosch dans l'étape de gravure et l'étape de passivation

I.2.1.2. Influence des dimensions et des formes des motifs d'ouvertures

La figure 5.10 illustre l'influence de la dimension et de la forme des motifs de silicium à graver sur leur vitesse de gravure par le procédé plasma. Ainsi, une vitesse de gravure différente est observée entre les trous et les tranchées de mêmes dimensions. En effet, pour une tranchée (ligne) de 10 µm de largeur, une vitesse de 5,3 µm/min est mesurée, alors que cette vitesse est 5,1 µm/min pour un trou de 10 µm de diamètre. De plus, cette vitesse de gravure varie en fonction des dimensions des motifs ; une vitesse de 4,5 µm/min est obtenue pour les trous avec un diamètre de 3 µm, et une vitesse de 5,3 µm/min pour ceux avec un diamètre de 10 µm. Ces résultats indiquent que la chimie du plasma SF₆/C₄F₈ est sensible à la surface totale du silicium exposée à la gravure. Une telle dépendance de la vitesse de gravure de la surface exposée est connue et se manifeste dans le cas de gravure des motifs à fort rapport d'aspect. Cet effet est connu sous le nom ARDE (Aspect Ratio Dependent Etching).

L'ARDE est lié à une vitesse de gravure non uniforme sur l'ensemble d'une plaque de silicium contenant des ouvertures de différentes tailles. On remarque une diminution de la vitesse de gravure dans un motif lorsque le facteur d'aspect augmente à cause d'une diminution du transport des espèces réactives dans les profils profonds [7]. Ce phénomène a été largement étudié et plusieurs hypothèses sont mises en avant pour expliquer ce phénomène [8, 9].

D'après la littérature, les principaux mécanismes à l'origine de l'effet ARDE sont liés à la différence de flux d'espèces neutres et d'ions en fonction du rapport d'aspect. En effet, d'après le transport de type Knudsen de particules dans des profils gravés, la concentration des radicaux diminue lorsque le facteur d'aspect augmente. En effet, le flux d'ions est perdu sur les flancs lorsque le facteur d'aspect

augmente d'où la diminution des ions qui arrivent au fond des profils. De plus, il y a un effet important des charges accumulées sur le masque isolant et qui peuvent aussi dévier la trajectoire des ions [4, 10].

Concernant la différence en vitesse de gravure entre les tranchées et les trous, celle-ci peut être expliquée par une surface exposée plus importante dans le cas des tranchées et en contact direct avec le fluor ce qui donne une vitesse de gravure plus élevée que celle des trous.

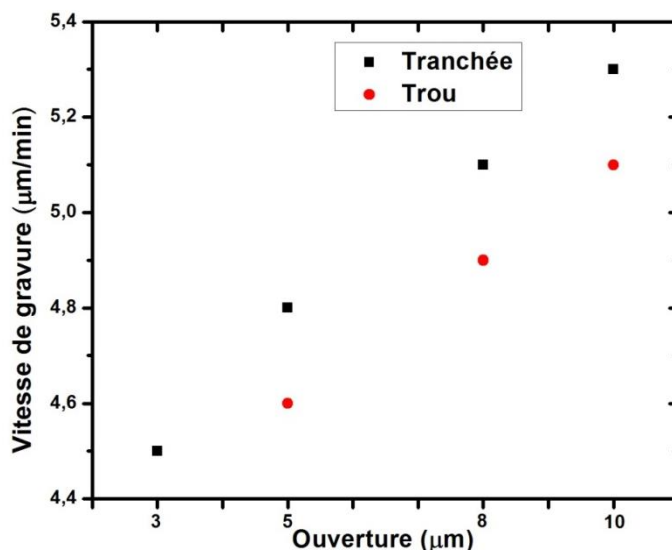


Figure 5.10. Vitesse de gravure des trous et des tranchées en fonction de la dimension des motifs lors d'un procédé Bosch

I.2.1.3. Dépôt de l'oxyde de silicium et du ruthénium

Une fois que les échantillons ont été gravés à la profondeur désirée, l'étude a porté sur la possibilité de réaliser des structures MIM en 3D sur des ouvertures à flancs droits gravées dans le silicium. Une couche de 500 nm de SiO_2 a été déposée par PECVD pour assurer l'isolation entre la structure MIM et le substrat de silicium, puis un dépôt par PVD d'une couche de ruthénium de 70 nm d'épaisseur a été réalisé. Une analyse de la morphologie des couches déposées a été effectuée. Les résultats montrent qu'il n'y a presque pas de dépôt de SiO_2 en bas des tranchées comme l'illustre l'image MEB représentée par la figure 5.11.a. De plus, une discontinuité de la couche de ruthénium est observée dans les creux de la rugosité des flancs des trous comme le montre la figure 5.11.b. On peut donc déduire de ces résultats que la présence du *scalloping* et des flancs à angles droits rend très difficile le dépôt des couches minces de la structure MIM du moins par les techniques de dépôt PVD ou évaporation.

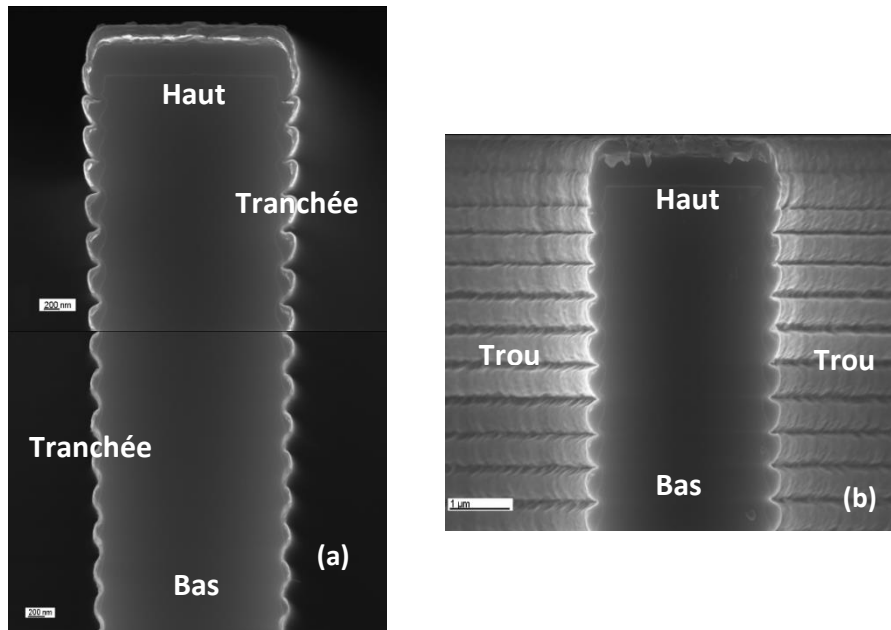


Figure 5.11. Vue en coupes par imagerie MEB (a) d'une tranchée (b) ou trou gravés dans le silicium après dépôt d'une couche de SiO_2 et d'une couche de Ru

I.2.2. Motifs gravés à flancs inclinés

Un procédé alternatif au procédé de gravure Bosch qui évite l'effet *scalloping* et le motif à angles droits a été développé. L'idée principale est de réaliser des motifs gravés dont les parois sont exemptes de scalloping et inclinés de quelques degrés afin de favoriser le dépôt des couches continues de la structure MIM.

La figure 5.12 illustre schématiquement l'avantage que représente la forme du profil incliné des motifs gravés par rapport au profil droit avec ou sans effet de scalloping. Le principal avantage est un meilleur passage de marche obtenu avec les structures inclinées [11].

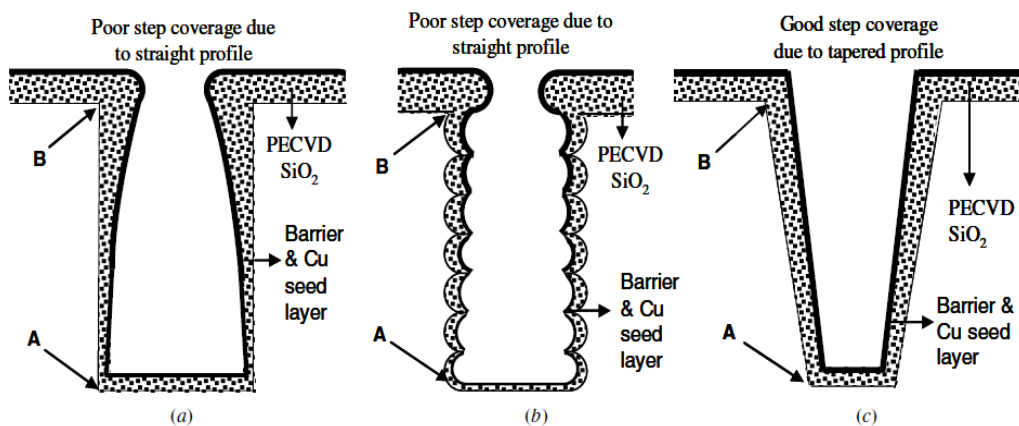


Figure 5.12. Représentation schématique de différents profils de motifs gravés et les caractéristiques des couches de SiO_2 déposées pour un (a) profil vertical (b) profil Bosch (c) profil incliné [11]

Des motifs gravés à flancs inclinés sont actuellement utilisés dans l'intégration des circuits intégrés en 3D. En effet, ces trous dits *through-silicon vias* ou TSV, traversent complètement le substrat de silicium pour fournir la connexion électrique entre circuits intégrés empilés. Ils permettent de réduire la longueur d'interconnexion et d'augmenter la densité de contacts entre les circuits intégrés en 3D [12-15].

Ces trous TSV gravés dans le silicium ont une forme conique, avec un angle d'inclinaison de 84° qui permet d'obtenir des couches des matériaux déposés plus conformes. Ce profil incliné est obtenu par gravure en utilisant un mélange de gaz de SF_6/O_2 ou $\text{SF}_6/\text{C}_4\text{F}_8$ dans un régime cryogénique ou à température ambiante [16-19].

Dans cette thèse, nous avons mis au point un procédé qui permet de réaliser des trous à flancs inclinés composé de deux étapes de gravure RIE illustré par les schémas de la figure 5.13 :

Première étape de gravure : Cette étape est utilisée pour produire des flancs à profil de paroi inclinée. Il s'agit d'un procédé de gravure isotrope contrôlé en utilisant de l'hexafluorure de soufre (SF_6) et de l'oxygène (O_2). Le plasma du gaz SF_6 produit beaucoup de radicaux fluor pour graver le silicium, et l'oxygène joue un rôle sur la passivation des parois latérales et sur le contrôle de la gravure latérale. Un compromis entre les gaz (SF_6 et O_2) est important afin d'obtenir le profil désiré de la paroi. Cependant, à la fin de cette étape une courbure est formée au sommet des motifs comme montre la figure 5.13.a.

Deuxième étape de gravure : Après avoir terminé la première étape, la couche de résine est retirée par une gravure sous plasma O_2 . Le substrat de silicium est ensuite soumis à un processus de gravure isotrope pleine plaque sans masque. Dans cette étape, les motifs sont soumis à un plasma de gravure SF_6 riche en radicaux de fluor. Cette réaction est effectuée dans des conditions spécifiques pour graver sélectivement les courbures laissées près de l'ouverture des motifs, et beaucoup moins le volume des motifs, ce qui permet finalement d'obtenir une paroi bien arrondie (figure 5.13.c) [11].

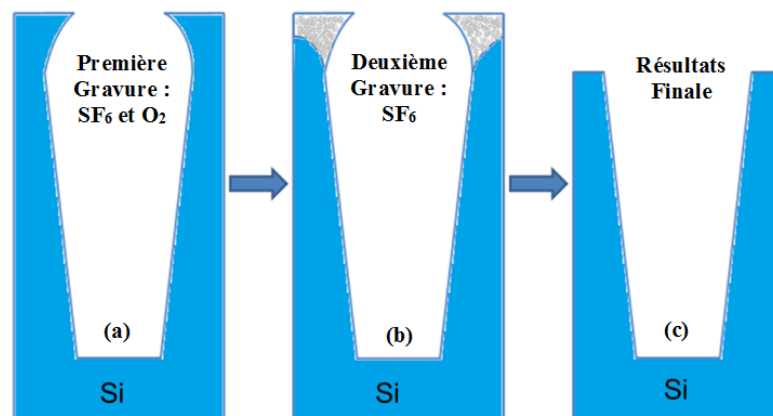
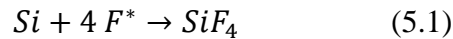


Figure 5.13. Représentation schématique des profils de trous gravés dans le silicium obtenus après deux étapes de gravure RIE.

I.2.2.1. Première étape de gravure : Plasma SF_6 et O_2

La gravure du silicium avec une chimie SF_6/O_2 est l'étape fondamentale pour obtenir les profils inclinés des flancs. La maîtrise de cette gravure est indispensable afin d'obtenir les profils désirés. De nombreuses études ont été réalisées pour comprendre les mécanismes de gravure du silicium par les gaz SF_6/O_2 et la figure 5.14 représente schématiquement le mécanisme mis en jeu. Selon ce mécanisme, le SF_6 va produire des radicaux fluorés F^* , des ions SF_x^+ et des électrons. Les radicaux fluorés F^* réagissent avec les atomes de silicium et forment des espèces volatiles du type SiF_4 [20-22].



Les ions SF_x^+ sont dirigés vers les flancs et le fond du trou grâce à la tension de polarisation du substrat, le « bias ». Ces ions permettent de graver la couche de passivation en fond du motif. L'oxygène est l'agent passivant, il permet de former des radicaux d'oxygène O^* . Ces radicaux réagissent avec le silicium pour former une couche de passivation SiO_yF_x selon les mécanismes suivants :

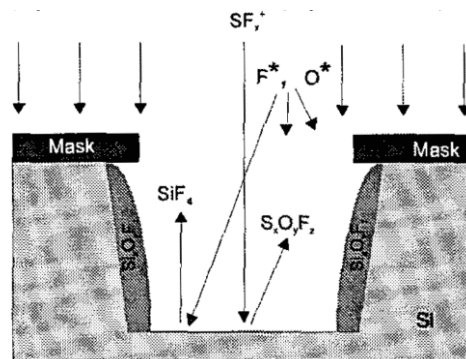
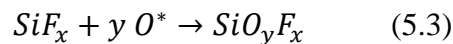
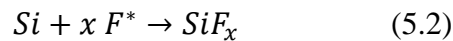


Figure 5.14. Représentation schématique du mécanisme de gravure du silicium dans un plasma SF_6/O_2 [23]

La première étape de gravure dans un plasma SF_6/O_2 vise à obtenir des flancs inclinés mais avec le minimum d'effets *undercut* et *bowing* (figure 5.15). Pour cela, l'étude de l'influence des paramètres de gravure est indispensable.

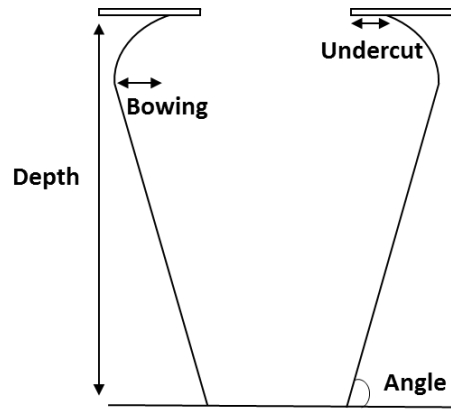


Figure 5.15. Représentation schématique d'un profil de motif après la première étape de gravure, avec la définition des effets d'undercut et de bowing.

En effet l'undercut est une gravure latérale des motifs due à l'absence de couche de passivation. Pour le silicium, l'undercut est la gravure par les radicaux de fluor sous le masque de résine ce qui induit une augmentation d'ouverture des motifs de silicium. Le bowing est aussi une gravure latérale qui induit un bombage en haut des motifs. Ce problème est dû à la déviation des ions par la couche de résine, qui peuvent atteindre les parois latérales de la tranchée et donc éliminer la couche de passivation. Cela permet aux radicaux de fluor de graver les parois latérales.

