HAL
open science

Développement de films minces à base de nanoparticules diélectriques et optimisatisation des conditions de dépôt pour fabriquer des condensateurs de découplage utilisés dans des assemblages à haute densité de modules électroniques

Emmanuel Tetsi

To cite this version:

Emmanuel Tetsi. Développement de films minces à base de nanoparticules diélectriques et optimisatisation des conditions de dépôt pour fabriquer des condensateurs de découplage utilisés dans des assemblages à haute densité de modules électroniques. Electronique. Université de Bordeaux, 2019. Français. NNT : 2019BORD0113 . tel-02500602

HAL Id: tel-02500602

https://theses.hal.science/tel-02500602

Submitted on 6 Mar 2020

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

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

UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE
Faculté de génie
Département de génie électrique et génie informatique

UNIVERSITÉ DE BORDEAUX
École doctorale Sciences Physiques et de l'Ingénieur
Spécialité : Électronique

DÉVELOPPEMENT DE FILMS MINCES À BASE DE NANOPARTICULES DIÉLECTRIQUES ET OPTIMISATION DES CONDITIONS DE DÉPÔT POUR FABRIQUER DES CONDENSATEURS DE DÉCOUPLAGE UTILISÉS DANS DES ASSEMBLAGES À HAUTE DENSITÉ DE MODULES ÉLECTRONIQUES

Thèse de doctorat
Spécialité : génie électrique

Emmanuel TETSI

Jury: Pr. Serge CHARLEBOIS (président)
Pr. Maxime DARNON
Pr. Dominique DROUIN (co-directeur)
Pr. Andreas RUEDIGER
Ing. Roxan LEMIRE
Pr. Yasser ALAYLI
Pr. Laurent BECHOU (co-directeur)

Sherbrooke (Québec) Canada 5 juillet 2019

RÉSUMÉ

Dans le cadre de l'intégration tridimensionnelle (3D) associée à l'utilisation d'un nombre croissant de circuits intégrés (CIs), le besoin en condensateurs de découplage à forte densité de capacité ($\geq$ 1 $\mu F.cm^{-2}$), capables d'opérer sur une gamme de fréquences de plus en plus étendue, est crucial afin de limiter les fluctuations de tension d'alimentation au niveau des CIs. Le principal frein au développement de ces condensateurs réside dans l'obtention de couches minces ($\leq$ 500 nm) à partir de matériaux ayant une forte permittivité relative (ε_r > 200 à 1 kHz) tout en conservant des technologies compatibles avec une intégration à grande échelle et peu coûteuses.

L'approche proposée dans cette thèse s'appuie d'une part, sur la possibilité de synthétiser des nanoparticules diélectriques à base de $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$ [BST] (Ø = 16 ± 2 nm, ε_r = 260 à 1 kHz) - obtenues en milieux fluides supercritiques - comme matériau diélectrique et d'autre part, sur la pulvérisation de jets ou *spray coating* comme technologie de dépôt en couches minces. Dans un premier temps, les nanoparticules de BST synthétisées sont fonctionnalisées par l'acide 3-aminopropylphosphonique (APA), permettant l'obtention de suspensions colloïdales constituées d'agrégats de petite taille (Ø $\leq$ 100 nm) et stables durant deux mois. Les ligands ont aussi pour fonction d'améliorer la tenue mécanique des films (auto-assemblage) sur le substrat de cuivre (Cu). La variation de paramètres liés à la solution à base des nanoparticules et à la technique de dépôt a permis le dépôt de films de différentes épaisseurs (< 1000 nm) à base de nanoparticules nues (BST nues) et fonctionnalisées (BST-APA). La combinaison de l'effet Marangoni via l'utilisation de co-solvant (éthanol/eau) et la modification du pH de la solution (pH = 2.5 – 3) permet d'éviter la formation d'une couche d'oxyde de cuivre et de résidus de phases organiques rencontrées lors du dépôt à haute température (T = 250 ºC, solvant = NMP). Après dépôt de plots d'aluminium (Al) sur les films à base de BST nues et BST-APA et utilisés comme électrode supérieure, les caractéristiques capacité-tension (*C-V*) et courant-tension (*I-V*) des condensateurs de structure métal-isolant-métal (MIM) ont permis d'extraire une densité de capacité élevée ($\geq$ 1 $\mu F.cm^{-2}$) et une densité de courant de fuite (~ $\mu A.cm^{-2}$) mesurées à 1 V.

Mots clés : Condensateurs MIM, couches minces, fluides supercritiques, diélectriques, $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$, pulvérisation de jets, nanofabrication.

ABSTRACT

Within the three-dimensional (3D) integration associated with the use of an increasing amount of integrated circuits (ICs), there is strong need of high capacitance density (≥ 1 μF.cm^{-2}) decoupling capacitors, able to operate on large frequency bandwidth, in order to reduce the noise that can compromise the signal integrity in ICs. The main challenge of these capacitors relies on the deposition of thin films (≤ 500 nm) using innovative materials with high relative permittivity (ε_r > 200 à 1 kHz) and low cost technologies compatible with large scale integration.

On one hand, the proposed approach in this thesis benefits from the possibility of synthetizing – by the supercritical fluid technology – and using $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$ (BST) nanoparticles (Ø = 16 ± 2 nm, ε_r = 260 at1 kHz) as dielectric material and on the other hand, from the use of spray coating as technique for the deposition of these materials as thin films. First of all, the BST nanoparticles synthesized are functionalized with specific ligands (3-aminopropylphosphonic acid, APA), in order to obtain colloidal suspensions composed by aggregates with size (Ø < 100 nm) showing few fluctuations during two months. The other function of ligands is to improve the adhesion of the deposited films (self-assembling) on the copper (Cu) substrate. The variation of different parameters related to the solution and the deposition technique helped us to define the optimal conditions leading to different thicknesses of film (< 1000 nm) based on pristine (BST) and functionalized nanoparticles (BST-APA). The combination of the Marangoni effect via the use of co-solvent (ethanol/water) and the choice of a specific solution (pH = 2.5 – 3) inhibit the formation of the copper oxide layer and organic residues, observed when using high substrate temperature (T = 250 ºC, solvent = NMP). After deposition of aluminum pads (Al) on BST or BST-APA films and used as top electrode, the capacitance-voltage (*C-V*) and current-voltage (*I-V*) characteristics of capacitors with metal-insulator-metal (MIM) structure enabled us to achieve high capacitance density (≥ 1 μF.cm^{-2}) and low leakage current (~μA.cm^{-2}) at 1 V.

Keywords: MIM capacitors, thin films, supercritical fluids, $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$, spray coating, nanofabrication in cleanroom.

REMERCIEMENTS

Je souhaite remercier tout d'abord mes directeurs de thèse Dominique Drouin et Laurent Bechou pour m'avoir donné l'opportunité de préparer cette thèse. Malgré les aléas, votre pragmatisme et regard critique m'ont permis d'aller de l'avant et de donner le meilleur de moi-même.

Je tiens à remercier Maxime Darnon, Andreas Ruediger, Serge Charlebois et Yasser Alayli pour les discussions lors de la soutenance et leurs commentaires qui m'ont permis d'améliorer la qualité de ce manuscrit.

Je remercie également Isabelle Bord Majek , Gilles Philippot, Cyril Aymonier et Serge Ecoffey pour m'avoir guidé tout au long de la thèse. Vos conseils et remarques pertinentes qui m'ont permis de mieux comprendre davantage mon projet. Je remercie aussi Jean Audet et Roxan Lemire pour les discussions constructives et le premier contact avec milieu industriel.

Je tiens à remercier en particulier Dorian Adam pour m'avoir épaulé sur une partie importante de cette thèse. Je remercie aussi Etienne Paradis qui m'a permis de profiter de son expertise en chimie, et son engagement dans le projet. Travailler avec vous m'a permis de prendre du recul, pour mieux avancer.

Je remercie la famille Petit et Suzie Giroux, mes hôtes respectifs à Bordeaux et Sherbrooke. Les moments passés à vos côtés, les rencontres inoubliables dont Jean Ménard et Solange Allaire m'ont permis d'apprécier mes séjours dans ces villes.

Une mention très spéciale à l'équipe du LN2 et du LCSM pour votre présence, votre bienveillance, les formations qui permettent de travailler en autonomie et dans la bonne humeur. Marie-Josée Gour, Caroline Roy, Marianne Nadeau, Félix Lalumière, René Labrecque, Mohamed Walid Hassen, Pierre Langlois, Etienne Grondin, Denis Pellé, Guillaume Bertrand, Khalid Moumanis, Michael Lacerte, Daniel Blackburn et Charles Bertrand.

Un grand merci à : Maxime Plourde, Julien Pezard, Frédéric Brousseau, Alexandre Rousseau, Hosni Meddeb Dite Hasanet, Adham Elshaer, Quentin Vandier, Romain Stricher, Pierrick Charlier, Maxime Godard, Marina Labalette, Xavier Mackre-Delannoy, Aimery Auxemery, Yosri Ayadi, Olivier Marconot, Gwénaëlle Lamri, Anouar Idrissi-El Oudrhiri, Miguel Diez, Claude Rohrbacher, Yolande Élodie Nguéna Dongmo, Germain Le Galès, Aurore Quelennec, Christophe Rodriguez, Flavien Cozette, Soundoss Maher, Arthur Dupuy, Stéphanie Sauze, Mouawad Merhej, Getenet Tesega Ayele, Hassane Ouazzani Chahdi, Bilal Hassan, Western Bolanos Rodriguez, Jean François Bryche, Pauline Girault, Pierre Albert, Alex Brice Poungoué Mbeunmi, Thierno Mamoudou Diallo, ... et à toutes celles et ceux que je n'ai pas pu citer et qui ont laissé des traces sur mon chemin. Une mention spéciale à 4 mousquetaires : Vincent Lafage (des moments inoubliables à San Diego et Bromont), Yann Beillard (un regard critique chargé d'humour), Abderrahim El Amrani (le plaqueur et redoutable joueur de squash) et Bruno Lee Sang (ton accueil, dynamisme et ta bonne humeur).

Je tiens aussi à remercier Mmes Danielle Gagné et Stéphanie Danaux pour leur soutien aux niveaux des démarches administratives.

Je remercie la chaire IBM/CRSNG de m'avoir doté d'une bourse qui m'a permis de m'investir pleinement dans le projet.

Enfin, je remercie toute ma famille pour m'avoir accompagné tout au long de cette aventure.

TABLE DES MATIERES

LISTE DES FIGURES xiii

LISTE DES TABLEAUX xix

LISTE DES ACRONYMES xxi

CHAPITRE 1. Introduction générale 1

1.1 Mise en contexte 1
1.2 Problématique 3
1.3 Question de recherche 6
1.4 Hypothèse 6
1.5 Objectif 6
1.6 Plan du document 7

CHAPITRE 2. État de l'art des condensateurs de découplage 10

2.1 Généralités sur les condensateurs 10
2.1.1 Courant de fuite 11
2.1.2 Tension de claquage 12
2.1.3 Non-linéarité en tension 13
2.2 Approches proposées pour l'intégration de condensateurs de découplage 14
2.2.1 Intérêt pour les capacités de découplage 14
2.2.2 Évolution de l'intégration des condensateurs de découplage 15
2.3 État de l'art des matériaux constituant les condensateurs MIM 18
2.3.1 Substrat 18
2.3.2 Matériau diélectrique 18
2.3.3 Électrodes de contact 24
2.4 Technologies d'intégration du diélectrique sous forme de couches minces 27
2.4.1 Techniques sous vide 27
2.4.2 Technologies à base de solutions 28
2.5 Approche proposée 31
Synthèse 33

CHAPITRE 3. Synthèse, caractérisation et préparation de solutions stables à base de nanoparticules de $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$ 35

3.1 Matériaux ferroélectriques 35
3.1.1 Définition 35
3.1.2 Structure cristalline 37

3.1.3 Transition de phase 37
3.1.4 Domaines ferroélectriques 38
3.1.5 Effet de taille sur les propriétés ferroélectriques 39
3.2 Du $BaTiO_3$ à la solution solide $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ ($0 \leq x \leq 1$) 41
3.3 Synthèse de BST 44
3.3.1 Synthèse bibliographique 44
3.3.2 Synthèse de BST en milieux fluides supercritiques 46
3.3.3 Conditions de synthèse des nanoparticules de BST 48
3.3.4 Techniques de caractérisation des nanoparticules de BST 49
3.3.5 Propriétés morphologiques et structurales des nanoparticules de BST 50
3.4 Suspensions colloïdales 53
3.4.1 Définition 53
3.4.2 Dispersion des nanoparticules en solution 53
3.4.3 Protocole de dispersion des nanoparticules de BST par effet mécanique 57
3.4.4 Milieu dispersant (le solvant) 58
3.4.5 Optimisation des conditions de dispersion mécanique 60
3.4.6 Impact du solvant sur la dispersion des nanoparticules de BST 64
3.5 Fonctionnalisation des nanoparticules de BST 66
3.5.1 Synthèse bibliographique 66
3.5.2 Choix des ligands 67
3.5.3 Protocole de fonctionnalisation des nanoparticules de BST 68
3.5.4 Impact des ligands (APA) sur la taille des agrégats et stabilité des solutions à base de nanoparticules de BST nues et fonctionnalisées 69
Synthèse 73

Chapitre 4. Dépôt de couches minces à base de nanoparticules de BST nues et fonctionnalisées (BST-APA) 75
4.1. Dépôt et caractérisation de couches minces 75
4.1.1 Dispersion mécanique des solutions 75
4.1.2 Traitement de la surface du substrat de cuivre 75
4.1.3 Dépôt de couches minces par pulvérisations de jets 76
4.1.4 Techniques de caractérisation des couches minces 79
4.2 Optimisation des conditions de dépôt 80
4.2.1 Influence de la concentration de la solution sur l'uniformité du film 81
4.2.2 Influence du nombre de passes sur l'uniformité du film 82
4.2.3 Influence de la température du substrat sur l'uniformité du film 83

4.2.4 Influence de la durée de la sonication des solutions sur l'uniformité du film 85
4.2.5 Principaux résultats 87
4.3 Analyse de l'effet de l'épaisseur du film sur l'uniformité 89
4.3.1 Synthèse bibliographique 89
4.3.2 Conditions du plan d'expérience 89
4.3.3 Principaux résultats 89
4.4 Analyse de l'effet des ligands sur l'uniformité du film 92
4.4.1 Synthèse bibliographique 92
4.4.2 Conditions du plan d'expérience 92
4.4.3 Principaux résultats 93
4.5 Analyse et discussion 95
4.6 Caractérisations de la couche d'oxyde de cuivre 100
4.7 Dépôt de couches minces à base de BST à basse température 104
4.7.1 Choix du motif et de la concentration de la solution 104
4.7.1 Choix du solvant et de la température du dépôt 105
4.7.2 Choix du débit et de la vitesse de déplacement de la buse 106
4.7.3 Réduction de l'effet dit «tâche de café» 108
Synthèse 113

CHAPITRE 5 Caractérisation électriques des condensateurs MIM constitués de couches minces à base de BST et BST-APA 115
5.1 Protocole de fabrication et de caractérisations électriques des condensateurs MIM . 115
5.1.1 Description des étapes de fabrication de condensateurs MIM 115
5.1.2 Techniques de caractérisation électrique de condensateurs MIM 119
5.2 Caractérisations électriques de condensateurs MIM à base de films de BST nues obtenu avec les conditions optimales de dépôt (lot I) 120
5.2.1 Densités de courant 121
5.2.2 Densités de capacité 121
5.3 Analyse de l'effet du recuit sur les propriétés électriques de condensateurs MIM à base de films de BST nues (lot I) 122
5.3.1 Synthèse bibliographique 122
5.3.2 Conditions du plan d'expérience 123
5.3.3 Principaux résultats 123
5.4 Caractérisations électriques des échantillons de référence (lot II) 128
5.4 Analyse de l'effet de l'épaisseur du film sur les propriétés électriques des condensateurs MIM à base de film de BST (lot III) 129
5.4.1 Conditions du plan d'expérience 129

5.4.2 Principaux résultats 130
5.5 Analyse de l'effet des ligands sur les propriétés électriques de condensateurs MIM à base de film de BST-APA (lot IV) 131
5.5.1 Conditions du plan d'expérience 131
5.5.2 Principaux résultats 132
5.5 Analyse et discussion 133
5.6 Caractérisations électriques des échantillons de référence (lot V) 136
5.7 Caractérisations électriques de condensateurs MIM (lot VI) 137
Synthèse 138

Chapitre 6 Conclusion et perspectives 140
6.1 Synthèse générale 140
6.2 Perspectives proposées 141

LISTE DES RÉFÉRENCES 144

LISTE DES PUBLICATIONS 155

LISTE DES FIGURES

Figure 2.1 Représentation d'un condensateur MIM intégré au sein de l'interposeur [25]. 11
Figure 2.2 Évolution du champ de claquage en fonction de la permittivité pour différents matériaux diélectriques [27]. 13
Figure 2.3 Positionnement des composants CMS par rapport à la puce [13]. 15
Figure 2.4 Vue en coupe présentant la présence de condensateurs enterrés au sein des interconnexions en-dessous de la puce [36]. 16
Figure 2.5 Schéma montrant la présence d'une couche capacitive (*embedded planar capacitor*) au sein des interconnexions d'un circuit imprimé [37]. 17
Figure 2.6 Image MEB d'un film à base des nanoparticules de $BaTiO_3$ et du copolymère P(VDF-HFP), déposée à l'aide de l'étaleuse [71]. 23
Tableau 2.5 Propriétés structurales et électriques de condensateurs MIM à base de matériaux hybrides (nanoparticules/polymère). 24
Figure 2.7 Vue en coupe de condensateurs MIM constitués de couches minces à base de $BaTiO_3$ [56], BST [74] et Ta_2O_5 [15] déposées respectivement par PLD, pulvérisation et ALD. 28
Figure 2.8 État de surface de film à base de nanoparticules de $BaTiO_3$ [79-80], $BaTiO_3$/époxy [81] et $BaTiO_3$/PTPGDA [68] déposé respectivement à l'aide du procédé d'immersion, de la sérigraphie et de la pulvérisation de jets. 30
Figure 2.9 Influence de la technologie d'intégration du diélectrique sur les performances électriques des condensateurs MIM. 30
Figure 2.10 Illustration de l'approche proposée en vue de la fabrication de condensateurs à forte densité de capacité (≥ 1 µF.cm^{-2}). 32
Figure 3.1 a) Cycle d'hystérésis obtenu lors de la polarisation d'un matériau ferroélectrique. (b) Cycle papillon obtenu lors de la caractérisation à température ambiante (300 K) de capacités de à base de couches minces de $BaTiO_3$ déposées par ablation laser pulsé [56]. 36
Figure 3.2 Structure de la maille unitaire du BT dans la phase cubique [84]. 37
Figure 3.3 Diagramme de phase du BT à l'échelle macroscopique [89]. 38
Figure 3.4 Schéma illustrant la structure de domaines présents au sein des grains. Des parois de domaines à 90° et 180° sont respectivement présentes entre les domaines (a) et (c) d'une part, et entre les domaines (a) et (b), d'autre part. 39
Figure 3.5 Influence de la taille de grains sur le diagramme de phase de céramiques à base de BT déterminée par voie expérimentale (a) [93] et théorique (b) [94]. 40
Figure 3.6 Influence de la taille d'une particule de BT sur la configuration des domaines [95]. .. 40
Figure 3.7 Évolution de la permittivité relative de la solution solide de $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ ($0 \leq x \leq 1$) pour différentes compositions en fonction de la température [103]. 42
Figure 3.8 Diagramme de phase de l'eau. Pour $T > T_{crit}$ et $p > p_{crit}$, on se trouve dans le domaine supercritique. 46
Figure 3.9 Montage utilisé pour la synthèse de poudres à base de $BaTiO_3$ et la solution solide $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ ($0 \leq x \leq 1$), en milieux fluides supercritiques [114]. 48
Figure 3.10 Images TEM montrant (a) la taille et la morphologie ainsi que (b) la nature cristalline des nanoparticules de BST synthétisées en milieux supercritiques. (c) Distribution en taille des nanoparticules. 50
Figure 3.11 Diffractogramme des rayons X des nanoparticules de BST synthétisées par voie supercritique. 51

Figure 3.12 Spectres FTIR montrant la présence de différents groupements chimiques (OH, CH_2) à la surface des nanoparticules de BST synthétisées par la technologie des fluides supercritiques, ce travail (courbe grise) et la référence (courbe rouge) [114]. 52
Figure 3.13 Dispersion des nanoparticules par effet mécanique. L'énergie apportée par le sonicateur va favoriser des collisions de manière à induire l'obtention d'agrégats de plus petite taille. 54
Figure 3.14 Dispersion des nanoparticules par effet électrostatique. Les charges vont favoriser des répulsions entre les agrégats. 55
Figure 3.15 Dispersion des nanoparticules par effet stérique. Les ligands greffés à la surface des nanoparticules vont former une couche protectrice et ainsi empêcher que les particules n'interagissent entre elles. 56
Figure 3.16 Montage pour la dispersion mécanique des nanoparticules s'appuyant sur l'utilisation d'un sonicateur (Sonics Vibra cell™ VCX 750). 58
Figure 3.17 Évolution de la taille des agrégats de BST en fonction de la durée de sonication, pour des solutions de concentrations C = 0.01, 0.01 et 1 $g.L^{-1}$ et une amplitude de vibration de la sonde de 50 %. 61
Figure 3.18 Influence de l'amplitude de vibration de la sonde (50 et 90 %) sur la dispersion de solutions à base de nanoparticules de BST. 62
Figure 3.19 Évolution de la taille des agrégats de BST en fonction de la durée de sonication, pour des solutions de concentrations de C = 0.1 et 1 $g.L^{-1}$ et une amplitude de vibration de la sonde de 90 %. 63
Figure 3.20 Distribution en taille obtenue par DLS des agrégats à base de BST en suspension dans le méthanol. 64
Figure 3.21 Distribution en taille obtenue par DLS des agrégats à base de BST en suspension dans le NMP. 65
Figure 3.22 Évolution du potentiel Zêta en fonction du pH de solutions à base de BST. 65
Figure 3.23 Molécules sélectionnées pour la fonctionnalisation des nanoparticules de BST. (a) le ténofovir, (b) l'acide adénosine 5′-monophosphate monohydrate, (c) l'acide 3-aminopropylphosphonique (APA) et (d) 12-mercaptododecylphosphonisque. 68
Figure 3.24 Protocole de fonctionnalisation des nanoparticules. 68
Figure 3.25 Influence du solvant sur la stabilité de solutions à base de BST (dans le méthanol et le NMP) et fonctionnalisées (dans le NMP). 71
Figure 3.26 Spectres des nanoparticules de BST (courbe grise), BST-APA (courbe orange) et des ligands (courbe jaune) obtenus par spectroscopie FTIR. 72
Figure 4.1 Montage utilisé pour le dépôt de film par pulvérisation par de suspensions colloïdales à base de BST. (1) Système d'injection de la solution, (2) air comprimé, (3) buse, (4) microgouttelettes obtenues suite à la pulvérisation du jet, (5) substrat, (6) plaque chauffante, (7) motif réalisé par la buse lors de la pulvérisation de la solution, (8) début et (9) fin d'une passe selon les axes x et y, (10) enceinte protégeant la buse. 76
Figure 4.2 Illustration du placement de morceaux de kapton permettant de créer des marches entre le film déposé et le substrat. 80
Figure 4.3 Influence de la concentration de la solution sur l'épaisseur et la rugosité moyennes de films à base de nanoparticules de BST, obtenus par pulvérisation de jets. 81
Figure 4.4 Images MEB (a et c) et images AFM (b et d) de couches minces à base de BST montrant l'influence de la concentration de la solution, 4 (a-b) et 1 (c-d) $g.L^{-1}$ sur la porosité du film. 82

Figure 4.5 Images MEB (a, c and e) et AFM (b, d and f) de couches minces obtenues par pulvérisation de solutions à base de BST sur un substrat chauffé à 220°C (a-b), 235°C (c-d) et 250 °C (e-f). 84
Figure 4.6 Images MEB (a, c and e) et AFM (b, d and f) de couches minces obtenus par pulvérisation de solutions à base de BST sur un substrat chauffé à 250 °C. Les solutions sont dispersées préalablement pendant 30 min (a-b), 45 min (c-d) et 60 min (e-f)..... 86
Figure 4.7 Propriétés physiques des couches minces obtenues par pulvérisation de solutions à base de BST en effectuant 20 passes. a) Profil du film déposé obtenu à l'aide d'un profilomètre, b) image AFM permettant l'évaluation de la rugosité de surface du film, c) et d) images MEB du dépôt montrant la porosité du film obtenu. 87
Figure 4.8 Représentation des étapes gouvernant la formation dite en forme de « tâches de café ». 88
Figure 4.9 Images MEB de films obtenus par pulvérisation de solutions à base de BST, en effectuant 5 (figure 4.9a), 50 (figure 4.9b) et 80 (figure 4.9c) passes. 89
Figure 4.10 Images AFM de films obtenus par pulvérisation de solutions à bade de BST, en effectuant 5 (figure 4.10a), 50 (figure 4.10b) et 80 (figure 4.10c) passes. 90
Figure 4.11 Profil obtenu à l'aide d'un profilomètre des films déposés par pulvérisation de solutions à base de BST, en effectuant 5 (figure 4.11a), 50 (figure 4.11b) et 80 (figure 4.11c) passes. 91
Figure 4.12 Images MEB de films obtenus par pulvérisation de solutions à base de BST-APA, à partir de 5 (figure 4.12a), 50 (figure 4.12b) et 80 (figure 4.12c) passes. 93
Figure 4.13 Images AFM de couches minces obtenues par pulvérisation de solutions à base de BST-APA, en effectuant 5 (figure 4.13a), 50 (figure 4.13b) et 80 passes (figure 4.13c). 94
Figure 4.14 Profil du film mince obtenu par pulvérisation de solutions à base de BST-APA à partir de 5 passes. 95
Figure 4.15 a) Images MEB de couches minces obtenues par pulvérisation de solutions à base de BST-APA en effectuant 5 passes. b) Cartographie EDX de la même zone. 96
Figure 4.16 Image MEB montrant la présence d'un agrégat en surface du film à base de BST (figure 4.16a) et le spectre EDX correspondant (figure 4.16b). 97
Figure 4.17 Image MEB montrant la présence d'impuretés (zones entourées en vert) à la surface du film à base de BST-APA. 97
Figure 4.18 Images optiques et AFM montrant la surface du cuivre suite au dépôt de NMP en utilisant les températures suivantes, 100 (figure 4.18a), 150 (figure 4.18b), 180 (figure 4.18c) et 200 °C (figure 4.18d). 98
Figure 4.19 Image AFM de couche minces obtenues suite à la pulvérisation solutions à base de BST-APA en effectuant 50 passes (figure 4.19a). Images MEB de couches minces obtenues suite à la pulvérisation de solutions à base de BST (figure 4.19b) ou BST-APA (figure 4.19c) en effectuant 80 passes. 99
Figure 4.20 Images MEB montrant l'agrégation des nanoparticules autour de défauts au sein des films à base de BST-APA réalisés en effectuant 50 (figure 4.20a) et 80 passes (figure 4.20b). ... 99
Figure 4.21 Images optiques montrant l'état de l'échantillon avant (4.21a) et après (4.21b) dépôt d'un film de BST obtenu à partir de 5 passes. 100
Figure 4.22. Images MEB et AFM montrant l'état de surface d'un substrat de cuivre nu (figures 4.22a et 4.22b), oxydé (figures 4.22c et 4.22d) et du film de BST à la surface de l'oxyde de cuivre (figure 4.22e). 102
4.23 Diffractogramme du substrat de base (SiO_2/Si, courbe bleu) et du cuivre oxydé présent à la surface du substrat (Cu_2O/Cu/Ti/SiO_2/Si, courbe noire) 103

Figure 4.24 Images MEB montrant la présence d'impuretés (zones en vert) à la surface du cuivre suite au dépôt du NMP à T = 250 °C, vue du dessus (figure 4.24a) et vue en coupe (figure 4.24b). Images MEB et AFM montrant la texture de l'oxyde de cuivre formé (figure 4.24c)..... 104
Figure 4.25 Motif suivi par la buse lors du dépôt de couches minces sur un substrat (10 mm x 10 mm) de cuivre par pulvérisation de jets..... 105
Figure 4.26 Images MEB de films obtenus suite à la pulvérisation de solutions à base de BST nues en suspension dans du méthanol (Figure 4.26a) et de l'éthanol (Figure 4.26b). 106
Figure 4.27 Influence du débit et de la vitesse de la buse sur l'uniformité du film obtenu par pulvérisation de solutions à base de BST en effectuant 5 passes..... 107
Figure 4.28 Variation de la rugosité de surface en fonction de la hauteur de la buse..... **Erreur ! Signet non défini.**
Figure 4.29 Images optiques, MEB et AFM montrant l'état de surface de substrats suite au dépôt de BST à différentes températures : 90 °C (Figures 4.29a, 4.29e et 4.29j), 120 (Figures 4.29b, 429f et 4.29k), 150 °C (Figures 4.29c, 4.29g et 4.29l) et 180 ºC (Figures 4.29d, 4.29h et 4.29l). ..... **Erreur ! Signet non défini.**
Figure 4.30 Influence de la température du substrat sur la distribution des nanoparticules de BST : cas d'une température modérée (figure 4.31a, 120 ºC) et élevée (figure 4.31b, 180 ºC) de la surface de l'échantillon..... **Erreur ! Signet non défini.**
Figure 4.31 Comparaison de l'état de surface du cuivre nu à celui de deux échantillons ayant subi des traitements thermiques (120 ºC pendant 15 min), avec (figure 4.31b) et sans la présence d'un solvant pulvérisé (figure 4.31c)..... 108
Figure 4.32. Image MEB montrant la quasi-absence d'agrégats à base de ligands (zone entourée en vert) à la surface du cuivre suite à la pulvérisation (1x-1y) d'une solution de BST-APA (1/1) n'ayant pas subi d'étape de lavage. ..... **Erreur ! Signet non défini.**
Figure 4.33 Caractérisations structurales de films obtenus par pulvérisation (20 passes) de solutions à base de BST nues (Figures 4.33a à 4.33d) et BST-APA (1/1, Figure 4.33e à 4.33h), en réalisant 20 passes. ..... **Erreur ! Signet non défini.**
Figure 4.34 Images MEB montrant l'augmentation de la présence d'agrégats à base de BST avec le nombre de passes : 5 (figure 4.34a), 10 (figure 4.34b) et 15 (figure 4.34b)**Erreur ! Signet non défini.**
Figure 4.35 Figures récapitulatives des échantillons (et les conditions d'expérience) réalisés avec le NMP comme solvant. 111
Figure 4.36 Figures récapitulatives des échantillons (et les conditions d'expériences) étudiés avec l'éthanol comme solvant..... 112
Figure 5.1 Procédé de soulèvement utilisé pour le dépôt de l'électrode supérieure. 116
Figure 5.2 Image obtenue à l'aide d'un microscope optique, montrant des ouvertures effectuées au niveau de la bicouche de résine en vue du dépôt du métal. 117
Figure 5.3 Image obtenue à l'aide d'un microscope optique, de couches minces à base de BST avec des plots d'aluminium (50 µm x 50 µm). 117
Figure 5.4 Protocole utilisé pour le dépôt de plots en aluminium à l'aide d'un masque 118
Figure 5.5 Procédé de fabrication d'un condensateur MIM. 119
Figure 5.6 Caractéristiques *I-V* (figures 5.6a) et *C-V* (figures 5.6b) de condensateurs MIM à base des couches minces de BST nues. ..... **Erreur ! Signet non défini.**
Figure 5.7 Caractéristiques *I-V* (figures 5.7a) et *C-V* (figures 5.7b) de condensateurs MIM à base de l'oxyde cuivreux d'une part (courbes en gris) et l'empilement Cu_2O/NMP* (courbes en rouge). 128

Figure 5.8 Caractéristiques *I-V* (figure 5.8a) et *C-V* (figure 5.8b) de condensateurs MIM à base de BST, après dépôt de 5 (courbe grise), 50 (courbe bleu) et 80 (courbe verte) passes. 130
Figure 5.9 Caractéristiques *I-V* (figure 5.9a) et *C-V* (figure 5.9b) de condensateurs MIM constitués de couches minces à base de BST-APA obtenues avec 5 (courbe grise), 50 (courbe bleu) et 80 (courbe verte) passes. 132
Figure 5.10 Vues MEB en coupe transversale de condensateurs MIM constitués d'aluminium et de cuivre comme électrodes et de couches minces à base de Cu_2O (figure 5.10a), Cu_2O + NMP* (figure 5.10b), BST (figure 5.10c) ou BST-APA (figure 5.10d) comme diélectrique. 134
Figure 5.11 Évolution de la densité de capacité effective en fonction de l'épaisseur de la couche de BST. 136
Figure 5.12 Caractéristiques *C-V* de condensateurs MIM élaborés à l'aide du procédé de soulèvement (BST nues [courbe grise]) et du masque de silicium (BST nues [courbe rouge] et BST-APA [courbe bleu]). ..... **Erreur ! Signet non défini.**

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1 Caractéristiques électriques des condensateurs de découplage visées …….....14
Tableau 2.2 Propriétés diélectriques de couches capacitives commerciales ……..……17
Tableau 2.3 Propriétés structurales et électriques de condensateurs MIM à base de TiO_2 …….19
Tableau 2.4 Propriétés structurales et électriques de condensateurs MIM à base de Ta_2O_5 ……...20
Tableau 2.5 Propriétés structurales et électriques de condensateurs MIM à base de matériaux présentant une structure pérovskite ……21
Tableau 2.6 Propriétés structurales et diélectriques de condensateurs MIM à base de matériaux hybrides (nanoparticules/polymère) ……...……24
Tableau 2.7 Propriétés électriques de métaux utilisés comme électrodes de condensateurs MIM..26
Tableau 3.1 Résumé des procédés de synthèse et des propriétés des matériaux obtenus [99]……..44
Tableau 3.2 Comparaison des propriétés thermophysiques (masse volumique, viscosité et coefficient de diffusion) d'un gaz, d'un fluide supercritique et d'un liquide [114] ……47
Tableau 3.3 Influence de la nature du solvant sur la dispersion mécanique des nanoparticules de BT ……..……59
Tableau 3.4 Propriétés physiques (tension de surface, viscosité et température d'évaporation) des solvants sélectionnés ……..…….…….....60
Tableau 3.5 Taille des agrégats de BST en suspension dans le méthanol et le NMP avant et après fonctionnalisation par APA ……...……..…70
Tableau 4.1 Influence du nombre de passes sur l'uniformité du film obtenu par pulvérisation de suspensions colloïdales …….....……....83
Tableau 4.2 Conditions de dépôt de couches minces à basse et haute température ……..110
Tableau 5.1 Influence du diamètre de plot (50, 100 et 200 µm) sur la résistance électrique (Rélectrique) de condensateurs MIM à base de film de BST…….……121
Tableau 5.2 Influence de la durée du recuit de condensateur MIM sur la résistance électrique – évaluée à 1V – de condensateurs MIM à base de couches minces de BST déposées par pulvérisation de jets ……...……...……..…….....125
Tableau 5.3 Influence de la durée du recuit sur la densité de capacité – évaluée à 1V – de condensateurs MIM à base de couches minces de BST déposées par pulvérisation de jets ……..…….....127

LISTE DES ACRONYMES

Acronyme	Définition
CMOS	Complementary Metal Oxide Semiconductor
V	Tension
MIM	Métal-Isolant-Métal
PCB	Printed circuit board
SMD	Surface nounted
MLCC	Multilayer capacitor
ALD	Atomic layer deposition
PEALD	Plasma atomic layer deposition
CVD	Chemical vapor deposition
PLD	Pulsed layer deposition
MEB	Microscope électronique à balayage
AFM	Microscope à force atomique
TEM	Microscope électronique à transmission
DRX	Diffraction aux rayons X
DLS	Diffusion dynamique de la lumière
ITRS	International Technology Roadmap for Semiconductors
EDX	Energy dispersive X-ray
ICMCB	Institut de chimie de la matière condensée de Bordeaux

CHAPITRE 1. Introduction générale

Le Chapitre 1 présente le contexte dans lequel le projet s'inscrit et la problématique traitée dans cette thèse, à savoir le développement de couches minces pour la fabrication de condensateurs de découplage en s'appuyant sur des matériaux innovants et des technologies de dépôt associées à des « faibles coûts ». Dans un second temps, la stratégie proposée pour répondre à cette problématique et le plan général du manuscrit sont présentés.