Il existe plusieurs paramètres qui affectent la formation des profils inclinés comme le débit du mélange SF_6/O_2 , la tension du *bias*, la pression, la température de l'échantillon et le temps de gravure. Cependant on s'est particulièrement intéressé dans cette étude aux effets des débits de gaz et de la puissance d'autopolarisation [24-28].

Pour ce faire, une série d'échantillons a été préparée. Une partie des paramètres de gravure plasma a été gardée fixe. Ce sont la puissance ICP (2000 W), la pression des gaz (35 mTorr), la température (10°C) et la durée de la gravure (5 minutes).

I.2.2.1.a. Etude de l'effet du débit d'oxygène

Le débit d' O_2 a été varié entre 45 et 125 sccm tout en fixant le débit de SF_6 à 85 sccm et la puissance d'autopolarisation à 24 W.

La teneur en oxygène dans le mélange du plasma SF_6/O_2 joue un rôle déterminant sur l'anisotropie de la gravure par la formation de la couche de passivation SiO_yF_x ,

Dans le cas de la gravure avec 45 sccm d' O_2 , le film de passivation (SiO_yF_x) sur les parois latérales et le fond des motifs est relativement mince, donc une gravure chimique isotrope avec des radicaux F^* a provoqué une gravure latérale importante comme le montre la figure 5.16.a. Une valeur de $4.7 \mu\text{m}$ d'undercut est obtenue dans ce cas avec une vitesse de gravure de $5.2 \mu\text{m}/\text{min}$.

Lorsque le flux est autour de 75 sccm, l'épaisseur de la couche de passivation augmente sur les flancs. La vitesse de gravure verticale ($5,4 \mu\text{m}/\text{min}$) augmente due à une consommation de fluor sur le fond avec une diminution de la vitesse latérale (figure 5.16.b). De plus, la valeur de l'*undercut* diminue et atteint $1,2 \mu\text{m}$.

Lorsque le débit d' O_2 est porté à 125 sccm, la couche de passivation sur les parois est relativement épaisse. Dans ce cas, on a création d'un plasma riche en oxygène, ce qui permet d'oxyder localement le silicium. Cela réduit la vitesse de gravure du silicium à $3 \mu\text{m}/\text{min}$ et conduit à la formation de *nano piliers* de silicium dûs à la formation de quantités faibles de *black silicon* (figure 5.16.c).

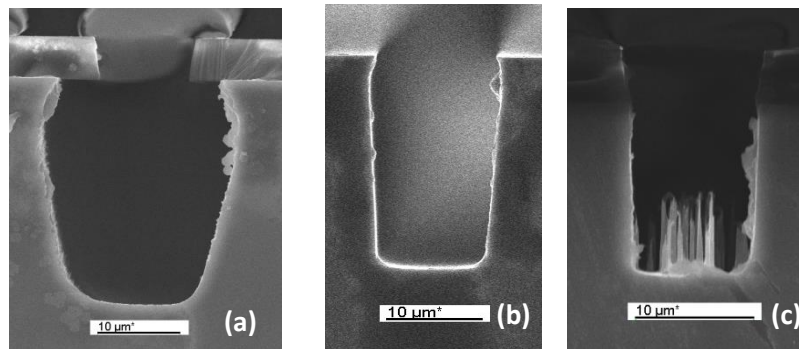


Figure 5.16. Influence de débit d'oxygène (a) 45 sccm (b) 75 sccm (c) 125 sccm sur les profils des motifs gravés.

I.2.2.1.b. Etude de l'effet du débit de SF_6

Le débit de SF_6 est varié entre 45 et 125 sccm tout en fixant le débit d'oxygène à 75 sccm et la puissance d'autopolarisation à 24 W.

Pour un débit de SF_6 de 45 sccm et en raison du débit élevé de l'oxygène dans le plasma, un film de passivation relativement épais (SiO_yF_x) est déposé. D'autre part, la concentration d'ions SF_x^+ est trop faible pour enlever le film de passivation SiO_yF_x et la concentration des radicaux F^* est insuffisante pour graver profondément le silicium. Donc, des profils presque droits sont obtenus comme le montre la figure 5.17.a, et la vitesse de gravure est de $1,6 \mu\text{m}/\text{min}$.

Lorsque le débit SF_6 est porté à 85 sccm, la densité des ions SF_x^+ augmente, et donc le film de passivation sur les parois est retiré plus facilement. De plus, la vitesse de gravure monte à $5,4 \mu\text{m}/\text{min}$ dû à l'augmentation des radicaux F^* (figure 5.17.b).

À un débit de 125 sccm de SF_6 , la gravure chimique est devenue plus isotrope à cause de l'augmentation des radicaux F^* . Par conséquent, la vitesse de gravure du silicium augmente à $7 \mu\text{m}/\text{min}$ et la vitesse latérale augmente ce qui produit une valeur de $3,3 \mu\text{m}$ d'*undercut* (figure 5.17.c).

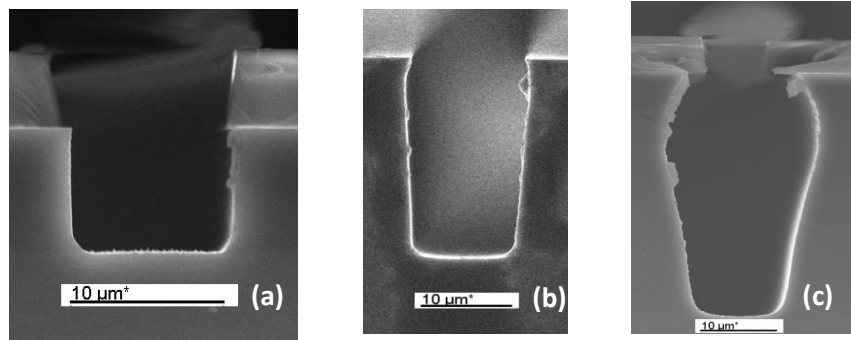


Figure 5.17. Influence du débit de SF_6 (a) 45 sccm (b) 85 sccm (c) 125 sccm sur les profils de motifs gravés

I.2.2.1.c. Etude de l'effet de la puissance d'autopolarisation

L'étude du rôle de la puissance d'autopolarisation (potentiel *bias*) sur la formation des flancs inclinés a été réalisée en variant cette puissance de 20 W à 35 W et en fixant les débits SF_6 et d'O_2 à 85 et 75 sccm, respectivement. La puissance d'autopolarisation a pour rôle de contrôler l'énergie et la direction des ions qui arrivent à la surface du silicium. Avec une puissance de polarisation de 20 W, les ions n'ont pas assez d'énergie pour éliminer la totalité du film SiO_yF_x de passivation. Par conséquent, des *nanopiliers* de silicium sont formés comme le montre la figure 5.18.a, dus à la formation de petites quantités de *black silicon*. Cependant, un profil avec un faible *undercut* ($0,85 \mu\text{m}$) et un faible *bowing* ($0,46 \mu\text{m}$) est obtenu.

Une puissance de polarisation de 24 W conduit à une gravure plus isotrope avec une valeur d'*undercut* de $1,2 \mu\text{m}$ et un *bowing* de $0,7 \mu\text{m}$ et une vitesse de gravure de $5,4 \mu\text{m}/\text{min}$ (figure 5.18.b). La puissance de polarisation n'affecte pas la vitesse de gravure, par contre elle influence la vitesse de gravure latérale. Une augmentation de la puissance à 35 W engendre une augmentation de l'énergie du bombardement ionique qui va surmonter le processus de passivation et modifier la vitesse latérale de gravure par l'augmentation du *bowing* ($0,95 \mu\text{m}$) et de l'*undercut* à ($1,4 \mu\text{m}$) (figure 5.18.c).

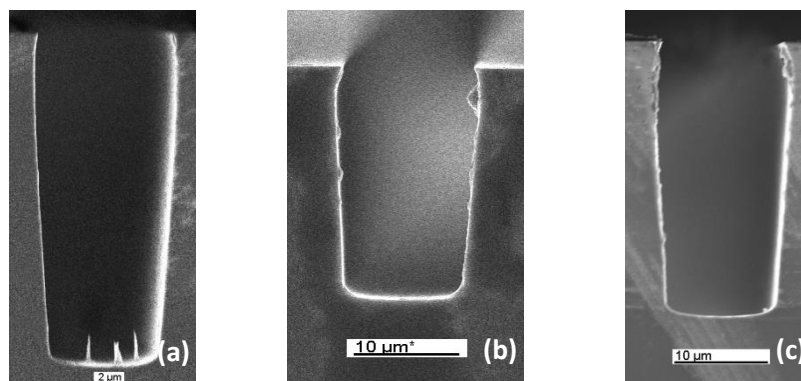


Figure 5.18. Influence de la puissance d'autopolarisation (a) 20 W (b) 24 W (c) 35 W sur les profils des motifs gravés.

Cette étude a permis de définir les paramètres de gravure RIE du silicium dans une chimie du type (SF_6/O_2) qui conduisent au profil recherché des motifs gravés. Les différents paramètres de la première étape de gravure utilisés dans cette thèse sont donnés dans le tableau 5.3

Condition	Gravure
Temps	5 min
Pression	35 mTorr
SF_6	85 sccm
O_2	75 sccm
Source ICP	2000 W
Source RF	24W
Température	10 °C

Tableau 5.3. Paramètres de gravure du silicium par plasma RIE SF_6/O_2 permettant d'obtenir des motifs à parois inclinés

I.2.2.1.d. Etude de l'influence de l'ouverture et de la forme des motifs

La dimension de l'ouverture et la forme (trous ou tranchées) des motifs de silicium à graver influencent les résultats de la gravure. La figure 5.19 montre les différentes images MEB des profils des motifs gravés pour les trous et les tranchées de 3 et de 8 μm d'ouverture. L'extraction de la vitesse de gravure et de l'*undercut* est obtenue à travers ces images MEB.

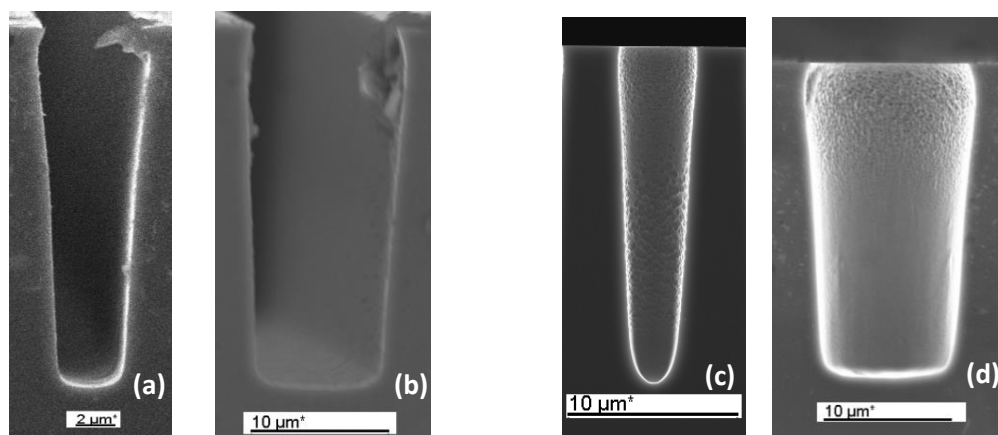


Figure 5.19. Vue en coupe des (a) trou à 3 μm (b) trou à 8 μm (c) tranchée à 3 μm (d) tranchée à 8 μm après la première étape de gravure

La courbe de la figure 5.20 présente les vitesses de gravure des tranchées et des trous en fonction de l'ouverture initiale des motifs obtenus en utilisant la recette adaptée de gravure présentée ci-dessus. On remarque, d'une part, que la vitesse de gravure des tranchées est plus grande que celle des trous, et d'autre part, que plus la taille de l'ouverture augmente, plus la vitesse de gravure augmente. Ainsi, une vitesse de $4,7 \mu\text{m}/\text{min}$ et de $4 \mu\text{m}/\text{min}$ est obtenue pour les tranchées et pour les trous de $3 \mu\text{m}$ d'ouverture, respectivement. On constate le même décalage pour les ouvertures de $5, 8, 10 \mu\text{m}$. Cette différence est due à une surface exposée à la gravure plus large dans le cas des tranchées, ce qui permet à un nombre plus élevé de radicaux F^* d'entrer dans les tranchées, provoquant cette différence de vitesse de gravure. De même, la différence en terme de vitesse de gravure entre les différentes tailles d'ouverture des trous et des tranchées s'explique par le phénomène ARDE (*Aspect Ratio Dependent Etching*) déjà vu pour la gravure Bosch.

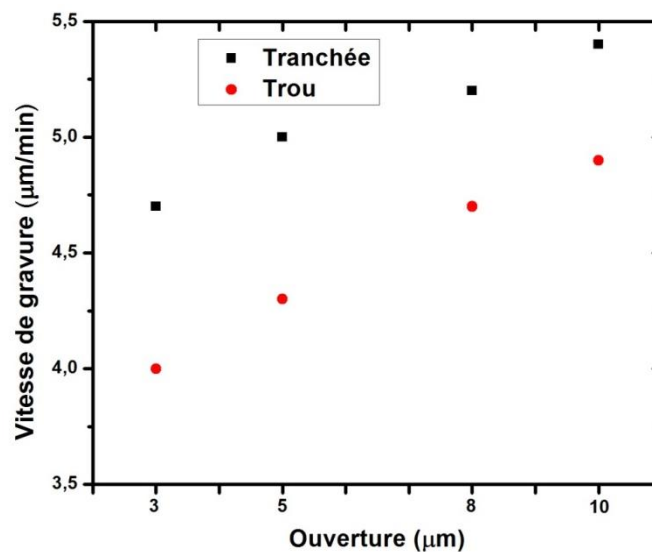


Figure 5.20. Evolution de la vitesse de gravure de motifs, tranchées ou trous, de silicium en fonction de leur dimension

La vitesse de gravure latérale dépend également de l'ouverture et de la forme des motifs à graver. Cette différence est constatée par la mesure de *l'undercut* comme le montre la figure 5.21. La valeur de *l'undercut* est plus importante pour les tranchées que pour les trous et pour les grandes ouvertures que pour les petites ouvertures. La valeur de *l'undercut* pour les trous est comprise entre $0,7$ et $1,2 \mu\text{m}$, et entre 1 et $1,3 \mu\text{m}$ pour les tranchées. Cet effet est dû à une plus grande facilité d'accès des ions dans les motifs plus larges. Ces ions peuvent ainsi plus facilement graver la couche de passivation dans le cas des tranchées et des grandes ouvertures que dans le cas des trous et des petites ouvertures, d'où un *undercut* plus important.

De plus, on a remarqué une légère différence en terme d'angle d'inclinaison des flancs. Ce dernier est compris entre $87,7^\circ$ et $86,7^\circ$ pour des tranchées de $3 \mu\text{m}$ et $10 \mu\text{m}$ d'ouverture, respectivement. On constate la même tendance pour les trous, où l'angle est compris entre $87,1^\circ$ et $86,2^\circ$ pour $3 \mu\text{m}$ et $10 \mu\text{m}$ d'ouverture, respectivement.