1.1 Mise en contexte

De nos jours, les produits de l'industrie de la microélectronique diffusent dans une grande variété d'applications : communication (téléphones, ordinateurs...), santé (radiographie, échographie…), loisirs (jeux vidéo, lecteurs CD…). Afin de répondre aux besoins du marché, « l'art d'interconnecter les puces électroniques les unes avec les autres et leur environnement » autrement dit l'encapsulation ou le *packaging* reste l'étape essentielle pour produire des systèmes fonctionnels, et ne cesse d'évoluer. La miniaturisation des puces a permis de densifier davantage les systèmes électroniques tout en réduisant les coûts de fabrication. L'introduction d'un «spacer» appelé interposeur dans le cadre de l'intégration 2.5D a permis, d'une part d'adapter le pas d'interconnexion (d) au niveau de la puce ($d \leq 30$ µm) à celui du substrat organique ($50 < d < 130$ µm), et d'autre part, d'augmenter la densité des composants placés côte à côte aussi bien sur la face avant qu'arrière de l'interposeur [1-2]. Actuellement, l'intégration tridimensionnelle (3D) est utilisée pour la fabrication de dispositifs répondant aux besoins du marché. Elle bénéficie des tranchées appelées *vias* qui assurent une connexion directe entre les puces empilées [3]. La figure 1.1 illustre une architecture de ce type.

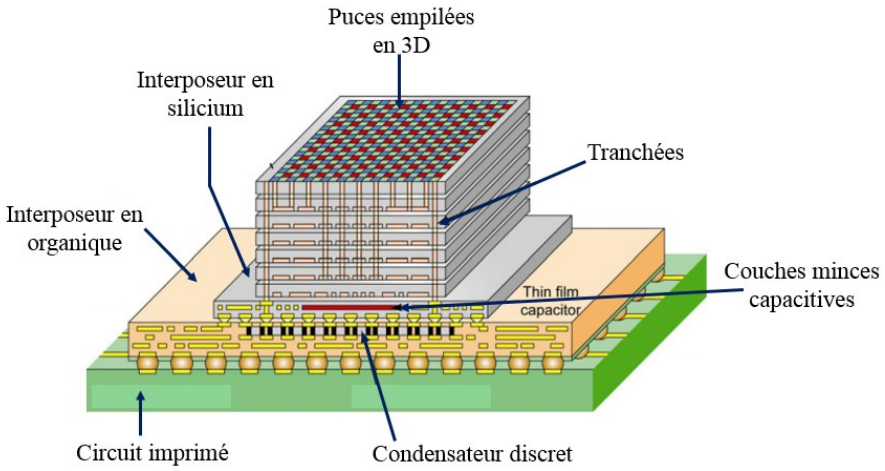


Figure 1.1 Représentation schématique de l'assemblage des composants dans une architecture tridimensionnelle (3D) [1].

Bien qu'utilisée par des entreprises telles que Samsung [4], l'intégration tridimensionnelle présente de nombreux défis [5-7] :

- thermique (dissipation de chaleur),
- mécanique (délamination, formation de crack),
- technologique (assemblage de puces, manipulation de puces fines).

Du point de vue électrique, les circuits sont caractérisés par une fréquence d'horloge qui correspond à la vitesse à laquelle le traitement du signal s'effectue. De par le besoin constant d'accroissement des performances, cette fréquence des dispositifs « cœur » a augmenté. Elle est de l'ordre du GHz pour les microprocesseurs qui constituent l'application visée dans ce projet. En parallèle, l'architecture des systèmes électroniques s'est complexifiée (figure 1.1), avec l'introduction de tranchées, d'interconnexions et de l'interposeur. À haute fréquence, ce type d'interconnexions introduit des résistances, des capacités et des inductances parasites. Ces éléments génèrent de brusques variations de la tension d'alimentation des composants avec pour conséquence une chute de tension, qui induit une indétermination sur les niveaux logiques des circuits numériques [8-9]. Pour exemple, afin qu'un circuit CMOS (complementary metal oxide semiconductor) fonctionne correctement, il est recommandé que les fluctuations de la tension d'alimentation restent inférieures à 5 % de la marge de bruit car au-delà, les états haut et bas en sortie ne sont plus assurés. Pour un circuit classiquement alimenté sous 1 V, les fluctuations doivent donc rester inférieures à 50 mV.

De plus, la forte densité des composants, la commutation simultanée des transistors et la fréquence d'opération (GHz) génèrent des parasites, assimilés à une fluctuation de tension (V_{bruit}) qui peut compromettre l'intégrité du signal au sein des circuits [8-9]. Des condensateurs de découplage généralement de forte valeur (qqes nF à qqes µF) sont donc placés aux bornes des circuits intégrés (entre l'alimentation et la masse) afin de réduire très fortement les fluctuations des tensions d'alimentation de ces circuits.

1.2 Problématique

Dans le cadre de l'intégration 3D associée à une forte densité de composants, le besoin en condensateurs de découplage est de plus en plus important [10]. Ces condensateurs sont intégrés sous forme de composants discrets (*surface mounted*), discrets enterrés (*buried*) ou de couches enterrées (*embedded*) au niveau du substrat organique et du circuit imprimé [11-12]. Néanmoins, ils sont associés à des résistances et inductances parasites, du fait de leur éloignement par rapport à la puce, qui limitent leur efficacité. Les recherches actuelles visent à rapprocher les condensateurs de découplage de la puce, en les intégrant au niveau de l'interposeur sous forme de couches minces capacitives (*thin film*).

L'espace alloué aux composants passifs (donc la surface du condensateur) est de plus en plus limité du fait du nombre important de composants. Afin d'obtenir des valeurs de densité de capacité élevées (≥ 1 µF.cm^{-2}), la permittivité relative du diélectrique doit être maximisée ($\varepsilon_r > 200$ à 1 kHz) et son épaisseur la plus fine possible (≤ 500 nm). Les matériaux possédant une structure pérovskite tel que le titanate de baryum ($BaTiO_3$) sont privilégiés du fait de leur forte permittivité relative ($\varepsilon_r > 1000$, à l'état massif) [13-16]. Le défi se situe au niveau de leur intégration sous forme de couches minces. A cet effet, deux approches sont proposées et elles peuvent être groupées en deux types de technologie :

- sous vide (pulvérisation, ablation laser...)
- à base de solutions colloïdales (étaleuse, immersion, sérigraphie...).

Dans le premier cas, l'ablation laser, la pulvérisation cathodique et le dépôt par couche atomique (ALD) sont mis à profit en vue de l'obtention de films minces comme indiqué en figure 1.2.

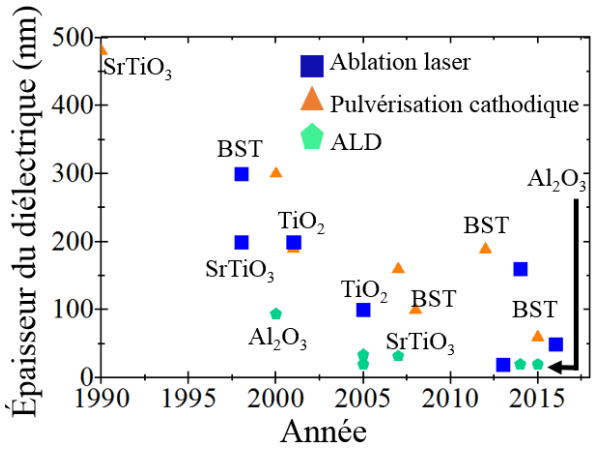


Figure 1.2 Évolution de l'épaisseur du diélectrique déposé par différentes technologies (ablation laser, pulvérisation cathodique, ALD) en fonction du temps [lorsque non indiqué, le matériau est à base de $BaTiO_3$].

Les films déposés sont principalement à base d'oxyde métallique comme l'alumine (Al_2O_3), le dioxyde de titane (TiO_2) et les pérovskites ($BaTiO_3$, $SrTiO_3$ …). En raison de l'espace limité au sein des systèmes à haute densité, l'obtention de films minces devient cruciale de manière à fabriquer des condensateurs de structure métal-isolant-métal (MIM) associés à des fortes densités de capacité (≥ 1 µF.cm^{-2}). Récemment, des films minces (10 - 100 nm) ont permis la démonstration de densités de capacité élevées susceptibles d'atteindre ~ 6 - 7 µF.cm^{-2}, lors de l'utilisation du dépôt par couche atomique pour la fabrication de condensateurs de structure MIM [17-20]. Des études ont par ailleurs démontré la fiabilité des condensateurs MIM intégrés sur des interposeurs [19]. Une couche capacitive constituée d'un film à base de $BaTiO_3$ (déposé par pulvérisation) a été intégrée sur un interposeur en silicium puis assemblée à une puce et un circuit imprimé. La densité de capacité (2 µF.cm^{-2}) reste constante après 1000 cycles de tests thermiques (- 40 à 125 ºC). Néanmoins, une phase de recuit à haute température ($400 < T < 800$ °C) est requise afin soit, d'améliorer la structure cristalline du film ou de réduire la concentration de lacunes d'oxygène [21-22]. Les températures utilisées ne sont pas compatibles avec les objectifs visés à long terme, à savoir une intégration des condensateurs sur des substrats organiques limités en température ($T \leq 250$ ºC). Enfin, elles limitent le choix des électrodes. Par ailleurs, les métaux tels que le l'aluminium ou le nickel s'oxydent à de telles températures.

L'autre approche s'appuie sur des techniques de dépôt faciles à mettre en œuvre, associées à des conditions douces (T ≤ 250 °C). Les films obtenus par ces techniques étant poreux, des polymères (la résine époxy, le polyamide …) sont ajoutés à la solution à base de nanoparticules (en particulier $BaTiO_3$) de manière à obtenir des composites denses mais épais telle qu'illustrée par la figure 1.3.

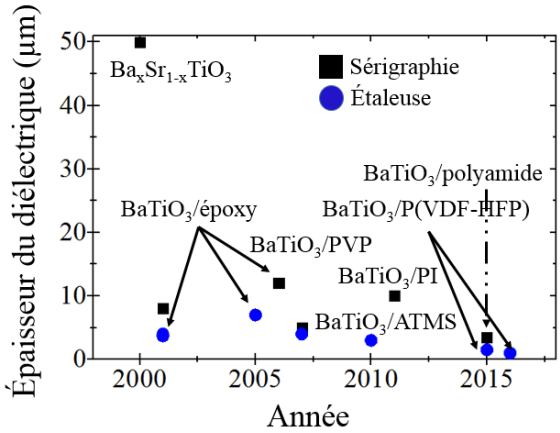


Figure 1.3 Évolution de l'épaisseur du diélectrique déposé par différentes technologies (étaleuse et sérigraphie) en fonction du temps.

Le contrôle de l'interface entre les nanoparticules et le polymère, l'évaluation du rapport volumique critique nanoparticules/polymère permettent de déposer des films de plus en plus fins (1 - 5 µm). Toutefois, ils demeurent épais en comparaison des films obtenus par les technologies sous vide et donnent lieu à de faibles densités de capacité (< 0.1 $\mu F.cm^{-2}$).

La pulvérisation de jets est une technologie à base de solution de plus en plus utilisée dans le domaine des cellules solaires pour l'intégration de la couche absorbante ($CuInSe_2$, $CuInGaSe_2$, CdTe …). Elle se distingue de l'étaleuse et de la sérigraphie, par sa capacité à obtenir des films fins (≤ 500 nm) sans ajout de polymères comme le montre la figure 1.4.

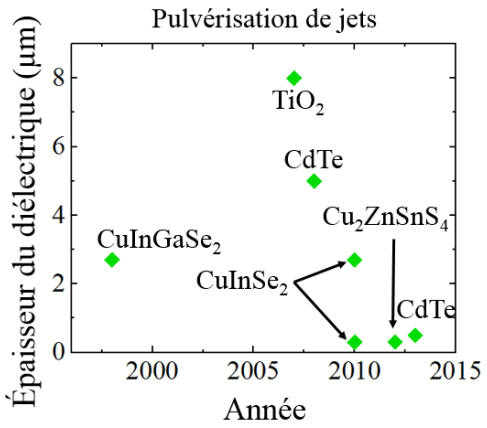


Figure 1.4 Évolution de l'épaisseur de la couche absorbante déposée à l'aide de la pulvérisation de jets en fonction du temps.

Les films obtenus par cette approche présentent toutefois des limites. Ils sont non uniformes et poreux.

1.3 Question de recherche

Est-il possible de fabriquer des condensateurs à densité de capacité proche de celle reportée dans l'état de l'art (≥ 1 $\mu F.cm^{-2}$), en privilégiant la pulvérisation de jets comme technique de dépôt ?

1.4 Hypothèse

L'obtention de films denses à base de nanoparticules sans ajout de polymère, en s'appuyant sur la pulvérisation de jets, reste complexe et très peu étudiée. En l'absence de matrice de polymère, le greffage de ligands spécifiques à la surface des nanoparticules est proposé comme stratégie innovante pour densifier les films minces (≤ 500 nm). Les ligands spécifiques sélectionnés possèderont des fonctions ayant une affinité avec le substrat de manière à améliorer l'adhésion du film.

1.5 Objectif

L'objectif principal de la thèse est donc de démontrer qu'il est possible de fabriquer des condensateurs à forte densité de capacité (~ 1 $\mu F.cm^{-2}$), en s'appuyant sur des films minces à base

de nanoparticules fonctionnalisées, obtenues par un procédé peu coûteux et compatible avec une intégration à grande échelle. Pour ce faire, le projet prend appui sur trois principales étapes :

- Développer un procédé permettant la préparation de suspensions stables (faibles variations de la taille des agrégats) à base de nanoparticules fonctionnalisées ayant des diamètres inférieurs à 100 nm
- Contrôler l'épaisseur du film par un procédé de dépôt en solution (≤ 500 nm)
- Fabriquer et caractériser électriquement les performances des condensateurs

1.6 Plan du document

Après l'introduction générale, le Chapitre 2 présente les caractéristiques électriques ainsi que les procédés d'intégration des condensateurs. Puis, il positionne les travaux de cette thèse en discutant des avantages et inconvénients des approches proposées pour la fabrication de condensateurs MIM (revue bibliographique).

Après une brève présentation des propriétés des matériaux ferroélectriques, la première partie du Chapitre 3 justifie le choix de la technique de synthèse et de la caractérisation du matériau diélectrique retenu, à savoir le composé $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$ (BST). La deuxième partie présente les expériences réalisées en vue de la préparation de suspensions colloïdales stables constituées d'agrégats de petite taille (Ø < 100 nm). L'effet mécanique (sonicateur) et stérique (les ligands) sont combinés afin de minimiser l'agrégation des nanoparticules de BST.

Le Chapitre 4 décrit dans un premier temps le protocole permettant le dépôt de couches minces. Des films (< 1000 nm) à base de BST nues et fonctionnalisées (BST-APA) sont déposés à l'aide de la pulvérisation de jets. L'utilisation du NMP comme solvant pour la dispersion des nanoparticules, favorise la formation d'une couche d'oxyde de cuivre et de résidus organiques qui altèrent la croissance du film. Des dépôts sont réalisés à basse température en combinant un mélange de solvants (éthanol/eau) et un pH acide de manière à minimiser le phénomène dit de « tâche de café ».

Enfin, le Chapitre 5 présente les performances électriques des condensateurs MIM constitués des films déposés. Le recuit des condensateurs fabriqués permet d'éliminer les résidus organiques et de densifier le film. Ce qui a pour conséquence une réduction du courant de fuite. La couche d'oxyde de cuivre contribue de façon significative à la capacité mesurée lors des caractérisations de condensateurs MIM à base de films élaborés à haute température (T = 250 ºC). Les films à base de BST-APA élaborés à basse température (T = 120 ºC) étant denses localement, des densités de capacités élevées ($\geq$ 1 $\mu F.cm^{-2}$) et de faible courant de fuite ($\mu A.cm^{-2}$) sont reportées. Une conclusion générale et des perspectives présentées dans le Chapitre 6, finalise le manuscrit.

CHAPITRE 2. État de l'art des condensateurs de découplage

La première partie traitera des propriétés électriques des condensateurs et des stratégies utilisées en vue de leur intégration au sein des circuits. Une revue de l'état de l'art sera ensuite effectuée dans la seconde partie, afin de présenter les différentes approches proposées pour le développement de condensateur de découplage. Une attention particulière sera portée aux matériaux (les électrodes et le diélectrique) et aux technologies utilisées pour l'intégration de ces derniers et aux performances électriques des condensateurs associés. Enfin, l'approche proposée pour le développement des condensateurs MIM sera ensuite discutée.

2.1 Généralités sur les condensateurs

Le condensateur est un composant passif incontournable dans les dispositifs électroniques. Il joue différents rôles [23] : le filtrage et découplage du signal, ainsi que la conversion du signal analogique en signal numérique. La structure de base comprend deux matériaux conducteurs – en général des métaux – appelés électrodes, séparés par un diélectrique. Différentes géométries (cylindriques, sphériques …) peuvent être employées mais la structure planaire reste la plus utilisée. On parle de structure métal-isolant-métal (MIM). Cette structure est choisie pour la fabrication des condensateurs présentés dans cette thèse. Elle est facile à mettre en œuvre et associée à un faible coût. Contrairement aux autres géométries, elle ne nécessite qu'un seul niveau de masque et ne requiert pas d'étapes de gravure (métal, isolant). Enfin, la structure MIM est facile à insérer dans l'architecture des systèmes électroniques comme le montre la figure 2.1 [24].

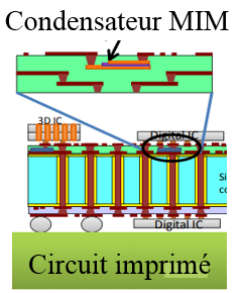


Figure 2.1 Représentation d'un condensateur MIM intégré au sein de l'interposeur [24].

La capacité d'un condensateur est reliée à la surface des électrodes S (en m^2), l'épaisseur e (en m) et ε_r la permittivité relative du matériau diélectrique par la relation suivante :

$$C = \frac{\varepsilon_0 . \varepsilon_r . S}{e} \tag{2.1}$$

Avec C la capacité (en F), et ε_0 la permittivité du vide ($\varepsilon_0 = 8.85.10^{-12}$ $F.m^{-1}$).

Dans le secteur de la microélectronique, on s'intéresse davantage à la densité de capacité ou capacité surfacique ($\mu F.cm^{-2}$). En effet, la valeur ajoutée d'un condensateur se mesure en évaluant la capacité par unité de surface. Les technologies actuelles nécessitent des condensateurs de découplage associés à des densités de capacité de plus en plus élevées (≥ 1 $\mu F.cm^{-2}$) afin d'assurer l'intégrité du signal, qui est compromise par le nombre important de composants et la probabilité de couplage de signaux dû à la proximité des interconnexions [9-11]. Outre la densité de capacité, d'autres caractéristiques vont influencer l'efficacité du condensateur.

2.1.1 Courant de fuite

Il correspond au courant traversant le diélectrique lors du fonctionnement du condensateur. Dans la pratique, on s'intéresse à la densité de courant de fuite ou *leakage current density* (en $A.cm^{-2}$). En théorie, cette valeur est nulle pour un diélectrique parfait. Néanmoins, des valeurs de courant de fuite sont mesurées lors de la caractérisation de condensateurs [12,15-16]. Différents mécanismes sont proposés pour expliquer les conductions observées. Ils sont classés en deux groupes à savoir (1) les mécanismes dépendant de l'interface entre le diélectrique et les électrodes, et (2) ceux associés au diélectrique [25]. Dans le premier cas, les électrons du métal activés

thermiquement (par le champ électrique appliqué) vont surmonter la barrière de potentiel située à l'interface métal-diélectrique et traverser le diélectrique (effet Schottky). De plus, dépendamment de l'épaisseur du diélectrique, le champ électrique appliqué peut entraîner le passage d'électrons par effet tunnel à travers le diélectrique. Selon la forme de la barrière vue par les électrons, on va distinguer l'effet tunnel direct (trapézoidale) et l'effet Fowler-Nordheim (triangulaire) [25]. Dans le cas de la conduction liée au diélectrique, on peut citer la conduction par saut où les électrons se déplacent de piège en piège au sein du diélectrique par effet tunnel. Des électrons présents dans les pièges peuvent être activés thermiquement et émis de la bande de conduction via l'effet Poole-Frenkel [25]. En outre, la conduction peut être limitée par la charge d'espace : elle intervient lorsque le taux d'injection des porteurs à l'interface métal/isolant est supérieur au taux maximum de transfert de ces charges dans le diélectrique. Enfin, la mobilité des électrons dans la bande de conduction ou des trous dans la bande de valence du diélectrique peut favoriser la conduction ohmique.

2.1.2 Tension de claquage

Elle correspond à la tension (V) à partir de laquelle il se crée un chemin de conduction irréversible au sein du diélectrique, qui favorise le passage du diélectrique de l'état isolant à l'état conducteur. Le rapport de la tension à l'épaisseur du diélectrique permet d'évaluer le champ électrique de claquage (E_{BD}, en $V.cm^{-1}$). Le champ électrique de claquage doit être le plus grand possible, de manière à utiliser le condensateur sur une large gamme de tension. Un modèle thermomécanique initial développé par McPherson et al., suggère une dépendance en $\varepsilon_r^{-0.5}$ pour relier le champ électrique à la permittivité relative [26]. Toutefois, des déviations importantes sont observées entre les valeurs expérimentales et théoriques. En prenant en compte le degré de coordination des atomes, la relation (2.2) est affinée et le champ électrique est en accord avec les valeurs expérimentales pour la relation suivante [26] :

$$E_{BD} = 29.9.\ \varepsilon_r^{-0.65} \qquad (2.2)$$

La figure 2.2 présente l'évolution théorique du champ de claquage avec la constante diélectrique pour différents types de diélectrique [27]. La plupart des diélectriques utilisés en microélectronique possèdent des champs de claquage compris entre 1 à 10 $MV.cm^{-1}$.

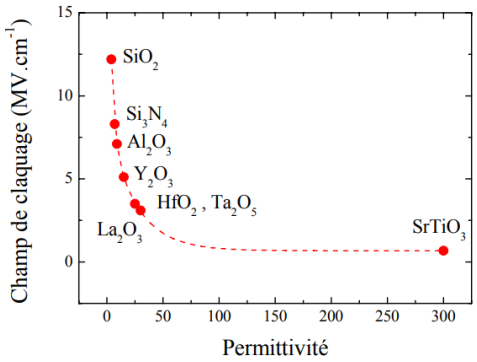


Figure 2.2 Évolution du champ de claquage en fonction de la permittivité pour différents matériaux diélectriques [27].

La figure 2.2 montre une diminution du champ (donc de la tension) de claquage avec l'augmentation de la permittivité relative. Néanmoins, c'est la nature de l'application visée qui conditionne les tensions critiques à prendre en compte. Les microprocesseurs ne nécessitant pas des champs électriques élevés (1 $MV.cm^{-1}$), les matériaux à forte permittivité relative (*high-k*) tel que le $BaTiO_3$ (ε_r > 1000 à l'état massif) ou $SrTiO_3$ peuvent être utilisés.

2.1.3 Non-linéarité en tension

La charge (Q) stockée par le condensateur est liée à tension (V) appliquée comme suit :

$$Q = C.\ V \tag{2.3}$$

Avec C, la capacité (en F) et V la tension (V).

La capacité d'un condensateur parfait est donc indépendante de la tension appliquée. Cependant, de nombreux dispositifs voient leur capacité fluctuer en fonction de la tension appliquée [28-29]. On parle de non-linéarité en tension. La variation de la capacité en fonction de la tension suit en général une loi polynomiale décrite par la relation suivante :

$$C\ (V) = C_0\ (1 + \alpha V^2 + \beta V) \tag{2.4}$$

Avec C_0 est la capacité mesurée à 0 V, α et β sont respectivement les coefficients quadratique (exprimé en $ppm.V^{-2}$) et linéaire (exprimé en $ppm.V^{-1}$) de la capacité [29]. La valeur du coefficient α influence la courbure de la caractéristique capacité-tension (*C-V*). Cette valeur doit être inférieure à 100 $ppm.V^{-2}$ (elle est restée inchangée depuis la feuille de route définie par les experts

de la microélectronique : ITRS) afin de ne pas compromettre la fiabilité des condensateurs [30-31]. Plusieurs modèles sont proposés pour expliquer l'origine physique du coefficient α, à savoir la différence de travail de sortie des métaux [32-33], l'oxydation du métal [29], la présence et la distribution inhomogène des défauts dont les lacunes d'oxygène aux interfaces diélectrique/électrodes [34]. Les caractéristiques électriques des condensateurs de découplage visées dans le cadre du projet sont listées dans le tableau 2.1.

Tableau 2.1 Caractéristiques électriques des condensateurs de découplage visées.

Caractéristiques	Valeurs ciblées
Densité de capacité ($\mu F.cm^{-2}$)	≥ 1
Densité de courant de fuite à 1 V ($A.cm^{-2}$)	$< 10^{-8}$
Champ de claquage ($MV.cm^{-1}$)	> 1
Coefficient quadratique de tension (ppm. V^{-2})	< 100

2.2 Approches proposées pour l'intégration de condensateurs de découplage

2.2.1 Intérêt pour les capacités de découplage

Au sein des circuits, il existe un réseau de distribution de puissance appelé «power distribution network» (PDN) dont le rôle est de maintenir le niveau de la tension d'alimentation délivrée aux composants, par la source de tension [18]. Le nombre important de composants aux différents niveaux de l'architecture 3D (circuit imprimé (PCB), interposeur, puce) présentée à la figure 1.1, le risque de couplage en raison du rapprochement des lignes d'interconnexions (diaphonie), rend difficile le maintien de la tension d'alimentation des composants à une valeur constante. Ces lignes d'interconnexions sont entre autres caractérisées par des résistances et inductances parasites qui favorisent des variations de courant et par conséquent une perturbation du signal. Par ailleurs, on intègre plus en plus de transistors, dont la vitesse de commutation ne cesse d'augmenter, au sein des circuits intégrés. Or, la tension d'alimentation des transistors diminue régulièrement depuis une dizaine d'années : de 0.9 V en 2011 à 0.7 V actuellement [35]. De tels niveaux de tension les rendent sensibles aux perturbations présentes dans les circuits dont la commutation simultanée de transistors, on parle communément de «simultaneous switching noise» (SSN). En effet, ce

phénomène s'accompagne d'un besoin en courant (de la part des puces logiques) non compensé du fait du large temps de réponse du générateur de tension. Cela se traduit par une variation non désirable de la tension d'alimentation des puces logiques et va empêcher ces des derniers de remplir efficacement leur fonction (états logiques métastables). L'une des solutions consiste à insérer plusieurs condensateurs de découplage aux différents niveaux de l'architecture (circuit imprimé, interposeur, substrat organique). Ces condensateurs sont placés entre la source de tension et les puces de manière à fournir à temps les charges suite aux besoins en courant des composants. Ils constituent donc des réservoirs locaux d'énergie. Les paragraphes suivants décrivent les approches utilisées pour l'intégration des condensateurs de découplage au sein de circuits.

2.2.2 Évolution de l'intégration des condensateurs de découplage

Condensateurs discrets

Les premiers condensateurs disposent des *pads* d'accès qui permettent leur intégration à la surface du circuit imprimé. On parle de composants montés en surface (CMS) ou composants discrets. La figure 2.3 représente la position d'un composant discret par rapport à la puce.

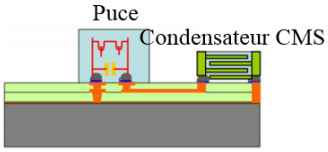


Figure 2.3 Positionnement des composants CMS par rapport à la puce [13].

Du fait de la distance associée aux interconnexions et les *pads* d'accès des condensateurs, des inductances et résistances parasites sont introduites limitant leur efficacité [12-13, 25]. Il est donc nécessaire d'en introduire plusieurs en parallèle, ce qui introduit un coût supplémentaire à la fabrication du dispositif final. Les condensateurs céramiques multicouches (ou multilayer ceramic capacitor, MLCC) sont les plus utilisés en raison de la permittivité élevée des matériaux céramiques. Le principal défi de ces composants est leur taille, qui empêche leur intégration le plus proche des puces.

Condensateurs enterrés

Afin de pallier les limites des composants discrets, une des solutions consiste à intégrer directement ces composants dans le circuit imprimé ou au sein des interconnexions, tel que le montre la figure 2.4.

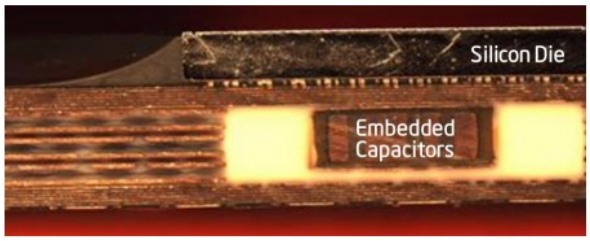


Figure 2.4 Vue en coupe présentant la présence de condensateurs enterrés au sein des interconnexions en-dessous de la puce [36].

L'un des avantages de cette approche est lié au fait qu'elle permet de rapprocher les condensateurs de découplage des composants actifs. Par ailleurs, cette approche favorise la réduction du nombre de composants passifs discrets à la surface du circuit imprimé et permet donc d'augmenter le nombre de composants actifs [12]. Néanmoins, cette approche présente des limites. Elle complexifie la conception du dispositif (interconnexions, procédés de fabrication...) et le remplacement de composants défectueux est plus délicat comparé aux composants CMS.

Couches capacitives

C'est une extension de la voie des condensateurs enterrés. Au lieu d'insérer des composants déjà fabriqués, on se sert des lignes d'interconnexions comme électrodes. Cela permet de réduire le coût associé à la formation des vias pour relier les condensateurs discrets enterrés aux composants actifs. Les couches capacitives présentent une structure planaire et sont intercalées lors de l'assemblage des différentes couches du circuit imprimé comme la montre la figure 2.5.

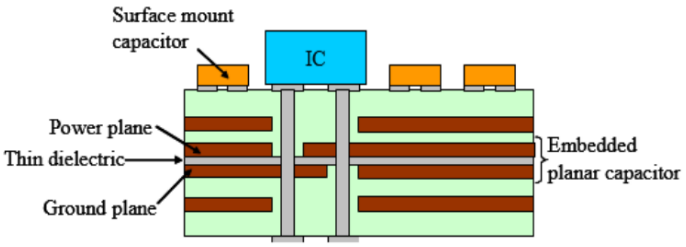


Figure 2.5 Schéma montrant la présence d'une couche capacitive (*embedded planar capacitor*) au sein des interconnexions d'un circuit imprimé [37].

Ces composants s'appuient des feuillards de nickel ou cuivre comme électrodes. Les céramiques présentes au sein des MLCC nécessitent des températures de frittage (T ~ 800 - 1000 ºC) non compatibles avec les procédés d'assemblage des circuits imprimés limités à 400 ºC. Les industriels se sont alors tournés vers les matériaux polymères déjà utilisés en microélectronique, et pour lesquels l'obtention de films se fait en s'appuyant sur des techniques ne nécessitant pas des températures de recuit élevées. Étant associés à des faibles permittivités relatives ($\varepsilon_r < 10$), ils sont combinés à des matériaux céramiques en vue de l'élaboration de matériaux hybrides ou composites (inorganique/polymère). Les procédés utilisés pour l'intégration de ces derniers étant peu coûteux, cette technologie a rapidement pris un essor et a fait l'objet de nombreux brevets. On peut citer OAK-MITSUI, DUPONT, 3M, SANMINA-SCI ARLON [38-41]. Le tableau 2.2 regroupe les caractéristiques de certaines couches capacitives commerciales.

Tableau 2.2 Propriétés diélectriques de couches capacitives commerciales.

Produit	Diélectrique	Épaisseur (µm)	ε_r (1 MHz)	Densité de capacité (µF.cm^{-2})	Tension de claquage (V)	Réf.
MC8TM	Céramique/ polymère	8	10.5	1.1 x 10^{-3}		[38]
HK04J25	Polyimide	25	3.5	0.13 x 10^{-3}		[39]
HK04J12	Polyimide	12	3.5	0.26 x 10^{-3}		[39]
C0619	Céramique/ époxy	19	22	1 x 10^{-3}	> 10	[40]
C4003	Céramique/ époxy	3	22	6.2 x10^{-3}		[40]
ZBC-2000	Époxy renforcée	50	4.2	78 x 10^{-6}		[41]

Les films déposés sont épais (3 - 50 µm) et présentent des permittivités relatives inférieures à 30. Par conséquent, les condensateurs fabriqués ont de faibles densités de capacité (< 6 nF.cm^{-2}). Toutefois, les tensions de claquage sont élevées (> 10 V).

Ces composants (discrets, enterrés, couches capacitives) s'appuient sur des matériaux, associés à des coûts et propriétés physiques différentes. Les paragraphes suivants présentent les avantages et inconvénients des matériaux utilisés en tant qu'électrodes de contact, diélectrique ou substrat pour la fabrication de condensateurs MIM.

2.3 État de l'art des matériaux constituant les condensateurs MIM

2.3.1 Substrat

Le substrat peut être à base de silicium, en verre ou en organique [1][17-20][24][42]. Le silicium est choisi pour différentes raisons. Il est stable thermiquement en comparaison à l'organique et moins fragile que le verre. Par ailleurs, il présente une conductivité thermique élevée (150 $W.m^{-1}.K^{-1}$) non négligeable lors d'un dépôt où un transfert de chaleur rapide entre l'échantillon et la source de chaleur (plaque chauffante) est désiré. Ce qui n'est pas le cas du verre (1 $W.m^{-1}.K^{-1}$) ou de l'organique (<1 $W.m^{-1}.K^{-1}$). Par ailleurs, l'ensemble des procédés de la microélectronique sont développés en s'appuyant sur ce matériau. Enfin, la plupart des condensateurs MIM reportés dans la bibliographie sont fabriqués sur ce substrat [14-15][43]. Il présente en revanche une faible résistivité (10 µΩ.cm), qui peut néanmoins être compensée par un dopage. Une couche d'oxyde de silicium (SiO_2) est favorisée afin de l'isoler des condensateurs.

2.3.2 Matériau diélectrique

Initialement, le SiO_2 était utilisé comme diélectrique au sein des condensateurs MIM, du fait de sa large bande interdite (10 eV) et son champ électrique de claquage élevé (E_{BD} > 10 $MV.cm^{-1}$) [44]. Néanmoins, associé à une faible permittivité relative (ε_r = 3.9 - 4.2), il ne permet pas de répondre au besoin en densité de capacité élevé (≥ 1 $\mu F.cm^{-2}$). Les recherches actuelles s'articulent autour du dépôt de films de plus en plus fins à base de matériaux caractérisés par des permittivités relatives élevées tels que le titanate de baryum ($BaTiO_3$, BT). Outre la permittivité relative, d'autres critères tels que la tension de claquage ou la bande interdite du matériau diélectrique doivent être pris en compte. L'utilisation d'un matériau diélectrique possédant une bande interdite élevée permet de limiter le transport de charges à travers le diélectrique. Les matériaux diélectriques peuvent être classés en deux groupes, inorganique et hybride.

Matériaux inorganiques

Il existe une variété de matériaux utilisés comme diélectrique au sein des condensateurs MIM. La revue bibliographique qui suit n'est pas exhaustive mais elle présente de façon pertinente les principaux matériaux utilisés (et les défis associés) pour la fabrication de condensateurs fiables.

- TiO_2

Le dioxyde de titane (TiO_2) est un diélectrique qui présente une permittivité relative qui dépend de la phase dans laquelle il se trouve. On distingue 2 phases majeures : anatase ($30 < \varepsilon_r < 40$) et rutile ($80 < \varepsilon_r < 100$) [45-48]. La phase rutile est associée à des permittivités relatives élevées, mais des températures de dépôt élevées (T > 700 ºC) sont nécessaires. Afin de réduire cette température, la solution proposée et largement utilisée consiste à faire croître le TiO_2 sur l'oxyde de ruthénium (RuO_2) [47][49]. Ce dernier est conducteur et a l'avantage de posséder une structure de type rutile avec des paramètres de maille proches de ceux du TiO_2 [50]. Ainsi, des couches minces de TiO_2 présentant une phase rutile sont obtenues à basse température (T < 400 ºC) en utilisant le dépôt par couche atomique (ALD) sur RuO_2 [47, 49-50]. De manière générale, ces procédés permettent l'obtention de films denses associés à des densités de capacités élevées (≥ 1 µF.cm^{-2}) comme le montre tableau 2.3.

Tableau 2.3 Propriétés structurales et électriques de condensateurs MIM à base de TiO_2.

Matériau	Technologie	Épaisseur (nm)	Électrode Sup./Inf.	Recuit Film/MIM (°C – min)	Densité de courant (A.cm^{-2} @ 1 V)	Densité de capacité (µF/cm^{-2} @1 kHz)	Réf.
TiO_2 dopé par Al	ALD	9	RuO_2/ RuO_2	MIM (400 – 30)	10^{-6} (@ 0.8 V)	0.95	[47]
TiO_2	Évaporation	20	Ir/RuO_2 /TiN	Film (300 - 10)	3 x 10^{-8}	2.8	[48]
TiO_2	ALD	-	RuO_2/ RuO_2	MIM (300 -20)	10^{-4}	6	[49]
TiO_2 dopé	PEALD	12	Pt/ RuO_2	-----	-----	18.5	[50]

Néanmoins, les films déposés présentent des défauts (lacunes d'oxygène). Une phase de recuit du film déposé [48] ou du dispositif fabriqué [47][49] pendant 10 à 30 minutes à T = 300 - 400 ºC, en présence d'oxygène, est réalisée afin diminuer la concentration de ces défauts, permettant ainsi une réduction de la densité de courant de fuite. Enfin, le dopage du TiO_2 par des atomes accepteurs tel

que l'aluminium (Al), permet de réduire les chemins de conduction donc le courant de fuite [44][47].

- Ta_2O_5

Le pentoxyde de tantale possède une permittivité relative de 25 et une bande interdite de 4.5 eV. Ses propriétés diélectriques sont fortement dépendantes de la technique utilisée pour son intégration sous forme de couches minces [51-54]. Le tableau 2.4 regroupe les caractéristiques électriques de condensateurs MIM à base de Ta_2O_5.

Tableau 2.4 Propriétés structurales et électriques de condensateurs MIM à base de Ta_2O_5.

Matériau	**Technologie**	**Épaisseur (nm)**	**Élect. Sup./Inf.**	**Recuit Film/MIM (°C – min)**	**Densité de courant ($A.cm^{-2}$ @1V)**	**Densité de capacité ($\mu F.cm^{-2}$ @ 1 kHz)**	**Réf.**
Ta_2O_5	CVD	70	W/W	Film (400 ----)	-----	-----	[51]
Ta_2O_5	PEALD	12	TiN/TiN	-----	10^{-8}	1.6	[52]
Ta_2O_5	ALD	12	Ru/TiN	MIM (400 – 10 + 400 – 30)	10^{-6}	2	[53]
Ta_2O_5	ALD	20	TiN/TiN	-----	-----	6.9	[54]

L'ALD est de plus en plus mis à profit en vue de l'intégration de couches capacitives à base de couches minces de Ta_2O_5 au sein des tranchées de l'interposeur [14][55]. Une étape de recuit est réalisé afin d'améliorer les interfaces entre le diélectrique et les électrodes. V. Martinez *et al.*, ont démontré une conduction par charge d'espace au sein de de condensateurs à base de Ta_2O_5, liée à la forte concentration de pièges au sein du diélectrique [56]. Récemment, D.Q. Yu *et al.* ont complété ces travaux en étudiant l'influence de l'état de surface de l'électrode inférieure sur le courant de fuite [51]. La forte rugosité de l'électrode inférieure à base de tungsten (W) réduit la barrière de potentiel à l'interface entre le diélectrique et le métal, et permet aux électrons du métal, activés thermiquement de traverser le diélectrique. Des effets de type Poole-Frenkel et Schottky sont observés respectivement pour de faibles et forts champs électriques [51].

- $BaTiO_3$ et ses dérivés

Le titanate de baryum est un matériau possédant une structure de type pérovskite. Il a une permittivité relative supérieure ($\varepsilon_r > 1000$, à l'état massif) à celle des autres oxydes métalliques. La substitution des ions baryum par les ions strontium permet la synthèse de la solution solide de

$Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ ($0 \leq x \leq 1$). Contrairement au TiO_2 et Ta_2O_5 majoritairement intégrable par les technologies sous vide, l'intégration des pérovskites sous forme de couches minces peut se faire aussi bien à partir de technologies sous vide telles que l'ablation laser (PLD), la pulvérisation et l'ALD [57-62], qu'en s'appuyant sur des techniques à base de solutions [63-64]. Les propriétés structurales et électriques de condensateurs MIM constitués de couches minces à base de ces matériaux sont présentées dans le tableau 2.5.

Tableau 2.5 Propriétés structurales et électriques de condensateurs MIM à base de matériaux présentant une structure pérovskite.

Matériau	**Technologie**	**Épaisseur (nm)**	**Élect. Sup./Inf.**	**Recuit Film/MIM (°C – min)**	**Densité de courant ($A.cm^{-2}$ @1V)**	**Densité de capacité ($\mu F.\ cm^{-2}$ @ 1 kHz)**	**Réf.**
$BaTiO_3$	ALD	32	Pt/Pt	Film (650 – 10)	10^{-8}	1.8	[57]
$BaTiO_3$	PLD	160	Pt/Pt	-----	-----	4	[58]
$SrTiO_3$	Pulvérisation	21.5	Pt/Au	Film (–)	10^{-8}	2.1	[59]
$SrTiO_3$	Pulvérisation	21.5	Pt/Pt	Film (–)	10^{-8}	1.9	[59]
$Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_4$	Pulvérisation	300	Pt ou ITO/Pt	Film (–)	1 ou 700 x 10^{-8}		[60]
$Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_4$	Ablation laser	300	Pt/Pt	Film (650 – 10)	10^{-4} (0.5 x 10^{-8})	-----	[61]
$Ba_{0.47}Sr_{0.53}TiO_4$	Pulvérisation	80 - 100	Pt/Pt	Film (500-700 – 20-30)	2.2 x 10^{-8}	2.6	[62]

Le platine est privilégié comme matériau d'électrodes en raison de son travail de sortie élevé (5.6 eV) et de sa stabilité thermique, qui permettent respectivement de limiter les courants de fuite et d'opérer à des températures élevées. Les films obtenus par ces procédés présentent des limites. Ils contiennent des lacunes d'oxygène, ce qui peut favoriser le phénomène de conduction lors de la polarisation du diélectrique [65-66]. Par ailleurs, les conditions de dépôt donnent lieu à des films caractérisés par une faible cristallinité. Un recuit du film en présence d'oxygène permet de pallier l'écart de stœchiométrie d'une part et d'améliorer les propriétés cristallines du film déposé d'autre part. Une diminution de la densité de courant de fuite est observée suite au recuit du film diélectrique [57][61-62][65]. Dans certains cas, aucune information n'est mentionnée concernant la température et la durée de recuit. Les températures de recuit sont néanmoins très élevées (500 à 800 °C) et limitent donc le choix du substrat. Enfin, on peut observer que les films déposés sont plus épais ($\geq$ 100 nm) que ceux à base de TiO_2 ou Ta_2O_5 (~ 10 nm). Cela vient du fait que la

permittivité relative des matériaux pérovskites dépend de la taille des grains ; elle est maximale pour un diamètre proche de 1 µm dans le cas du $BaTiO_3$ et diminue avec la taille des grains [66]. Les matériaux possédant une structure pérovskite sont généralement combinés à un polymère lors l'élaboration de couches minces par des techniques à base de solution [63-64]. Cet aspect est développé dans les paragraphes suivants.

Matériaux hybrides

Ils sont constitués de matériaux inorganiques dispersés dans une matrice organique. Les nanoparticules de structure pérovskite tels que le $BaTiO_3$ et ses dérivés ($Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$, $0 \leq x \leq 1$) constituent les matériaux inorganiques les plus utilisés du fait de leur forte permittivité relative [63-64][67-75]. Le polyester polyol ramifié [67], la résine époxy [69] ou le polyimide [71] sont des polymères thermodurs (matrice organique) utilisés afin d'encapsuler les nanoparticules inorganiques. D'autres polymères thermoplastiques dont le polyfluorure de vinylidène (PVDF) sont aussi utilisés. Ce dernier possède des propriétés piézoélectriques qui peuvent être intéressantes pour la fabrication de condensateurs à capacités variables. Il est en général mélangé avec d'autres polymères tels que l'hexafluoropropylène (HFP) [67][73] et le trifluoroethylène (TFE) [23], en vue de la réalisation de copolymères. Les matériaux hybrides ou composites combinent donc à la fois la permittivité relative élevée des nanoparticules et les conditions douces d'élaboration des polymères. A cela s'ajoute la possibilité d'intégrer les condensateurs sur des substrats souples tels que les feuillards de cuivre [23][72]. De manière générale, ces procédés font appel à une étape de recuit ($T < 250$ °C) afin d'évaporer le solvant et densifier le film. Le dépôt de films épais (~ µm) s'obtient en répétant le cycle suivant, dépôt/recuit.

Les performances des dispositifs à base de ces matériaux sont dépendantes des propriétés du film déposé, qui lui est lié au rapport volumique inorganique/organique. L'un des principaux défis associés aux composites réside dans l'estimation de leurs propriétés diélectriques, en particulier la permittivité relative effective. Maxell-Garnett sont les premiers à proposer un modèle en considérant des particules sphériques sans interaction et distribués de façon aléatoire dans un milieu (polymère) [23]. Par la suite, d'autres modèles ont été proposés dont celui de Jayasundere-Smith qui prend en compte, le caractère polaire des nanoparticules donc d'une modification locale du champ électrique et celui de Yamada qui introduit un facteur de forme (l'inorganique n'ayant pas toujours une géométrie sphérique) [23]. L'ensemble de ces modèles est valide pour une fraction

volumique des nanoparticules de 30 à 40 %. Au-delà de cette valeur, des déviations apparaissent entre les valeurs théoriques et expérimentales, en raison de l'introduction de pores et l'agrégation des nanoparticules pour lesquelles (pores, agrégats) la taille et la distribution sont aléatoires.

Du point de vue expérimentale, une forte concentration de nanoparticules donne lieu à une solution visqueuse, qui conduit par conséquent à l'obtention de films épais et non uniformes du fait de l'agrégation du matériau inorganique (présent en général sous forme de nanoparticule). A l'inverse, les propriétés des nanoparticules ne sont pas exploitées lorsque la concentration de la phase organique est importante. La figure 2.6 illustre l'état de surface d'un film composite à base de nanoparticules de $BaTiO_3$ et du copolymère poly(fluorure de vinylidène-co-hexafluorure de propylène) [P(VDF-HFP)], déposé à l'aide de l'étaleuse [73].

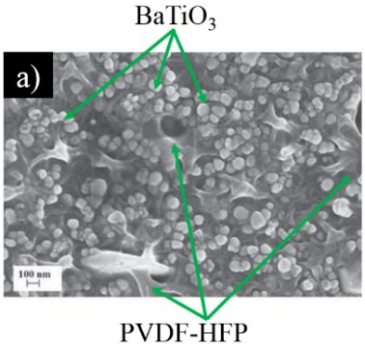


Figure 2.6 Image MEB d'un film à base des nanoparticules de $BaTiO_3$ et du copolymère P(VDF-HFP), déposée à l'aide de l'étaleuse [73].

L'agrégation des nanoparticules dans la matrice organique constitue l'un des défis majeurs de ces matériaux. Parmi les approches proposées pour répondre à cette problématique, l'élaboration de matériaux cœur-écorce est la plus utilisée [74-75]. Elle consiste à enrober les nanoparticules d'une fine couche de matériau organique, sur laquelle sont greffés des ligands par la suite. Ces derniers favorisent la tenue mécanique entre les nanoparticules et la matrice polymère. De manière générale, les films déposés sont épais (3 - 40 µm) et non-uniformes comparés aux films obtenus à l'aide des technologies sous vide (10 - 100 nm) [56-61]. Le tableau 2.6 donne un aperçu des épaisseurs des films déposés, ainsi que les propriétés électriques des condensateurs MIM à base d'hybrides.

Tableau 2.6 Propriétés structurales et électriques de condensateurs MIM à base de matériaux hybrides (nanoparticules/polymère).

Matériau	Technologie	Épaisseur (µm)	Élect. Sup./Inf.	Recuit Film/MIM (°C – min)	Densité de courant ($A.cm^{-2}$ @ 1 V)	Densité de capacité ($\mu F.cm^{-2}$ @ 1 kHz)	Réf.
$BaTiO_3$/HBP/MMA	Sérigraphie	40	Cu/Cu	-----	-----	0.002	[67]
$BaTiO_3$/résine	Jet d'encre	23	Ag/Ag	-----	-----	0.0031 (1 MHz)	[23]
$BaTiO_3$/P(VDF-TRFE)	Sérigraphie	43	Al/Al	-----	-----	0.008 (1 MHz)	[22]
$BaTiO_3$-PFBPA /P(VDF-HFP)	Étaleuse	3.84	Al/Al	-----	60×10^{-8}	0.0086	[70]
$BaTiO_3$/époxy	Étaleuse	-	Cu/Cu	-----	-----	0.050 (10 kHz)	[71]
$BaTiO_3$/PTPGDA	Pulvérisation de jet	5-30	Al/Al	-----	10^{-8}	-----	[70]

Bien que de nombreuses études traitent de la fabrication de condensateurs MIM en s'appuyant sur de matériaux hybrides, plusieurs informations sont rarement données telles que les dimensions ou la nature des électrodes et la caractéristique courant-tension (I-V). L'absence de ces éléments ne permet pas d'évaluer les densités de capacité et de courant de fuite. Au vu des éléments présentés ci-dessus, les matériaux possédant une structure de type pérovskite sont privilégiés en tant que matériau diélectrique.

2.3.3 Électrodes de contact

Outre le matériau diélectrique, le choix des électrodes est critique lors de la fabrication de condensateurs performants et fiables. En effet, la nature de l'interface entre le diélectrique et les électrodes influence fortement les propriétés électriques des condensateurs MIM. Par exemple, l'utilisation du platine (Pt) comme électrode inférieure à la place du cuivre et du nickel permet de réduire le courant de fuite de 3 décades [76]. Néanmoins, des comportements différents sont observés par d'autres auteurs en partie liées à la nature du diélectrique, la technique utilisée pour son intégration sous forme de couches minces et enfin l'interface entre le diélectrique et les électrodes [60-62][77]. En effet, on considère qu'il existe une barrière de potentiel (Φ, en eV) à l'interface diélectrique/métal qui dépend du travail de sortie du métal (W) et de l'affinité électronique (χ) du diélectrique telle que décrite par la relation suivante :

$$\Phi = W - \chi \quad (3.1)$$

Il est donc plus approprié d'utiliser une électrode possédant un travail de sortie élevé afin de minimiser l'injection de charges du métal dans le diélectrique [49-50]. Cette barrière de potentiel va dépendre des propriétés structurales des électrodes en particulier l'électrode inférieure. L'état de surface (rugosité) de cette dernière va influencer les propriétés du film à l'échelle microscopique (morphologie, porosité) [49-50][78] et atomique (l'orientation cristallographique) [45-46]. Par ailleurs, la présence de défauts à l'interface peut abaisser la barrière de potentiel et favoriser des courants de fuite élevés [25]. En outre, les électrodes choisies doivent être stables thermiquement et compatibles avec les procédés de microfabrication. Enfin, ils doivent posséder une faible résistivité et une bonne conductivité thermique afin de respectivement limiter la résistance parasite et effectuer un bon transfert de chaleur lors de l'étape de recuit ou durant le dépôt. Les métaux utilisés pour la fabrication de condensateurs MIM sont généralement déposés par pulvérisation ou évaporation et peuvent être groupés en deux groupes :

- nobles (platine, or, ruthénium, tungstène)
- et oxydables (aluminium, nickel cuivre et argent).

Métaux nobles

Le platine (Pt) [59-62], l'or (Au) [70], le ruthénium (Ru) [48-51] et le tungstène (W) [51] sont des électrodes les plus reportés dans la bibliographie. Ils sont associés à des travaux de sortie élevés (5.6, 5.1, 4.7 et 4.5 eV, respectivement), ce qui permet de limiter les courants de fuite. De plus, ils sont stables à haute température et inertes, ce qui permet de travailler en présence de gaz réactif tel que l'oxygène. Le ruthénium s'oxyde à haute température (T> 150 °C), mais l'oxyde formé est conducteur et n'introduit donc pas une capacité parasite. Néanmoins, ces matériaux sont coûteux et associés à des résistivités élevées (excepté l'or) comparés aux métaux oxydables. Enfin, ils présentent de faibles conductivités thermiques comparés aux métaux oxydables. Les conductivités thermiques du platine, de l'or, du ruthénium et du tungstène sont respectivement 71.6, 314, 117 et 174 $W.m^{-1}.K^{-1}$.

Métaux oxydables

Il s'agit du nickel (Ni), du cuivre (Cu), de l'aluminium (Al) et de l'argent (Ag). Ils possèdent respectivement une faible résistivité et un travail de sortie modéré (5.01, 4.65, 4.28 et 4.26 eV respectivement). Le cuivre est utilisé pour la fabrication de couches capacitives commerciales [39-42] et le remplissage des tranchées présentes au sein de l'interposeur [14][16][55]. En outre, il est présent (sous forme de feuillards) comme électrode inférieure au sein de condensateurs MIM [68][70][74]. L'aluminium, le nickel et l'argent sont aussi utilisés comme électrodes en vue de la fabrication de condensateurs MIM [63-65][67][79]. Le nickel est par ailleurs utilisé comme électrode pour la fabrication de condensateurs multicouches à base de céramiques. Ces matériaux sont associés à de faibles résistivités et coûts comparés aux métaux nobles. De plus, ils présentent des conductivités thermiques élevées. L'inconvénient majeur de ces matériaux est leur tendance à s'oxyder à haute température. Ils doivent donc être manipulés avec précaution. Le tableau 2.7 regroupe les différents métaux utilisés, ainsi que leurs propriétés physiques et électriques en vue de l'élaboration de condensateurs MIM.

Tableau 2.7 Propriétés électriques de métaux utilisés comme potentiels matériaux d'électrodes de condensateurs MIM.

Métaux	**Travail de sortie (eV)**	**Résistivité (µΩ.cm)**	**Conductivité thermique ($W.m^{-1}.K^{-1}$)**
Pt	5.6	9.4	71.6
Au	5.1	2.2	314
Ru	4.7	7.6	117
W	4.5	5.9	174
Cu	4.6	1.9	386
Al	4.28	2.7	205
Ag	4.26	1.6	406

Dans cette étude, le cuivre et l'aluminium ont été choisis en tant qu'électrodes pour les condensateurs, car ils sont associés à des faibles coûts et présentent d'excellentes conductivités thermiques comparé aux métaux nobles. Cet aspect est non négligeable dans la mesure où certaines technologies de dépôt nécessitent un bon transfert thermique entre la source de chaleur et l'échantillon en vue de la densification du film/évaporation du solvant. Enfin, ils sont utilisés dans la microélectronique pour les interconnexions/remplissage des tranchées (cuivre), comme électrodes (cuivre et aluminium). L'un défi majeur demeure néanmoins l'intégration du

diélectrique sous forme de couches minces. La section suivante décrit les différentes techniques utilisées en vue du dépôt de films fins.

2.4 Technologies d'intégration du diélectrique sous forme de couches minces

2.4.1 Techniques sous vide

Le dépôt de couches minces se fait au sein d'une enceinte et requiert un vide. On distingue deux voies, physique (pulvérisation et ablation laser) et chimique (ALD). Dans le premier cas, le recouvrement du substrat par le film se fait par une vaporisation puis condensation du matériau précurseur. Dans le deuxième cas, le matériau s'obtient par la réaction chimique des précurseurs à la surface du substrat.

Pulvérisation et ablation laser (PLD)

Lors d'un dépôt de film par pulvérisation, une différence de tension est appliquée entre l'anode et la cathode, permettant l'établissement d'un champ électrique qui va ioniser le gaz présent dans l'enceinte et conduire à la formation d'un plasma. Les ions positifs du plasma (argon) attirés vers la cathode, pulvérisent les atomes de la cible (cathode) en les envoyant vers le substrat (anode). Le dépôt de couches minces par ablation laser est similaire, à la seule différence que l'énergie d'un laser est utilisée afin de bombarder la cible. Ces procédés sont largement utilisés pour le dépôt de couches minces à base d'oxydes métalliques tels que le titanate de strontium ($SrTiO_3$) [59], le pentoxyde de tantale (Ta_2O_5) [14] ou la solution solide de $Ba_{1-x}SrxTiO_3$ ($0 \leq x \leq 1$) [62]. Ils offrent le contrôle de l'épaisseur et de l'uniformité du film. Néanmoins, la qualité des films déposés dépend de la température de recuit. En effet, une étape de recuit est effectuée afin d'améliorer les propriétés des films déposés (cristallinité, stœchiométrie...). Or, les températures de recuit ($T > 600$ ºC) ne sont pas compatibles avec celles utilisées pour le traitement de substrats organiques (présents dans l'architecture 3D) limitées à 250 ºC. Enfin, la forte énergie des atomes provenant de la cible peut endommager le substrat [80].

Dépôt par couche atomique (ALD)

Ce procédé de dépôt permet la croissance de couches très fines (quelques nanomètres) présentant une faible densité de défauts. Il se caractérise par l'introduction séquentielle de chacun des précurseurs en alternance avec des cycles de purge de la chambre. Un cycle complet possède 4 étapes distinctes :

- l'introduction d'un gaz précurseur qui adhère au substrat et forme une couche monoatomique complète,
- l'élimination des résidus du précurseur et les sous-produits de la réaction par un gaz inerte,
- l'introduction du deuxième précurseur qui va réagir chimiquement avec la couche déposée préalablement et permettre ainsi l'obtention du matériau désiré sur le substrat,
- finalement, une dernière purge est effectuée afin d'éliminer les précurseurs résiduels. Ce cycle est répété jusqu'à l'obtention du film final.

Les avantages majeurs de cette technique sont l'uniformité et la conformité des films obtenus. En outre ce procédé permet l'obtention de films très fins (< 10 nm). L'ALD est de plus en plus utilisé pour la fabrication de condensateurs MIM tridimensionnels (3D) [14][54-55, 57]. En revanche, ce procédé est limité en termes de vitesse de dépôt et de coût.
La figure 2.7 montre des images de films obtenus par ALD, PLD et pulvérisation.

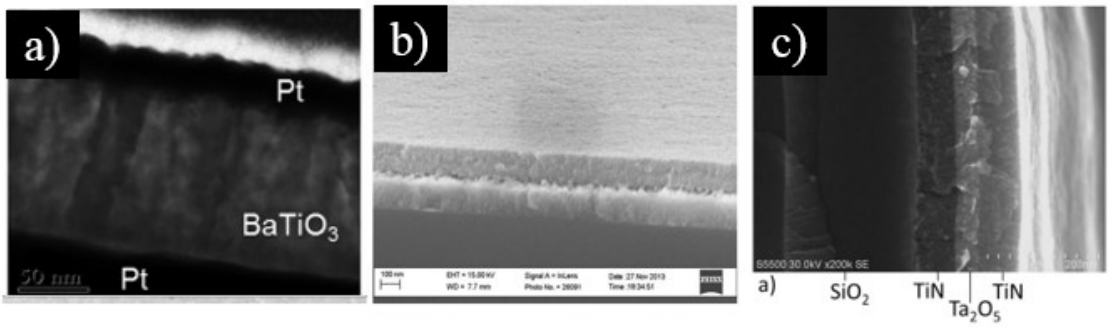


Figure 2.7 Vue en coupe de condensateurs MIM constitués de couches minces à base de $BaTiO_3$ [58], BST [76] et Ta_2O_5 [14] déposées respectivement par PLD, pulvérisation et ALD.

2.4.2 Technologies à base de solutions

Le dépôt de couches minces se déroule en deux étapes, le dépôt d'une solution à base du matériau diélectrique suivi de l'obtention du film par évaporation du solvant. La majeure partie des films

obtenus par cette voie sont constitués de matériaux composites. Cela suggère qu'un polymère est ajouté à la suspension colloïdale à base de nanoparticules inorganiques. Suite au dépôt du film obtenu, une étape de recuit est effectuée afin d'éliminer les résidus de solvants et favoriser la réticulation du polymère (on parle de *curing*). Différentes techniques sont reportées dans la revue bibliographique telle que l'étaleuse (*spin coating*), l'immersion, (*dip coating*), la sérigraphie (*screen printing*) et la pulvérisation de jets (*spray coating*) [67-70][81-84].

Étaleuse ou *spin coating*

L'obtention du film comprend (1) le dépôt d'une solution sur le substrat, (2) la mise en rotation du substrat à une vitesse élevée afin d'étaler le film de façon uniforme et (3) la densification du film via l'évaporation du solvant. Ce cycle est ensuite répété jusqu'à atteindre l'épaisseur souhaitée. Ce procédé est facile à mettre en œuvre et peu coûteux [68-69].