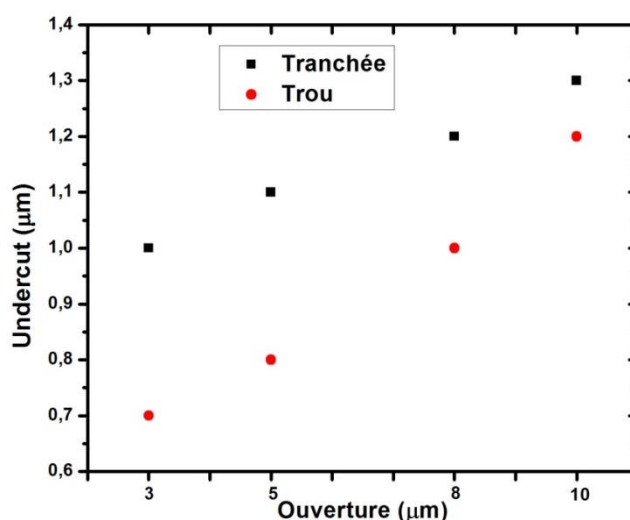


Figure 5.21. Evolution de la valeur de l'undercut en fonction de l'ouverture des tranchées et des trous gravés dans le silicium

I.2.2.2. Etude de la deuxième étape de gravure

Cette étape consiste à enlever les courbures de la surface provenant de la première étape de gravure RIE sous SF₆/O₂. Cette étape est précédée du retrait de la couche de résine ayant servi à la première étape de gravure. Pour ce faire, un plasma O₂ à une pression de 20 mTorr, une puissance d'autopolarisation de 50W et un débit d'oxygène de 99 sccm est appliqué aux échantillons pendant 10 minutes.

L'idée principale de cette deuxième étape de gravure consiste à créer un plasma SF₆ riche en fluor pour graver la partie superficielle des motifs et éviter la gravure en volume. Pour cela, une recette de gravure isotrope à faible puissance d'autopolarisation et à faible pression est utilisée. Les paramètres de cette étape de gravure sont présentés dans le tableau 5.4.

Condition	Gravure
Durée	55 sec
Pression	10 mTorr
SF₆	200 sccm
O₂	20 sccm
Puissance source ICP	2000 W
Puissance source RF	10W
Température	10 °C

Tableau 5.4. Paramètres expérimentaux de la deuxième étape de gravure par plasma utilisés pour obtenir des flancs inclinés

Cette gravure entraîne le retrait d'une couche de silicium de $3 \mu\text{m}$ d'épaisseur ce qui entraîne la disparition de *l'undercut*. La figure 5.22 présente les profils typiques obtenus dans le cas des trous et des tranchées. On peut remarquer que ces trous ont une forme sensiblement conique.

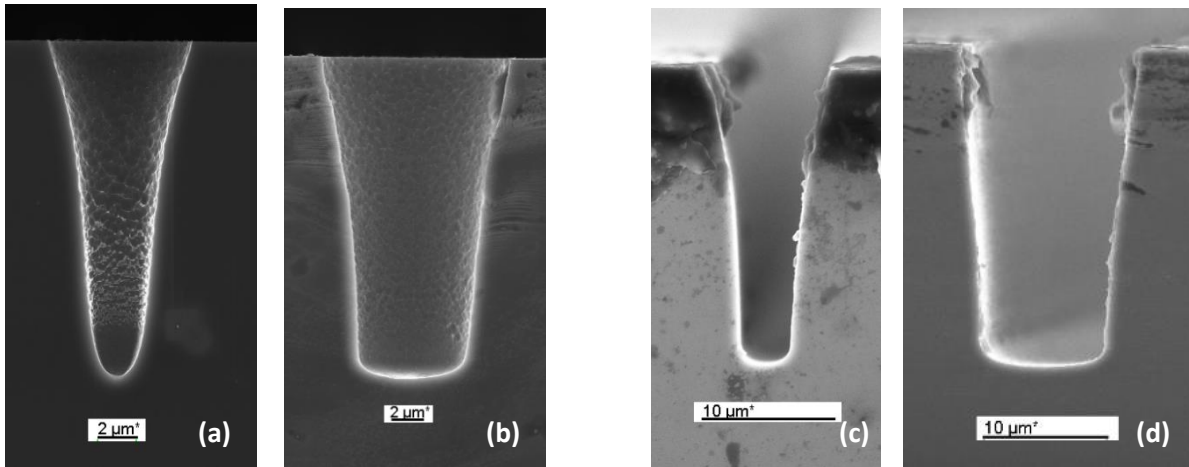


Figure 5.22. Vue de coupe (images MEB) des motifs gravés dans le silicium : (a) trou à $3 \mu\text{m}$ (b) trou à $8 \mu\text{m}$ (c) tranchée à $3 \mu\text{m}$ (d) tranchée à $8 \mu\text{m}$. Les dimensions sont celles des motifs du masque de résine

Les ouvertures des motifs gravés, trous ou tranchées, sont élargies après la deuxième gravure comme le montre la figure 5.23.a. Par exemple, les trous ayant un diamètre initial de $3 \mu\text{m}$ et $10 \mu\text{m}$ donnent finalement $7,9 \mu\text{m}$ et $16,7 \mu\text{m}$ respectivement après la deuxième gravure.

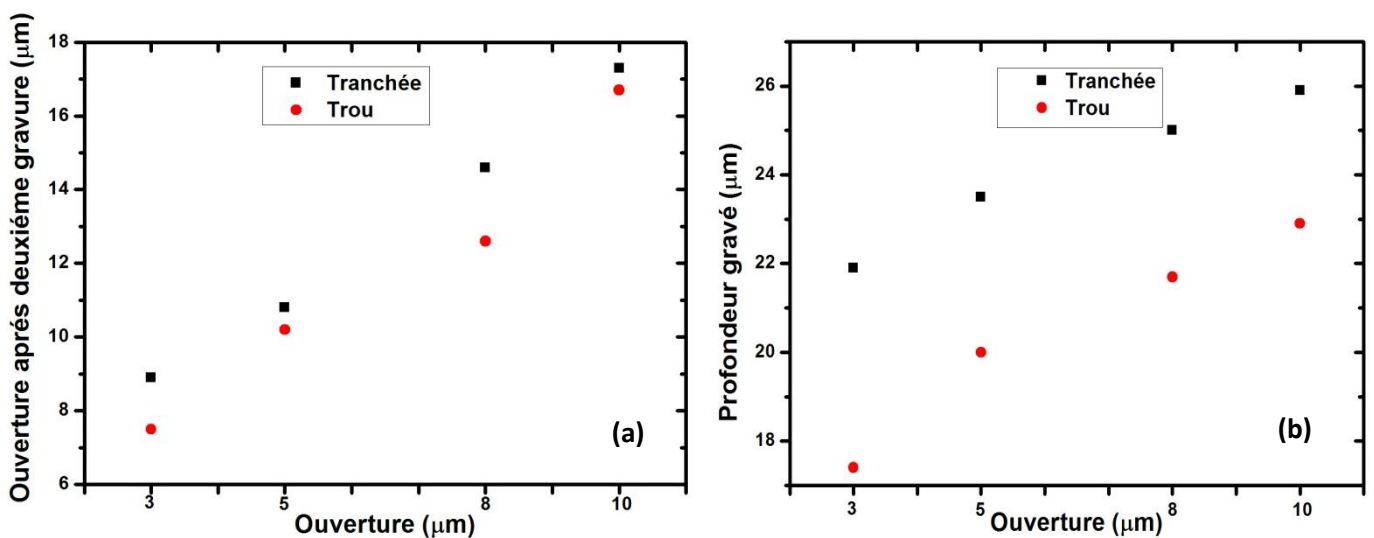


Figure 5.23. Evolution des ouvertures des motifs après la deuxième gravure RIE (a) et des profondeurs finales en fonction d'ouverture des tranchées (aussi dans les deux légendes) et des trous (b)

La figure 5.23.b présente les profondeurs finales des tranchées et des trous pour quatre différentes ouvertures (3, 5, 8 et 10 μm). Les profondeurs des tranchées sont comprises entre 21,9 μm et 25,9 μm , et celles des trous sont comprises entre 17,4 μm et 22,9 μm . Ces profondeurs vont être utilisées par la suite pour calculer les surfaces développées des structures MIM.

Par ailleurs, les angles d'inclinaison des flancs des trous et des tranchées sont diminués d'environ 3° suite à la deuxième étape de gravure. Ainsi, les angles d'inclinaison pour les tranchées sont compris entre 85° pour la largeur de 3 μm et 83° pour celle de 10 μm . De même, les angles des trous sont compris entre 84° pour la largeur de 3 μm et 83° pour celle de 10 μm .

La réalisation des profils avec des flancs davantage inclinés est possible mais dans ce cas la surface développée des réseaux diminuera, ce qui va faire perdre l'intérêt des structures 3D. Les angles d'inclinaison obtenus sont suffisants pour réaliser des réseaux denses comme cela sera présenté par la suite.

I.3. Dépôt des couches de la structure MIM

La structure MIM en trois dimensions est une reproduction des couches M-I-M d'un condensateur planaire dans une architecture 3D.

Par conséquent, les mêmes procédés de dépôt des couches de la structure 2D ont été utilisés. Une première couche de SiO_2 est déposée par PECVD pour éviter la dégradation des propriétés électriques de la structure MIM qui, sans cette couche de SiO_2 , serait déposée sur la couche de passivation SiO_yF_x produite après les deux étapes des gravures RIE. Le dépôt d'une couche de SiO_2 de 500 nm d'épaisseur est suivi du dépôt d'une couche de ruthénium de 70 nm d'épaisseur par PVD, puis par une oxydation sous plasma O_2 pendant 1h pour obtenir 3 nm de RuO_2 qui représente l'électrode inférieure. Le dépôt de TiO_2 dopé est réalisé par ALD. Enfin, une couche de platine est déposée à travers un *shadow* masque. Elle servira d'électrode supérieure.

II. Substrat avec motifs en 3D optimisés

Dans cette partie, une étude des caractéristiques électriques et diélectriques des structures MIM 3D est réalisée et les résultats comparés aux propriétés de la structure MIM planaire.

Une structure MIM 3D est constituée d'un réseau de trous ayant les même diamètre et espacement et couverts d'une couche de platine, l'électrode supérieure (figure 5.24). Par conséquent, dans une structure MIM 3D donnée on peut définir deux surfaces différentes; la surface de l'électrode supérieure qui correspond à la surface projetée ($1 \times 10^6 \mu\text{m}^2$ pour le cas des trous), alors que la somme des surfaces des trous correspond à la surface développée.

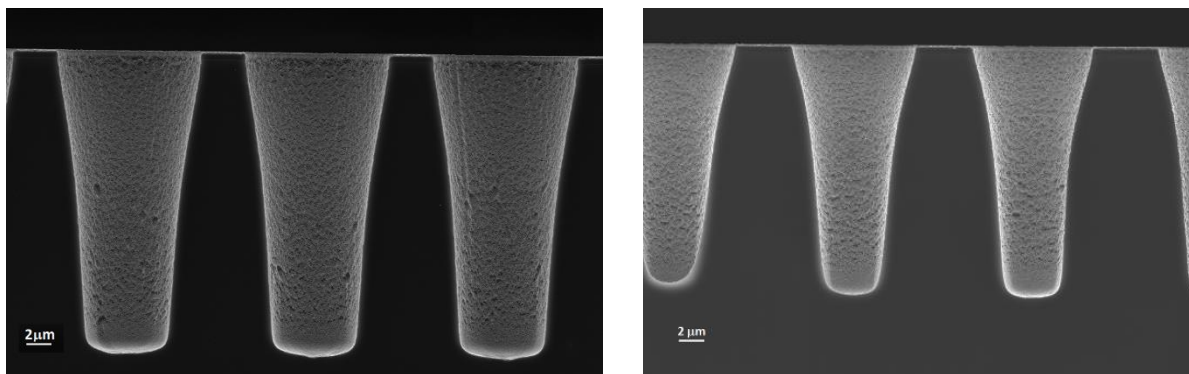


Figure 5.24. Vue de coupe par MEB des trous coniques après dépôt des couches M-I-M ($\text{Ru}/\text{RuO}_2/\text{ATO}/\text{Pt}$).

Différents réseaux (Diamètre-espacement) des trous coniques ont été sélectionnés pour calculer la surface développée. Les résultats sont présentés dans le tableau 5.5. Ces calculs ont été effectués en supposant que les trous coniques sont des cylindres avec des diamètres égaux à ceux des trous coniques à mi-profondeur. Ces diamètres sont extraits des images MEB. De plus, l'ouverture et la profondeur des trous utilisés sont celles de la figure 5.23.a, b respectivement.

Diamètre (μm) - Espacement (μm)	Surface développée (μm^2)	Diamètre (μm) - Espacement (μm)	Surface développée (μm^2)
3-3	7×10^6	5-5	$4,4 \times 10^6$
3-5	4×10^6	5-20	$1,5 \times 10^6$
3-10	$2,2 \times 10^6$	8-10	$2,9 \times 10^6$
3-20	$1,4 \times 10^6$	10-20	$1,9 \times 10^6$
5-3	$6,7 \times 10^6$		

Tableau 5.5. Calcul de la surface développée de chaque réseau (Diamètre-Espacement) des trous coniques

Seuls les réseaux de trous ont été utilisés pour l'étude des propriétés électriques de structures MIM 3D. En effet, la surface des tranchées d'environ $4000 \mu\text{m} \times 5000 \mu\text{m}$ est très grande, ce qui rend très difficile la mesure de la capacité à cause de la résistance série des électrodes qui va réduire très fortement la fréquence de coupure. Cet effet sera discuté plus en détail dans la partie II de ce chapitre. En effet, une structure MIM est modélisée par un schéma électrique composé d'une résistance R parallèle à une capacité C . Une résistance série (r) peut être ajoutée à ce circuit, ce qui va donner la fréquence de coupure f_c suivante :

$$f_c = \frac{1}{2\pi C(rR)^{\frac{1}{2}}} \quad (5.4)$$

Lorsque la surface augmente, la capacité augmente et la résistance série augmente également, donc la fréquence de coupure diminue. Cet effet est prononcé dans le cas des tranchées où la valeur de la capacité est très grande.

II.1. Caractérisation électrique des structures MIM 3D

La figure 5.25 représente l'évolution de la densité de capacité en fonction de la fréquence pour la structure planaire et les différents réseaux des trous coniques de la structure MIM 3D. Comme attendu, la densité de capacité augmente lorsque la densité du réseau de trous augmente puisque la surface développée est plus importante.

De plus, on observe une légère diminution de la densité de capacité entre les fréquences 1 Hz et 1 kHz, particulièrement prononcée dans le cas des trous denses, comme le montre la figure 5.26. Cette diminution est probablement due à la résistance série qui entraîne la diminution de la fréquence de coupure. Lorsque la capacité de la structure MIM augmente, cette fréquence de coupure diminue, ce qui influence la pente de la courbe C-f. Cette fréquence de coupure se situant dans l'intervalle 1 kHz-400 kHz, il n'est pas possible d'exploiter les résultats de la courbe C(f) au-delà de 1kHz.

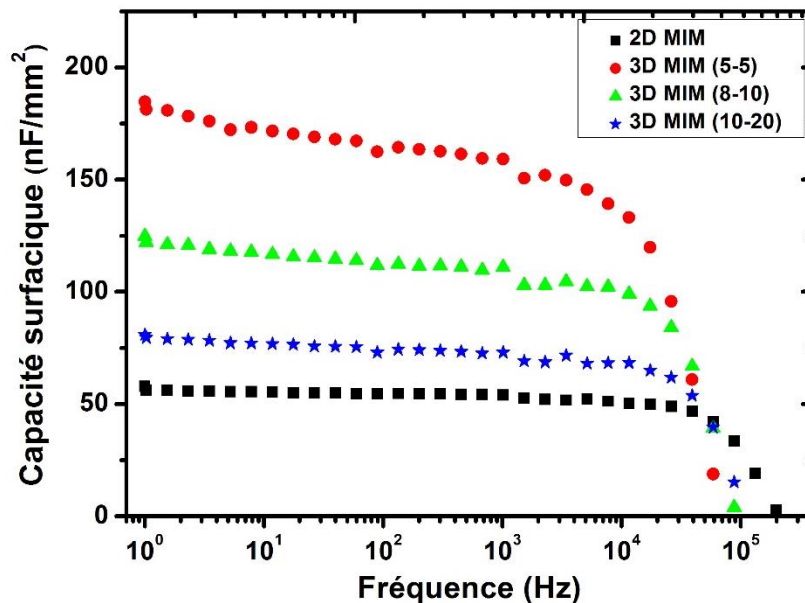


Figure 5.25. Densité de capacité (ratio de la capacité par la surface projetée) pour les structures MIM 3D. Comparaison avec la structure 2D

La densité de capacité à 1 Hz et 1000 Hz en fonction de la surface développée est représentée par la figure 5.26. On remarque que la densité de la capacité augmente en fonction de la surface développée pour toutes les structures MIM 3D. La densité de capacité à 1 Hz est d'environ 40 nF/mm² pour la structure 2D et elle augmente à 185 nF/mm² pour la structure 3D (5-5), puis à 205 pour la structure 3D (3-3), ce qui représente une augmentation d'un facteur 5 par rapport à la structure 2D.