Immersion ou *dip coating*

Elle consiste à tremper le substrat dans la solution à base du matériau diélectrique puis à le retirer avec une vitesse donnée et contrôlée afin respectivement de maintenir et d'ajuster l'épaisseur du matériau à la surface du substrat. L'échantillon est en général mis par la suite sur une plaque chauffante afin d'évaporer le solvant [81-82].

Sérigraphie ou *screen printing*

La solution contenant le matériau à déposer est pressée à travers un masque à l'aide d'une raclette. Après retrait du masque, le film déposé est densifié via une étape de recuit. Ce procédé est largement utilisé pour la fabrication de condensateurs de découplage [83-84].

Pulvérisation de jets ou *spray coating*

La solution à déposer est acheminée au niveau d'une buse où elle est pulvérisée en microgouttelettes. Ces dernières sont projetées sur le substrat généralement chauffé à l'aide d'une plaque chauffante. Contrairement à l'étaleuse ou à l'immersion, l'évaporation du solvant est comprise dans la phase d'élaboration du film. La technique de pulvérisation de jets est versatile et compatible avec une production à grande échelle. La figure 2.8 montre l'état de surface de films déposés à l'aide des procédés d'immersion, de sérigraphie et de pulvérisation de jets.

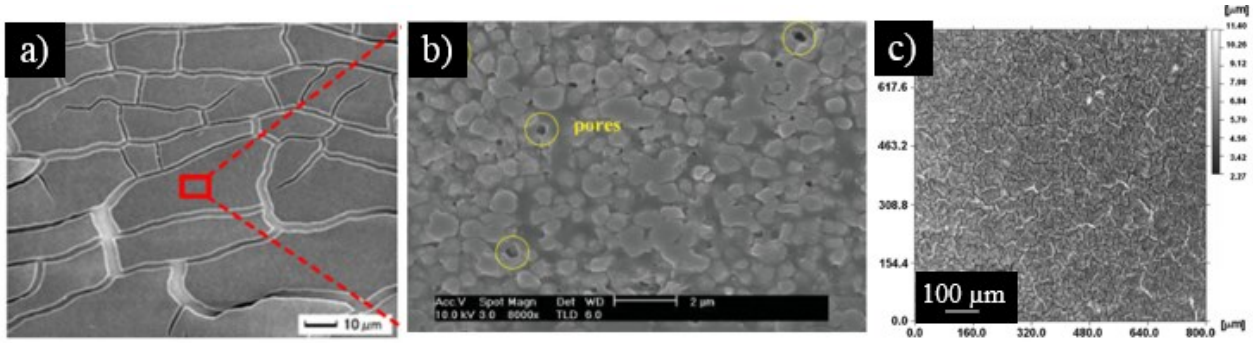


Figure 2.8 État de surface de film à base de nanoparticules de $BaTiO_3$ [80-81], $BaTiO_3$/époxy [83] et $BaTiO_3$/PTPGDA [70] déposé respectivement à l'aide du procédé d'immersion, de la sérigraphie et de la pulvérisation de jets.

Les films obtenus par ces techniques présentent des défauts tels que des fissures (figures 2.8a et 2.8c) et des pores (figures 2.8a et 2.8b), qui constituent des chemins de conduction entre les électrodes. En outre, ils sont non uniformes et très épais, ce qui donne lieu à de faibles densités de capacités (< 0.1 $\mu F.cm^{-2}$). La figure 2.9 résume le lien entre la technologie de dépôt, l'épaisseur du diélectrique et les performances électriques des condensateurs MIM en termes de densités de capacité.

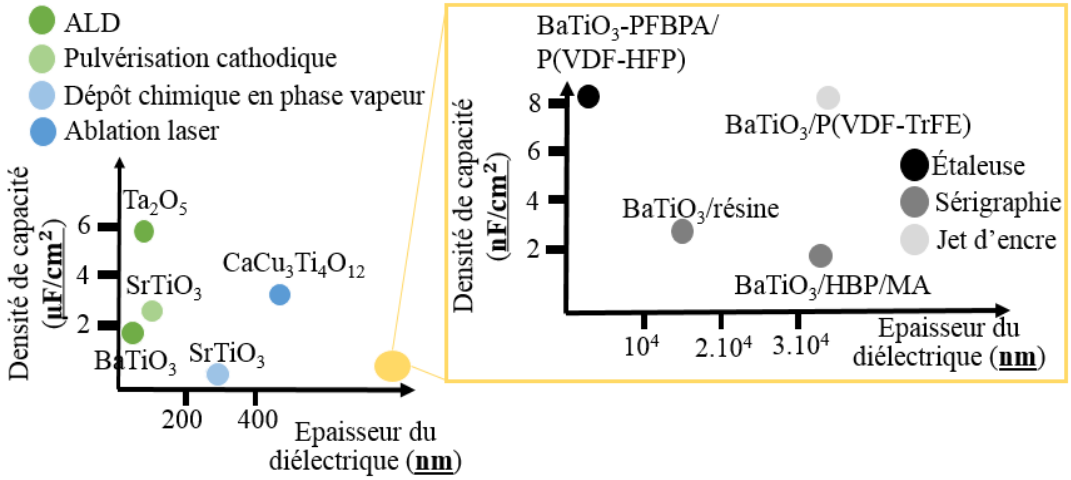


Figure 2.9 Influence de la technologie d'intégration du diélectrique sur les performances électriques des condensateurs MIM.

Au sein des technologies en solution, la pulvérisation par jets est de plus en plus mise à profit dans le domaine des cellules solaires en vue de l'intégration de la couche absorbante sous formes de

couches minces. Des travaux récents ont démontré la capacité d'obtenir des films minces (≤ 500 nm) sans ajout de polymère suite à la pulvérisation de solutions à base de nanoparticules. Toutefois, les films obtenus sont poreux et non uniformes tel que le montre la figure 2.10.

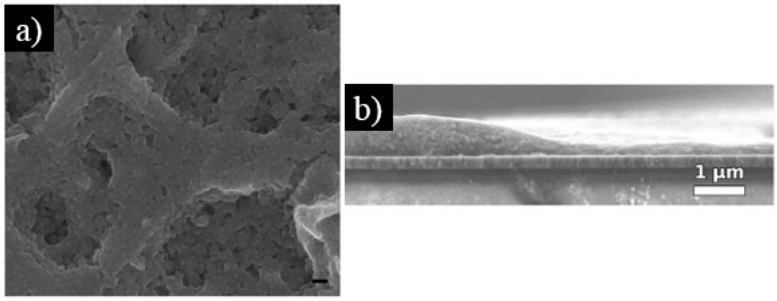


Figure 2.10. Images SEM montrant la porosité (figure 2.10a) et la variation d'épaisseur (figure 2.10b) de films obtenus par pulvérisation de jets [85-86].

L'objectif de la thèse est de s'appuyer sur cette technique afin de mettre en place un protocole permettant le dépôt de couches minces denses, uniformes et fines (≤500 nm).

2.5 Approche proposée

L'approche proposée dans le cadre de cette thèse consiste à déposer un film constitué uniquement de nanoparticules. Afin d'y arriver, nous proposons de greffer des ligands spécifiques à la surface des nanoparticules de manière à créer des liaisons covalentes entre les nanoparticules et le substrat (électrode inférieure du condensateur MIM). La figure 2.11 illustre l'approche proposée.

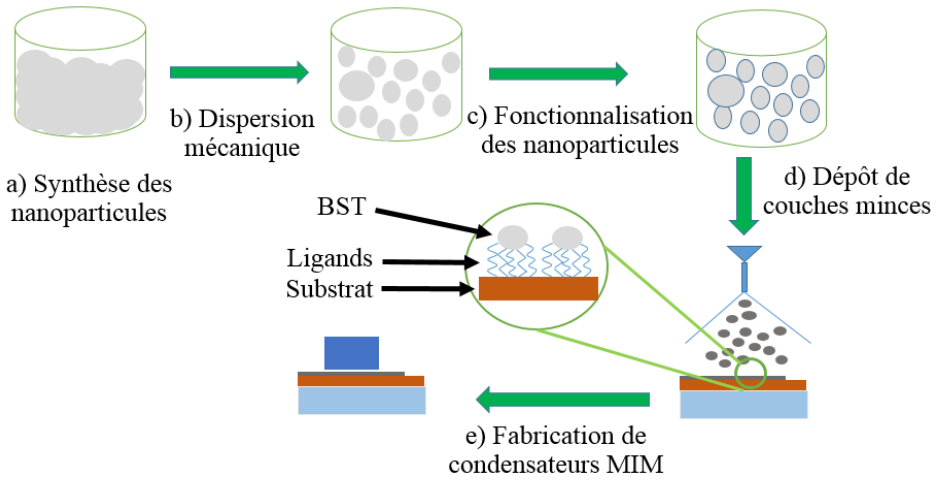


Figure 2.11 Illustration de l'approche proposée en vue de la fabrication de condensateurs à forte densité de capacité (≥ 1 μF.cm^{-2}).

La première phase du projet est dédiée **(a)** au choix, la synthèse et la caractérisation du matériau diélectrique. Un matériau combinant des dimensions (Ø < 100 nm) proches de celle de l'épaisseur visée et une forte permittivité relative ($\varepsilon_r > 200$), est privilégié. Néanmoins, à cette taille les nanoparticules ont tendance à s'agréger du fait de leur forte énergie de surface. **(b)** Une étape de dispersion mécanique est nécessaire afin de réduire la taille de ces agrégats qui pourraient compromettre l'uniformité du film. Pour des raisons pratiques, des ligands spécifiques sont d'abord greffés à la surface des nanoparticules en solution. En effet, **(c)** l'ajout de ligands combiné à la dispersion mécanique contribue à la répulsion des nanoparticules et l'obtention de suspensions colloïdales stables. Les ligands sélectionnés possèdent entre autres des fonctions chimiques compatibles avec le substrat permettant ainsi d'améliorer l'adhésion des nanoparticules lors du **(d)** dépôt des couches minces. Au-delà du contrôle de la taille des agrégats, les conditions de dépôt doivent favoriser l'obtention d'un film dense. Différentes techniques de caractérisations permettent d'évaluer la morphologie, la rugosité et l'épaisseur du film. Après dépôt de l'électrode supérieure, **(e)** les propriétés diélectriques des films déposés sont évaluées à partir de caractérisations électriques.

Synthèse

L'objectif de la thèse réside dans l'obtention de films minces (< 500 nm) en s'appuyant sur les matériaux possédant une structure pérovskite tels que le $BaTiO_3$ comme matériau diélectrique et la pulvérisation de jets comme technique de dépôt de couches minces. Néanmoins, les films obtenus à partir de cette technique ont des épaisseurs (3 - 5 µm) qui ne permettent pas l'obtention de la densité de capacité ciblée (1 $\mu F.cm^{-2}$). L'approche proposée dans cette thèse consiste à s'affranchir du polymère (utilisé lors de l'élaboration de film composite), via l'utilisation de ligands spécifiques. Ces ligands ont pour fonction d'améliorer la densité (faible porosité) et tenue mécanique des couches minces constituées uniquement du diélectrique, présent sous forme de nanoparticules. Ces dernières sont privilégiées car de nombreuses voies de synthèse permettent le contrôle de leurs propriétés physico-chimiques en termes de taille, cristallinité et stœchiométrie.

Le prochain chapitre s'attache à décrire les conditions de choix, la synthèse et la caractérisation du matériau diélectrique. Des expériences seront ensuite réalisées afin de préparer des suspensions stables constituées d'agrégats de petite taille (Ø < 100 nm) en vue du dépôt de couches minces.

CHAPITRE 3. Synthèse, caractérisation et préparation de solutions stables à base de nanoparticules de $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$

La première partie de ce Chapitre aura pour objectif de présenter les caractéristiques des matériaux dits ferroélectriques. Un intérêt particulier sera porté à la famille des pérovskites, en particulier le titanate de baryum ($BaTiO_3$) et la solution solide de titanate de baryum/strontium ($Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$, $0 \leq x \leq 1$). Ces derniers ont fait l'objet de nombreuses études du fait de leurs propriétés uniques qui permettent leur intégration dans de diverses applications (condensateurs, capteurs, mémoires). Les choix du matériau diélectrique (nanoparticules de $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$) et du procédé de synthèse seront discutés dans une deuxième partie de ce Chapitre. Les nanoparticules s'agrégeant entre elles, la dernière partie du Chapitre 3 sera articulée autour de l'optimisation des conditions de dispersion mécanique de manière à obtenir des solutions constituées d'agrégats de petite taille (Ø < 100 nm). Enfin, l'influence de la nature du solvant et de l'ajout de ligands spécifiques sur la taille des agrégats à base de nanoparticules de $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$, ainsi que les conditions d'obtention de solutions stables, seront étudiées.

3.1 Matériaux ferroélectriques

3.1.1 Définition

Parmi les isolants, les matériaux ferroélectriques se distinguent par une forte permittivité relative ($10^3 < \varepsilon_r' < 10^4$) qui permet la fabrication de condensateurs à forte densité de capacité. La permittivité relative étant dépendante de la fréquence appliquée, nous nous limiterons à des mesures basses fréquences dans le cadre de cette thèse (f = 1 kHz). Les matériaux ferroélectriques sont caractérisés par une polarisation spontanée (P_s) stable sur une gamme de température, dont l'orientation peut être renversée par l'application d'un champ électrique externe. La polarisation spontanée vient du caractère non centro-symétrique de la maille cristalline. En effet, le barycentre des charges positives et négatives ne coïncide pas et favorise l'établissement d'un moment dipolaire. En l'absence de champ électrique, une polarisation demeure et il s'agit de la polarisation rémanente (P_r). Sous l'action du champ électrique, une polarisation (P_i) dite induite est générée au sein du diélectrique, dont l'intensité est reliée au champ appliqué par la susceptibilité électrique χ.

Cette dernière est un scalaire pour les diélectriques homogènes et isotropes (P_i varie linéairement avec E) et, un tenseur pour les matériaux anisotropes tels que les matériaux ferroélectriques. Lors de l'application d'un champ électrique, la polarisation totale inclut donc la polarisation spontanée et la polarisation induite

Les variations de la polarisation spontanée [87] et de la capacité [58] en fonction de la tension appliquée sont des caractérisations typiques qui permettent de mettre en évidence le caractère ferroélectrique d'un matériau. Dans le premier cas, un cycle d'hystérésis est observable comme le montre la figure 3.1a. La mesure de la capacité en effectuant un balayage en tension dans les deux directions (des tensions négatives vers des tensions positives et vice versa) permet de tracer une courbe caractéristique appelée cycle papillon ou ''butterfly loop'' et présentée en figure 3.1b [58].

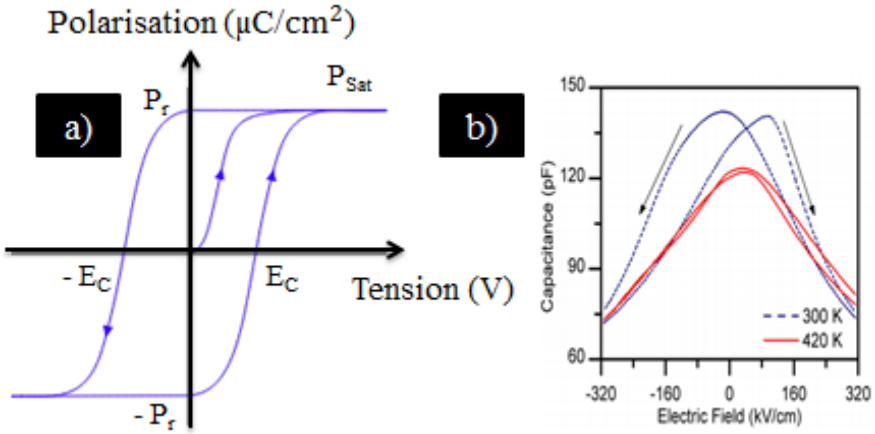


Figure 3.1 a) Cycle d'hystérésis obtenu lors de la polarisation d'un matériau ferroélectrique. (b) Cycle papillon obtenu lors de la caractérisation à température ambiante (300 K) de capacités de à base de couches minces de $BaTiO_3$ déposées par ablation laser pulsé [58].

Les matériaux ferroélectriques appartiennent à la famille des matériaux dits pyroélectriques et piézoélectriques. Dans le cas des matériaux pyroélectriques, une variation de la température du matériau va induire une variation de la polarisation spontanée et donc de la permittivité relative [88]. Tandis que dans le cas des matériaux piézoélectriques, une polarisation est induite lorsque le matériau est soumis à une contrainte, selon la direction de cette dernière [88]. On distingue quatre grandes classes de matériaux ferroélectriques : les pérovskites, les liobates, les bronzes de tungstène et le sel de la Rochelle [89]. Les bronzes de tungstène et les liobates possèdent des propriétés intrinsèques qui favorisent leur intégration dans le domaine de l'optique [86-87]. Nous utiliserons le $BaTiO_3$ (BT) pour illustrer les propriétés des matériaux pérovskites.

3.1.2 Structure cristalline

La structure pérovskite était utilisée initialement pour désigner la structure du titanate de calcium ($CaTiO_3$) [90]. Ce terme est désormais employé pour désigner la structure des oxydes ayant pour formule ABX_3. Typiquement, le site A (Sr^{2+}, Ba^{2+},...) est occupé par des cations de rayon ionique élevé comparativement à ceux occupant le site B (Ti^{4+}, Zr^{4+},...). Les ions oxygène O^{2-} ou fluorure F^- occupent le site X. Le BT possède une structure de type pérovskite et se trouve dans la phase cubique (état paraélectrique car centrosymmétrique) lorsqu'il se trouve à une température supérieure à 120 °C. L'état paraélectrique se distingue par l'absence de cycle d'hystérésis lors de la polarisation du diélectrique. La figure 3.2 illustre la maille du BT dans la phase paraélectrique.

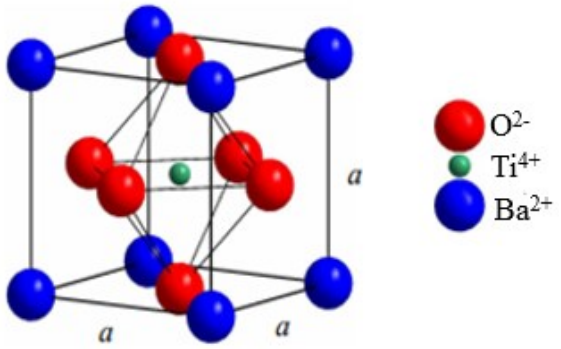


Figure 3.2 Structure de la maille unitaire du BT dans la phase cubique [88].

Les ions baryum (Ba^{2+}) occupent les sommets du cube de la maille, les ions oxygène (O^{2-}) le centre des faces et l'ion titane (Ti^{4+}) se trouve au centre de la maille.

3.1.3 Transition de phase

La diminution de la température du BT s'accompagne d'une réduction de la polarisation. Il existe des plages de températures pour lesquelles la polarisation est uniforme et d'autres pour lesquelles la polarisation diminue abruptement comme le montre la figure 3.3 [89].

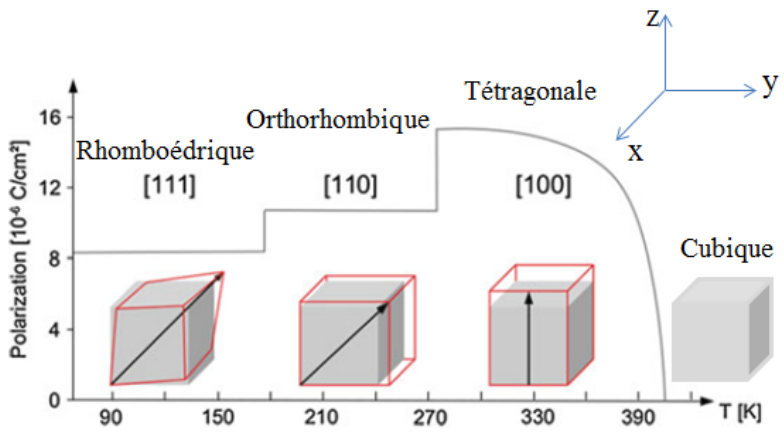


Figure 3.3 Diagramme de phase du BT à l'échelle macroscopique [91].

Ces variations abruptes correspondent à des changements de symétrie du matériau; les ions vont se réarranger au sein de la maille unitaire afin d'adopter une nouvelle structure de plus basse énergie. La température de transition de phase à 120 °C correspond à la température de Curie (T_c). En dessous de T_c, BT se trouve dans l'état ferroélectrique. Au sein de l'état ferroélectrique, le matériau possède une structure quadratique (5 < T < 120 °C), orthorhombique (- 90 < T < 5 °C) puis rhomboédrique (T < - 90 °C). La polarisation spontanée (P_s) a une orientation préférentielle au sein de chaque structure dans l'état ferroélectrique. Par exemple, elle est selon la direction [001] (selon l'axe z si l'on considère le repère (xyz)) dans la phase quadratique [91]. Les paramètres de maille (a, b et c) – qui correspondent aux arêtes de la maille unitaire – déterminés grâce à la caractérisation des poudres ou monocristaux par DRX, permettent de quantifier si le matériau synthétisé est plus ou moins quadratique. On s'intéresse en particulier au ratio c/a. Il est de l'ordre de 1.011 dans le cas du BT quadratique à l'échelle du massif.

3.1.4 Domaines ferroélectriques

A l'échelle du massif, une céramique polycristalline (diamètre > 10 µm) est constituée de plusieurs grains (diamètre ~ 1 µm). Pour des raisons énergétiques, chaque grain va être divisé en régions appelées domaines au sein desquels la polarisation est uniforme. En effet, l'obtention d'un grain constitué d'un seul domaine à cette échelle n'est pas favorable thermodynamiquement, car cette configuration est associée à un fort champ de dépolarisation qui tend à déstabiliser le champ électrique associée à la polarisation spontanée [92]. Les domaines sont séparés par des parois ou

frontières. Typiquement, lorsque la paroi sépare deux domaines pour lesquels les vecteurs de polarisation sont perpendiculaires, tel qu'illustré sur la figure 3.4, on parle de frontière à 90° (zone (a) et zone (c)).

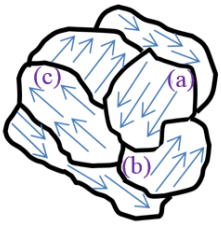


Figure 3.4 Schéma illustrant la structure de domaines présents au sein des grains. Des parois de domaines à 90° et 180° sont respectivement présentes entre les domaines (a) et (c) d'une part, et entre les domaines (a) et (b), d'autre part.

Dans le cas des zones (a) et (b) de la figure 3.4, les vecteurs de polarisation ont la même direction mais ont des sens opposés, on parle de paroi à 180°. La nature des domaines va dépendre de la taille et de la structure cristalline dans laquelle se trouve le matériau. Ainsi, des domaines ayant des parois/frontières à 180° et 90° se trouvent au sein des grains à base de BT ayant une structure quadratique et de taille supérieure ou égale à 1 µm [66].

3.1.5 Effet de taille sur les propriétés ferroélectriques

L'influence de la taille des grains sur les propriétés diélectriques de céramiques à base de BT est reportée à de nombreuses reprises dans la bibliographie, à travers des études expérimentales et théoriques [93-96]. De manière générale, la diminution de la taille des grains se traduit par un déplacement de la température de Curie vers des basses températures et une baisse de la permittivité relative, comme présentée en figure 3.5.

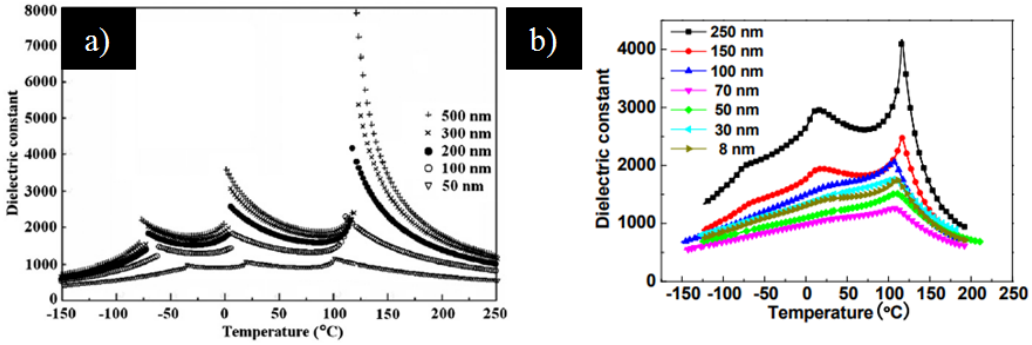


Figure 3.5 Influence de la taille de grains sur le diagramme de phase de céramiques à base de BT déterminée par voie expérimentale (a) [95] et théorique (b) [96].

Différents modèles sont proposés par la communauté scientifique pour expliquer cette diminution.

Stress interne

La diminution de la taille des grains se traduit par une réorganisation des domaines au sein des grains. Les dimensions critiques dans le cas du BT proposées par G. Zhang *et al.*, sont illustrées sur la figure 3.6 [97].

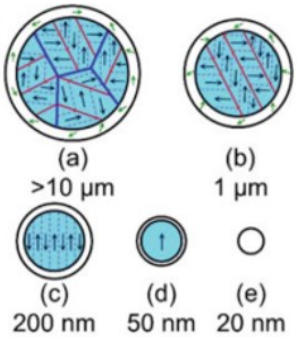


Figure 3.6 Influence de la taille d'une particule de BT sur la configuration des domaines [97].

Comme on peut le voir, il existe des tailles critiques à partir desquelles, certains types de parois de domaines disparaissent ; on considère que pour des particules de 200 à 300 nm de diamètre, il n'existe que de parois à 180° (figure 3.6c) [97-98]. Or, il a été démontré que les parois à 90º étaient caractérisées par des propriétés ferroélastiques qui leur permettent de relâcher la contrainte – exercée sur la maille cristalline – induite lors de la transition vers l'état ferroélectrique. L'énergie élastique associée à la contrainte ne pouvant être minimisée, la transition de phase vers l'état

ferroélectrique sera bloquée. Par ailleurs à l'échelle atomique, on considère que le stress interne va exercer des contraintes sur les liaisons atomiques. Elles vont empêcher le mouvement des ions Ti^{4+} et O^{2-} au sein de l'octaèdre TiO_6 lors de la polarisation du diélectrique, ce qui inhibe la transition de la phase cubique à la phase quadratique et abaisse donc la permittivité relative.

Modèle cœur-écorce

On considère la particule comme un hybride constitué d'un cœur (phase quadratique) et d'une écorce (phase cubique). Tel qu'illustré par la figure 3.6, les particules de 200 et 50 nm de diamètre comportent un cœur de phase quadratique (en bleu) et une écorce de phase cubique (en blanc). En continuant à réduire la taille des particules, la proportion de la phase quadratique devient inexistante (diamètre = 20 nm). Bien que théorique, cela illustre le fait que la diminution du degré de la phase quadratique avec la taille des grains peut expliquer la baisse de permittivité observée. La définition d'une taille critique à partir de laquelle la ferroélectricité n'existe plus au sein des particules de BT, est l'objet de nombreuses études présentant des tailles différentes en partie liée au procédé de synthèse des particules et aux conditions d'élaboration des condensateurs utilisés pour évaluer les propriétés des matériaux [99-100]. La présence d'une phase quadratique est mise en évidence dans la bibliographie pour des particules de diamètres inférieures à 20 nm [99-100].

Modèle de la couche morte ou ''dead layer''

Il est similaire au modèle cœur-écorce dans la mesure où il considère l'existence d'une couche de phase cubique dite morte à la surface des nanoparticules. Cette couche est fortement liée à la présence de lacunes d'oxygène, responsables d'une réduction du titane (Ti^{4+} à Ti^{3+}) et la libération d'électrons ''quasi-libres'' qui seront compensées par la formation de groupements (OH) à la surface des nanoparticules (la couche morte) [101]. La diminution de la taille des particules se traduit par une augmentation de la proportion de la couche morte au détriment de la couche interne.

3.2 Du $BaTiO_3$ à la solution solide $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ ($0 \leq x \leq 1$)

Le titanate de baryum (BT) est une pérovskite pour laquelle la permittivité est maximale à la température de Curie (T_c = 120 ºC). Néanmoins, cette température est loin de la température ambiante. L'un des moyens utilisés pour abaisser la température de Curie (et pour se rapprocher de

la température ambiante) consiste à substituer une partie des ions baryum par des ions strontium. On obtient alors la solution solide de $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ ($0 \leq x \leq 1$). La figure 3.7 montre l'influence de la composition de $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ ($0 \leq x \leq 1$) sur la permittivité relative et la température de Curie.

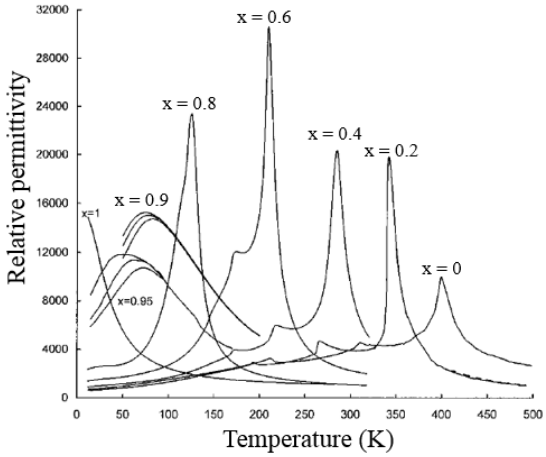


Figure 3.7 Évolution de la permittivité relative de la solution solide de $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ ($0 \leq x \leq 1$) pour différentes compositions en fonction de la température [102].

La substitution du baryum par le strontium est favorable car elle respecte les règles de Goldschmidt. Tout d'abord, le rayon de l'ion Sr^{2+} étant plus petit que celui de l'ion Ba^{2+}, la substitution est favorable et se fait sans expansion de la maille unitaire. Enfin, ces ions possèdent la même valence (II) et une faible différence d'électronégativité ($\chi_{Sr} = 0.89$, $\chi_{Ba} = 0.95$) [103].

La composition retenue $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$ est choisie pour l'application visée pour plusieurs raisons. Tout d'abord, la céramique possède une transition proche de l'ambiant (Tc = 5 ºC) [102] (figure 3.7). Enfin, la solution solide $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$ (BST) se trouve dans l'état paraélectrique à la température ambiante, contrairement au $Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO_3$. Ce dernier possède aussi une transition de Curie proche de la température ambiante (T = 25 ºC) mais se trouve dans l'état ferroélectrique. La phase paraélectrique permet de s'affranchir des effets parasites associés au cycle d'hystérésis de la phase ferroélectrique qui rend difficile l'utilisation de ces matériaux. En effet, les effets d'interface et l'application de contraintes peuvent renverser la polarisation et donc faire varier la permittivité relative.

Néanmoins, le $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ ($0 \leq x \leq 1$) appartient à la famille de ferroélectriques relaxeurs, pour lesquels l'amplitude et la position du pic de la permittivité relative diminue et se décale

réciproquement vers les hautes températures avec l'augmentation de la fréquence appliquée. A l'inverse des matériaux ferroélectriques classiques, les relaxeurs présentent un cycle d'hystérésis au-delà de la température maximale et cette dernière ne correspond à une transition de phase structurale [104]. Le caractère relaxeur est observé majoritairement au sein des matériaux présentant une substitution chimique (Ba^{2+}/Sr^{2+} dans $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$). Il est lié à la distribution aléatoire des ions et/ou une hétérogénéité de composition chimique (écart de stœchiométrie) qui va favoriser localement l'établissement de moments dipolaires. Ces derniers vont se corréler sur des zones limitées (quelques nanomètres) en vue de l'établissement d'un vecteur de polarisation non nul. On parle de régions polaires [104]. Ces dernières étant séparées par de grandes zones non polaires et en supposant que l'orientation de leur polarisation soit aléatoire, ces matériaux peuvent donc cristalliser dans une structure centro-symmétrique. L'inconvénient du $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$ demeure donc la dépendance des propriétés diélectriques ave la fréquence. Nous nous limiterons dans le cadre de cette thèse à des mesures à basse fréquences (f = 1 kHz).

La fabrication de condensateurs à forte densité de capacité fait appel à un diélectrique d'épaisseur de plus en plus fin (10 - 50 nm, section 2.3 du Chapitre 2). L'épaisseur du film étant liée à la taille des grains, il est donc nécessaire de s'appuyer sur des procédés de synthèse permettant l'obtention de matériaux ayant des dimensions nanométriques (Ø < 100 nm). Outre la taille, le procédé de synthèse doit permettre le contrôle d'autres caractéristiques du matériau telles que la pureté, la cristallinité ou la stœchiométrie, toutes critiques à cette échelle. L'influence de cette dernière sur les propriétés diélectriques des films à base de $BaTiO_3$ ou $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ ($0 \leq x \leq 1$) a fait l'objet de nombreuses études [105-106]. Enfin, le procédé de synthèse doit répondre à d'autres critères. Il doit en effet être :

- simple à mettre en œuvre,
- rapide et associé à un faible coût,
- compatible avec une production à l'échelle industrielle.

Les paragraphes suivants discutent des avantages et inconvénients des approches permettant la synthèse du BST.

3.3 Synthèse de BST

3.3.1 Synthèse bibliographique

Le tableau 3.1 regroupe les différents procédés de synthèse les plus reportés dans la bibliographie en vue de la synthèse d'oxydes métalliques tels que le BST.

Tableau 3.1 Résumé des procédés de synthèse et des propriétés des matériaux obtenus [105].

	Procédé de synthèse	**Durée du procédé**	**Étapes post-synthétiques**	**Taille moyenne du matériau (nm)**	**Défauts**	**Stœchiométrie du matériau**
Sec	Voie solide	Longue	Broyage	> 1000	$BaCO_3$, Ba_2TiO_4	Faible
	Fluides supercritiques	Courte	Séchage	< 100	OH	Élevée
Humide	Sol-gel	Longue	Séchage et recuit	< 100	OH, $BaCO_3$, Ba_2TiO_4	Élevée
	Solvothermal	Modéré	Séchage	20 - 200	OH, $BaCO_3$	Élevée

L'élaboration du BST peut être effectuée par différentes approches classées en deux voies, sèche et humide. **La voie solide** constitue **la voie sèche** la plus utilisée pour la synthèse de poudres à base de la solution solide de $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ ($0 \leq x \leq 1$). Les principaux avantages de ce procédé sont sa facile mise en œuvre et sa capacité à produire des poudres à grande échelle. Par ailleurs, ce procédé donne lieu à des grains présentant un fort taux de cristallinité. Néanmoins, la voie solide présente plusieurs limites :

- une étape de broyage est nécessaire après synthèse afin d'obtenir des poudres de dimension nanométrique associées à une forte distribution en taille,
- la production d'une grande quantité de matière s'accompagne d'un fort coût énergétique lié aux durées (8 à 24 h) et températures (1000 - 1300 ºC) d'élaboration,
- des phases intermédiaires telles que Ba_2TiO_4 ou des précurseurs n'ayant pas réagi tels que le $BaCO_3$, sont parfois observées lors de l'utilisation de cette approche [106-107].

La voie humide, quant à elle, fait appel à un solvant ou un mélange de solvants afin de dissoudre les précurseurs. Elle permet l'obtention de poudres à base $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ ($0 \leq x \leq 1$) présentant des tailles inférieures à 100 nm. Une étape de séchage est généralement effectuée en fin de synthèse

afin d'évaporer le solvant et récupérer les poudres. L'obtention de ces dernières par **la voie sol-gel** se décline en deux étapes, la formation d'un sol suivie d'une étape de gélification. Cette voie de synthèse donne lieu à des poudres présentant une phase amorphe et nécessite donc un traitement thermique (600 < T < 900 ºC) afin d'induire la cristallisation du matériau obtenu. Des défauts ($BaCO_3$ et Ba_2TiO_4) similaires à ceux reportés dans le cas de la synthèse par voie solide sont identifiés à la surface de poudres de $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ ($0 \leq x \leq 1$) obtenues par cette voie. A cela s'ajoute la présence de groupements hydroxyles (OH). La synthèse par **voie solvothermale** consiste quant à elle à dissoudre des précurseurs dans un solvant, et de porter le mélange à une température inférieure à 200 ºC dans une enceinte hermétique appelée autoclave. Après refroidissement de l'autoclave, le matériau formé est lavé afin d'éliminer les défauts de surface, puis séché. On parle de synthèse hydrothermale lorsque l'eau est utilisée comme solvant. La synthèse solvothermale présente de nombreux avantages par rapport aux autres procédés (voie solide et sol-gel) :

- une cristallisation des particules *in situ*, elle ne requiert donc pas une étape de traitement thermique,
- un meilleur contrôle de la forme et de la stœchiométrie des poudres,
- des conditions relativement douces.

Néanmoins, des traces de carbonate de baryum sont identifiées à la surface des matériaux synthétisés [108-109]. Ils sont en général éliminés par une étape de lavage, à l'aide de l'acide acétique ou formique. Cette étape doit néanmoins être effectuée avec précaution car elle peut favoriser la dissolution des ions baryum et donc introduire des lacunes au sein du matériau. Des traces de groupements OH sont aussi identifiées à la surface des particules synthétisées [110-111]. Enfin, ce procédé est limité en termes de durée (> 5 h). Récemment, l'utilisation de radiations microondes pour chauffer la solution contenant les précurseurs, a été couplée au procédé hydrothermal en vue de la synthèse des nanoparticules de $BaTiO_3$ et $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ [44][54-55]. On parle de synthèse hydrothermale assistée par microondes. L'énergie des radiations favorise des collisions entre les espèces ioniques et conduit à une augmentation rapide la température, ce qui a pour conséquence la réduction de la durée de la réaction. Les matériaux synthétisés présentent une faible distribution en taille [112-113]. L. R. Pradoa *et al.* ont pu observer que cette approche permettait de réduire la durée de réaction d'un facteur 6 en comparaison d'une synthèse hydrothermale conventionnelle [112]. Ce procédé est toutefois limité à des solvants spécifiques.

L'ensemble de ces procédés conventionnels ne sont pas les plus adaptés pour répondre au cahier des charges, défini précédemment (section 3.2 de ce Chapitre). En effet, les matériaux obtenus présentent des défauts et dans la majorité des cas une forte distribution en taille. Ce dernier point est critique lors du dépôt de film uniforme. Les paragraphes ci-dessous, présentent une alternative à ces voies de synthèse qui est mise à profit dans cette étude, à savoir la synthèse en milieux fluides supercritiques.

3.3.2 Synthèse de BST en milieux fluides supercritiques

Notion de fluide supercritique

La figure 3.8 illustre le diagramme de phase de l'eau. Il comprend les différentes températures et pressions de transition de phase et le point critique (p_c, T_c).

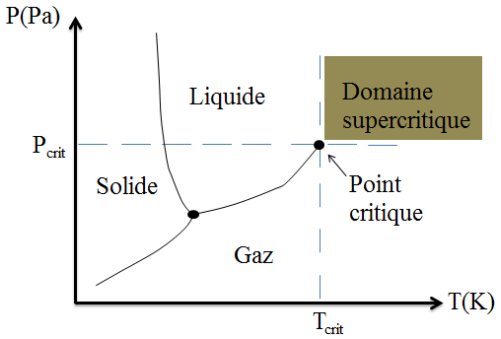


Figure 3.8 Diagramme de phase de l'eau. Pour $T > T_{crit}$ et $p > p_{crit}$, on se trouve dans le domaine supercritique.

Chaque solvant est caractérisé par une température (T_{crit}) et une pression (p_{crit}) critiques au-delà desquelles le solvant entre dans le domaine supercritique. Dans le cas de l'eau, la température et la pression critiques sont respectivement 374 ºC et 22.1 MPa. Le tableau 3.2 regroupe les propriétés thermophysiques (masse volumique, viscosité et coefficient de diffusion) d'un gaz, d'un fluide supercritique et d'un liquide [114].

Tableau 3.2 Comparaison des propriétés thermophysiques (masse volumique, viscosité et coefficient de diffusion) d'un gaz, d'un fluide supercritique et d'un liquide [114].

	Masse volumique ($kg.m^{-3}$)	**Viscosité (mPa.s)**	**Coefficient de diffusion ($cm^2.s^{-1}$)**
Gaz	1	10^{-2}	10^{-1}
Fluide supercritique	300-800	3×10^{-2} - 1×10^{-1}	10^{-4}
Liquide	1000	1	10^{-5}

Les variations de la température et de la pression vont modifier les propriétés du fluide supercritique de manière continue des propriétés d'un liquide aux propriétés d'un gaz.

Synthèse de matériaux par la technique des fluides supercritiques

L'élaboration des matériaux en milieux fluides supercritiques se décline en deux étapes. La dissolution des précurseurs suivie de leur transformation dans des conditions supercritiques. La synthèse en mode continu est la plus utilisée car elle offre la possibilité de synthétiser en grande quantité le matériau désiré, tout en offrant un contrôle des propriétés du produit souhaité (taille, stœchiométrie, cristallinité, morphologie). Le montage de base comprend une ligne d'injection afin d'acheminer les précurseurs, un réacteur où aura lieu la synthèse du matériau et un régulateur de pression en sortie. Selon la nature et les propriétés du matériau désiré, plusieurs lignes d'injection peuvent être acheminées. Dans ce dernier cas, un mélangeur en entrée du réacteur est nécessaire afin de favoriser le mélange entre les différents réactifs.

La synthèse par voie supercritique en mode continu présente plusieurs avantages :

- une vitesse de réaction qui permet d'obtenir des nanomatériaux en une seule étape en quelques minutes,
- l'obtention de nanomatériaux présentant une faible distribution en taille,
- le contrôle de la taille, stœchiométrie, pureté et cristallinité du matériau synthétisé,
- une versatilité car elle permet la synthèse de métaux, d'oxydes et nitrures [105][114],
- enfin, elle est associée à une chimie verte. Elle s'appuie sur des solvants non toxiques comme l'eau.

Elle a permis en autres la synthèse de nanoparticules de BST. Enfin, des études ont démontré une permittivité relative élevée (ε_r = 260 à 1 kHz à 300 K) lors des caractérisations des céramiques élaborées à partir de ces nanoparticules de BST [115].

Les paragraphes suivants décrivent les conditions de synthèse développées au sein de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB) et utilisées dans le cadre de cette thèse en vue de la synthèse du BST.

3.3.3 Conditions de synthèse des nanoparticules de BST

La figure 3.9 illustre le montage utilisé pour la synthèse du BST.

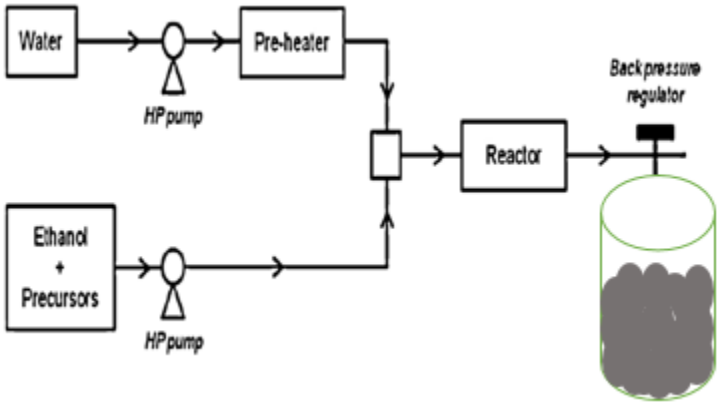


Figure 3.9 Montage utilisé pour la synthèse de poudres à base de $BaTiO_3$ et la solution solide $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ ($0 \leq x \leq 1$), en milieux fluides supercritiques [115].

La synthèse des poudres de BST utilise les alcoxydes comme précurseurs (alcoxydes de baryum, strontium et titane). Les alcoxydes étant instables dans l'eau, deux pompes à haute pression sont utilisées afin d'acheminer d'une part l'eau et, d'autre part les précurseurs dissous dans de l'éthanol. La solution contenant les précurseurs est préparée dans une boîte à gants afin d'éviter tout contact avec l'eau qui pourrait initier l'hydrolyse des alcoxydes (et donc la réaction). La concentration des précurseurs est ajustée de manière à ce que les concentrations des ions baryum et strontium soient égales à celles des ions titane ($C_{Ba} + C_{Sr} = C_{Ti}$). De plus, l'eau est préchauffée à 150 °C afin d'accélérer la vitesse de réaction. Les deux lignes d'injection se rencontrent juste à l'entrée du réacteur. Outre la pression et la température, la fraction molaire d'éthanol dans le mélange eau/éthanol est un paramètre critique, influençant notamment la cristallinité des nanoparticules obtenues. Une fraction molaire de 0.29 est choisie car elle conduit à des nanoparticules présentant

un fort taux de cristallinité (> 90%) [115-116]. Le mélange des précurseurs dissous et l'eau, est porté dans des conditions supercritiques (T = 400 ºC et P = 23 MPa) dans un réacteur (longueur = 24 m). Le montage mis en place permet de synthétiser 2 - 3 g de poudres en 1 h. Des travaux récents montrent que les nanoparticules sont obtenues au bout d'une durée inférieure à 2 min [115].

3.3.4 Techniques de caractérisation des nanoparticules de BST

Diffraction aux rayons X (DRX)

La diffraction aux rayons X permet de déterminer la phase dans laquelle se trouve le matériau synthétisé. Dans le cadre de cette étude, le diffractogramme RX est obtenu avec un diffractomètre PANalytical X'Pert MPD-PRO (Cu $K\alpha_1$ radiation at λ_1 = 1.54 Å at 45 kV). Cette analyse permet de valider la composition et la pureté du matériau synthétisé.

Spectroscopie infrarouge à base de Transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est utilisée afin de compléter les caractérisations faites à l'aide de la DRX, en évaluant les propriétés de surface des nanoparticules. Elle sert aussi à valider qualitativement le greffage de ligands à la surface des nanoparticules. Les mesures sont effectuées à l'aide spectrophotomètre *Bruker Equinox 55* sur une fenêtre comprise entre 400 et 4000 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1}.

Spectrométrie d'émission atomique à plasma induit par couplage

On parle d'ICP-OES ou d'ICP-AES (Inductively Coupled Plasma Optical (Atomic) Emission Spectrometry). Cette technique est utilisée afin de déterminer la stœchiométrie des poudres synthétisées. Elle présente des limites. L'échantillon doit généralement se présenter sous forme liquide, ce qui nécessite une préparation minutieuse. Des écarts de mesure sur le poids de l'échantillon à dissoudre peuvent fausser l'interprétation des résultats.

Diffusion dynamique de la lumière (DLS)

Pour une mesure, la solution à base de nanoparticules (V ~ 5 mL) est insérée dans une cuve, qui est introduite dans la machine en vue de l'interaction avec un faisceau laser. Une fonction mathématique permet de traiter les fluctuations de l'intensité du faisceau laser ayant interagi avec

les nanoparticules et de déterminer le coefficient de diffusion des nanoparticules (D_T). Ce dernier est lié au diamètre hydrodynamique des nanoparticules (d) par la relation de Stokes-Einstein :

$$D_T = \frac{k_B T}{3\eta\pi d} \tag{4.1}$$

Avec k_B la constante de Boltzmann, T la température (en K), η la viscosité du solvant (en Pa.s). Par ailleurs, l'intensité détectée (I) est reliée à la taille (d) des nanoparticules par la relation suivante :

$$I \; \alpha \; \frac{d^6}{\lambda} \tag{4.2}$$

Avec λ la longueur d'onde du laser. Ainsi une particule de 1 µm aura la même intensité que 10^{12} nanoparticules de 10 nm. Il est donc plus pertinent de s'intéresser au nombre plutôt qu'au volume afin d'avoir une idée représentative des particules en solution. Dans la pratique, la taille des nanoparticules est déterminée à l'aide du Malvern *Zetasizer* Nano ZS qui détecte des tailles comprises entre 0.3 nm et quelques micromètres avec une précision de ± 2 %. Cette technique est sensible à la présence d'impuretés qui peuvent parfois fausser l'analyse et l'interprétation des données. Cette analyse permet d'avoir une information sur la distribution en taille des nanoparticules présentes dans la solution.

3.3.5 Propriétés morphologiques et structurales des nanoparticules de BST

Les figures 3.10a et 3.10b montrent les images MET des nanoparticules de BST synthétisées en milieux fluides supercritiques.

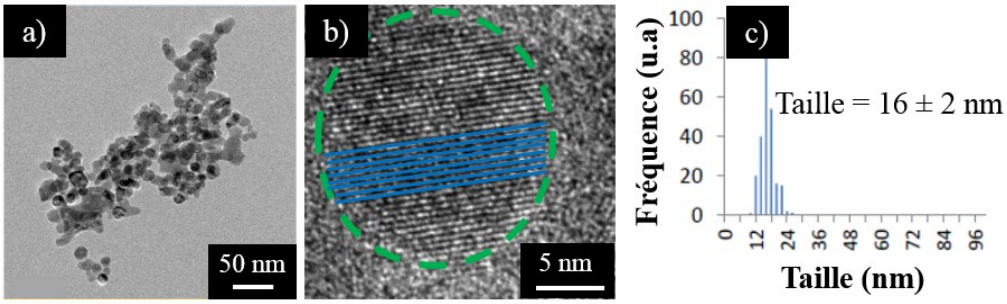


Figure 3.10 Images TEM montrant (a) la taille et la morphologie ainsi que (b) la nature cristalline des nanoparticules de BST synthétisées en milieux supercritiques. (c) Distribution en taille des nanoparticules.

Les particules synthétisées possèdent une forme plus ou moins sphérique (figure 3.10a et 3.10b) et une faible distribution en taille (Ø = 16 ± 2 nm). L'utilisation du MET permet de visualiser les plans du réseau cristallin (figure 3.10b). La cristallinité des nanoparticules est ensuite confirmée lors de caractérisations des poudres par DRX, comme le montre la figure 3.11.

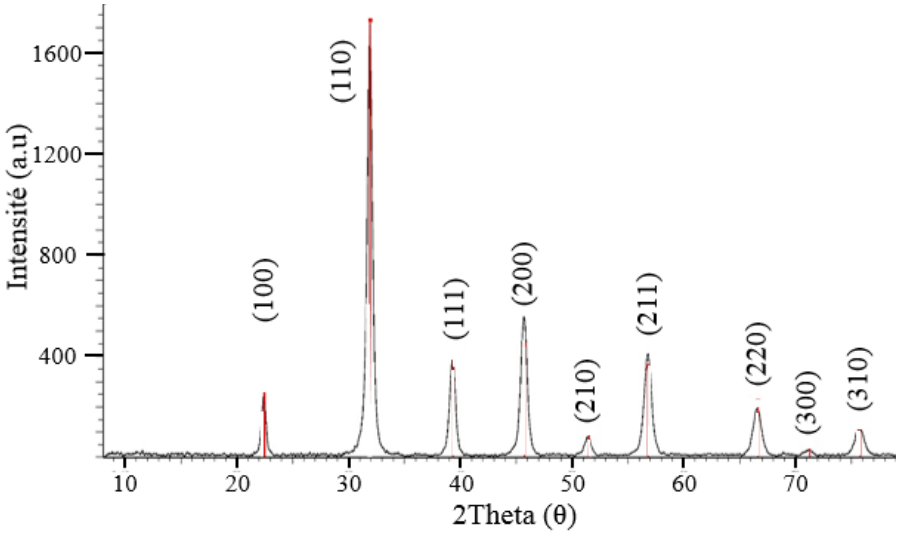


Figure 3.11 Diffractogramme des rayons X des nanoparticules de BST synthétisées par voie supercritique.

Le diffractogramme des rayons X est identique à celui obtenu suite la caractérisation de poudres de BST synthétisées avec la même procédé (référence, [115]). L'analyse du diffractogramme montre que le matériau cristallise dans la phase cubique avec les paramètres de maille suivants a = b = c = 3.9531 Å [115]. La caractérisation des poudres par spectroscopie infrarouge à base de transformée de Fourier (FTIR) révèle la présence de différentes bandes d'absorption dont la bande comprise entre 400 et 800 cm^{-1} caractéristique de la vibration du TiO_6 présent au sein du BST [118]. Le spectre obtenu (figure 3.12) est similaire à ceux obtenus lors de la caractérisation des poudres de $BaTiO_3$ et BST synthétisées par voie supercritique (référence, [115]).

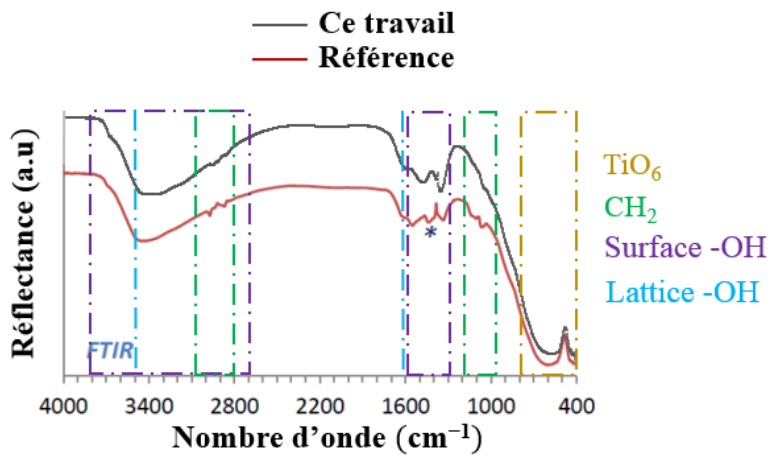


Figure 3.12 Spectres FTIR montrant la présence de différents groupements chimiques (OH, CH_2) à la surface des nanoparticules de BST synthétisées par la technologie des fluides supercritiques, ce travail (courbe grise) et la référence (courbe rouge) [115].

La présence de groupements hydroxyles (OH) en surface des nanoparticules est soulignée par la large bande d'absorption présente entre 2800 et 3600 cm^{-1}. Ces groupements ont pour fonction de stabiliser l'électroneutralité de la structure qui est perturbée par la présence de lacunes d'oxygène. Outre ces défauts, des traces de groupements carbonés (CH_2) déjà reportées lors de la synthèse de $BaTiO_3$ ou des solutions solides $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ ($0 \leq x \leq 1$) par voie humide sont identifiables via les bandes présentes entre 1040 et 1200 cm^{-1} puis 2800 et 3000 cm^{-1}. La présence de groupements alkyles (CH_2) provient sans doute de résidus de précurseurs (alcoxydes) ou de l'éthanol qui possèdent des chaînes carbonées. Deux analyses ICP sont réalisées afin d'évaluer la stœchiométrie des nanoparticules synthétisées. Les stœchiométries suivantes $Ba_{0.46}Sr_{0.35}TiO_3$ et $Ba_{0.47}Sr_{0.36}TiO_3$ ont été déterminées. La quantité de strontium est quasi identique à la valeur théorique (0.34). L'écart vient de l'incertitude sur la masse de BST dissoute (qui influence la concentration théorique). En revanche, on peut noter un fort déficit en baryum dans les deux cas, lié soit à l'absence de complète dissolution des précurseurs de baryum et/ou à la propension de cet ion (Ba^{2+}) à se dissoudre en milieux aqueux.

Une fois synthétisées, les nanoparticules sont dispersées dans des solvants spécifiques en vue de la préparation de solutions (appelées suspensions colloïdales), et seront utilisées ultérieurement pour le dépôt de couches minces.

3.4 Suspensions colloïdales

3.4.1 Définition

Les systèmes colloïdaux sont des mélanges constitués de substances appelées colloïdes dispersées dans une autre phase [119]. On distingue différents types de systèmes colloïdaux selon les phases dans lesquelles se trouvent le milieu dispersant et la substance dispersée. Les plus courantes sont les suspensions colloïdales (constituées de matériaux solides dispersés dans un milieu liquide) et les émulsions (particules liquides dispersées dans un autre liquide non miscible avec le premier). Un colloïde est un objet en suspension dont les dimensions sont comprises de quelques nanomètres à quelques micromètres. Sa nature (bactéries, TiO_2, carbone, …) et sa forme (sphérique, cubique, tubulaire…) sont variées. Nous avons vu qu'à la fin de la synthèse par voie supercritique en mode continu, les nanoparticules de BST se trouvaient dispersées dans un mélange eau/éthanol (section 3.3.3). Il s'agit d'une suspension colloïdale (solide dispersé dans un milieu liquide). En réalité, un système colloïdal est qualifié de suspension colloïdale uniquement si les colloïdes sont uniformément dispersés dans le milieu de manière à obtenir un système stable. Ce qui signifie qu'il n'y a pas séparation des deux phases. Afin de simplifier la lecture du manuscrit, le terme ''solution'' sera utilisé pour désigner la suspension colloïdale.

En solution, les particules s'assemblent par des mécanismes de collision/adhésion pour former des agrégats et/ou agglomérats. La distinction de ces deux termes diffère selon les auteurs [120-123]. Dans le cadre de cette thèse, le terme agrégats est choisi pour désigner un amas de particules assemblées. Une attention particulière est portée à taille des agrégats en solution car ce paramètre conditionne l'épaisseur minimale (en retour la densité de capacité) réalisable suite au dépôt de couches minces. Différentes approches sont utilisées afin de minimiser l'agrégation des nanoparticules en solution et sont décrites dans les paragraphes suivants.

3.4.2 Dispersion des nanoparticules en solution

Dispersion des nanoparticules par effet mécanique

La dispersion mécanique consiste à apporter de l'énergie à la suspension de manière à casser les interactions entre les nanoparticules. Elle fait le plus souvent appel à une sonde à ultrasons ou

sonicateur. La figure 3.13 illustre les collisions induites par le sonicateur lors de la dispersion mécanique de nanoparticules dans un solvant.

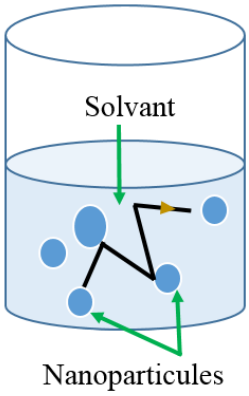


Figure 3.13 Dispersion des nanoparticules par effet mécanique. L'énergie apportée par le sonicateur va favoriser des collisions de manière à induire l'obtention d'agrégats de plus petite taille.

Cette approche s'appuie sur le phénomène de cavitation. Le générateur de tension de l'appareil fournit de l'énergie électrique qui est convertie en vibrations mécaniques par un transducteur piézoélectrique. Ces vibrations mécaniques transmises ensuite à la sonde, vont induire une diminution de la pression du solvant en dessous de sa pression vapeur et générer un nombre important de bulles de tailles microscopiques. Le réajustement des pressions au sein du solvant s'accompagne de l'implosion de ces bulles. L'énergie produite va induire des collisions et permettre l'obtention d'agrégats de petite taille (Ø < 100 nm) [124]. Néanmoins dès l'arrêt de la sonication, les nanoparticules peuvent reformer des agrégats de grande taille. La combinaison de l'effet mécanique avec l'effet électrostatique [125] ou avec l'effet stérique [126] permet alors de maintenir des répulsions entre les agrégats et d'obtenir des solutions stables.

Dispersion des nanoparticules par effet électrostatique

De manière générale, les nanoparticules voient leur surface acquérir une charge électrique lors de leurs mises en solution du fait (1) de l'ionisation de groupements fonctionnels présents à la surface des nanoparticules et (2) du piégeage d'ions à la surface des nanoparticules [127]. Des ions du solvant (appelés contre-ions) vont s'adsorber à la surface des nanoparticules, du fait des interactions électrostatiques entre ces ions et les groupements présents en surface des nanoparticules. Ils vont former une couche dense appelée couche de Stern, qui va épouser la forme

du nanomatériau. Au-delà de la couche de Stern, se trouve une couche diffuse qui comprend aussi bien des contre-ions et de co-ions [127]. Ces derniers sont des ions du solvant de charge opposée aux contre-ions. Ils subissent une attraction du fait de la présence contre-ions et une répulsion de la part des nanoparticules, qui possèdent une charge de même signe. Ce modèle est généralement connu comme le modèle de la double couche. L'épaisseur de la double couche est appelée la longueur de Debye. La figure 3.14 illustre la dispersion de nanoparticules par effet électrostatique.

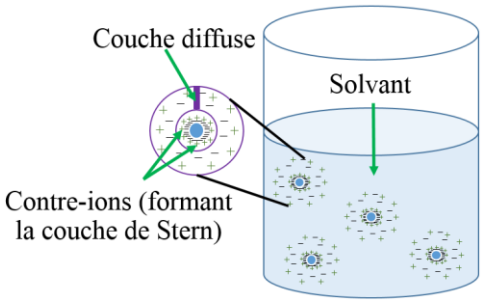


Figure 3.14 Dispersion des nanoparticules par effet électrostatique. Les charges vont favoriser des répulsions entre les agrégats.

Comme on peut le voir sur la figure 3.14, chaque nanoparticule est entourée d'une double couche qui va favoriser leurs répulsions mutuelles. Les propriétés de surface (groupements chimiques) des nanoparticules influencent le choix du solvant. Dans la pratique, le matériau est mis en solution dans de l'eau et le pH est modifié de manière à maximiser l'épaisseur de la double couche et d'assurer la répulsion entre les nanoparticules. La mesure du potentiel Zêta permet ensuite d'évaluer la charge des nanoparticules. On considère que la dispersion est stable lorsque la valeur absolue du potentiel Zêta est supérieure à 30 mV ($|\zeta| > 30$ mV) [128]. Après identification du pH optimal, la solution est dispersée mécaniquement à l'aide d'une sonde à ultrasons comme précédemment.

Dispersion des nanoparticules par effet stérique

La figure 3.15 illustre la séparation des nanoparticules favorisée par le greffage de ligands lors de la dispersion par effet stérique.

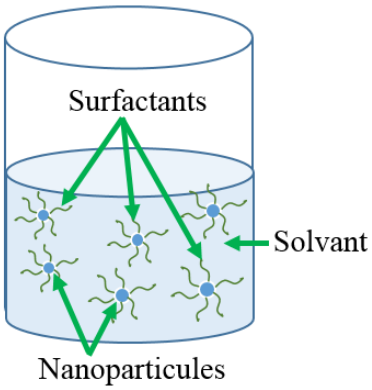


Figure 3.15 Dispersion des nanoparticules par effet stérique. Les ligands greffés à la surface des nanoparticules vont former une couche protectrice et ainsi empêcher que les particules n'interagissent entre elles.

Cette approche consiste à greffer des ligands à la surface des particules pour former une couche protectrice et ainsi empêcher que les particules n'interagissent entre elles. La fonctionnalisation des nanoparticules peut se faire pendant (*in situ*) ou après (*ex situ*) la dispersion mécanique des suspensions colloïdales. Dans le cadre de cette thèse, elle est effectuée après dispersion mécanique des nanoparticules. Cela permet de s'assurer que les agrégats obtenus suite à la dispersion mécanique sont de petite taille (Ø < 100 nm), ce qui est difficilement contrôlable lors de la fonctionnalisation *in situ*. Enfin, la possibilité de disperser à nouveau les nanoparticules dans différents solvants après synthèse, offre un choix plus important de ligands dans le cadre de la fonctionnalisation *ex situ*. Deux conditions sont requises lors de la sélection du ligand ; il doit être soluble dans le milieu réactionnel et posséder une bonne affinité avec les groupements présents à la surface des nanoparticules. On distingue différents protocoles de fonctionnalisation, mais il comprend en général une étape de mélange des nanoparticules et des ligands, suivie d'une phase d'agitation afin de maximiser l'interface entre les deux réactifs [129-131]. La stabilité de la suspension constituée de nanoparticules fonctionnalisées est fonction de la nature de la liaison établie entre les surfactants et les nanoparticules. La liaison peut être ionique (basée sur des interactions électrostatiques) ou covalente (basée sur la mise en commun d'électrons). Les liaisons covalentes sont privilégiées car elles s'accompagnent de la formation d'une liaison forte entre les nanoparticules et les ligands.

3.4.3 Protocole de dispersion des nanoparticules de BST par effet mécanique

La taille des agrégats après dispersion mécanique dépend du mode de dispersion (continu ou pulsé) et du diamètre la sonde. Le mode pulsé est privilégié car l'énergie fournie par la sonde en mode continu conduit à une augmentation rapide de la température de la solution, ce qui peut provoquer l'évaporation du solvant et conduire davantage à l'agrégation des nanoparticules. Un thermocouple est donc utilisé afin de suivre en continu les variations de la température de la suspension. D'autre part, un bain de glace est mis autour du bécher contenant la solution dans le but de minimiser l'évaporation du solvant. Par ailleurs, du parafilm recouvre le bécher de manière à contenir les projections de la solution. Il comprend un orifice pour la sonde à ultrasons et l'autre pour le thermocouple. L'énergie fournie à la solution est fonction du diamètre de la sonde. Un diamètre de petite taille va délivrer de l'énergie à un volume limité et va donc nécessiter un temps plus important afin de disperser les nanoparticules [131]. Inversement, plus le diamètre est grand, plus l'agitation est importante, ce qui réduit la durée de sonication [132]. La durée de sonication est un autre paramètre critique non négligeable. En effet dans certains cas, une durée importante de dispersion mécanique peut s'accompagner de l'obtention d'agrégats de grande taille [125][132]. Ce comportement s'explique par l'adhésion de particules aux agrégats de grande taille. Afin de s'affranchir de ce phénomène et de respecter les exigences du milieu industriel, une durée courte est souhaitée.