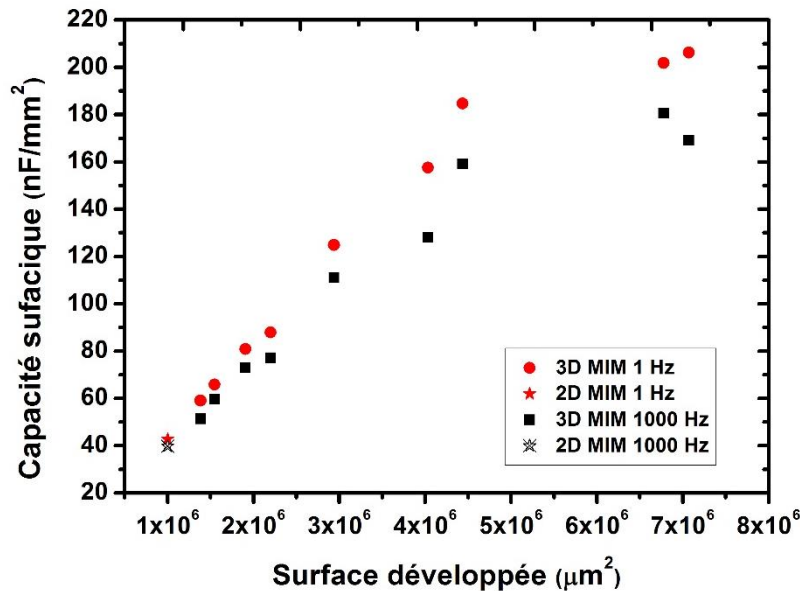


Figure 5.26. Densité de capacité mesurée à 1 Hz et 1 kHz en fonction de la surface développée pour les structures MIM 3D

Le principal défi dans la réalisation des structures MIM 3D est d'obtenir un dépôt de couches conformes ayant une épaisseur uniforme. Une analyse directe de ces deux points pourrait se faire par exemple par microscopie électronique à transmission, ce qui n'est pas possible dans notre cas à cause de la difficulté expérimentale de cliver la structure et de réaliser une lame ultra mince perpendiculaire à la surface, indispensable pour réaliser les images TEM. C'est pourquoi une analyse indirecte a été réalisée en comparant la capacité mesurée à celle attendue (théorique) compte tenu de la surface développée et de l'épaisseur de l'oxyde de titane.

Sur la figure 5.26, il est possible de constater que l'augmentation de la densité de capacité en fonction de la surface développée suit une loi linéaire pour les structures 3D à faibles et moyennes surfaces développées, et présente une augmentation sous-linéaire pour les structures à grandes surfaces développées (structures denses (3-3) et (5-3)). Cet écart constant pour les grandes surfaces développées est quantifié dans la figure 5.27 où le pourcentage de la différence entre les densités de capacité calculée et mesurée est représenté en fonction de la densité des structures MIM (diamètre-espacement).

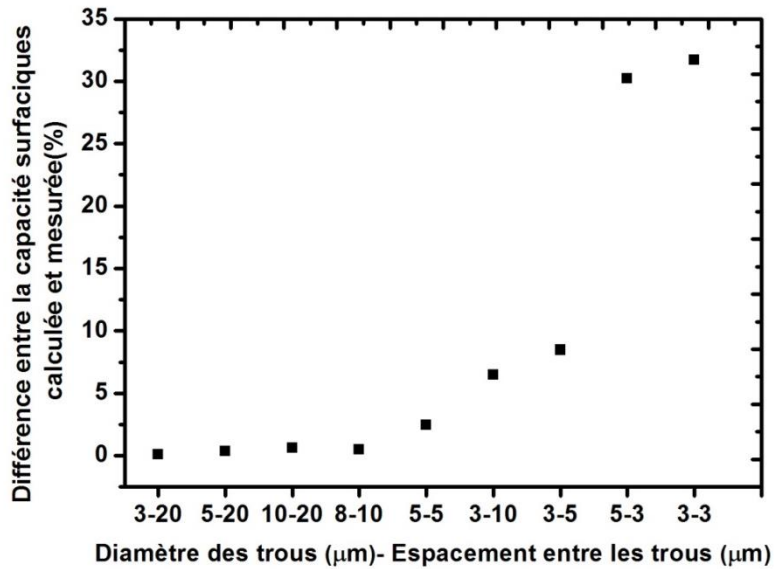


Figure 5.27. Différence relative entre la densité de capacité calculée et mesurée (en%) en fonction de la densité des réseaux MIM.

Aucun écart entre la densité de capacité calculée et mesurée n'a été trouvé dans les cas des structures 3-20, 5-20, 10-20 8-10 et 5-5 ce qui démontre la conformité et l'uniformité des couches de la structure MIM déposées sur le substrat structuré en 3D.

Cependant, un écart de 30% a été observé pour les réseaux de trous plus denses (3-3) et (5-3). Cela est très probablement dû à une surgravure des flancs de silicium séparant deux trous voisins comme le montre la figure 5.28 où des trous jointifs sont observés. En effet, lors de la deuxième étape du procédé RIE, la gravure isotrope des flancs de silicium conduit à un élargissement des ouvertures de trous qui peut conduire à une réduction de la zone séparant deux trous voisins. Cette réduction conduit à la diminution de la surface développée du réseau et entraîne une densité de capacité plus petite. Cet effet a un impact d'autant plus important que le réseau de trous est dense.

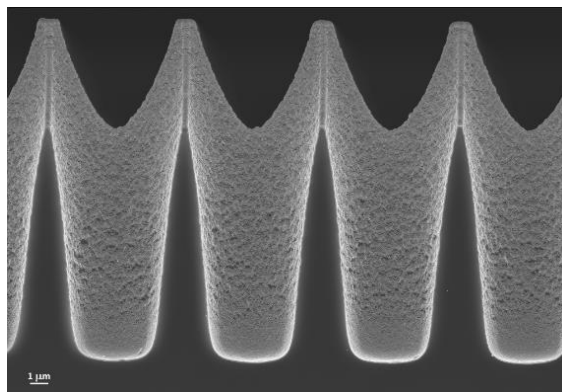


Figure 5.28. Image MEB illustrant la surgravure des flancs en silicium séparant deux trous voisins dans les réseaux denses de trous.

Par ailleurs, le transport du courant au sein de ces structures MIM 3D a été étudié à l'aide des caractéristiques courant-tension réalisées sur des réseaux avec différentes densités. La figure 5.29 montre la densité de courant (ratio courant-surface développée) en fonction de la polarisation pour la structure MIM plane et pour différents réseaux MIM 3D (5-5), (8-10) et (10-20). On constate qu'aucune différence significative ne peut être détectée entre les structures 2D et 3D. Ce résultat suggère fortement une bonne conformité de la couche ATO déposée sur un réseau de trous coniques et une bonne uniformité de son épaisseur dans la structure Ru/RuO₂/ATO/Pt. Il s'agit là d'un résultat remarquablement bon étant donné que l'on pouvait craindre l'existence de courts circuits entre les deux électrodes de la structure MIM, en raison de la grande surface développée et de la structure en 3D.

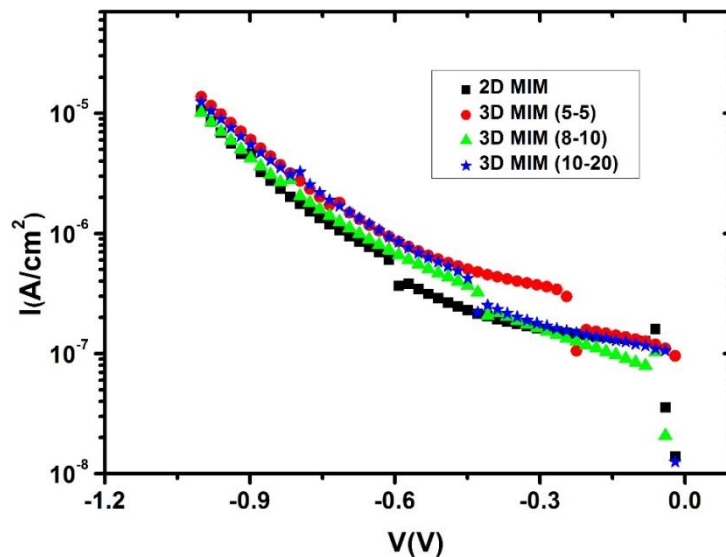


Figure 5.29. Densité de courant (ratio courant-surface développée) en fonction de la polarisation pour la structure MIM 2D, et les structures MIM 3D pour les réseaux (5-5), (8-10) et (10-20)

III. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons montré la possibilité de réaliser des structures MIM 3D denses à base de TiO_2 ayant de très bonnes caractéristiques électriques en terme de densité de capacité qui atteint 185 nF/mm² et une densité de courant comparable aux structures MIM 2D.

Pour aboutir à ces résultats, un procédé de photolithographie a été mis au point ainsi qu'un procédé de gravure adapté capable de produire un substrat de silicium structuré en réseau de trous ou de tranchées à flancs inclinés. Ce procédé est basé sur deux étapes de gravure RIE successives qui permettent d'obtenir ces flancs inclinés particulièrement bien adaptés au dépôt conforme de la structure MIM.

Ces résultats montrent que les procédés développés dans ce travail conduisent à un dépôt conforme et uniforme de TiO_2 et ouvrent ainsi la voie à une augmentation supplémentaire de la densité de capacité grâce à des réseaux plus denses et à des motifs 3D à rapports d'aspect plus grands.

Références

- [1] Site internet de l'International Technology Roadmap for Semiconductors (ITRS)-2013 (<http://www.itrs2.net/>)
- [2] Softbake of Photoresist Films Revised: 2013-11-07 Source: www.microchemicals.com/downloads/application_notes.html
- [3] Baking Steps in Photoresists Processing Revised: 2013-11-07 Source: www.microchemicals.com/downloads/application_notes.html
- [4] B. Wu, A. Kumar, and S. Pamarthy, "High aspect ratio silicon etch: A review." *Journal of applied physics* 108.5 (2010): 9.
- [5] H. Jansen, H. M. de Boer, B. Legtenberg, M. Elwenspoek, "The black silicon method: a universal method for determining the parameter setting of a fluorine-based reactive ion etcher in deep silicon trench etching with profile control." *Journal of Micromechanics and Microengineering* 5.2 (1995): 115.
- [6] J. W. Jeong, and J. Hwang. "High aspect ratio si etching in sts2." Stanford University, 2010: 1-12, 2010.
- [7] J. Yeom, Y. Wu, J. C. Selby, and M. A. Shannon, "Maximum achievable aspect ratio in deep reactive ion etching of silicon due to aspect ratio dependent transport and the microloading effect." *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena* 23.6 (2005): 2319-2329.
- [8] R. A. Gottscho, C. W. Jurgensen, and D. J. Vitkavage, J. "Microscopic uniformity in plasma etching." *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena* 10.5 (1992): 2133-2147.
- [9] J. Kiihamki, Fabrication of SOI micromechanical devices. VTT Technical Research Centre of Finland, 2005.
- [10] M. A. Blauw, T. Zijlstra, and E. V. D. Drift, "Balancing the etching and passivation in time-multiplexed deep dry etching of silicon." *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena* 19.6 (2001): 2930-2934.
- [11] N. Ranganathan, D. Y. Lee, L. Ebin, N. Balasubramanian, K. Prasad, K. L. Pey, "The development of a tapered silicon micro-micromachining process for 3D microsystems packaging." *Journal of Micromechanics and Microengineering* 18.11 (2008): 115028.
- [12] C.-W. Lin, H.-A. Yang, W. C. Wang, W. Fang, "Implementation of three-dimensional SOI-MEMS wafer-level packaging using through-wafer interconnections." *Journal of micromechanics and microengineering* 17.6 (2007): 1200.

- [13] N. T. Nguyen, E. Boellaard, N. P. Pham, V. G. Kutchokov, G. Craciun, P. M. Sarro, "Through-wafer copper electroplating for three-dimensional interconnects." *Journal of micromechanics and microengineering* 12.4 (2002): 395.
- [14] F. Roozeboom, M. A. Blauw, Y. Lamy, E. van Grunsven, W. Dekkers, J. F. Verhoeven, E. F. van den Heuvel, E. van der Drift, E. W. Kessels, R. M. van de Sanden, "Deep reactive ion etching of through silicon vias." *Handbook of 3D Integration: Technology and Applications of 3D Integrated Circuits* (2008): 45-91.
- [15] R. Li, Y. Lamy, W. F. A. Besling, F. Roozeboom, P. M. Sarro, "Continuous deep reactive ion etching of tapered via holes for three-dimensional integration." *Journal of Micromechanics and microengineering* 18.12 (2008): 125023.
- [16] R. F. Figueroa, S. Spiesshoefer, S. L. Burkett, and L. Schaper, "Control of sidewall slope in silicon vias using SF₆/O₂ plasma etching in a conventional reactive ion etching tool." *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena* 23.5 (2005): 2226-2231.
- [17] I. U. Abhulimen, S. Polamreddy, S. Burkett, L. Cai, and L. Schaper, "Effect of process parameters on via formation in Si using deep reactive ion etching." *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena* 25.6 (2007): 1762-1770.
- [18] M. Boufnichel, P. Lefauchaux, S. Aachboun, R. Dussart, and P. Ranson, "Origin, control and elimination of undercut in silicon deep plasma etching in the cryogenic process." *Microelectronic Engineering* 77.3 (2005): 327-336.
- [19] N. Roxhed, P. Griss, G. Stemme, "A method for tapered deep reactive ion etching using a modified Bosch process." *Journal of Micromechanics and Microengineering* 17.5 (2007): 1087.
- [20] S. Gomez, R. J. Belen, and M. Kiehlbauch, "Etching of high aspect ratio structures in Si using SF₆/O₂ plasma." *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 22.3 (2004): 606-615.
- [21] Y. Lim, S. Lee, and W. J. Yoo, "Roles of F and O radicals and positive ions in a SF₆/O₂ plasma in forming deep via structures." *Journal of Korean Physical Society* 54 (2009): 1774.
- [22] S. A. Rosli, A-A. Azlan and H. Abdul-Hamid. "Characteristics of RIE SF₆/O₂/Ar plasmas on n-silicon etching." *Semiconductor Electronics, 2006. ICSE'06. IEEE International Conference on*. IEEE, 2006.
- [23] G. Kumaravelu, M. M. Alkaisi, A. Bittar, "Surface texturing for silicon solar cells using reactive ion etching technique." *Photovoltaic Specialists Conference, 2002. Conference Record of the Twenty-Ninth IEEE*. IEEE, 2002.