D'autres paramètres vont influencer la taille des agrégats tels que l'amplitude de vibration de la sonde, la concentration de la solution et la nature du solvant. L'utilisation d'une amplitude de vibration élevée est plus efficace car elle apporte suffisamment d'énergie à la solution et permet ainsi de réduire la durée de sonication [125][133]. La concentration favorable à la dispersion et la nature du solvant sont propres à chaque système. La figure 3.16 illustre le montage mis en place.

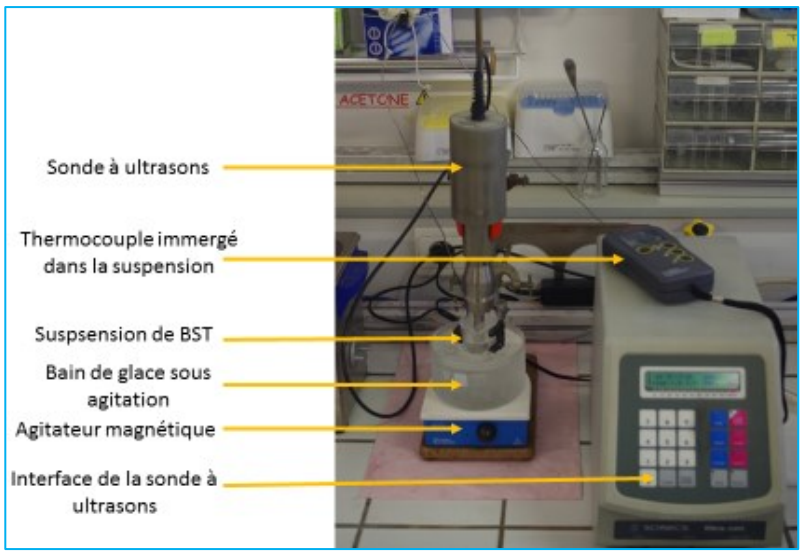


Figure 3.16 Montage pour la dispersion mécanique des nanoparticules s'appuyant sur l'utilisation d'un sonicateur (Sonics Vibra cell™ VCX 750).

3.4.4 Milieu dispersant (le solvant)

Le solvant est un paramètre critique lors de la dispersion de nanoparticules. Le choix du solvant est conditionné par sa permittivité relative et les propriétés de surface des nanoparticules. Les groupements chimiques (OH, amine (NH_2), …) présents à la surface des nanoparticules constituent des sites d'interaction pour les molécules du solvant. Les nanoparticules de BST possèdent des groupements OH en surface. L'utilisation de solvants organiques tels que l'éthanol ou le méthanol est privilégiée dans la mesure où des interactions pourront être effectuées, soit via des échanges de protons (réactions acido-basiques) ou des liaisons hydrogène. De plus, la force de répulsion V_r entre des particules de diamètre (d) séparées par une distance l (avec l << d) est liée à la permittivité relative du solvant (ε_r) par la relation suivante :

$$V_r \; \alpha \; e^{-kl} \qquad (4.1)$$

Où $k = \sqrt{\{(F^2 \Sigma_i C_i Z_i^2)/(\varepsilon_0 . \varepsilon_r . R . T)\}}$ est l'inverse de la longueur de Debye qui caractérise l'épaisseur de la double couche [134], F la constante de Faraday, l la distance entre deux particules, C_i la concentration des contre-ions, Z_i l'état de valence des contre-ions i, ε_r la permittivité relative du

solvant, ε_0 la permittivité du vide, R la constante des gaz parfaits et T la température du solvant. L'augmentation de la permittivité relative du solvant (ε_r) se traduit par une réduction de k, donc une augmentation de la longueur de Debye. La double couche (Stern et diffuse) étant maximisée, cela va favoriser l'augmentation du potentiel de répulsion et la séparation des nanoparticules. L'utilisation d'un solvant possédant une forte permittivité relative tel que l'eau (ε_r = 78 à 80) est donc plus appropriée qu'un solvant tel que l'isopropanol (ε_r = 17 à 18). De manière générale, ces éléments soulignent l'importance d'une compatibilité entre les nanoparticules et le solvant. Le tableau 3.3 regroupe les différents solvants utilisés en vue de la dispersion des nanoparticules à base de $BaTiO_3$ ou BST, ainsi que les tailles des agrégats mesurées par la diffusion dynamique de la lumière (DLS).

Tableau 3.3 Influence de la nature du solvant sur la dispersion mécanique des nanoparticules de $BaTiO_3$.

Matériaux	**Procédé de synthèse**	**Taille de particule [nm]**	**Solvant [Permittivité relative]**	**Taille des agrégats [nm]**	**Réf.**
$BaTiO_3$	-	50	Méthanol [28-33.5]	295	[135]
$BaTiO_3$	-	50	Isopropanol [17-18]	354	[135]
$BaTiO_3$	-	50	Toluène [2.2-2.4]	1295	[135]
$BaTiO_3$	-	-	-	390	[136]
$BaTiO_3$	Voie solvothermale	60	Éthanol [23-25] et isopropanol [17-18] (1/1)	400	[137]
$BaTiO_3$	-	-	Eau [78-80] ou éthanol [23-25]	115	[138]

On peut observer que la majorité des solvants utilisés sont des solvants organiques tels que l'éthanol ou le méthanol. Ceci est dû au fait que les groupements OH présents à la surface des nanoparticules de BST ou $BaTiO_3$, pourront interagir avec les molécules du solvant. De plus, les agrégats de petite taille sont obtenus lors de l'utilisation de solvants possédant une forte permittivité relative. Ainsi des agrégats de 115 nm sont obtenus dans le méthanol (ε_r = 28 - 33.5) contre des agrégats de 354 nm dans l'isopropanol (ε_r = 17 - 18).

Suite à cette étude, trois solvants sont sélectionnés. Il s'agit du méthanol, de l'eau et du N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP). Le méthanol et l'eau sont des solvants déjà utilisés pour la dispersion des nanoparticules de $BaTiO_3$. De plus, ce sont des solvants organiques qui possèdent une forte permittivité relative, 33.5 et 80 respectivement pour le méthanol et l'eau. Enfin dans le cas de l'eau, la modification du pH permettra de combiner la dispersion électrostatique à la dispersion mécanique. Le NMP est un solvant qui présente une forte stabilité thermique ($T_{ébullition}$ = 202 °C). De plus, il possède une permittivité relative (ε_r = 32) du même ordre de grandeur que le méthanol.

Ce solvant est par ailleurs utilisé pour disperser divers nanomatériaux comme les nanotubes de carbone [139] et l'oxyde graphène [140]. Enfin, il peut aussi offrir une alternative intéressante. Le tableau 3.4 résume les propriétés des solvants choisis.

Tableau 3.4 Propriétés physiques (tension de surface, viscosité et température d'évaporation) des solvants sélectionnés

Solvants	Tension de surface [$mN.K^{-1}$] à 20 ° C	Viscosité [mPa.s] à 20 ° C	Température d'évaporation [° C]
Méthanol	22.70	0.5	67.75
Éthanol	22.10	1.20	78
Eau	72.80	1	100
NMP	40.79	1.5	202

3.4.5 Optimisation des conditions de dispersion mécanique

Des tests préliminaires sont réalisés afin de déterminer les conditions optimales de dispersion, en faisant varier la concentration de la solution, l'amplitude de vibration de la sonde et la durée de sonication. La pointe de la sonde du sonicateur possède un diamètre de 13 mm. Le méthanol est utilisé comme solvant. En effet, il existe une littérature importante sur la dispersion d'oxydes métalliques dans ce solvant. Suite à la dispersion des solutions, la diffusion dynamique de la lumière est utilisée afin de déterminer la taille des agrégats. Elle est détaillée ci-dessous.

Impact de la concentration sur la dispersion des nanoparticules de BST

La première étape a pour objectif d'identifier la concentration favorable à la dispersion des nanoparticules dans le méthanol. En s'appuyant sur la bibliographie, des solutions ayant différentes concentrations (C = 0.01, 0.1 et 1 $g.L^{-1}$) sont préparées, puis dispersées mécaniquement pendant 3 h [142-143]. Les choix de l'amplitude de vibration de la sonde et des conditions du mode pulsé sont réalisés en s'appuyant sur les travaux effectués au sein du groupe de fluides supercritiques (à l'ICMCB), en vue de la dispersion des nanoparticules de $BaTiO_3$ et BST. Une amplitude de vibration de la sonde de 50 % et une dispersion en mode pulsé (1 s – on, 3 s – off) sont choisies. Des mesures DLS sont effectuées toutes les heures afin de suivre l'évolution de la taille des agrégats au cours du temps. Durant la dispersion mécanique, la température augmente et se stabilise autour de 10 °C. La figure 3.17, présente l'influence de la concentration de la solution sur la taille des agrégats.

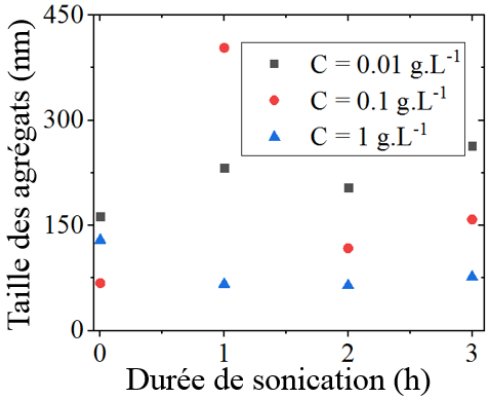


Figure 3.17 Évolution de la taille des agrégats de BST en fonction de la durée de sonication, pour des solutions de concentrations C = 0.01, 0.01 et 1 $g.L^{-1}$ et une amplitude de vibration de la sonde de 50 %.

Avant sonication, les gros agrégats (Ø ≥ 1 µm) sédimentent au fond du récipient et ne sont pas observés. Seuls les agrégats en suspension sont alors détectés par la DLS. La dispersion mécanique étant basée sur des collisions entre les agrégats, elle sera plus efficace avec des solutions concentrées et favorisera l'obtention d'agrégats de petite taille. En effet, des agrégats de l'ordre de 100 nm sont obtenus au bout de 2 h de sonication avec les solutions les plus concentrées 1 et 0.1 $g.L^{-1}$ contre 200 nm pour la concentration la plus diluée à 0.01 $g.L^{-1}$. Au-delà de cette durée, la sonication ne sert plus qu'à agiter la solution et non séparer les agrégats. La disparité des valeurs, dont notamment la valeur mesurée suite à la caractérisation de la solution à 0.1 $g.L^{-1}$ au bout d'1 h, s'explique par le faible nombre de mesures. L'énergie apportée à la solution ayant une influence sur les collisions entre les nanoparticules, l'impact de l'amplitude de vibration de la sonde sur la taille des agrégats est ensuite étudié.

Impact de l'amplitude de vibration de la sonde sur la dispersion des nanoparticules de BST

Deux solutions de 1 $g.L^{-1}$ conduisant aux agrégats de petite taille d'après l'étude précédente, sont donc traitées dans les mêmes conditions (3 h de sonication), seule l'amplitude vibration de la sonde variant de 50 % à 90 %. La taille des agrégats mesurée en l'absence de sonication est différente de celle mesurée précédemment (figure 3.17) en raison du manque de statistiques. En effet, plusieurs mesures (3) sont nécessaires afin de mieux apprécier les propriétés des agrégats en solution (distribution en taille). Toutefois, l'augmentation de l'amplitude de vibration de la sonde semble

favoriser une séparation des agrégats. En effet pour une amplitude de vibration de 90 %, la taille des agrégats est de 67 nm au bout d'1 h, comme le montre la figure 3.18.

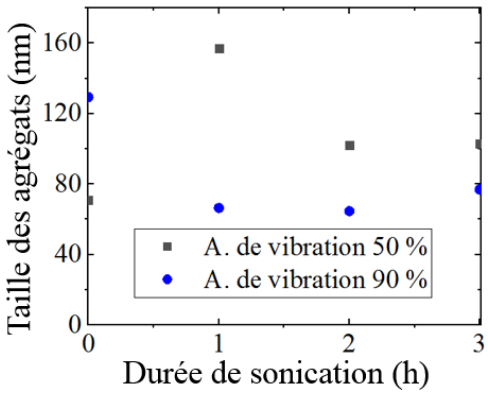


Figure 3.18 Influence de l'amplitude de vibration de la sonde (50 et 90 %) sur la dispersion de solutions à base de nanoparticules de BST.

Néanmoins, la sonication ne favorise pas une réduction de la taille des agrégats au-delà de cette durée (1 h). On peut noter que la taille des agrégats semble peu varier après 1 h d'agitation dans le cas de la solution traitée avec une amplitude de vibration de 90 % ; elle est de l'ordre de 60 ± 10 nm entre 1 et 3 h de sonication. L'étude de dispersion est alors affinée entre 0 et 1 h, en mesurant la taille des agrégats toutes les dix minutes avec une amplitude de vibration de 90 %.

Impact de la durée de sonication sur la dispersion des nanoparticules de BST

Des solutions sont dispersées mécaniquement en mode pulsé (1 s – on, 3 s – off) à l'aide d'un sonicateur en utilisant une amplitude de vibration de 90 %. A la lumière des précédents résultats, des concentrations élevées (0.1 et 1 $g.L^{-1}$) sont privilégiées. La taille des agrégats est mesurée toutes les dix minutes et les résultats obtenus sont présentés à la figure 3.19.

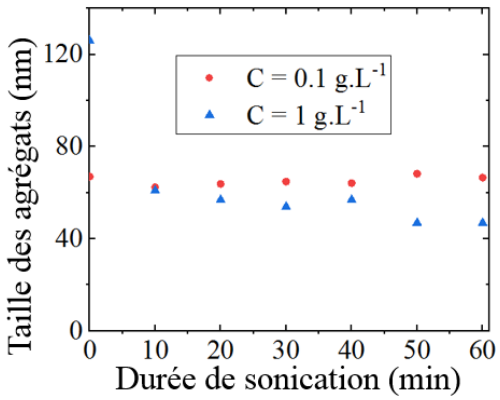


Figure 3.19 Évolution de la taille des agrégats de BST en fonction de la durée de sonication, pour des solutions de concentrations de C = 0.1 et 1 $g.L^{-1}$ et une amplitude de vibration de la sonde de 90 %.

À nouveau des agrégats de petite taille (60 ± 10 nm) sont détectés lors de l'utilisation de solutions concentrées (0.1 et 1 $g.L^{-1}$). De plus, ces tailles sont obtenues au bout de 10 min. En effet, des faibles fluctuations autour de cette valeur sont observables lors de l'augmentation de la durée de dispersion mécanique (jusqu'à 1 h). On peut donc conclure que la dispersion mécanique en mode pulsé (1 s – on, 3 s – off) de solutions concentrées ($C \geq 0.1$ $g.L^{-1}$) en utilisant une amplitude de vibration de la sonde de 90 % favorise l'obtention d'agrégats de petite taille (Ø < 100 nm), ceci au bout d'une dizaine de minutes.

La figure 3.20 représente la distribution en taille des agrégats à base de BST dans le méthanol suite à la sonication d'une solution de C = 0.1 $g.L^{-1}$. La taille des agrégats mesurée répond à notre cahier de charges puisque des agrégats dont la taille moyenne est égale à 57 ± 8 nm sont obtenus suite à la sonication. Dans la suite de l'étude, des solutions de concentration de C = 0.1 $g.L^{-1}$ sont préparées car elles nécessitent moins de matériau comparé aux solutions à 1 $g.L^{-1}$ pour des tailles d'agrégats qui répondent au cahier des charges. La durée de sonication est ajustée à 15 minutes afin de s'assurer de la dispersion des nanoparticules. Enfin, trois mesures sont effectuées afin de déterminer la taille des agrégats à l'aide de la DLS puis moyennées avec d'avoir une information sur la distribution en taille des agrégats.

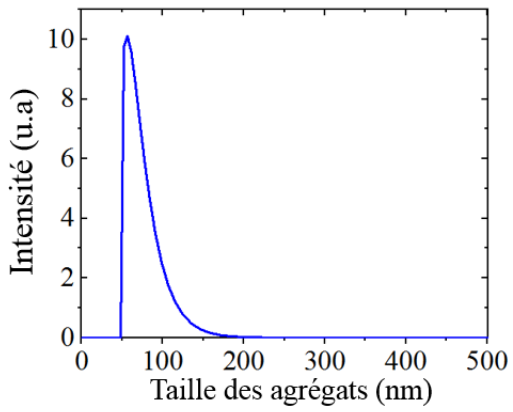


Figure 3.20 Distribution en taille obtenue par DLS des agrégats à base de BST en suspension dans le méthanol.

Le protocole de dispersion des nanoparticules établi dans le méthanol est ensuite évalué dans l'eau et le NMP. Les résultats sont présentés dans la section suivante.

3.4.6 Impact du solvant sur la dispersion des nanoparticules de BST

Dispersion des nanoparticules de BST dans le N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP)

Les conditions d'expérience établies précédemment dans le méthanol sont reproduites dans le NMP :

- C = 0.1 $g.L^{-1}$,
- mode = pulsé (1 s – on, 3 s – off),
- amplitude de vibration de la sonde = 90 %,
- durée = 15 minutes.

La figure 3.21 représente la distribution en taille des agrégats dans la solution. On peut observer dans un premier temps que le protocole établi est transférable à un autre solvant, puisque la taille des agrégats (68 ± 15 nm) est du même ordre de grandeur que dans le cas du méthanol. Enfin comme pour le méthanol, la taille des agrégats mesurée dans le NMP répond à notre cahier de charges (Ø < 100 nm). Comme dans le cas de la figure 3.20, des agrégats de diamètre inférieur à

50 nm sont détectés par la DLS, mais leurs réponses étant très faibles devant les agrégats de tailles, leurs intensités sont très faibles.

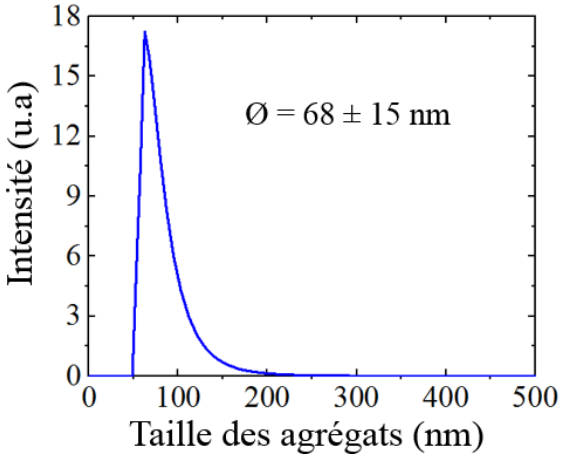


Figure 3.21 Distribution en taille obtenue par DLS des agrégats à base de BST en suspension dans le NMP.

Dispersion des nanoparticules de BST dans de l'eau

Dans l'eau, la notion de pH revêt un intérêt tout particulier. Dans un premier temps, des solutions sont préparées afin de mesurer l'évolution du potentiel Zêta en fonction du pH des solutions. Les résultats sont présentés sur la figure 3.22. Le potentiel Zêta ζ varie de 31 à -29 mV respectivement pour un pH de 1.8 et 9.7.

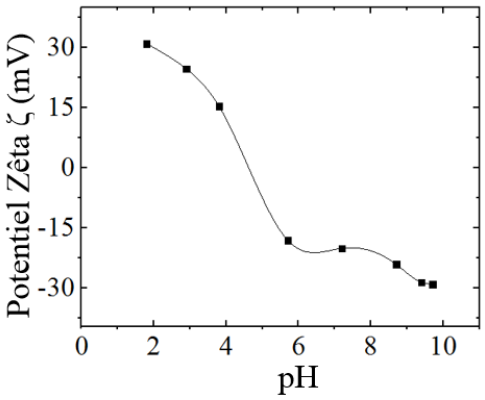


Figure 3.22 Évolution du potentiel Zêta en fonction du pH de solutions à base de BST.

D'après la figure 3.22, pour un 2<pH<10, la valeur absolue du potentiel est <30mV, il faudra donc se placer en dehors de cette zone, afin d'avoir un potentiel Zêta supérieur à 30mV. Le point isoélectrique des nanoparticules synthétisées (potentiel Zêta = 0 V) est différent des valeurs

obtenues dans la bibliographie. Cela s'explique probablement par les différences de procédés de synthèse, de la taille des agrégats et des propriétés de surface des nanoparticules. Néanmoins, elle se trouve dans la plage de pH ($4 < pH < 10$) reportée par différentes études [143-144]. Les solutions de pH inférieur à 2 et supérieur à 10 sont ensuite dispersées par sonication afin de combiner les effets mécanique et électrostatique. Des agrégats de 90 et 150 nm de diamètre sont mesurés respectivement à l'aide de la DLS dans les solutions de $pH < 2$ et de $pH > 10$. Néanmoins, les conditions de pH ne sont pas compatibles (du fait de la gravure du cuivre) avec le reste du procédé. Ne disposant plus du même appareil lors du dépôt de couches minces, les conditions de dispersion mécanique sont ajustées en fonction des caractéristiques du nouvel appareil ($Ø_{sonde}$ = 3 mm). L'amplitude de vibration de la sonde est de 30 % et les durées de sonication en mode pulsé sont augmentées (10 s – on et 15 s – off). La concentration de la solution ($C = 0.1\ g.L^{-1}$) et la durée (15 minutes) de dispersion mécanique sont conservées.

En parallèle à ces travaux, des expériences sont réalisées toujours afin de minimiser l'agrégation des nanoparticules en solution en combinant la dispersion mécanique à l'effet stérique.

3.5 Fonctionnalisation des nanoparticules de BST

3.5.1 Synthèse bibliographique

L'approche proposée dans cette thèse repose sur le greffage de ligands à la surface des nanoparticules de BST de manière à améliorer l'adhésion de ces dernières au substrat du cuivre lors du dépôt de couches minces. Les ligands, possédant une forte affinité avec les nanoparticules à base d'oxydes métalliques telles que le BST ou l'oxyde de fer, d'une part, et le cuivre d'autre part, sont sélectionnés via une revue bibliographique.

Différentes fonctions chimiques présentent une affinité avec les nanoparticules à base d'oxydes métalliques : les organosilanes [145], les acides carboxyliques [146-147] et les acides phosphoniques [148-149]. Les organosilanes (Si) sont limités principalement à la fonctionnalisation du dioxyde de silicium. En dehors de ce matériau, l'obtention d'une monocouche dense est difficile. Les acides carboxyliques (COOH) quant à eux peuvent être greffés à la surface de divers matériaux tels que les nanoparticules d'oxyde de fer [146]. A l'inverse des organosilanes, une grande quantité de ligands par unité de surface (taux de recouvrement) peut être

greffée à la surface des nanoparticules, permettant ainsi de maximiser les répulsions entre ces dernières. Néanmoins, les liaisons formées sont faibles et peuvent être facilement éliminées lors d'une étape de rinçage comme ont pu l'observer C. E. Taylor *et al.* [150]. Les acides phosphoniques (PO_3H_2) présentent plusieurs avantages. Ils sont stables dans le temps, associés à des liaisons covalentes fortes et conduisent en majeur partie à l'obtention d'une monocouche à la surface des matériaux fonctionnalisés [151]. La mode de greffage peut être monodentate, bidentate ou tridentate en fonction du nombre d'atomes d'oxygène impliqués dans les liaisons entre le matériau à fonctionnaliser et les ligands. Néanmoins, ils requièrent la présence de groupements hydroxyles (OH) à la surface du matériau à fonctionnaliser, ce qui est le cas des nanoparticules de BST synthétisées en milieux fluides supercritiques. La présence de ces groupements a été validée lors de la caractérisation des poudres par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (dans la section 3.2.5 de ce Chapitre).

Les fonctions thiols (SH) [152], amines (NH_2) [152] et azoles [152] présentent une forte affinité avec les métaux tels que le cuivre. Dans le cas du greffage des thiols, le cuivre forme des liaisons covalentes avec les atomes de souffre, tandis que des liaisons se font entre le cuivre et l'azote pour les fonctions azoles et amines [153]. Les azoles sont des composés hétérocycliques à cinq atomes contenant un ou plusieurs hétéroatomes, dont au moins un atome d'azote. Ce dernier peut facilement interagir avec des ions métalliques dans un milieu et former des complexes. L'interaction entre les azoles et le cuivre peut se faire via la liaison covalente N-Cu et à travers des liaisons de Van der Waal [153]. Il se forme une couche protectrice qui empêche l'oxydation du cuivre.

3.5.2 Choix des ligands

La figure 3.23 présente l'ensemble des molécules sélectionnées. Ces dernières possèdent une fonction phosphonique (zone entourée en vert) en bout de chaîne et une fonction thiol (zone entourée en bleu), azole (zone entourée en violet) ou amine (zone entourée en orange) à l'autre extrémité. Parmi les ligands présentés à la figure 3.23, nous avons choisi l'acide 3-aminopropylphosphonique (APA), car il est relativement peu coûteux comparé aux autres molécules. De plus, la densité de greffage (nombre de molécules par unité de surface) diminue avec l'augmentation du poids (lié à la taille) de la molécule en raison de l'encombrement stérique [154]. Les molécules linéaires sont donc privilégiées en comparaison de molécules présentant des

structures cycliques. En s'appuyant sur la revue bibliographique [155-156], un protocole de fonctionnalisation des nanoparticules est mis en place et il est décrit dans les paragraphes suivants.

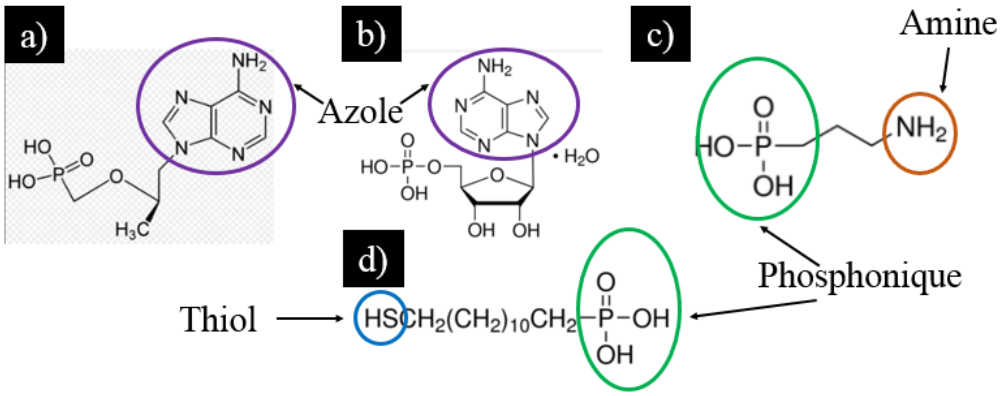


Figure 3.23 Molécules sélectionnées pour la fonctionnalisation des nanoparticules de BST. (a) le ténofovir, (b) l'acide adénosine 5′-monophosphate monohydrate, (c) l'acide 3-aminopropylphosphonique (APA) et (d) 12-mercaptododecylphosphonisque.

3.5.3 Protocole de fonctionnalisation des nanoparticules de BST

La figure 3.24 illustre les conditions d'expériences réalisées dans le but de fonctionnaliser les nanoparticules de BST par le ligand APA.

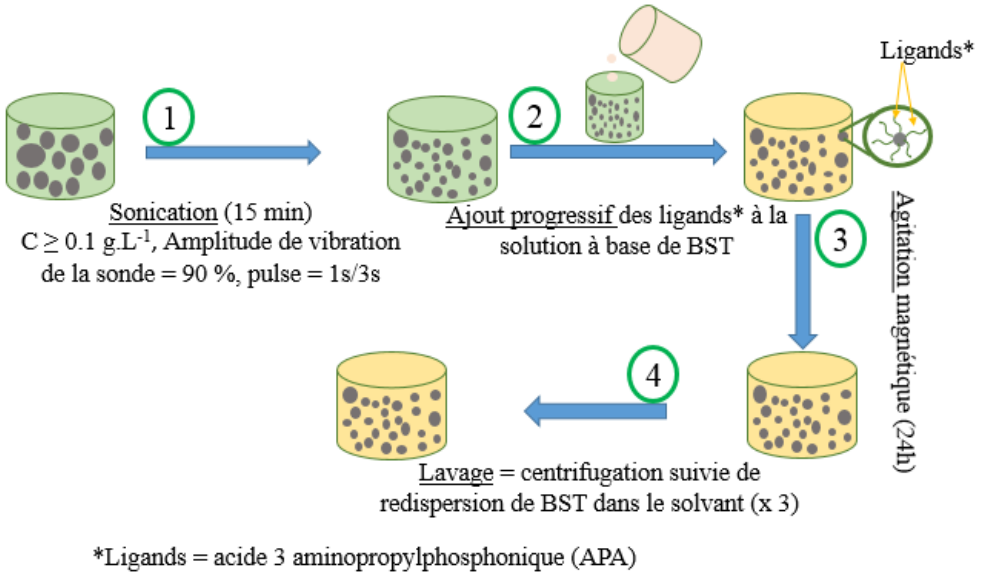


Figure 3.24 Protocole de fonctionnalisation des nanoparticules.

La fonctionnalisation des nanoparticules se décline en quatre étapes :

- (1) la dispersion mécanique des solutions à base des nanoparticules de BST afin de réduire la taille des agrégats,
- (2) l'ajout progressif (goutte à goutte) des ligands sous forme liquide. Les ligands sont préalablement dissous dans le même solvant que celui utilisé pour la dispersion des nanoparticules,
- L'ensemble est ensuite mis sous (3) agitation magnétique pendant plusieurs heures (24h) afin d'obtenir un mélange homogène,
- Enfin, une étape de (4) lavage est effectuée afin d'éliminer les ligands physisorbés à la surface des agrégats.

Le lavage consiste à effectuer une centrifugation suivie d'une redispersion des nanoparticules fonctionnalisées dans le solvant initial. La centrifugation (15 minutes à 8000 tours.min^{-1}) consiste à séparer la phase liquide et solide d'une solution. Un bain à ultrasons est ensuite utilisé afin de disperser les agrégats fonctionnalisés. Le lavage est répété trois fois afin de s'assurer du retrait d'une grande quantité de ligands en excès.

Un des paramètres qui influence l'efficacité de la fonctionnalisation est le ratio molaire nanoparticules/ligands. De manière générale, les ligands sont introduits en excès par rapport à la quantité nécessaire à la formation d'une monocouche complète, de manière à favoriser leur greffage à la surface des nanoparticules [155-156]. L'excès de ligands ajoutés permet en effet d'augmenter le taux de recouvrement lors de la fonctionnalisation des nanoparticules à base du dioxyde de titane indépendamment de la nature du ligand (les acides aminés, phosphoniques, carboxyliques et les silanes), comme l'ont démontré M. Raza *et al.* [155]. Afin de maximiser la probabilité de greffage des ligands et pour des raisons pratiques (gain de temps), le ratio molaire nanoparticules/ligands = 1/6 est retenu. La concentration initiale en nanoparticules de BST est choisie de manière à avoir une concentration finale en nanoparticules de 0.1 g.L^{-1} après ajout de la solution à base des ligands (conformément aux études précédentes).

3.5.4 Impact des ligands (APA) sur la taille des agrégats et stabilité des solutions à base de nanoparticules de BST nues et fonctionnalisées

Le tableau 3.5 regroupe la taille moyenne des agrégats à base de BST avant et après fonctionnalisation dans les différents solvants sélectionnés (mesurées par DLS).

Tableau 3.5 Taille des agrégats de BST en suspension dans le méthanol et le NMP **avant et après** fonctionnalisation par APA.

	Taille moyenne des agrégats **avant** fonctionnalisation (en nm)	Taille moyenne des agrégats **après** fonctionnalisation (en nm)
Méthanol	57 ± 8	63 ± 9
NMP	68 ± 15	63 ± 10

L'ajout de ligands semble peu influer sur la taille des agrégats de BST dans le méthanol comme dans le NMP. Les valeurs mesurées sont clairement inférieures aux valeurs reportées dans la bibliographie (tableau 3.3). Cette différence s'explique par la diversité des procédés de synthèse utilisés et les propriétés de surface des nanoparticules synthétisées qui ne sont pas indiquées. Toutefois, on peut noter un facteur 4-5 entre la taille de la nanoparticule initiale (16 nm pour ce travail et 50 nm dans la bibliographie) et celle des agrégats après sonication (70 ± 10 nm pour ce travail et 295 nm dans la bibliographie). La taille des agrégats mesurée répond au cahier des charges indépendamment de la présence ou absence de ligands. Le terme BST-APA sera utilisé pour désigner les nanoparticules fonctionnalisées dans la suite du manuscrit.