- [24] P. Dixit, S. Vähänen, J. Salonen, and P. Monnoyer, "Effect of process gases on fabricating tapered through-silicon vias by continuous SF₆/O₂/Ar plasma etching." *ECS Journal of Solid State Science and Technology* 1.3 (2012): P107-P116.
- [25] N. Ranganathan, et al. "Integration of high aspect ratio tapered silicon via for through-silicon interconnection." *Electronic Components and Technology Conference, 2008. ECTC 2008. 58th.* IEEE, 2008.
- [26] N. Ha-Duong et al. "Plasma etching of tapered features in silicon for MEMS and wafer level packaging applications." *Journal of Physics: Conference Series*. Vol. 34. No. 1. IOP Publishing, 2006.
- [27] R. Nagarajan, K. Prasad, L. Ebin, and B. Narayanan, "Development of dual-etch via tapering process for through-silicon interconnection." *Sensors and Actuators A: Physical* 139.1 (2007): 323-329.
- [28] N. Ranganathan, K. Prasad, N. Balasubramanian, G. Zhou, and S. C. Hwee, "Development of a novel deep silicon tapered via etch process for through-silicon interconnection in 3-D integrated systems." *Electronic Components and Technology Conference, 2006. Proceedings. 56th.* IEEE, 2006.

Chapitre 6 : Etude des propriétés diélectriques de TiO₂ à hautes fréquences

L'utilisation des condensateurs MIM dans des applications DRAM nécessite d'avoir de bonnes performances électriques et diélectriques à hautes fréquences. Une étude doit être menée pour connaître le comportement de la structure MIM sur un large spectre de fréquences. Pour ce faire, les propriétés diélectriques des films minces de TiO₂ rutile dopés ou non dopés sont étudiées à basses, moyennes et hautes fréquences. Dans ce chapitre, la permittivité relative du diélectrique, la conductivité en régime ac et la tangente de pertes diélectriques sont extraites des mesures sur une gamme de fréquences allant de 1 Hz à 2 GHz. L'effet du dopage en aluminium, ainsi que l'influence de l'épaisseur du film de TiO₂ sur les propriétés diélectriques en fonction de la fréquence sont présentés.

I. Réalisation des dispositifs MIM adaptés à la caractérisation à hautes fréquences

Les dispositifs qui sont utilisés dans les caractérisations électriques à basses et à hautes fréquences sont des dispositifs MIM 2D à base de TiO₂ avec ou sans dopage en aluminium. Ils sont similaires à ceux utilisés dans les études présentées au cours des chapitres précédents avec toutefois une spécificité concernant la nature de l'électrode supérieure. En effet, après dépôt d'une couche de 30 nm de ruthénium par PVD suivi de son oxydation par plasma O₂ dans un réacteur ALD, puis dépôt d'une couche de TiO₂ (avec ou sans dopage), également par ALD, l'électrode supérieure est déposée sur un masque de résine pur définir des motifs par « lift-off ». Ce procédé est décrit par la figure 6.1. Il consiste à déposer une couche métallique sur des motifs de résine définis par exposition aux UV à travers un masque et développement (figure 6.1.b), puis à les dissoudre dans un solvant d'acétone pour faire apparaître les motifs en négatif dans le métal (figure 6.2).

Le dopage en aluminium est de type 1/60 (voir chapitre 1). L'aluminium a été dans un premier temps choisi comme matériau de l'électrode supérieure mais la présence d'une réaction à l'interface entre l'aluminium et TiO₂ rend difficile la caractérisation des échantillons (voir chapitre 4). C'est pour cette raison que le choix s'est porté sur des métaux nobles, le platine ou l'or pour éviter toute réaction d'interface. Comme le platine n'adhère pas sur TiO₂, l'or a finalement été utilisé comme électrode supérieure.

Les échantillons fabriqués sont ensuite placés dans un four RTA (Rapid Thermal Annealing) pour effectuer un recuit sous atmosphère d'azote à 400 °C pendant 10 min afin d'améliorer les performances électriques des dispositifs.

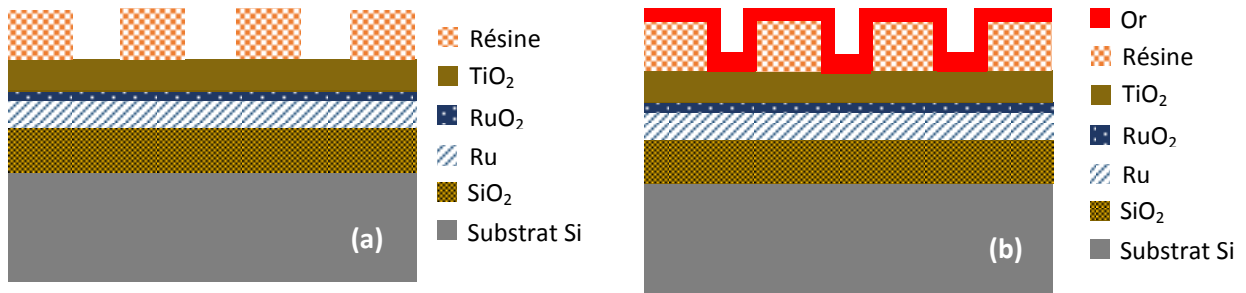


Figure 6.1. Empilement $\text{Ru}/\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ de la structure MIM avec (a) une couche de résine après insolation et développement (b) un dépôt d'or avant dissolution de résine dans l'acétone.

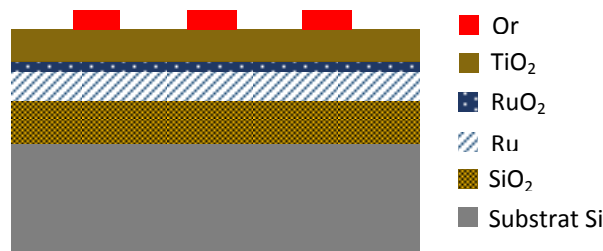


Figure 6.2. Schéma du dispositif $\text{Ru}/\text{RuO}_2/\text{TiO}_2/\text{Au}$ utilisé dans la caractérisation hautes fréquences

II. Architecture des dispositifs adaptés à la caractérisation à hautes fréquences

Les dispositifs utilisés pour la caractérisation des structures MIM à faibles fréquences sont des simples condensateurs dont le motif de l'électrode supérieure est défini par dépôt en utilisant un shadow masque avec des ouvertures circulaires de $400\ \mu\text{m}$ de diamètre.

Les dispositifs de caractérisation pour adresser les hautes fréquences, c'est-à-dire de la dizaine de mégahertz à plusieurs dizaines de gigahertz peuvent être classés en deux familles. La première famille de structures se compose de lignes de transmission et la seconde famille de condensateurs parallèles [1,2]. Les lignes de transmission sont difficilement exploitables pour l'empilement technologique étudié ici car la capacité linéique est trop importante. Cela s'explique par la couche de TiO_2 qui est seulement de quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur. Une capacité linéique importante a pour conséquence une impédance caractéristique de ligne très faible et une atténuation très forte ce qui rend les résultats de la mesure inexploitable. Dans ces conditions, la famille de capacités parallèles à un port ou à deux ports a été préférée (figure 6.3).

La principale difficulté liée à la technologie est l'absence de gravure de la couche de TiO₂ qui a pour conséquence l'absence de via entre la couche de ruthénium (électrode inférieure) et la couche d'or (électrode supérieure). Pour ces mesures, un masque spécifique a été fabriqué. Chaque motif de mesure comporte deux capacités proches, la première de petite taille comprise entre 15 µm et 50 µm et la deuxième de grande taille typiquement 500 µm de côté.

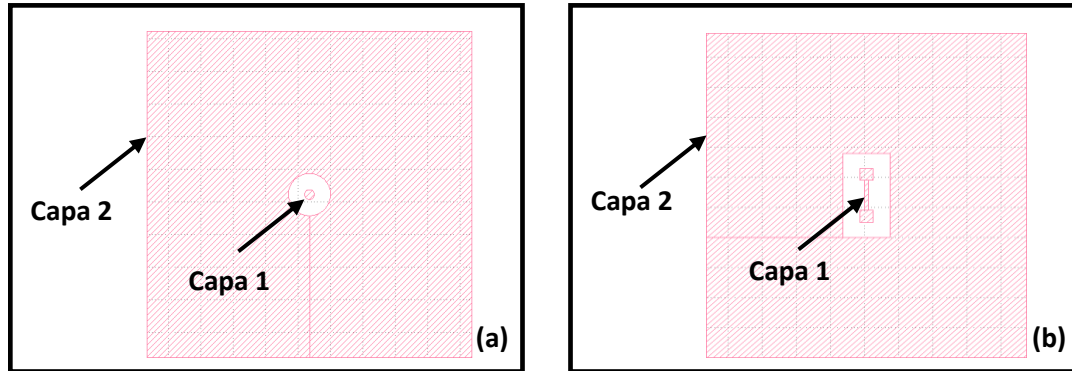


Figure 6.3. Layout de la capacité MIM parallèle à (a) un ou (b) deux ports

III. Méthode de caractérisation

Dans cette partie, on décrit les appareils de mesure utilisés pour étudier les propriétés diélectriques des différentes structures MIM (constante diélectrique, tangente de perte et conductivité ac) en fonction de la fréquence.

Trois types d'appareils sont utilisés dans cette étude : le spectroscopie diélectrique, l'impédance-mètre et l'analyseur de réseau vectoriel. Ces trois appareils couvrent des fréquences différentes et permettent ainsi une analyse sur un large spectre. La bande de fréquences de la spectroscopie diélectrique est comprise entre 0.01 Hz et 1 MHz. L'impédance-mètre permet de couvrir une bande de fréquences comprise entre 100 Hz et 110 MHz. L'analyseur de réseau vectoriel s'adresse à la partie haute du spectre avec une bande comprise entre 10 MHz et 67 GHz.

III.1. Spectroscopie diélectrique

Durant cette thèse, nous avons utilisé un spectroscopie diélectrique Novocontrol. Ce dispositif de mesure permet de faire des mesures dans la gamme de fréquences de 10⁻² Hz à 10⁶ Hz avec une précision en capacité mesurée jusqu'à 1 fF et en tangente de pertes de l'ordre de 5 x 10⁻⁴. Dans cette étude, les mesures à basses fréquences sont dans la gamme 1 Hz- 1 kHz.

Le principe de la spectroscopie diélectrique consiste à appliquer aux bornes d'un condensateur MIM une tension de pulsation ω et d'amplitude U_0 [3, 4]:

$$U^*(\omega) = U_0 e^{j\omega t} \quad (6.1)$$

Cette tension va induire un courant d'amplitude I_0 , de même pulsation mais avec un déphasage φ :

$$I^*(\omega) = I_0 e^{j(\omega t + \varphi)} \quad (6.2)$$

Le déphasage entre la tension et le courant définit les parties réelle et imaginaire de l'impédance complexe et le rapport des amplitudes définit le module de l'impédance complexe. L'impédance complexe est donnée par :

$$Z^*(\omega) = \frac{U^*(\omega)}{I^*(\omega)} = \frac{U_0}{I_0} \exp(i\varphi) \quad (6.3)$$

A partir de $Z^*(\omega)$ on peut déduire la permittivité :

$$\varepsilon^*(\omega) = \frac{1}{i\omega Z^*(\omega)} \frac{1}{C_0} \quad (6.4)$$

Avec $C_0 = \frac{\varepsilon_0 S}{e}$ avec S la surface de l'échantillon et e l'épaisseur du diélectrique:

Par ailleurs, l'admittance complexe est donnée par :

$$Y^*(\omega) = \frac{1}{Z^*(\omega)} \frac{e}{S} \quad (6.5)$$

III.2. L'impédance-mètre

Un impédance-mètre de marque Agilent 4294A a été utilisé pour faire des mesures entre 40 Hz et 110 MHz avec une résolution de 1 mHz pour une gamme d'impédances comprise entre 3 m Ω et 500 M Ω [6]. Dans cette étude, les mesures en moyennes fréquences utilisant l'impédance-mètre se situent entre 1 kHz et 10 MHz.

L'impédance-mètre est un appareil de mesure de capacité qui comporte trois modules principaux. Le premier est un générateur de signaux à différentes fréquences. Le deuxième module est un pont d'impédance et un dispositif d'auto-équilibrage (figure 6.4), qui sert à équilibrer le courant traversant l'échantillon (Device Under Test DUT) et celui traversant une résistance de référence grâce au convertisseur courant-tension afin de maintenir un potentiel zéro au niveau du point L_p (voir figure 6.4). Le troisième module est un voltmètre qui sert à mesurer la tension aux bornes de l'échantillon,

V_E connaissant celle de V_R aux bornes de la résistance R . Ainsi, l'impédance inconnue Z_x est calculée à travers la relation (6.6) :

$$Z_x = \frac{V_E R}{V_R} \quad (6.6)$$

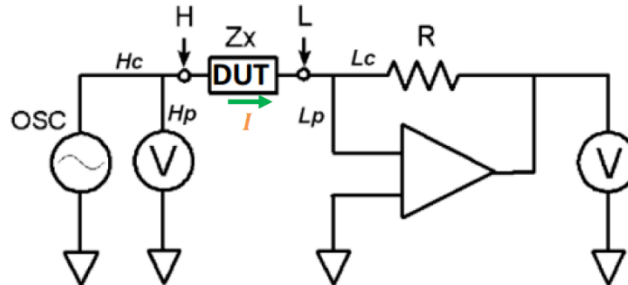


Figure 6.4. Diagramme du pont auto équilibré dans un analyseur d'impédances [5]

Pour effectuer des mesures à 1 port, l'échantillon est contacté par l'intermédiaire d'une pointe RF coplanaire qui est reliée à la sonde de mesure d'impédance via un port de l'appareil Agilent HP 42941A. Cette sonde a pour rôle de convertir les quatre bornes Hc/Lc (High/Low current) et Hp/Lp (High/Low potential) en un port coaxial, soit deux bornes.

III.3. L'analyseur de réseau vectoriel

La caractérisation des composants à hautes fréquences (HF) nécessite une méthodologie de mesure différente de celle utilisée pour la caractérisation à basses ou moyennes fréquences. Un analyseur de réseau est utilisé en mesure HF. Cet appareil permet de mesurer la matrice S qui est une matrice d'ondes. La matrice S permet de relier les ondes réfléchies et les ondes transmises par le composant sous test, ce qui permet de décrire le comportement en fréquence de ce composant.

Durant cette thèse, nous avons utilisé un analyseur de réseau de type PNA-X N5247A de la marque Agilent. Ce dispositif permet de générer un signal sinusoïdal sur une bande de fréquence allant de 10 MHz à 67 GHz. Dans cette étude, les mesures à hautes fréquences sont limitées entre 10 MHz et 2 GHz.

III.3.1. Principe de base de l'analyse

Une mesure par un analyseur de réseau représente un composant par une matrice de dispersion, «scattering », dite matrice S . Une matrice S à deux ports est définie par :

$$\begin{bmatrix} b_1 \\ b_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \end{bmatrix} \quad (6.7)$$

où le vecteur (a_1, a_2) représente les ondes incidentes respectivement sur le port 1 et sur le port 2 et le vecteur (b_1, b_2) les ondes réfléchies sur le port 1 et sur le port 2 du composant sous test (DUT) comme représenté par la figure 6.5.



Figure 6.5. Ondes indentes et réfléchies sur un composant sous test (DUT) par un analyseur de réseau vectoriel à 2 ports

Le paramètre S_{11} est le paramètre de réflexion en entrée lorsque la sortie est adaptée. $S_{11} = b_1/a_1$ pour $a_2=0$.

Le paramètre S_{21} est le paramètre de transmission de l'entrée vers la sortie lorsque la sortie est adaptée. $S_{21} = b_2/a_1$ pour $a_2=0$.

Le paramètre S_{22} est le paramètre de réflexion en sortie lorsque l'entrée est adaptée. $S_{22} = b_2/a_2$ pour $a_1=0$.

Le paramètre S_{12} est le paramètre de transmission de la sortie vers l'entrée lorsque l'entrée est adaptée. $S_{12} = b_1/a_2$ pour $a_1=0$.

Un calibrage de l'instrument de mesure est indispensable pour supprimer toutes les erreurs aléatoires et systématiques. Ce calibrage est réalisé en utilisant une impédance de référence de 50 Ω .

III.3.2. Exploitation des résultats

Après avoir effectué les mesures à hautes fréquences, la matrice S est convertie en impédance équivalente qui comporte l'impédance du DUT ainsi que d'autres impédances parasites dues aux contacts. L'impédance intrinsèque du composant MIM, c'est-à-dire celle de la couche de TiO₂, est ensuite extraite à l'aide d'un modèle électrique. Dans cette thèse, deux types de modèles électriques pour une capacité parallèle sont utilisés. Ces modèles dépendent du nombre de ports utilisés pour la mesure.

III.3.2.1. Modèle d'une capacité parallèle à deux ports

L'extraction des paramètres de matériaux pour une capacité MIM parallèle à deux ports en limitant l'impédance parasite des électrodes est obtenue en utilisant un schéma en T (figure 6.6). Ce modèle est

constitué de deux impédances séries Z_1 et Z_2 et d'une impédance parallèle Z_3 située entre les deux impédances séries.

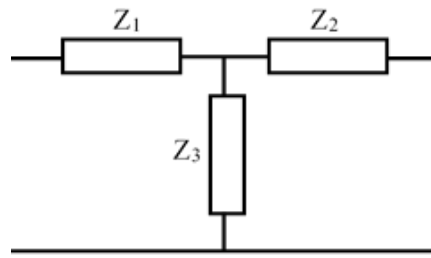


Figure 6.6. Schéma en T pour une capacité mesurée avec deux ports

Les différents paramètres Z_{ij} de la matrice Z sont obtenus grâce à la transformation de matrice S en matrice Z par la méthode de Frikey [7]. Puis, à partir de la matrice Z impédance, les valeurs des impédances Z_1 , Z_2 et Z_3 du modèle électrique sont calculées à partir des relations suivantes :

$$Z_1 = Z_{11} - Z_{12} \quad (6.8)$$

$$Z_2 = Z_{22} - Z_{21} \quad (6.9)$$

$$Z_3 = Z_{12} \quad (6.10)$$

L'impédance Z_3 est ensuite modélisée par une capacité C en parallèle avec une conductance G . Les impédances Z_1 et Z_2 sont modélisées par une résistance R en série avec une inductance L comme le montre le schéma de la figure 6.7 :

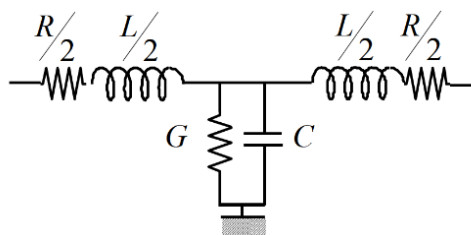


Figure 6.7. Schéma électrique équivalent pour le modèle T [8]

La conductance et la capacité du matériau (le TiO₂ dans notre cas) sont ensuite calculées à l'aide des relations suivantes :

$$C = \frac{\text{imag}\left(\frac{1}{Z_3}\right)}{2\pi f} \quad (6.11)$$

$$G = re \left(\frac{1}{Z_3} \right) \quad (6.12)$$

III.3.2.2. Modèle d'une capacité parallèle à un port

Dans le cas d'une mesure de capacité à l'aide d'un port, seul le paramètre de réflexion S_{11} est obtenu. Cette mesure permet d'extraire la valeur de l'impédance complexe de la capacité, Z_C . L'impédance Z_C représente l'impédance de référence qui est égale à 50 Ω après l'étape de calibrage de l'appareil. Dans ces conditions, il est possible d'extraire l'impédance complexe Z_E du DUT selon la relation suivante :

$$S_{11} = \frac{Z_E - Z_C}{Z_E + Z_C} \quad (6.13)$$

A partir de l'impédance Z_E , il est possible d'extraire des paramètres du matériau à l'aide du schéma équivalent parallèle suivant:

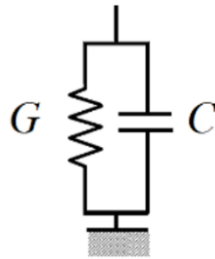


Figure 6.8. Schéma électrique équivalent pour une mesure de DUT à l'aide d'un port

Ce schéma fait intervenir une capacité en parallèle avec une conductance qui modélise les pertes diélectriques. L'impédance complexe du DUT est liée au modèle électrique par la relation suivante :

$$Z_E = 1/Y_E = G + jC\omega \quad (6.14)$$

Ensuite, les conductances et la capacité sont calculées selon les équations (6.11) et (6.12) en remplaçant Z_3 par Z_E .

IV. Caractérisation structurale des couches TiO₂ dopé ou non-dopé

Dans cette étude, deux types des couches (TiO₂ dopé ou non-dopé) sont fabriqués avec deux épaisseurs différentes, 12 nm et 20 nm. Auparavant, ces couches de TiO₂ et d'ATO ont été caractérisées par la spectroscopie RAMAN pour s'assurer de leur structure rutile.

La figure 6.9 montre les spectres Raman des couches TiO_2 à 20 nm et ATO à 12 nm. La phase rutile est identifiée pour les deux échantillons par la présence des trois bandes à 247, 438 et 608 cm^{-1} . Le mode E_g correspond à la bande de 438 cm^{-1} et le mode A_{1g} à la bande de 608 cm^{-1} . Les pics à 520,7 cm^{-1} et 190,1 cm^{-1} sont attribués respectivement au silicium et au Ru [9].

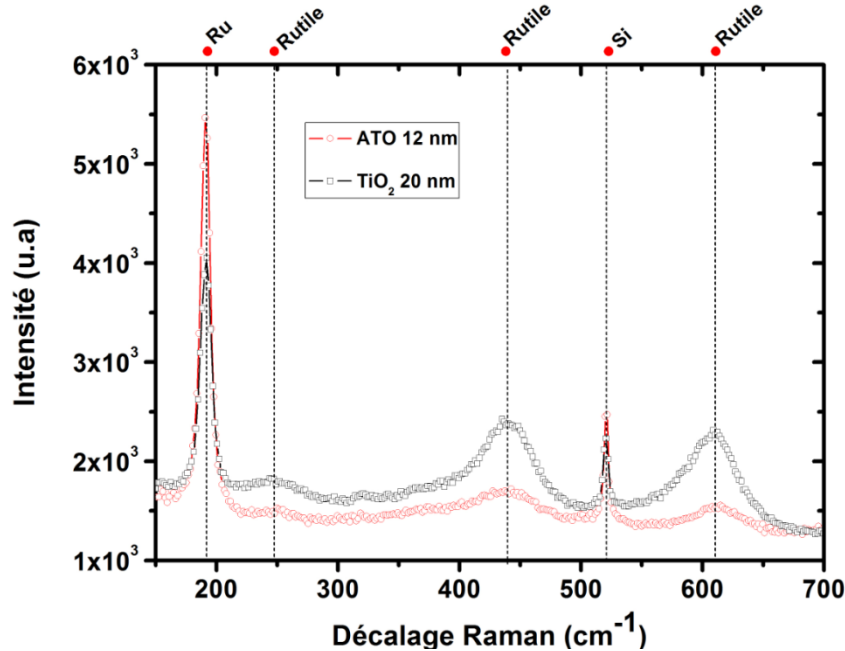


Figure 6.9. Spectres Raman pour TiO_2 (20 nm) et ATO (12 nm).

V. Caractérisation électrique des couches de TiO_2 dopé ou non-dopé en fonction de la fréquence

Préalablement à leur analyse en fréquences, une caractérisation électrique courant –tension des structures MIM en régime statique, $I(V)$ a été réalisée. Puis, ces structures MIM ont été caractérisées sur une large bande de fréquences allant de de 1Hz à 2GHz.

V.1. Caractérisation électrique en régime statique

Les caractéristiques $I(V)$ sont représentées sur la figure (6.10). L'allure des caractéristiques est similaire mais les densités du courant dépendent de l'épaisseur des couches TiO_2 et de leur dopage. Une densité de courant élevée est observée pour les deux couches de TiO_2 à 12 nm et 20 nm non-dopées qui est due à des défauts intrinsèques, les lacunes d'oxygène, comme discuté au cours des chapitres précédents [10]. La densité du courant dans les couches dopées, ATO, est fortement réduite par rapport aux couches TiO_2 non-dopées. Rappelons que le dopage par l'aluminium permet de

compenser les lacunes d'oxygène et donc de diminuer les niveaux de courant de fuite à travers la couche de TiO_2 .

La figure 6.10 montre que l'échantillon comportant une couche ATO de 12 nm d'épaisseur présente un niveau de courant de « fuite » avec une valeur de $2 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ à $-0,8\text{V}$ pour l'injection des électrons par le RuO_2 . Il est de ce point de vue l'échantillon le plus adapté aux mesures en fonction de la fréquence.

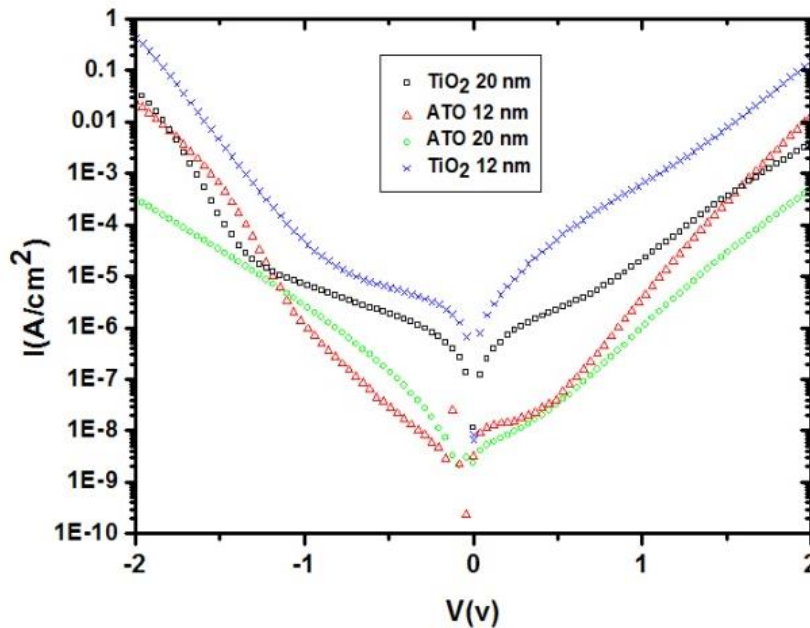


Figure 6.10. Caractéristiques courant-tension des structures MIM comportant des couches TiO_2 non-dopées ou dopées (ATO) avec deux épaisseurs différentes.

V.2. Etude de la constante diélectrique

Les quatre échantillons étudiés en régime statique (figure 6.10) ont été ensuite caractérisés en fonction de la fréquence afin d'étudier le comportement de la constante diélectrique, de la conductivité et de la tangente de perte.

La figure 6.11 présente l'évolution de la constante diélectrique dans le domaine des fréquences de 1 Hz à 2 GHz pour quatre types de couches de TiO_2 différents. C'est la combinaison des trois méthodes de mesure présentées plus haut qui permet de couvrir les trois domaines de fréquences complémentaires. Les spectres de la figure 6.11 montrent qu'il y a une excellente continuité des valeurs mesurées par les trois méthodes. Pour la couche de TiO_2 non dopée et de 20 nm d'épaisseur, la permittivité diminue légèrement de 63 (à 1 Hz) à 47 (à 100 MHz), suivie par une diminution plus prononcée au-dessus de 100 MHz. Cette diminution est sans doute la conséquence d'un mécanisme de

relaxation qui reste à déterminer. Les autres couches de TiO_2 dopées et non dopées présentent une dispersion de fréquence similaire.

La couche de TiO_2 non dopé de 12 nm présente une constante diélectrique inférieure à celle obtenue pour une épaisseur de 20 nm et à celle de l'ATO avec la même épaisseur. Cela peut être attribué aux lacunes d'oxygène présentes dans les couches et aux interfaces avec les électrodes. Ces lacunes d'oxygène diminuent la polarisabilité et donc la constante diélectrique. En effet, comme présenté dans le chapitre 1, une diminution de 4% d'atomes d'oxygène dans l'ensemble du matériau peut réduire la constante diélectrique de 128 à 67. Cette dégradation des propriétés diélectriques a été observée dans des travaux publiés [13]. Ici, la dégradation de la constante diélectrique est expliquée par la présence d'une couche morte d'interface, "dead layer", qui joue un rôle d'autant plus important que l'épaisseur des couches est faible. Cette "dead layer" est due, selon toute vraisemblance, aux lacunes d'oxygène. Pour les couches dopées d'épaisseur 20 nm, on remarque une réduction de la constante diélectrique par rapport au cas non dopé. Cela est expliqué par la présence d'atomes d'aluminium qui peut induire la formation de la liaison Ti-O-Al. Cette liaison possède une polarisabilité faible et donc une constante moins élevée que pour les couches non dopées [11, 12]. La différence de la constante diélectrique des couches dopées d'épaisseur 12 nm et de 20 nm est largement réduite par rapport aux couches non dopées. Cette différence est justifiée, par la compensation des lacunes par le dopage même à l'interface électrode-diélectrique, ce qui contribue à la réduction de l'effet de la couche morte d'interface.

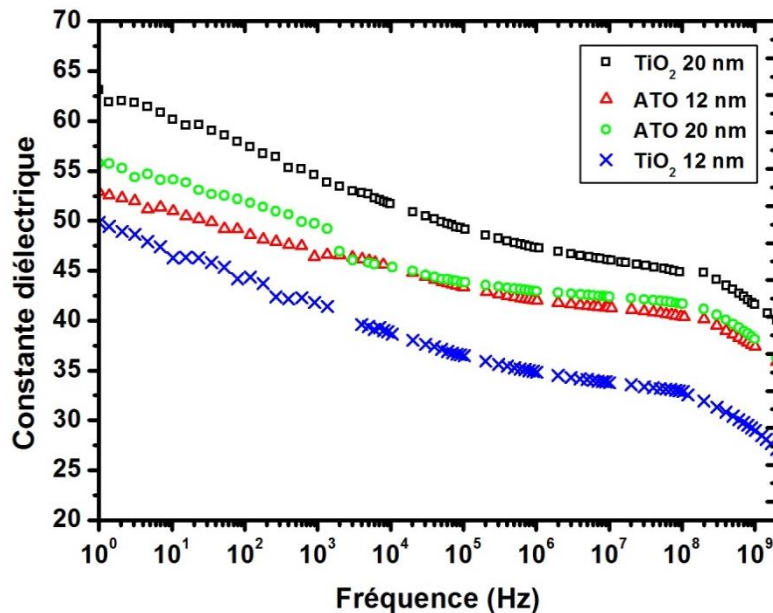


Figure 6.11. Constante diélectrique en fonction de la fréquence des couches de TiO_2 non-dopées ou dopées (ATO)

V.3. Etude de la conductivité

La figure 6.12 représente l'évolution de la conductivité ac (σ) en fonction de la fréquence (f) pour des structures MIM comportant des couches de TiO_2 dopé ou non-dopé avec différentes épaisseurs.

Des spectres quasi-identiques ont été obtenus pour les quatre couches où la conductivité ac (σ) augmente avec la fréquence. Rappelons que le dopage en aluminium de l'oxyde de titane entraîne une réduction importante de la conductance DC (Figure 6.10). Ce n'est pas le cas pour la conductance AC où le dopage n'a quasiment aucun effet. Le dopage en aluminium introduit des niveaux profonds d'énergie qui compensent ceux dus aux lacunes d'oxygène, ce qui conduit à rompre les chemins de percolation et diminue la conductance en régime DC et à très basses fréquences (cf. chapitre 1).