Etude de stabilité des solutions préparées sur une durée de deux mois

Afin d'évaluer la stabilité des solutions préparées, la taille des agrégats est évaluée sur une durée de deux mois, pour les solutions constituées d'agrégats de petite taille, à savoir les solutions à base de nanoparticules de BST (solvants = méthanol et NMP) et BST-APA (solvant = NMP). Les résultats sont regroupés sur la figure 3.25. Dans le cas des nanoparticules nues, les agrégats semblent bien dispersés en solution malgré l'absence de sonication, aussi bien dans le méthanol que dans le NMP, ceci pendant deux semaines. Le NMP permettant d'obtenir des solutions constituées d'agrégats de petite taille stables sur une longue durée (deux mois), il est choisi comme solvant pour la dispersion des nanoparticules de BST.

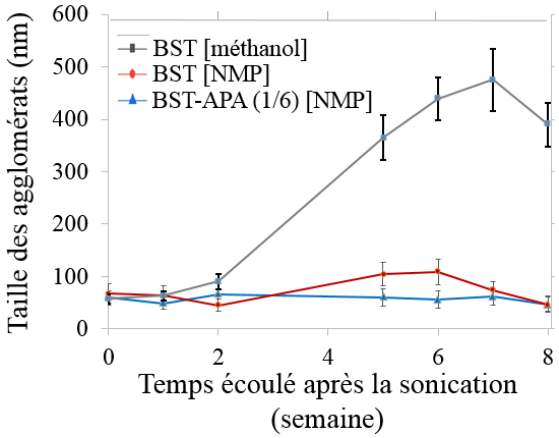


Figure 3.25 Influence du solvant sur la stabilité de solutions à base de BST (dans le méthanol et le NMP) et fonctionnalisées (dans le NMP).

Il est important de noter que le dépôt de couches minces (plus tard) est effectué directement après la dispersion mécanique des solutions à base des nanoparticules. Le test de stabilité permet uniquement d'évaluer la stabilité des solutions en vue d'une intégration à grande échelle.

Validation du greffage des ligands à la surface des nanoparticules

Sur la figure 3.25, on peut observer que la taille des agrégats à base de BST après 8 semaines, est proche de celle mesurée pour les agrégats à base de BST-APA, dans le NMP. Des caractérisations par spectroscopie infrarouge à base de transformée de Fourier (FTIR) sont alors effectuées afin de valider le greffage des ligands à la surface des agrégats. Les résultats sont présentés sur la figure 3.26. La figure 3.26 montre les spectres obtenus par spectroscopie FTIR, des ligands seuls (courbe en jaune), des nanoparticules de BST (courbe en gris) et BST-APA (courbe orange).

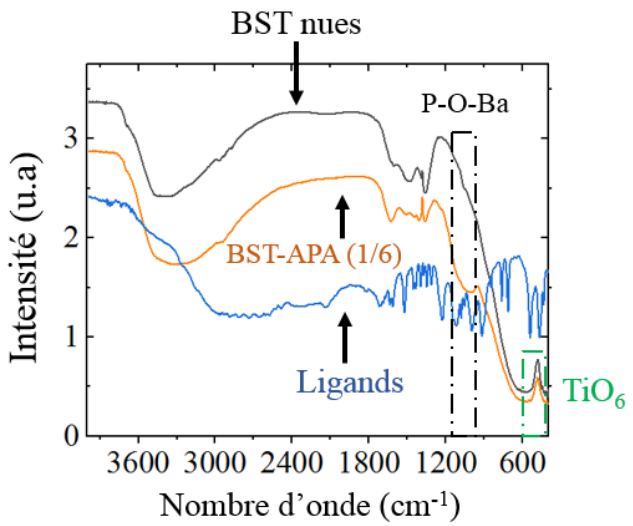


Figure 3.26 Spectres des nanoparticules de BST (courbe grise), BST-APA (courbe orange) et des ligands (courbe bleu) obtenus par spectroscopie FTIR.

La large bande comprise entre 2500 et 3000 cm^{-1} au sein du spectre de des ligands, caractéristique de la vibration de liaison O=PO- n'est pas présente au sein du spectre de BST-APA (1/6). Cela vient du greffage des ligands à la surface des nanoparticules qui se traduit par la formation de la liaison P-O-Ba (1030 cm^{-1}). En effet, cette bande est observée lors de la fonctionnalisation des nanoparticules de BST et d'oxyde de fer respectivement par les acides tétradecylphosphonique [157] et 3-aminopropylphosphonique [158]. De plus, les signatures de la chaîne carbonée de l'acide APA sont visibles à travers les bandes proches de 1100 cm^{-1} et entre 2800 et 3000 cm^{-1} sur le spectre des nanoparticules fonctionnalisées. L'intensité des bandes d'absorption associées à la fonction amine secondaire (NH_2) situées entre 3100 et 3500 cm^{-1} étant faibles, elles ne sont point observées. La bande comprise entre 400 et 800 cm^{-1} caractéristique de la vibration de l'octaèdre TiO_6 présent au sein de BST peut être observable sur les spectres de BST et BST-APA. Ces spectres permettent de valider le greffage des ligands à la surface des nanoparticules de BST.

Synthèse

La réduction de la taille des grains, la présence d'impuretés et le non-respect de la stœchiométrie influencent fortement les propriétés ferroélectriques du matériau (Tc, permittivité relative, organisation des domaines). La technologie des fluides supercritiques en mode continu est sélectionnée pour la synthèse du matériau diélectrique. Les conditions supercritiques (T = 400 °C et P = 23 MPa) permettent l'obtention des nanoparticules de $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$ (BST). Ces dernières constituent le matériau diélectrique et présentent une forme sphérique et une taille de 16 ± 2 nm. Des analyses par la technique DLS montrent que le NMP favorise l'obtention d'agrégats dont la taille (< 100 nm) évolue peu durant 2 mois contrairement au méthanol. Enfin, l'ajout de ligands spécifiques (3-aminopropylphosphonique) à la surface des nanoparticules, n'altère ni la taille des agrégats ni la stabilité des solutions préparées dans le NMP. Néanmoins, la température élevée d'évaporation (T = 202 ºC) du NMP risque d'être source d'oxydation du substrat de cuivre. Le méthanol ainsi que d'autres solvants organiques tels que l'éthanol constituent des alternatives pour pallier à ce problème en raison de leur faible température d'évaporation (T < 100 ºC) et leur bonne capacité à disperser les nanoparticules de BST (Ø des agrégats < 100 nm).

Le prochain Chapitre traite du dépôt de films fins (< 500 nm), par pulvérisation des solutions à base de nanoparticules de BST nues et fonctionnalisées (BST-APA).

Chapitre 4. Dépôt de couches minces à base de nanoparticules de BST nues et fonctionnalisées (BST-APA)

L'objectif de ce Chapitre est d'utiliser les solutions à base de nanoparticules nues (BST) ou fonctionnalisées (BST-APA), préparées selon les protocoles définis dans le Chapitre 3, en vue de l'élaboration de films minces qui serviront de diélectrique pour des condensateurs de structure MIM. La première partie présentera le protocole optimisé pour le dépôt de couches minces en s'appuyant sur le NMP comme dispersant des nanoparticules. L'impact du nombre de passes et l'ajout de ligands spécifiques sur l'uniformité de films à base de BST et BST-APA seront discutés. Enfin, la troisième partie présentera les expériences réalisées à basse température en vue de limiter le phénomène dit de «tâche de café» responsable de la structure poreuse des films. Dans ce dernier cas, le mélange éthanol/eau et la modification du pH de la solution seront combinés de manière à obtenir un film dense.

4.1. Dépôt et caractérisation de couches minces

Le dépôt de couches minces comprend trois étapes : (a) la dispersion mécanique de solutions à base des nanoparticules, (b) le traitement de la surface du substrat de cuivre et (c) la pulvérisation des solutions dispersées sur le cuivre.

4.1.1 Dispersion mécanique des solutions

L'objectif est de s'assurer que les solutions contiennent des agrégats de petite taille afin d'obtenir des films d'épaisseur désirée. Les conditions de dispersion mécanique sont indiquées dans la section 3.4.6 du Chapitre 3.

4.1.2 Traitement de la surface du substrat de cuivre

Le substrat ($S = 1\ cm^2$) consiste à un empilement de différents matériaux $Cu/Ti/SiO_2/Si$. Juste avant la fin de la dispersion mécanique, le substrat est nettoyé par immersion dans de l'acétone durant 5 min, puis de l'isopropanol (5 min) et séché. Il est ensuite immergé pendant 1 minute dans une

solution d'acide sulfurique (10 %) puis dans de l'eau afin d'éliminer la couche d'oxyde de cuivre natif. Enfin, le substrat est préchauffé sur la plaque chauffante (figure 4.1) à la température du dépôt pendant 3 minutes avant le dépôt des couches minces.

4.1.3 Dépôt de couches minces par pulvérisations de jets

La pulvérisation de jets (ou *spray coating*) de solutions est utilisée pour le dépôt de couches minces, tel que présentée à la figure 4.1.

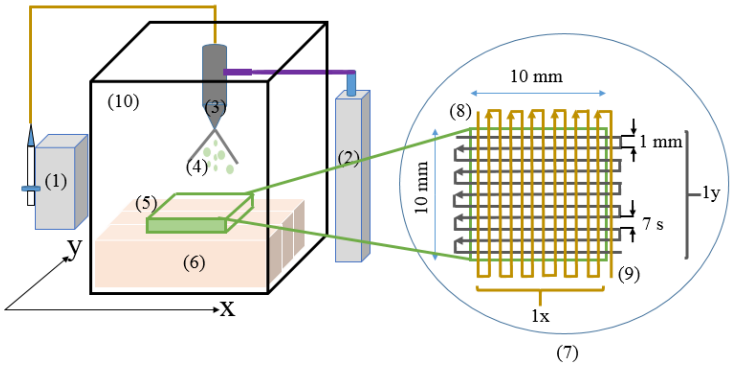


Figure 4.1 Montage utilisé pour le dépôt de film par pulvérisation par de suspensions colloïdales à base de BST. (1) Système d'injection de la solution, (2) air comprimé, (3) buse, (4) microgouttelettes obtenues suite à la pulvérisation du jet, (5) substrat, (6) plaque chauffante, (7) motif réalisé par la buse lors de la pulvérisation de la solution, (8) début et (9) fin d'une passe selon les axes x et y, (10) enceinte protégeant la buse.

Le système est principalement composé d'une ligne qui permet l'injection de la solution à base des nanoparticules, d'un système de pulvérisation et d'un support permettant d'évaporer le solvant afin d'obtenir un film.

Atomisation ou formation de gouttelettes

La solution est insérée dans une seringue couplée à un système qui contrôle le débit auquel la solution est injectée dans la buse. Un jet d'air arrive au niveau de la buse et vient cisailler la solution en ligaments qui avec le temps vont se fragmenter en microgouttelettes. La segmentation des ligaments s'explique par une série de rétractation et d'étirement du bout du ligament, en raison d'un gradient de pression créé entre le bout et l'intérieur du ligament [159]. Avec le temps, le diamètre de la connexion entre le bourrelet (suite au grossissement du bout) et l'intérieur du

filament, diminue jusqu'à rupture. Cette segmentation va dépendre du rapport L/R et du nombre d'Ohnesorge :

$$Oh = \frac{\eta}{\sqrt{\rho R \gamma}} \tag{4.1}$$

Avec L et R respectivement la longueur et le rayon du ligament, η la viscosité, ρ la densité et γ la tension de surface du solvant.

La tête de la buse est commandée par un ordinateur. Elle se déplace au-dessus de l'échantillon en suivant un parcours spécifique (qui constitue un motif) de manière à assurer l'uniformité du film. Le choix du motif s'est fait en s'appuyant sur des travaux précédents traitant du dépôt de couches minces à base de nanotubes de carbone par la même technique [160]. Le motif se compose de lignes et colonnes séparées de 1 mm, selon les axes x et y de l'échantillon. Une durée de 7 s est fixée entre chaque déplacement de la buse afin d'évaporer complètement le solvant. Plusieurs passes sont effectuées afin d'obtenir un film suffisamment épais et homogène.

Évaporation des gouttelettes

Les gouttelettes formées sont projetées sur le substrat chauffé par une plaque chauffante. Après l'impact, s'ensuivent **l'étalement des gouttelettes**, **l'évaporation du solvant** et **la formation du film**. L'étalement ou mouillage dépend de l'interaction entre la solution et le substrat, et est caractérisé par l'angle de contact (θ) que forme la surface de gouttelette avec le substrat. On distingue deux cas : le mouillage total (formation d'un film) et partiel illustrées par la figure 4.2.

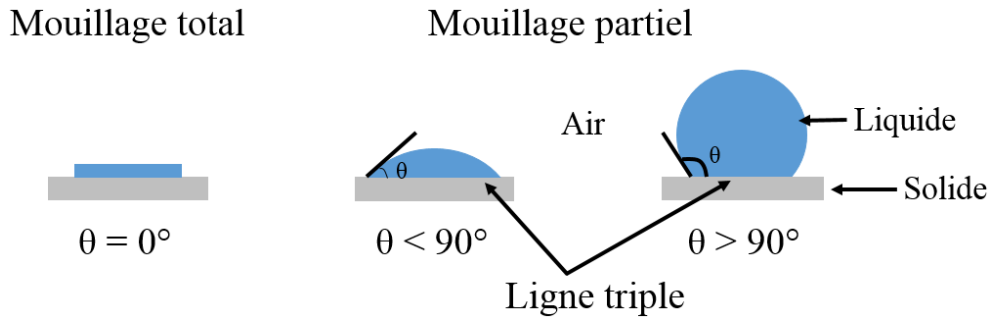


Figure 4.2. Configurations de mouillage d'une gouttelette reposant sur une surface solide.

Pour un mouillage partiel et un angle de contact inférieur à 90 °, on parle de surface hydrophile. Lorsque θ > 90 °, la surface est dite hydrophobe. On définit alors la ''ligne triple" comme la région commune aux trois interfaces (solide-liquide, liquide-vapeur et vapeur-solide). L'étalement de la

gouttelette est aussi lié à la viscosité de la solution. Une solution visqueuse donc concentrée s'étalera peu en comparaison d'une solution diluée qui recouvrera rapidement une large surface.

Le processus d'évaporation dépend quant à lui de la température d'évaporation du solvant et de l'interface entre le substrat et la solution. La conductivité thermique du substrat va contrôler le transfert thermique de la source de chaleur à la solution, à savoir le taux d'évaporation. On peut observer sur la figure 4.2, que la nature du mouillage influence la surface de contact entre la solution et le substrat. Plus grande est la surface de contact, plus rapide sera l'évaporation du solvant. Une surface hydrophile aura donc un taux d'évaporation plus élevé qu'une surface hydrophobe.

A l'interface entre le liquide et le gaz, il y a une transformation du liquide en phase gazeuse. Le flux massique d'évaporation est alors modélisé par la diffusion de molécules de l'interface liquide/gaz vers la phase gazeuse [159]. Du fait de la brisure de symétrie liée au contact entre le substrat et la solution, le flux d'évaporation varie localement le long de l'interface liquide/gaz (à l'inverse de l'évaporation d'une gouttelette dans l'air). Dans le cas d'un mouillage partiel ($\theta < 90$ º), le flux d'évaporation est plus important au niveau de la périphérie en comparaison du centre de la goutte comme le montre la figure 4.3.

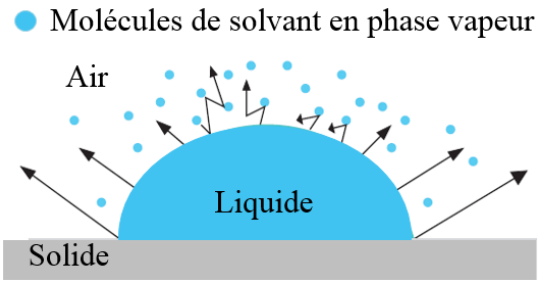


Figure 4.3 Flux d'évaporation ou probabilité qu'une molécule de solvant s'échappe de la phase liquide pour rejoindre la phase vapeur (flèches noires) [159].

En effet, une molécule se trouvant au niveau de la périphérie de la gouttelette aura une plus grande probabilité de pouvoir passer en phase vapeur qu'une molécule se trouvant au sommet de la gouttelette. Ceci en raison du fait que le chemin parcouru est plus court et que la molécule est entourée d'un moins grand nombre de molécules de solvant susceptibles de modifier sa trajectoire.

Enfin, cette différence de flux massique d'évaporation (donc de température au sein de la gouttelette) induit un gradient de tension de surface qui va favoriser un écoulement du matériau vers la périphérie de la gouttelette. Comme on peut le voir, l'évaporation de gouttelettes est complexe car elle met en jeu des phénomènes physiques (transfert thermique, convection, écoulement, mouillage …) ayant lieu aux différentes interfaces solide-liquide-gaz. Différents outils permettent dans un second temps de caractériser les films déposés et ils sont présentés dans la section suivante.

4.1.4 Techniques de caractérisation des couches minces

Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage permet de visualiser la morphologie et l'état de surface du film déposé. La reconstitution de l'image se fait à l'aide d'électrons secondaires produits suite à l'interaction entre un faisceau d'électrons et le matériau à caractériser. Les images présentées dans ce manuscrit sont obtenues à l'aide d'un MEB Zeiss LEO, en utilisant une tension de 10 kV pour l'observation de l'état de surface des films (vue de dessus) et une tension de 20 kV pour la structure des condensateurs MIM (vue en coupe).

Profilométrie de surface

Le profilomètre (Veeco 150) mécanique est utilisé afin d'évaluer l'épaisseur et la topographie de la surface du film. Son principe consiste à balayer la surface de l'échantillon avec un stylet en diamant dont la pointe est de quelques micromètres. Des morceaux de kapton sont placés aux quatre coins de l'échantillon tel qu'illustré par la figure 4.2 pendant le dépôt du film, puis retirés avant la caractérisation afin de constituer des marches pour la mesure.

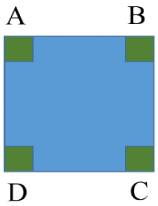


Figure 4.2 Illustration du placement de morceaux de kapton permettant de créer des marches entre le film déposé et le substrat.

Plusieurs mesures sont effectuées en balayant la surface du film selon différentes directions (arêtes, colonnes et lignes du carré) puis moyennées. Du fait de la distance (≥ 5 mm) balayée et l'épaisseur mesurée (centaines de nanomètres à quelques micromètres), l'épaisseur mesurée donne un ordre de grandeur du film déposé et non une valeur absolue. La résolution verticale est de l'ordre du nanomètre.

Microscopie à force atomique (AFM)

Dans cette thèse, l'AFM est régulièrement utilisée afin d'évaluer la rugosité de surface (Ra) des films déposés sur des surfaces 10 µm x 10 µm. Les valeurs de rugosité présentées sont obtenues suite à une moyenne sur 3 mesures. Cette technique est complémentaire des analyses effectuées à l'aide du MEB et du profilomètre et permet d'atteindre une résolution verticale de 0.1 Å.

Spectroscopie X à dispersion d'énergie (EDX)

Les mesures EDX sont réalisées à l'aide d'un MEB équipé d'un détecteur de rayons X (X-Max 50, Oxford Instruments), qui permet l'obtention de la composition chimique de la zone balayée par le faisceau d'électrons en termes d'atomes. Elle présente néanmoins certaines limites. Il est parfois difficile d'identifier certains atomes du fait de la superposition des raies d'émission des différents atomes, causée par la limite de résolution énergique du détecteur.

4.2 Optimisation des conditions de dépôt

Les paramètres (identifiés par une revue bibliographique) influençant l'uniformité du film en termes de rugosité sont les suivants : la concentration de la solution ($g.L^{-1}$), le nombre de passes et de la température de plaque (°C) sur laquelle se trouve l'échantillon [85-86]. Les paragraphes ci-dessous, décrivent les expériences réalisées en vue de l'optimisation des conditions de dépôt.

4.2.1 Influence de la concentration de la solution sur l'uniformité du film

Les conditions initiales de dépôt sont choisies en s'appuyant sur les travaux effectués pour le dépôt de couches à base de nanotubes de carbone et les principaux paramètres susceptibles d'influencer de tels dépôts sont les suivants :

- température du substrat (T) = 220 °C,
- vitesse de déplacement de la buse (v) = 40 $mm.s^{-1}$,
- distance entre la buse et l'échantillon (d) = 7 cm
- débit = 0.25 $\mu L.min^{-1}$ [160].

L'épaisseur du film étant liée à la quantité de matériau déposé, des dépôts sont effectués avec le même nombre de passes (5), en faisant varier la concentration de la solution, de 0.5 à 8 $g.L^{-1}$. La figure 4.3 montre les variations de l'épaisseur et de la rugosité moyennes des films obtenus par pulvérisation de solutions à base des nanoparticules de BST, en fonction de la concentration de la solution.

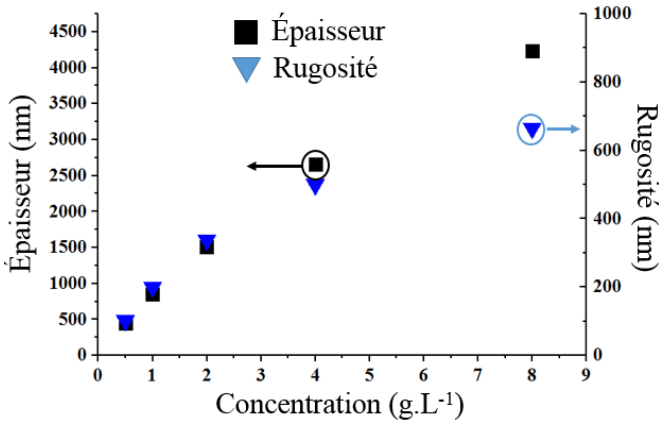


Figure 4.3 Influence de la concentration de la solution sur l'épaisseur et la rugosité moyennes de films à base de nanoparticules de BST, obtenus par pulvérisation de jets.

L'épaisseur et la rugosité (rms) moyenne augmentent linéairement avec la concentration (0.5 à 2 $g.L^{-1}$) de la solution. Par conséquent le ratio rugosité/épaisseur moyenne reste constant et vaut 0.22. Lorsque l'on continue à augmenter la concentration de la solution (4 et 8 $g.L^{-1}$), on peut observer que le ratio rugosité/épaisseur moyenne diminue (0.19 puis 0.16). Cela semble suggérer que l'augmentation de la quantité de matériau déposée tend à réduire l'augmentation de la rugosité du film. Néanmoins, des analyses MEB montrent que les films déposés présentent une structure poreuse en forme de dendrite indépendamment de la concentration de la solution. Cette dernière

influence en revanche la porosité du film, en particulier la taille des pores. En effet, la taille des pores est plus grande (≥ 3 µm) pour le film obtenu à partir d'une solution concentrée de 4 $g.L^{-1}$ comparé à celle associée au film obtenu avec une solution moins concentrée de 1 $g.L^{-1}$ (~1 µm), comme le montre la figure 4.4.

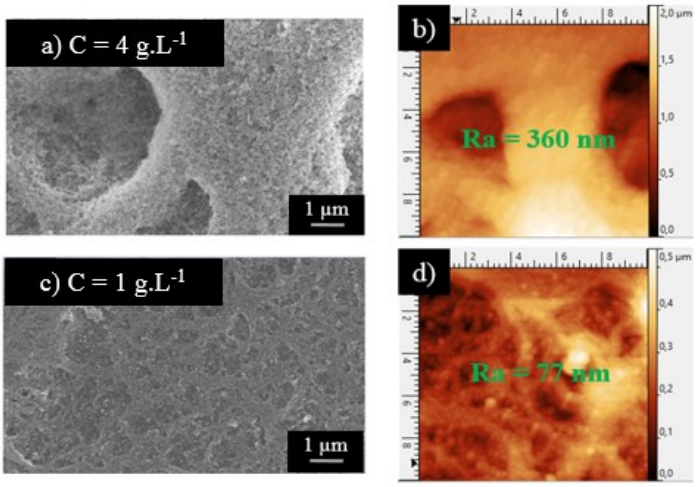


Figure 4.4 Images MEB (a et c) et images AFM (b et d) de couches minces à base de BST montrant l'influence de la concentration de la solution, 4 (a-b) et 1 (c-d) $g.L^{-1}$ sur la porosité du film.

L'épaisseur théorique (e) des films est liée la masse déposée (m) et de la surface (S) couverte par le film, par la relation suivante :

$$e\ (m) = \frac{\text{Volume}}{\text{Surface}} = \frac{m}{\rho\,.\,S} = \frac{C\,.\,V}{\rho\,.\,S} \qquad (4.2)$$

Avec C la concentration de la solution ($g.L^{-1}$), V le volume débitée (L) et ρ la densité du BST (on considérera que $\rho_{BST} \sim \rho_{BT} = 6.02\ g.cm^{-3}$). Le volume délivré par la buse dépend du débit ($mL.min^{-1}$), du nombre de passes (5, 20, 50 et 80) et du motif suivi par la buse (x-y).

4.2.2 Influence du nombre de passes sur l'uniformité du film

En s'appuyant sur les résultats de la figure 4.3, une concentration de solution de 0.25 $g.L^{-1}$ est choisie afin d'obtenir des films d'épaisseur strictement inférieure à 500 nm. Afin d'étudier l'influence du nombre de passes sur l'uniformité du film, deux films sont déposés en s'appuyant les conditions de dépôt suivantes :

- température du substrat (T) = 220 °C,
- vitesse de déplacement de la buse (v) = 40 $mm.s^{-1}$,

- distance entre la buse et l'échantillon (d) = 7 cm
- débit = 0.25 $\mu L.min^{-1}$.

Le nombre de passes est varié (10 vs 7 passes). Le tableau 4.1 montre que l'épaisseur du film double quasiment lors de l'augmentation du nombre de passes de 7 à 10. La rugosité moyenne étant la même indépendamment du nombre de passes, le ratio rugosité/épaisseur diminue de 32 % avec l'augmentation du nombre de passes. Le film obtenu avec 10 passes est globalement plus uniforme que celui obtenu avec 7 passes. Les conditions de dépôt n'étant pas optimisées, il est difficile d'évaluer la relation qui relie le nombre de passes à l'épaisseur du film. Toutefois, ces deux expériences soulignent que l'utilisation d'une solution légèrement concentrée (= 0.25 $g.L^{-1}$) et d'un nombre de passes plus important permettrait d'obtenir des films plus uniformes.

Tableau 4.1 Influence du nombre de passes sur l'uniformité du film obtenu par pulvérisation de solutions à base de nanoparticules de BST.

Concentration ($g.L^{-1}$)	Nombre de passes (x-y)	Épaisseur moyenne (nm)	Rugosité moyenne (nm)	Rugosité/épaisseur (uniformité)
0.25	7-7	261	84	0.32
0.25	10-10	402	85	0.21

La section 3.6.1 du Chapitre 3 a montré que la concentration des suspensions devait être supérieure ou égale à 0.1 $g.L^{-1}$ afin réduire la taille et le nombre des agrégats. Cette concentration (0.1 $g.L^{-1}$) est conservée pour l'étude de l'influence de la température de la plaque chauffante sur l'uniformité du film, car elle nécessite une faible quantité de matériau. La température est un autre paramètre critique, car elle contrôle la vitesse d'évaporation du solvant et influence par conséquent la réorganisation des nanoparticules lors de la mise en forme du film. Son impact sur l'uniformité du film est présenté dans la section suivante.

4.2.3 Influence de la température du substrat sur l'uniformité du film

L'effet de la température de la plaque est étudié pour une concentration de 0.1 $g.L^{-1}$. Les figures 4.5a, 4.5b et 4.5c montrent les images MEB des films obtenus respectivement à 220, 235 et 250 °C. Pour chaque échantillon, les rugosités locales de surface sont déterminées par l'analyse d'images AFM, telles qu'illustrées par les figures 4.5d, 4.5e et 4.5f.

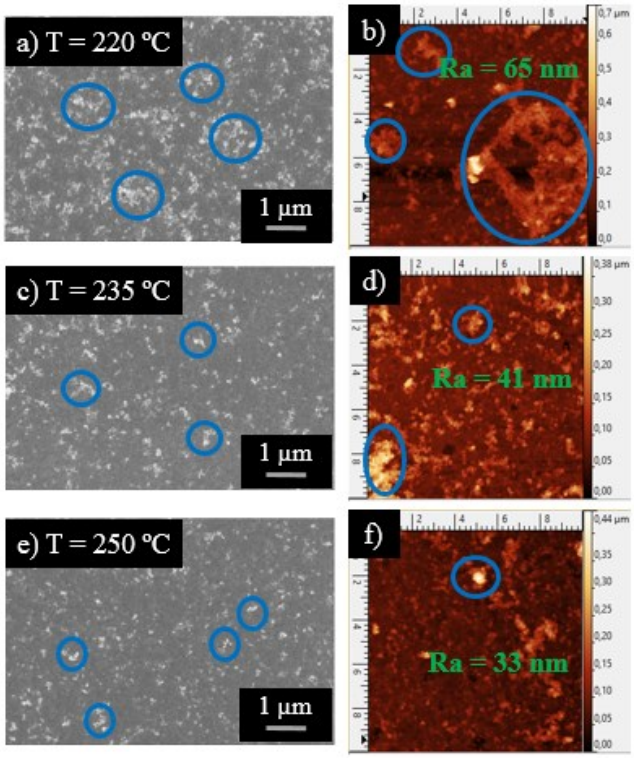


Figure 4.5 Images MEB (a, c and e) et AFM (b, d and f) de couches minces obtenues par pulvérisation de solutions à base de BST sur un substrat chauffé à 220°C (a-b), 235°C (c-d) et 250 °C (e-f).

Les agrégats de BST apparaissent en blanc sur les images MEB (figures 4.5a, 4.5c et 4.5e). On peut observer dans un premier temps, que la taille d'agrégats présents en surface du film est réduite avec l'augmentation de la température de la plaque chauffante. Ce comportement est relié à la vitesse d'évaporation du solvant. Une faible température de plaque (220 °C) va favoriser la coalescence des microgouttelettes arrivant à la surface du film, donc l'agrégation des nanoparticules. Suite à l'évaporation du solvant, des agrégats de grande taille sont observables (figures 4.5a). A l'inverse, un substrat associé à une température plus élevée (250 °C) va limiter la coalescence des microgouttelettes et donc la formation d'agrégats de grande taille en surface (figures 4.5e). Ceci est confirmé par les images AFM où des agrégats de grandes tailles (Ø ~ 500 nm) sont visibles pour les films obtenus avec une température de plaque de 220 °C (figures 4.5b). Les agrégats présents en surface du film obtenu en utilisant une température de 250 °C sont quant à eux de petites tailles (Ø ≤ 200 nm) et faibles en nombre (une réduction de plus 50 % par rapport à figures 4.5a). La rugosité de surface est quasiment réduite par deux si l'on augmente la température du substrat de 220 ºC à 250 °C. Une température de plaque de 250 °C est donc retenue pour les prochains dépôts.

4.2.4 Influence de la durée de la sonication des solutions sur l'uniformité du film

Le sonicateur présent à Sherbrooke et utilisé pour la dispersion mécanique des solutions à base de nanoparticules de BST, présente des caractéristiques (amplitude de vibration = 30 % et $Ø_{sonde}$ = 5 mm) différentes de celui utilisé à Bordeaux (amplitude de vibration = 90 % et $Ø_{sonde}$ = 13 mm). Différents dépôts sont alors effectués afin de déterminer la durée de la dispersion mécanique optimale permettant de limiter la présence d'agrégats en surface du film (figure 4.5). Trois solutions ($C = 0.1\ g.L^{-1}$) à base de nanoparticules de BST sont donc dispersées mécaniquement pendant les durées suivantes, 30, 45 et 60 minutes. Chaque solution est injectée avec un débit de $0.25\ L.min^{-1}$ puis pulvérisée sur un substrat de cuivre situé sur une plaque chauffante (T = 250 °C), à 7 cm de la buse. La figure 4.6 présente l'état de surface des films obtenus.

En comparant les images 4.6a et 4.6c, on peut remarquer que les agrégats sont mieux répartis dans le cas du film associé à une dispersion mécanique de 45 min (figure 4.6c) comparé au film obtenu avec une durée de dispersion plus courte (30 minutes, figure 4.6a). De plus, lorsque l'on continue à augmenter la durée de dispersion (60 min, figure 4.6e), il semble que les agrégats sont répartis de façon homogène sur la surface de cuivre. La rugosité moyenne (Ra = 38 ± 8 nm) de surface est peu influencée par la durée de dispersion, si l'on prend en compte la taille des nanoparticules de BST (Ø = 16 ± 2 nm). Ce résultat est en accord avec ceux reportés dans la bibliographie, à savoir, l'énergie apportée (amplitude de vibration et diamètre de la sonde) à la solution conditionne la durée de dispersion mécanique. L'énergie fournie (amplitude de vibration = 30 %) à la solution par la sonde étant faible, il faudra une durée de sonication plus importante (60 min).