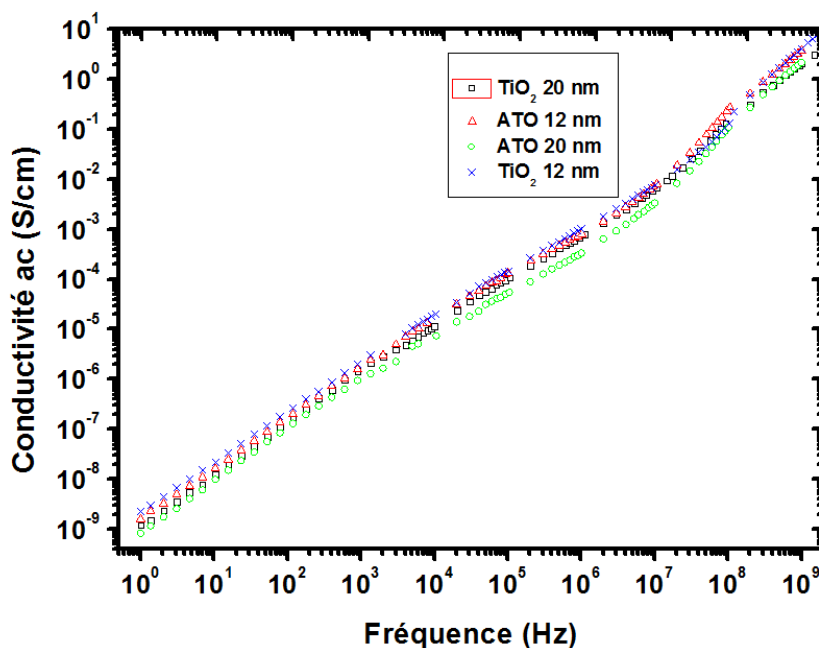


Figure 6.12. Evolution de la conductivité ac (régime alternatif) pour des couches TiO_2 non-dopées et dopées (ATO) pour deux épaisseurs différentes.

V.4. Etude de la tangente de perte

Le comportement de la tangente de perte, donnée par $\sigma/\varepsilon\omega$, en fonction de la fréquence est tracée dans la figure 6.13. Comme le rapport σ/ω est constant et ne varie pas avec le dopage et l'épaisseur (figure 6.12), et comme ε varie relativement peu (figure 6.11) en fonction de la fréquence, du moins jusqu'à 100 MHz, on s'attend à une faible variation de la tangente de perte. Les résultats expérimentaux représentés par la figure 6.13 montrent que c'est le cas et que, de plus, la variation de la tangente de perte est faible pour des couches de TiO_2 dopées ou non-dopées. En effet, les spectres présentent une allure similaire pour l'ensemble des couches de TiO_2 étudiées. Cependant, on observe dans tous les cas une augmentation notable de la tangente de perte au-delà de 100 MHz. C'est certainement la

conséquence d'une relaxation diélectrique qui se produit au sein de la couche de TiO₂. Des analyses supplémentaires sont nécessaires pour clarifier les mécanismes à l'origine de cette relaxation.

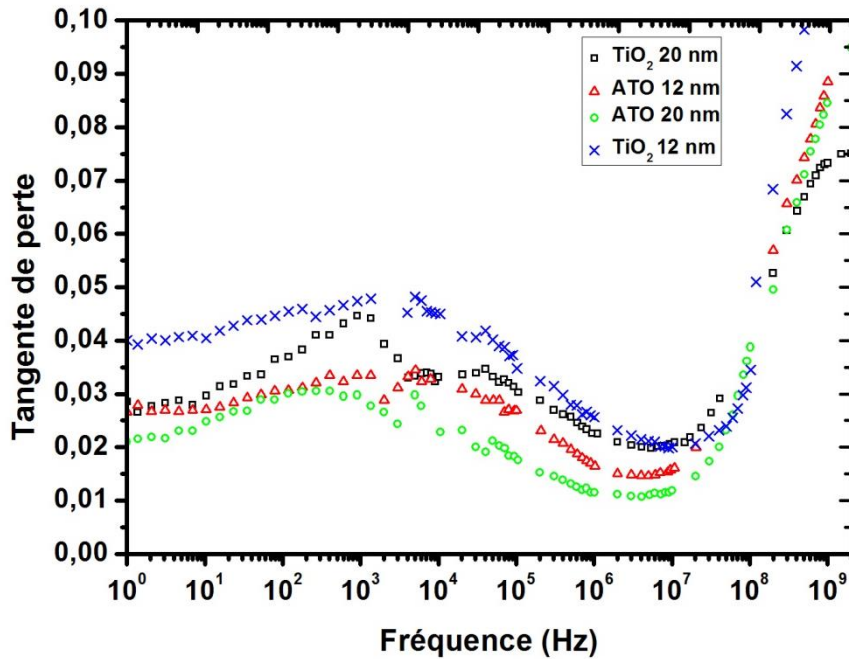


Figure 6.13. Evolution de la tangente de perte pour des couches TiO₂ non-dopées et dopées (ATO) pour deux épaisseurs différentes.

VI. Modélisation de la dispersion en fréquence des paramètres diélectriques (modèle de Jonscher)

Les propriétés diélectriques (permittivité et conductivité) des matériaux sont des grandeurs complexes qui dépendent de la fréquence. Plusieurs modèles empiriques existent pour décrire la dépendance fréquentielle des paramètres diélectriques. Dans la littérature, on distingue plusieurs modèles comme ceux de Debye Cole- Cole, de Davidson-Cole, de Kramers-Kronig et le modèle de Jonscher [14-18].

Le modèle de Jonscher est connu sous le nom de «réponse diélectrique universelle». Ce modèle est adaptable à tous types des diélectriques et valable sur un large spectre de fréquences. Dans ce modèle, et comme le montre l'équation 6.15, la conductivité ac est composée d'une partie continue, σ_{dc} et d'une partie alternative qui évolue avec une loi de puissance en fonction de la pulsation :

$$\sigma = \sigma_{dc} + A\omega^s \quad (6.15)$$

Avec $\omega=2\pi f$, A est une constante et $0 \leq s < 1$

Pour les fréquences supérieures à la fréquence critique ($\omega > \omega_c$) ce modèle est approximé par :

$$\sigma \sim \omega^s \quad (6.16)$$

La pulsation ω_c correspond à la fréquence critique en dessous de laquelle la conductivité ne varie pas en fonction de la fréquence.

De même, la permittivité relative (ϵ) peut être exprimée par une loi de puissance telle que [19- 21] :

$$\epsilon \sim \omega^{-m} \quad (6.17)$$

Avec $0 \leq m < 1$

Cependant, en raison des relations de Kramers-Kronig entre σ et ϵ , s et m sont reliés par la relation (6.18) [16]:

$$m = 1 - s \quad (6.18)$$

Les exposants s et m sont calculés en utilisant la dérivée des courbes expérimentales $\sigma(\omega)$ et $\epsilon(\omega)$ comme suit :

$$s = \omega * \frac{1}{\sigma} \frac{d\sigma}{d\omega} \quad (6.19)$$

$$m = -\omega * \frac{1}{\epsilon} \frac{d\epsilon}{d\omega} \quad (6.20)$$

Dans les couches de TiO₂ dopé et non dopé, on considère que le mécanisme de conduction des électrons est de type «hopping», ou par sauts, entre les sites des lacunes d'oxygène (V_O) comme vu au chapitre 1. Dans ce modèle, le paramètre s est donné par la relation (6.21) [22]:

$$s = 1 - \frac{6KT}{W_M - KTLn\left(\frac{1}{\omega\tau_0}\right)} \quad (6.21)$$

Où W_M est la profondeur en énergie du piège et τ_0 est une constante de temps.

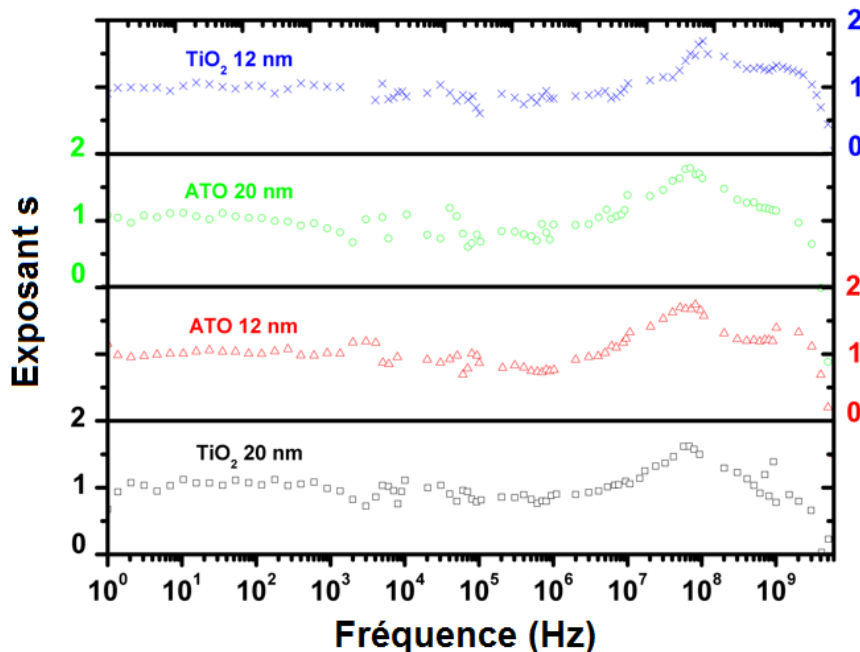


Figure 6.14. Évolution du paramètre s du modèle de Jonscher pour des couches de TiO_2 non-dopé ou dopé (ATO) à deux différentes épaisseurs

Le paramètre s est obtenu à partir de l'équation 6.19. Les résultats sont tracés dans la figure 6.14 pour les quatre échantillons. Dans le modèle de conduction " correlated barrier hopping ", le paramètre s (équation 6.21) est lié à la profondeur du piège (lacunes d'oxygène) sur lequel les électrons transitent. Ainsi, pour une même catégorie de défauts (même type de lacunes d'oxygène), la profondeur du piège (W_M) est la même et donc le paramètre s doit être le même. Dans le cas des couches ATO, on note que l'effet du dopage en aluminium n'est pas de diminuer la densité V_O , mais de compenser les niveaux de donneurs introduits par V_O , cela veut dire que la densité de pièges (lacunes d'oxygène) n'est pas modifiée par le dopage, et donc le paramètre s ne devrait pas varier pas entre les couches dopées et non dopées, ce qui le cas ici.

Par ailleurs, jusqu'à des fréquences de mesure de 10 MHz, la valeur de s est proche de 1, ce qui correspond aux valeurs mesurées dans la plupart des diélectriques. L'augmentation de s pour des fréquences supérieures à 10 MHz est corrélée à l'augmentation de la tangente de perte (figure 6.13) et au phénomène de relaxation déjà observé dans le spectre $\epsilon(\omega)$.

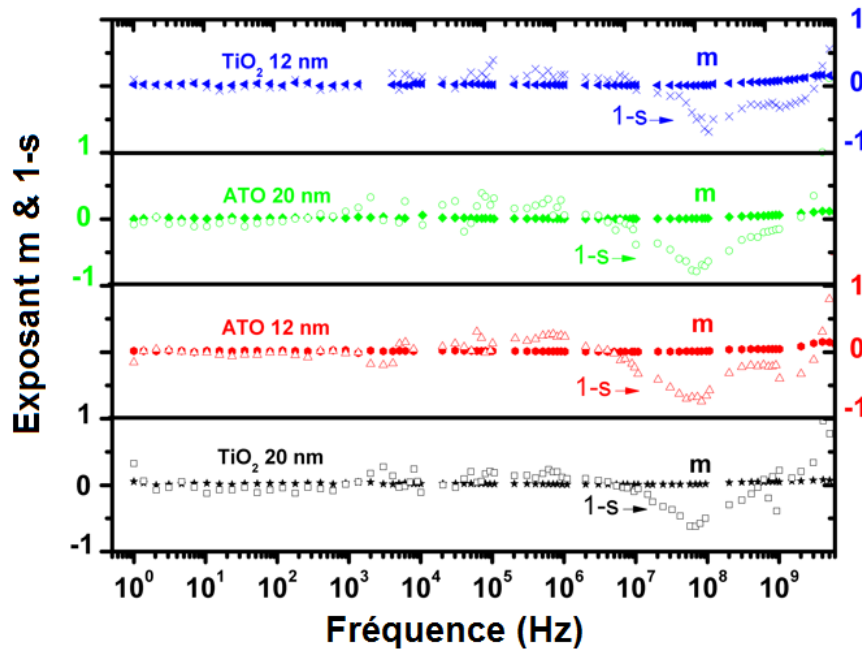


Figure 6.15. Évolution des paramètres m et $1-s$ pour des couches de TiO_2 non-dopé ou dopé (ATO) à deux différentes épaisseurs

Enfin, l'évolution des paramètres m et $1-s$ en fonction de la fréquence est représentée par la figure 6.15. Ces valeurs sont extraites en utilisant l'équation (6.20) et l'équation (6.18). Dans la plage de fréquences s'étendant de 1 Hz à 10 MHz, on obtient une bonne corrélation entre ces deux paramètres, confirmant la description de $\sigma(\omega)$ et $\varepsilon(\omega)$ par les relations (6.16) et (6.17). Un écart entre les valeurs de m et $1-s$ est observé au-dessus de 10 MHz qui est, là aussi, lié au phénomène de relaxation.

VII. Conclusion

Ce chapitre a permis d'étudier l'évolution des propriétés diélectriques des structures MIM à base de TiO_2 dopé ou non dopé dans la gamme des fréquences allant de 1 Hz à 2 GHz. Cette étude, totalement inédite, confirme le potentiel d'utilisation de l'oxyde de titane rutile dopé (ATO) dans le domaine des hautes fréquences. En effet, la structure MIM ATO (12 nm) montre que jusqu'à une fréquence de l'ordre de 1 MHz, la constante diélectrique reste élevée et la tangente de perte faible. De plus, on observe un faible courant de fuite en régime continu. Par ailleurs, il a été mis en évidence que le dopage des couches TiO_2 en aluminium réduit fortement le courant de fuite en régime continu mais que la conductance en régime ac n'est pas affectée par ce dopage et augmente avec la fréquence. Cette dissymétrie entre régime continu et alternatif a été expliquée par le mécanisme de transport du courant alternatif qui procède par saut entre pièges formés par les lacunes d'oxygène alors qu'en régime continu ces lacunes sont inactives car compensées par le dopage en aluminium. Enfin, la dépendance en fréquence de la constante diélectrique et de la conductance en régime alternatif du TiO_2 a été

décrite par la loi de dispersion universelle de Jonscher qui rend compte des résultats expérimentaux jusqu'à 10MHz. Au-delà de cette dernière, les résultats expérimentaux ont montré une forte déviation par rapport à la loi de Jonscher, ce qui indique l'existence d'un phénomène de relaxation dont on ignore l'origine. Des études supplémentaires notamment des mesures fréquentielles en fonction de la température sont nécessaires pour comprendre l'origine de ce mécanisme de relaxation.

Références

- [1] T. Lacrevez, *Caractérisation hyperfréquences de matériaux isolants de haute permittivité en vue de l'intégration de fonctions passives dans les circuits intégrés avancés*. Diss. Université Savoie Mont Blanc, 2005.
- [2] F. M. Mbango, *Contribution à la caractérisation des matériaux utilisés en microélectronique radiofréquence*. Diss. Université Joseph-Fourier-Grenoble I, 2008.
- [3] G. Williams, and K. T. Dale "Phenomenological and molecular theories of dielectric and electrical relaxation of materials." *Novocontrol application note dielectrics* 3 (1998): 1-29.
- [4] C. Menguy, *Mesure des caractéristiques des matériaux isolants solides*. Ed. Techniques Ingénieur, 1997.
- [5] D. Khadim *Caractérisation et modélisation de nouvelles capacités « Through Silicon Capacitors » à forte intégration pour la réduction de consommation et la montée en fréquence dans les architectures 3D de circuits intégrés*. UNIVERSITÉ DE GRENOBLE. 2016
- [6] Site internet d'Agilent 4294A (<http://www.keysight.com>).
- [7] E. P. Vandamme, D. M. M.-P. Schreurs, C. van Dinther, "Improved three-step de-embedding method to accurately account for the influence of pad parasitics in silicon on-wafer RF test-structures." *IEEE Transactions on Electron Devices* 48.4 (2001): 737-742.
- [8] T. Bertaud, *Élaboration et caractérisation large bande de matériaux "high-k" en structure "MIM"*. Diss. Institut National Polytechnique de Grenoble-INPG, 2010.
- [9] U. Balachandran and N. G. Eror, "Raman spectra of titanium dioxide." *Journal of Solid State Chemistry* 42.3 (1982): 276-282.
- [10] G. Bersuker, J. Yum, L. Vandelli, A. Padovani, L. Larcher, V. Iglesias, M. Porti, M. Nafria, K. McKenna A. Shluger, P. Kirsch, and R. Jammy, "Grain boundary-driven leakage path formation in HfO₂ dielectrics." *Solid-State Electronics* 65 (2011): 146-150.
- [11] S. K. Kim, G. J. Choi, S. Y. Lee, M. Seo, S. W. Lee, J. H. Han, H. S. Ahn, S. Han, and C. S. Hwang, "Al-Doped TiO₂ Films with Ultralow Leakage Currents for Next Generation DRAM Capacitors." *Advanced Materials* 20.8 (2008): 1429-1435.
- [12] M. Kassmi, J. Pointet, P. Gonon, A. Bsiesy, C. Vallee, and F. Jomni, "Low-frequency dielectric properties of intrinsic and Al-doped rutile TiO₂ thin films grown by the atomic layer deposition technique." *Journal of Applied Physics* 119.24 (2016): 244101.
- [13] S. K. Kim, W.-D. Kim, K.-M. Kim, C. S. Hwang, and J. Jeong, "High dielectric constant TiO₂ thin films on a Ru electrode grown at 250 C by atomic-layer deposition." *Applied Physics Letters* 85.18 (2004): 4112-4114.
- [14] P. Debye, "Polar Molecules Dover." *Mineola, New York* (1929).
- [15] K. S. Cole and R. H. Cole, "Dispersion and absorption in dielectrics I. Alternating current characteristics." *The Journal of chemical physics* 9.4 (1941): 341-351.

- [16] D. W. Davidson and R. H. Cole, "Dielectric relaxation in glycerol, propylene glycol, and n-propanol." *The Journal of Chemical Physics* 19.12 (1951): 1484-1490.
- [17] J. Calderwood, "Dielectric relaxation in solids: AK Jonscher, Chelsea Dielectrics Press Ltd., 1983, 380 pp." (1986): 346-348.
- [18] A. K. Jonscher, "The 'universal' dielectric response." *nature* 267.5613 (1977): 673-679.
- [19] . Lunkenheimer, V. Bobnar, A. V. Pronin, A. I. Ritus, A. A. Volkov, and A. Loidl, "Origin of apparent colossal dielectric constants." *Physical Review B* 66.5 (2002): 052105.
- [20] C. Brosseau, P. Quéffélec, and P. Talbot. "Microwave characterization of filled polymers." *Journal of Applied Physics* 89.8 (2001): 4532-4540.
- [21] C. R. Bowen, A. C. E. Dent, D. P. Almond, and T. P. Comyn, "Modelling Power Law Dependencies of Frequency Dependent AC Conductivity and Permittivity of Conductor-Relaxor Composites." *Ferroelectrics* 370.1 (2008): 166-175.
- [22] S. R. Elliott, "Ac conduction in amorphous chalcogenide and pnictide semiconductors." *Advances in Physics* 36.2 (1987): 135-217.

Conclusion générale et Perspectives

Les travaux de recherche de cette thèse ont été menés selon trois axes complémentaires dont l'objectif commun est la maîtrise des propriétés physico-chimiques et électriques des couches de TiO_2 déposées par ALD et intégrées dans une structure MIM en vue de leur utilisation dans des composants DRAM.

Le premier axe a concerné l'étude des mécanismes des réactions chimiques qui se produisent à la surface du substrat de RuO_2 au cours du dépôt de l'oxyde de titane par ALD et l'effet de la texture de ce substrat et de sa stœchiométrie sur les propriétés structurales et électriques de ce dernier. Il a été montré que la nature de l'espèce oxydante, utilisée au cours du procédé ALD, détermine la phase cristalline de la couche TiO_2 obtenue. En effet, une phase rutile (la plus intéressante) est obtenue si un plasma O_2 est utilisé alors qu'une phase anatase est obtenue si le H_2O est utilisé comme l'ont montré les analyses par diffraction des rayons X et par spectroscopie RAMAN. Des analyses de la composition chimique des couches TiO_2 par XPS ont permis d'en expliquer l'origine en déterminant les mécanismes de réaction de surface entre RuO_2 et TiO_2 . En effet, ces analyses ont montré que lorsque H_2O est utilisé comme oxydant, une couche de Ti_2O_3 est obtenue lors des premiers cycles du procédé ALD, et la couche de RuO_2 est réduite en Ru avec pompage d'oxygène par le précurseur de titane. Dans ce cas, il n'y a aucune possibilité de réoxyder la surface Ru en RuO_2 en raison du faible pouvoir d'oxydation de H_2O , donc une couche d'oxyde de titane en phase anatase est obtenue étant donné que le dépôt se déroule ensuite sur une couche de Ti_2O_3 qui ne possède pas la structure rutile. Cet effet de réduction de RuO_2 en Ru a été mis en évidence par microscopie électronique à transmission haute résolution (HRTEM) et par la réflectivité des rayons X (XRR). Lorsque le plasma d'oxygène est utilisé dans le procédé ALD, le RuO_2 est également réduit en Ru et l'oxygène est pompé par le précurseur titane. Cependant, dans ce cas les radicaux d'oxygène possèdent un pouvoir oxydant suffisant qui conduit à la ré-oxydation du Ru en RuO_2 . Par conséquent, la surface de RuO_2 est régénérée, ce qui permet la croissance d'une phase TiO_2 rutile.

L'effet des électrodes inférieure et supérieure sur les propriétés électriques et diélectriques des capacités MIM à base de TiO_2 a ensuite été étudié. Ainsi, nous avons montré que le dépôt de TiO_2 sur une couche de Ru ou RuO_2 (électrode inférieure) présente la même structure rutile mais avec toutefois une faible constante diélectrique dans le cas de Ru. En s'appuyant sur des images AFM et des mesures XRD dans le plan, il a été montré une différence en taille des grains de la couche de TiO_2 en fonction de la nature de l'électrode inférieure, ce qui explique la différence constatée sur la constante diélectrique. De plus, l'influence de la taille de grains de la couche de TiO_2 sur les propriétés électriques, notamment la conductance a été mise en évidence pour les couches de TiO_2 dopées ou non dopées. Concernant l'influence de l'électrode supérieure, la capacité de la structure MIM s'est révélée dépendre de la nature du métal d'électrode. Ainsi, pour la même épaisseur de TiO_2 , des électrodes en

platine, en titane, en aluminium ou en or ont donné des valeurs de capacité différentes. Seul le platine permet de donner une capacité purement liée à celle de la couche de TiO_2 . En effet, les analyses XPS ont révélé l'existence d'une couche inter-faciale dans le cas du titane et de l'aluminium mais pas dans le cas de l'or et du platine. La diminution de la valeur de la capacité dans le cas de l'or est très probablement due à la présence d'une grande concentration de lacunes d'oxygène.

Le deuxième axe de cette thèse a été consacré à l'étude de la faisabilité des MIM tridimensionnelles obtenues par dépôt sur un substrat structuré par gravure à travers des motifs en forme de cercles ou de lignes. Pour réaliser ce dernier, un procédé de photolithographie a été développé suivi par une étape de gravure profonde par procédé Bosch. On a montré la difficulté de réaliser des capacités 3D dans des motifs obtenus par ce procédé. C'est pourquoi un autre procédé de gravure a été mis en œuvre pour graver le silicium. Il est basé sur deux étapes de gravure RIE successives qui permettent d'obtenir des motifs gravés avec des flancs inclinés et donc de réaliser plus facilement des dépôts MIM conformes. L'effet des différents paramètres de gravure plasma (puissance d'autopolarisation, débit SF_6 et O_2) sur les caractéristiques géométriques (angle, bowing, undercut) de ces motifs a été étudié, ce qui a permis d'optimiser ce procédé. L'empilement $\text{SiO}_2/\text{Ru}/\text{RuO}_2/\text{TiO}_2/\text{Pt}$ a ensuite été déposé dans différents réseaux des motifs gravés pour obtenir les structures MIM 3D. La caractérisation électrique de ces structures 3D a permis de constater des performances comparables aux structures MIM planaires, notamment en terme de courant et que la capacité par unité de surface a été multipliée par un facteur de 1,5 à 5. Ainsi, il a été montré la possibilité de réaliser des structures MIM 3D à base de TiO_2 qui possèdent une capacité pouvant atteindre 185 nF/mm^2 .

Le troisième axe de cette thèse a consisté à réaliser des mesures diélectriques à basses, moyennes et hautes fréquences pour quatre différentes structures MIM. Cette étude, inédite, a permis d'établir la réponse diélectrique des structures MIM à base de TiO_2 dopé ou non dopé dans la gamme de fréquences de 1 Hz à 2 GHz. On a montré l'effet du dopage et de l'épaisseur sur le courant de fuite, la conductance en régime alternatif (ac) et la tangente de perte de la couche de TiO_2 . Le dopage des couches TiO_2 influence le courant de fuite en courant continu mais pas la conductivité en courant alternatif. La structure ATO (12 nm) a permis de mettre en évidence l'intérêt potentiel de la couche TiO_2 dopé Al dans le domaine HF avec une constante diélectrique élevée tout au long de la plage fréquentielle et un faible courant de fuite. La dépendance en fréquence de la capacité et de la conductance ac peut être décrite par la loi de dispersion universelle de Jonscher jusqu'à 10 MHz. Par ailleurs, une forte relaxation est observée au-dessus de 10 MHz dont l'origine n'a pas pu être établie avec certitude.

Les résultats obtenus dans cette thèse permettent de dégager un certain nombre de perspectives qui visent à approfondir les connaissances sur les structures MIM à base de TiO_2 , notamment leurs propriétés électriques :

- Une meilleure compréhension du rôle des joints de grains de la couche TiO_2 sur la conduction de cette dernière peut être obtenue par des mesures C-AFM (mode AFM conducteur). De même, des images TEM et des mesures XRR permettront de mettre en évidence la présence d'une couche interfaciale entre le Ti/TiO_2 et Al/TiO_2 qui, comme on l'a vu, dégrade les propriétés diélectriques de la structure.
- Réaliser des structures MIM 3D à très grands facteurs d'aspect supérieurs à 40 afin d'obtenir des capacités géantes de valeurs supérieures à 1000 nF/mm^2 . Cette démarche sera facilitée par la possibilité de déposer la couche de RuO_2 par ALD grâce à un nouveau réacteur récemment acquis par notre laboratoire.
- Approfondir les mesures en fonction de la fréquence pour expliquer le mécanisme de relaxation observé au-delà de 10 MHz, en faisant des mesures en fonction de la température. De plus, il s'agira de caractériser le comportement fréquentiel des structures MIM 3D.
- Des études préliminaires effectuées durant cette thèse mais non-reportées dans ce manuscrit sur le dépôt de TiO_2 sur un substrat de RuO_2 obtenu par CVD ont montré une influence très importante de la rugosité de RuO_2 sur la valeur de la capacité de la structure MIM. Nous pensons que la présence d'une rugosité importante ($> 3\text{nm}$) induit la réalisation des structures MIM tridimensionnelles plutôt que planaires, ce qui expliquerait l'augmentation de valeur de capacité. D'autres études sont nécessaires pour vérifier cette hypothèse.
- Le LTM dispose depuis peu d'un équipement ALD qui contient un module supplémentaire qui permet de polariser le substrat et donc de sélectionner ou contrôler l'énergie des ions qui vont venir à partir du plasma sur notre substrat, ce qui permet d'étudier l'effet de bias sur le temps de nucléation. De plus, en disposant d'un moyen pour contrôler l'énergie des ions extraits du plasma, on peut obtenir la phase rutile sans utiliser de couche RuO_2 en utilisant l'effet du bombardement ionique qui permettrait aux atomes d'avoir suffisamment de mobilité pour se mettre dans la configuration rutile et on peut donc dans ce cas obtenir la phase rutile sur n'importe quel substrat.

Résumé

Le développement des mémoires dynamiques (DRAM) à haute performance basées sur la structure métal-isolateur-métal (MIM) nécessite de remplacer la couche de dioxyde de silicium par des matériaux diélectriques à haute permittivité diélectrique. L'utilisation de ces isolants dits high-k permet de réduire la taille du dispositif DRAM tout en conservant une densité de capacité élevée et un faible courant de fuite pour diminuer la fréquence de rafraîchissement. Parmi les nombreux matériaux high k, le dioxyde de titane (TiO_2) est l'un des candidats les plus prometteurs en raison de sa constante diélectrique relativement élevée pouvant atteindre 170 dans le TiO_2 cristallisé en phase rutile. De plus, il est possible d'obtenir cette phase à basse température par le procédé ALD ($< 250\text{ }^\circ\text{C}$) si le dépôt est réalisé sur un substrat RuO_2 (phase rutile) grâce à une très faible différence de paramètres de maille entre les deux matériaux. L'objectif principal de cette thèse est d'étudier les mécanismes des réactions chimiques qui se produisent à l'interface $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ lors du dépôt et leur influence sur les propriétés structurales et diélectriques du film TiO_2 , en particulier l'influence des espèces oxydantes, le plasma O_2 et le H_2O . L'influence des électrodes supérieure et inférieures sur les propriétés électriques et structurales de TiO_2 a également été étudiée. Ensuite, la constante diélectrique, la conductivité ac et la tangente de perte des structures MIM à base d'oxyde de titane dopé aluminium ont été étudiées dans une gamme de fréquences large bande, de 1 Hz à 2 GHz. Enfin, la réalisation des MIM tridimensionnelles (3D) utilisant un substrat de silicium structuré en réseaux des trous coniques denses a été démontrée. Les structures MIM 3D réalisées ont permis d'augmenter sensiblement la densité de capacité tout en gardant de bonnes performances en termes de courant de fuite.

Mots clefs : structure MIM, TiO_2 , capacité, constante diélectrique, ALD, réaction d'interface, densité de capacité.

Abstract

The development of high performance dynamic random access memory (DRAM) based on metal-insulator-metal (MIM) structure made it necessary to replace the conventional silicon dioxide layer by dielectric materials with high dielectric constants. The use of these so-called high-k insulators allows aggressive scaling of DRAM devices while keeping high capacitance density and, more importantly, low leakage current. Among the numerous high k dielectrics, titanium dioxide (TiO_2) is one of the most attractive candidate due to its rather high dielectric constant (k). Rutile TiO_2 is the interesting phase due to its high dielectric constant and the possibility to deposit this phase at low temperature by ALD ($< 250\text{ }^\circ\text{C}$) by using RuO_2 substrate thanks to a very small lattice mismatch between the two materials. The main objective of this thesis is to investigate the surface chemical reactions mechanisms at the $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ interface and their influence on the ALD TiO_2 film properties, especially the influence of oxidizing species, namely, H_2O or O_2 plasma. The influence of bottom and top electrode on electrical and structural properties of TiO_2 MIM structure was also studied. Then, the dielectric constant, the ac conductivity and the loss tangent of aluminum doped titanium oxide are measured through a wide band frequency range, from 1 Hz to 2 GHz. Finally, the feasibility of three-dimensional (3D) MIM structures was studied by using dense array of truncated conical holes etched in a silicon substrate. The 3D MIM capacitors showed a large increase in the capacitance density while retaining very good electrical properties especially a leakage current comparable to planar MIM devices.

Key words: MIM structure, TiO_2 , capacitor, dielectric constant, ALD, interface reaction, capacitance density.