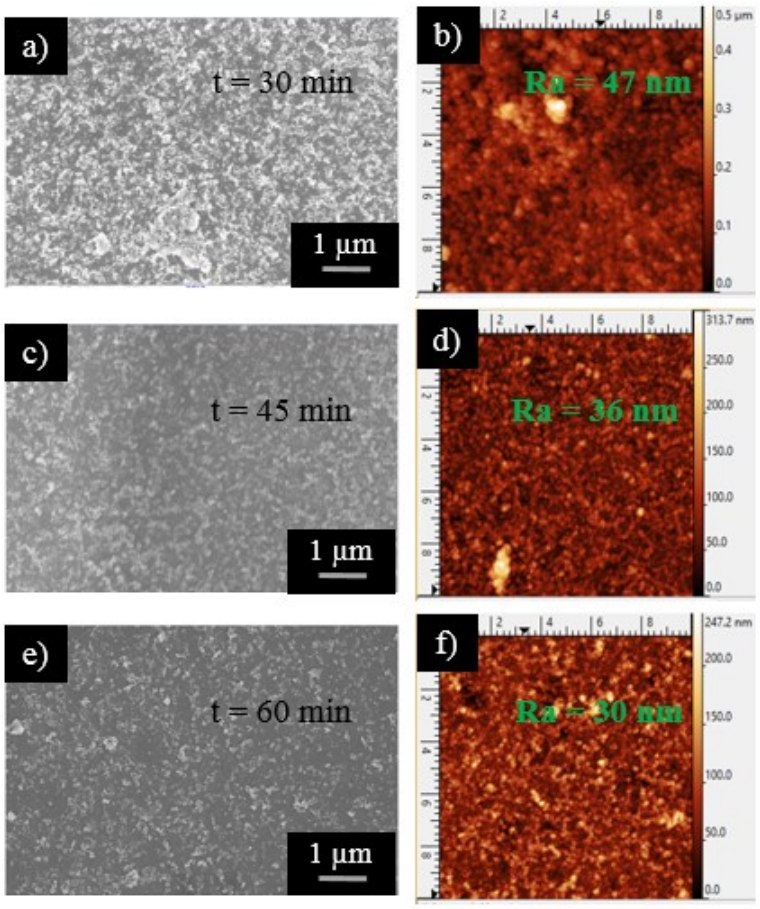


Figure 4.6 Images MEB (a, c and e) et AFM (b, d and f) de couches minces obtenus par pulvérisation de solutions à base de BST sur un substrat chauffé à 250 °C. Les solutions sont dispersées préalablement pendant 30 min (a-b), 45 min (c-d) et 60 min (e-f).

En conclusion, la sonication d'une suspension colloïdale légèrement concentrée (C = 0.1 $g.L^{-1}$) à base de BST pendant 60 min, suivie d'un dépôt de couches minces (5x-5y) par pulvérisation sur un substrat chauffé à 250 °C, permet d'obtenir des films présentant une faible rugosité de surface < 50 nm et une densité faible d'agrégats. La concentration de la solution (C = 0.1 $g.L^{-1}$) étant divisée par 5 par rapport à la concentration utilisée précédemment (C = 0.5 $g.L^{-1}$, section 4.2.1), un nombre important de passes est effectué afin d'obtenir un film ayant une épaisseur du même ordre de grandeur (~ 500 nm, 20x-20y).

4.2.5 Principaux résultats

La figure 4.7 présente les propriétés physiques (épaisseur, rugosité, topologie) du film à base de nanoparticules de BST obtenu avec 20x-20y. Le profil obtenu présente des pics liés à la structure en dendrite visible sur les images obtenues à l'aide du MEB et de l'AFM. Les images MEB agrandies (figures 4.7c et 4.7d) permettent de mieux apprécier la morphologie du film déposé. L'image agrandie (figure 4.7d) montre une différence de hauteur entre deux zones ; une plus épaisse et dense (zone entourée en bleu, figure 4.7d) et une moins épaisse (zone entourée en violet, figure 4.7d). La présence de zones qui s'apparentent au substrat (zone entourée vert, figure 4.7d) sont identifiables et confirment la porosité observable au sein de l'image AFM (figure 4.7b). Le film déposé avec les conditions optimisées (C = 0.1 $g.L^{-1}$ et 20 passes) semble donc peu dense.

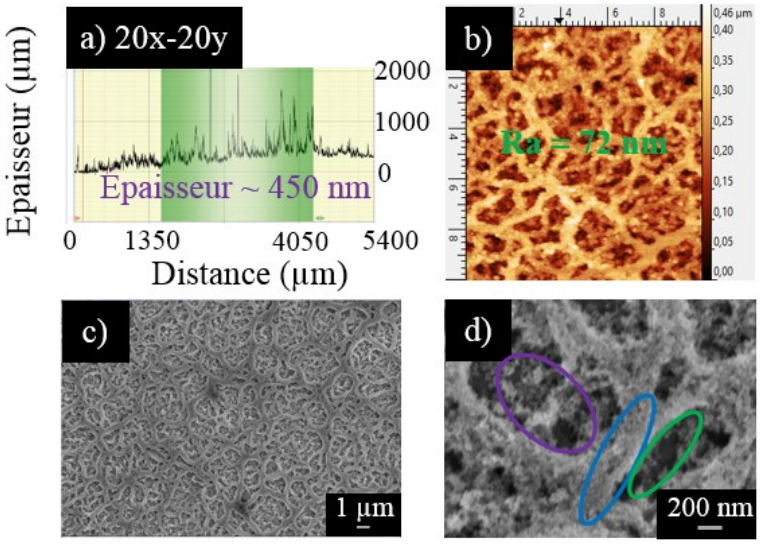


Figure 4.7 Propriétés physiques des couches minces obtenues par pulvérisation de solutions à base de BST en effectuant 20 passes. a) Profil du film déposé obtenu à l'aide d'un profilomètre, b) image AFM permettant l'évaluation de la rugosité de surface du film, c) et d) images MEB du dépôt montrant la porosité du film obtenu.

L'origine de la structure poreuse observée est liée au phénomène dit de « tâche de café» [158-159]. La figure 4.8 illustre les différentes étapes gouvernant un tel phénomène.

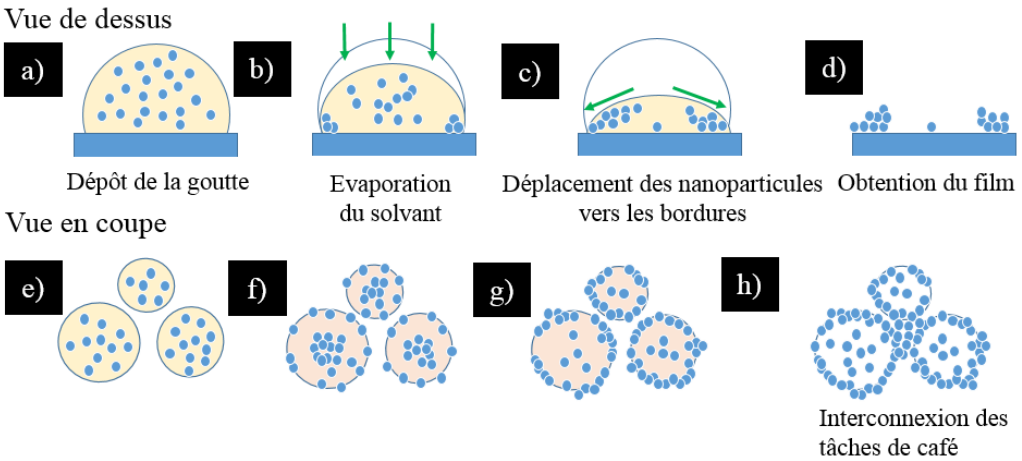


Figure 4.8 Représentation des étapes gouvernant la formation dite en forme de « tâches de café ».

La forme dite en « tâche de café » observée est causée par la différence de vitesse d'évaporation de la gouttelette (solvant = NMP) à la surface du substrat. La bordure de la gouttelette va rapidement s'évaporer par comparaison au centre, qui est chargée en agrégats (figures 4.8b et 4.8f). A l'inverse d'un système homogène, où le diamètre de la gouttelette rétrécit lors de l'évaporation du solvant, le diamètre de la gouttelette reste constant durant l'évaporation (figure 4.8b). Par conséquent, l'épaisseur de la gouttelette diminue et contraint les nanoparticules/agrégats à se déplacer vers les bordures par capillarité (figures 4.8c et 4.8g). Certains agrégats peuvent être piégés au centre lors de l'évaporation du solvant. Une structure semblable à une tâche de café est observable (figure 4.8g). Avec l'augmentation du nombre de passes, la largeur de la bordure augmente et son épaisseur se trouve supérieure à celle du milieu de la goutte. Enfin, en continuant à déposer du matériau, les différentes « tâches de café » vont s'entrecroiser et former la structure poreuse visible sur les images MEB et optiques.

Dans un second temps, des dépôts sont effectués en faisant varier le nombre de passes (5, 50 et 80 passes), afin d'étudier l'influence de l'épaisseur sur l'uniformité du film et d'évaluer les limites de la technique utilisée.

4.3 Analyse de l'effet de l'épaisseur du film sur l'uniformité

4.3.1 Synthèse bibliographique

L'influence de l'épaisseur du matériau diélectrique sur les propriétés électriques des condensateurs MIM est l'objet de nombreuses études [95-96]. De manière générale, l'augmentation de l'épaisseur du diélectrique se traduit par une réduction des chemins de conduction entre les électrodes, donc une baisse de la densité de courant de fuite. De plus, nous avons vu que la combinaison d'un nombre important de passes et d'une solution concentrée (section 4.2.2 de ce Chapitre), permettrait d'uniformiser le film. Les conditions d'expérience réalisées sont décrites dans les paragraphes suivants.

4.3.2 Conditions du plan d'expérience

L'épaisseur du film est ajustée via la variation du nombre de passes, 5, 50 et 80. Les autres conditions de dépôt sont les suivantes : T = 250 °C, v = 40 mm.s^{-1}, d = 7 cm, débit = 0.25 mL.min^{-1} et t C = 0.1 g.L^{-1}.

4.3.3 Principaux résultats

La figure 4.9 présente les résultats obtenus.

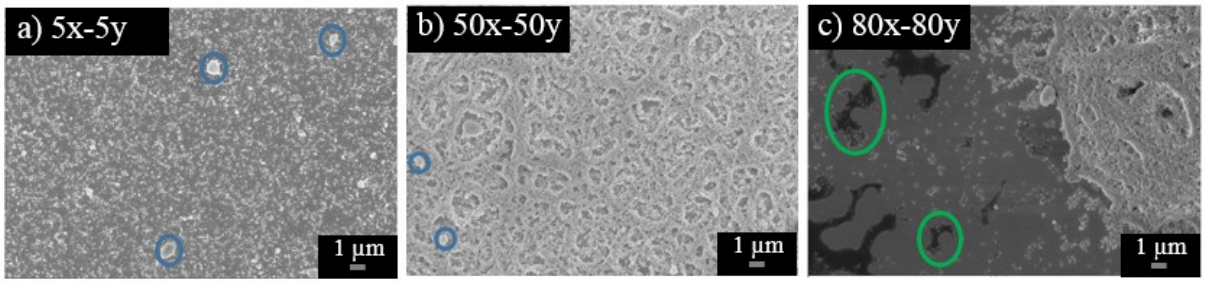


Figure 4.9 Images MEB de films obtenus par pulvérisation de solutions à base de BST, en effectuant 5 (figure 4.9a), 50 (figure 4.9b) et 80 (figure 4.9c) passes.

On peut observer que la quantité de matériau déposée augmente avec le nombre de passes (5 à 50). La structure poreuse est visible malgré l'augmentation du nombre de passes (20 à 50). Toutefois, elle est moins prononcée. Au-delà de la présence de «tâches de café» lors des premières couches, la réduction de la vitesse d'évaporation va contribuer à la présence de la structure poreuse. En effet,

la présence de couches déposées et l'apport du jet d'air lors du dépôt associé à un nombre de passes important (50) conduisent à l'établissement d'un gradient de température. Une température élevée à l'interface avec le substrat de cuivre mais plus faible lorsque l'on se rapproche de la surface du film. Le transfert de chaleur entre le substrat et les gouttes arrivant à la surface du film n'étant plus efficace, les nanoparticules vont former des agrégats (zones entourées sur les figures 4.9a et 4.9b). Cette hypothèse est par ailleurs confirmée par la présence des résidus organiques à la surface du film réalisé à partir de 80 passes (figure 4.9c, zones entourées en vert). Ces résidus ont pour origine la polymérisation du solvant (NMP) à haute température.

La présence des agrégats (zones entourées en bleu) et la structure poreuse sont visibles aussi lors de la caractérisation des films déposés, à l'aide de l'AFM, comme le montre la figure 4.10.

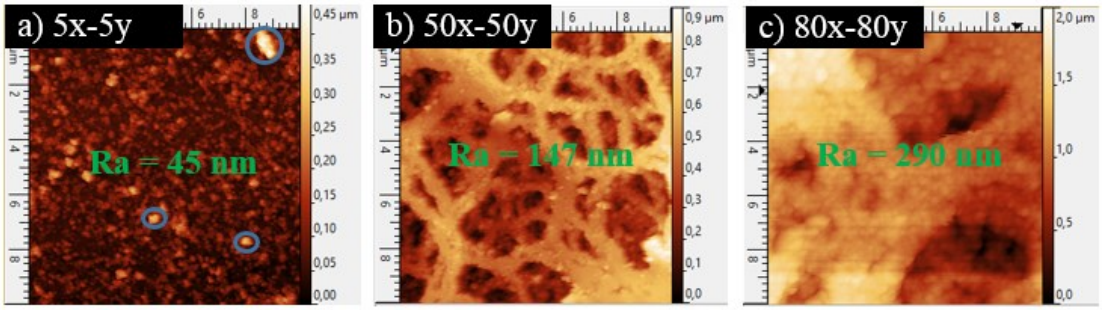


Figure 4.10 Images AFM de films obtenus par pulvérisation de solutions à bade de BST, en effectuant 5 (figure 4.10a), 50 (figure 4.10b) et 80 (figure 4.10c) passes.

La rugosité de surface est multipliée par 6 avec l'augmentation du nombre de passes (5 à 80). La structure en dendrite visible lors de la caractérisation des films obtenus avec 50 et 80 passes au MEB (figures 4.8b et 4.8c) est confirmée par les images AFM (figures 4.10b et 4.10c). Le film obtenu avec 80 passes présente des artères et les pores plus larges en raison de la quantité de matériau déposée (figure 4.9c). Enfin, le profilomètre est utilisé afin d'extraire l'épaisseur des films déposés. La figure 4.11, regroupe les profils obtenus.

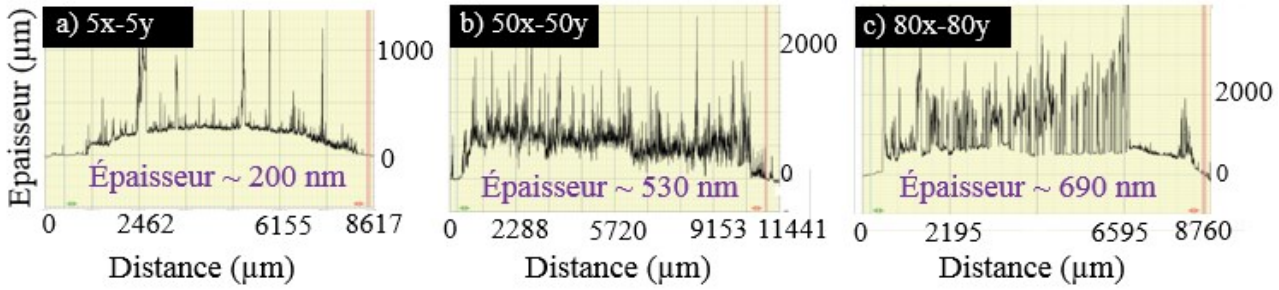


Figure 4.11 Profil obtenu à l'aide d'un profilomètre des films déposés par pulvérisation de solutions à base de BST, en effectuant 5 (figure 4.11a), 50 (figure 4.11b) et 80 (figure 4.11c) passes.

Les films déposés démontrent clairement des épaisseurs inférieures à 1 µm. Il n'y a pas de lien explicite entre le nombre de passes et l'épaisseur des films, dans la mesure où des épaisseurs moyennes valant environ 200 et 535 nm sont mesurées respectivement pour des films déposés à partir de 5 et 50 passes. La croissance de l'épaisseur du film n'est pas linéaire. Cela vient de la faible adhérence entre les nanoparticules de BST et le cuivre. De ce fait, les nanoparticules s'agrègent davantage entre elles qu'au substrat de cuivre. La faible adhérence du film peut être appréciée lors d'un frottement du substrat avec un papier absorbant mouillé. De plus, le transfert thermique entre le cuivre et le film est de moins en moins efficace lors de dépôts associés à de longues durées (20, 50 et 80 passes), en raison de la présence de couches intermédiaires entre les gouttelettes projetées et le substrat. Le solvant n'étant pas complètement évaporé, les nanoparticules agrègent entre elles de façon aléatoire et ce mécanisme contribue à la forte rugosité des films. L'augmentation du ratio rugosité/épaisseur suggère que la non-uniformité du film est davantage accentuée avec l'augmentation du nombre de passes. En effet, le ratio rugosité/épaisseur vaut 0.22, 0.27 et 0.42 respectivement pour les films réalisés avec 5, 50 et 80 passes. Ce point sera discuté dans la section 4.5 de ce Chapitre. Enfin, la figure 4.11a présente une courbure dont l'origine n'a pu être expliquée. En parallèle à ces films, des dépôts sont réalisés en s'appuyant sur des solutions à base de BST-APA. L'objectif est d'étudier l'impact des ligands sur la croissance du film.

4.4 Analyse de l'effet des ligands sur l'uniformité du film

4.4.1 Synthèse bibliographique

L'élaboration de films composites (nanoparticules/polymère) uniformes dépend fortement de la distribution des nanoparticules au sein de la matrice polymère. Afin de minimiser l'agrégation des nanoparticules, des ligands spécifiques sont greffés à leur surface de manière à maximiser les répulsions entre elles et d'améliorer leur interface avec la matrice polymère [67][157][161]. Différents ligands sont mis à profit dans la bibliographie, tels que les acides pentafluorobenzylphosphonique (PFBPA) [67], tétradécylphosphonique [157] et hexylphosphonique [161]. La plupart des ligands choisis possèdent en général une fonction phosphonique qui présente une forte affinité avec les oxydes métalliques [162]. Néanmoins, peu d'études se sont intéressées à étudier l'apport des ligands sur les propriétés diélectriques des condensateurs. C. W. Beier *et al.* a étudié l'influence des ligands (hexylphosphonique) en comparant les performances électriques de film composite comportant des nanoparticules de $BaTiO_3$ nues à celles comportant des nanoparticules fonctionnalisées [161]. L'ajout des ligands a a permis d'une part d'obtenir une permittivité relative qui présente une meilleure stabilité en température ($\varepsilon_r = 25$, pour $-20 < T < 80$ °C) et en fréquence ($\varepsilon_r = 25$, pour 1 kHz < f < 2 MHz) et d'autre part, de réduire les pertes diélectriques, avec tan $\delta = 0.1$ et 0.02 à 2 kHz respectivement pour le film composite comportant des nanoparticules nues d'une part et fonctionnalisées d'autre part. Bien que la valeur de permittivité relative est inférieure à celle visée ($\varepsilon_r \sim 200$), ces travaux réalisés par C. W. Beier *et al.* démontrent l'intérêt des ligands comme agent permettant de limiter l'impact de la fréquence sur les propriétés électriques de films à base de BST [161]. Néanmoins à ce jour, la caractérisation de condensateurs à base de films ne comportant pas de polymère et déposés par la pulvérisation de jets n'a pas encore été reportée dans la bibliographie. L'approche proposée dans le cadre de ce projet est donc pionnière à notre connaissance. Les paragraphes qui suivent, décrivent le plan d'expérience réalisé.

4.4.2 Conditions du plan d'expérience

Nous nous sommes appuyés sur des solutions à base de BST-APA (ratio nanoparticules/ligands = 1/6), pour le dépôt de couches minces. Comme dans le cas des solutions à base de BST nues, le NMP constitue le solvant. Les conditions de dépôt sont les suivantes :

- le nombre de passes = 5, 50 et 80,
- T = 250 °C,
- v = 40 mm.s^{-1},
- d = 7 cm,
- débit = 0.25 mL.min^{-1} et C = 0.1 g.L^{-1}.

4.4.3 Principaux résultats

La figure 4.12 présente des images MEB des films à base de BST-APA obtenus avec différentes passes.

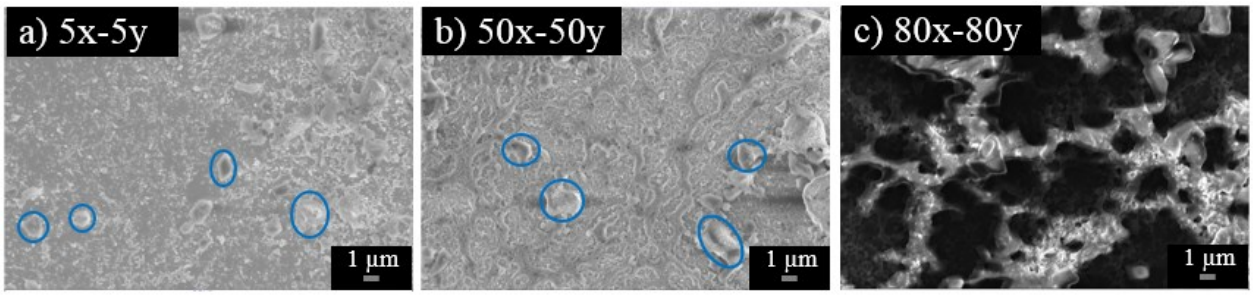


Figure 4.12 Images MEB de films obtenus par pulvérisation de solutions à base de BST-APA, à partir de 5 (figure 4.12a), 50 (figure 4.12b) et 80 (figure 4.12c) passes.

De la même manière que lors du dépôt des couches minces à base de BST, le substrat semble davantage recouvert par le film avec l'augmentation du nombre de passes. Néanmoins les films à base de BST-APA présentent plus de défauts en surface comparé aux films à base de BST. Outre les agrégats à base de nanoparticules de BST, on peut noter la présence d'agrégats non sphériques (Ø ~ 2 - 3 µm, zones entourées en bleu) dont le nombre augmente avec le nombre de passes. Le film obtenu avec 50 passes (figure 4.12b) semble moins uniforme que le film constitué de nanoparticules de BST obtenu avec le même nombre de passes (figure 4.9b). Cette non-uniformité est davantage accentuée et donne lieu à un film poreux lorsque l'on continue à augmenter le nombre de passes 80 passes (figure 4.12c).

Dans un second temps, des analyses AFM permettent d'extraire la rugosité de surface des films et les résultats sont présentés au sein de la figure 4.13.

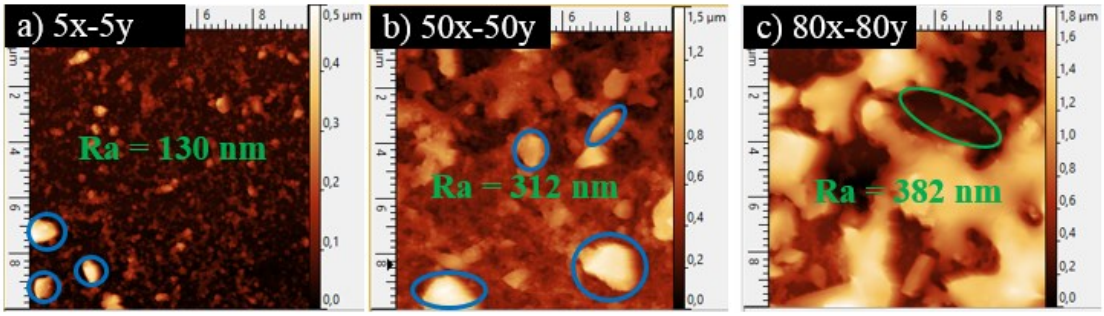


Figure 4.13 Images AFM de couches minces obtenues par pulvérisation de solutions à base de BST-APA, en effectuant 5 (figure 4.13a), 50 (figure 4.13b) et 80 passes (figure 4.13c).

Il est clairement montré que la rugosité de surface augmente avec le nombre de passes. Les agrégats constitués de ligands (zones entourées en bleu), confirmés sur l'ensemble des images AFM sont à l'origine des rugosités mesurées. La figure 4.12c montre que le film obtenu avec 80 passes comporte de larges pores (Ø ~ 2 µm, zones en vert) mettant en évidence des différences de hauteur de l'ordre de 2 µm entre la zone entourée en vert et celles présentant une couleur jaune. La présence de ces pores confirme ainsi les observations faites à l'aide du MEB (figure 4.12c). La forte rugosité de surface ne permet pas d'évaluer, l'épaisseur des films obtenus avec 50 et 80 passes. Dans le cas du film de 5 passes, l'épaisseur moyenne mesurée est du même ordre que celle obtenue lors de la caractérisation du film à base de nanoparticules de BST, comme le montre la figure 4.14.

Le profil présenté sur la figure 4.14 comporte plus de pics en comparaison du profil obtenu lors de la caractérisation des couches minces à base de nanoparticules de BST nues (figure 4.11a), en raison de la présence d'agrégats à base de ligands. La qualité des figures 4.11a, 4.11b, 4.11c et 4.14 montrent que le profilomètre n'est pas adapté pour la mesure de l'épaisseur du film. Des vues en coupe ont été privilégiées par la suite.

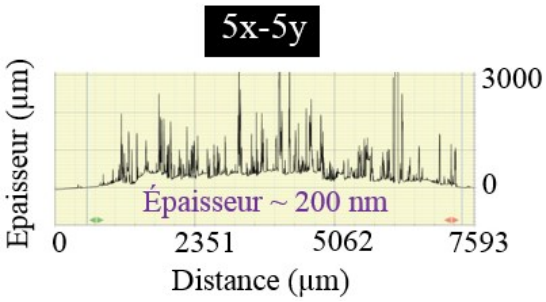


Figure 4.14 Profil du film mince obtenu par pulvérisation de solutions à base de BST-APA à partir de 5 passes.

4.5 Analyse et discussion

Les films à base de BST et BST-APA (1/6) comportent des hétérogénéités. Il s'agit principalement des agrégats et des impuretés.

Les agrégats

Les films de BST présentent des agrégats en surface. Certains de ces agrégats peuvent être aussi issus de la solution malgré la dispersion mécanique. Les films à base de BST-APA comportent en plus des agrégats de forme non sphérique. Des analyses EDX permettent de déterminer la nature des matériaux constituants ces agrégats. La figure 4.15 présente une image MEB et la cartographie EDX associée, suite à la caractérisation d'un film à base de BST-APA (5 passes).

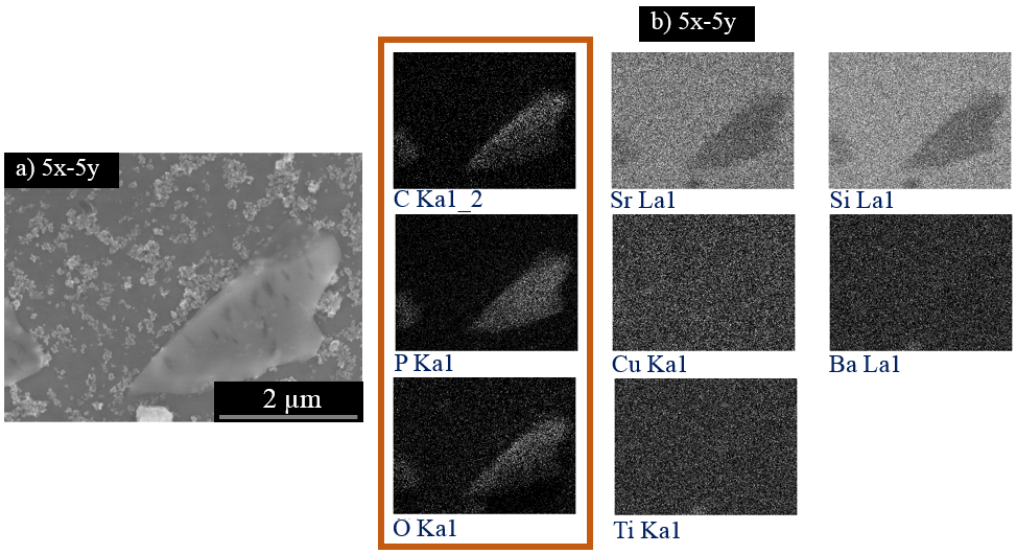


Figure 4.15 a) Images MEB de couches minces obtenues par pulvérisation de solutions à base de BST-APA en effectuant 5 passes. b) Cartographie EDX de la même zone.

Les analyses EDX montrent que les agrégats de forme triangulaire sont constitués principalement de carbone, de phosphore et d'oxygène, atomes principaux composant le ligand 3-aminopropylphosphonique ($C_3H_{10}NO_3P$). Cela suggère que les agrégats observés sont constitués principalement de ligands. L'appareil utilisé semble davantage sensible au strontium dans la mesure où cet élément est identifié malgré sa faible concentration en comparaison du Baryum et du Titane. L'identification du silicium se trouvant en dessous des couches de cuivre et de BST, suggère une faible épaisseur du film dans la zone étudiée. Pour confirmer l'hypothèse d'une faible épaisseur de BST, une analyse EDX est effectuée au sein d'un film à base de BST nues dans une zone comportant un agrégat de BST et le spectre EDX est présenté à la figure 4.16.

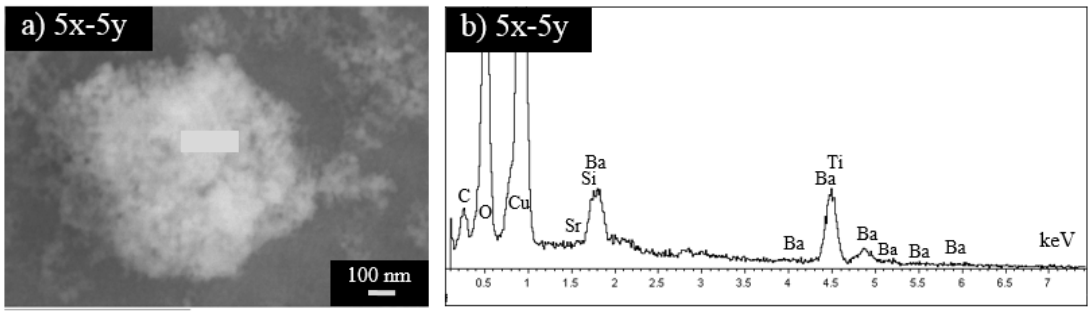


Figure 4.16 Image MEB montrant la présence d'un agrégat en surface du film à base de BST (figure 4.16a) et le spectre EDX correspondant (figure 4.16b).

L'agrégat étant dense et épais, les atomes de baryum, titane et strontium qui composent la molécule de BST sont détectés tel que le montre le spectre EDX (figure 4.16b). Il est aussi important de noter que l'un des pics d'émission du baryum (1.7 eV) est confondu avec celui du silicium (1.73 eV).

Les impuretés

La présence d'impuretés (tâches noires) est identifiée à la surface des films à base de BST ou BST-APA, comme le montre la figure 4.17.

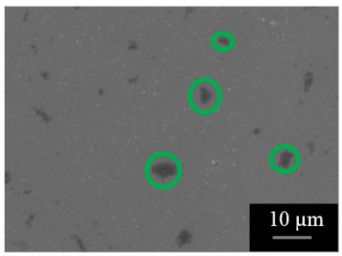


Figure 4.17 Image MEB montrant la présence d'impuretés (zones entourées en vert) à la surface du film à base de BST-APA.

Afin d'évaluer l'origine de ces impuretés, des dépôts sont effectués en pulvérisant uniquement le solvant (NMP) sur des substrats de cuivre à différentes températures (100, 150, 180 et 200 °C). Les autres conditions de dépôt sont maintenues constantes : v = 40 mm.s^{-1}, d = 7 cm, débit = 0.25 mL.min^{-1}, et le nombre de passes vaut 5. Des caractérisations structurales (images optiques et AFM) permettent d'étudier l'état de surface des différents substrats et les résultats sont présentés en figure 4.18.

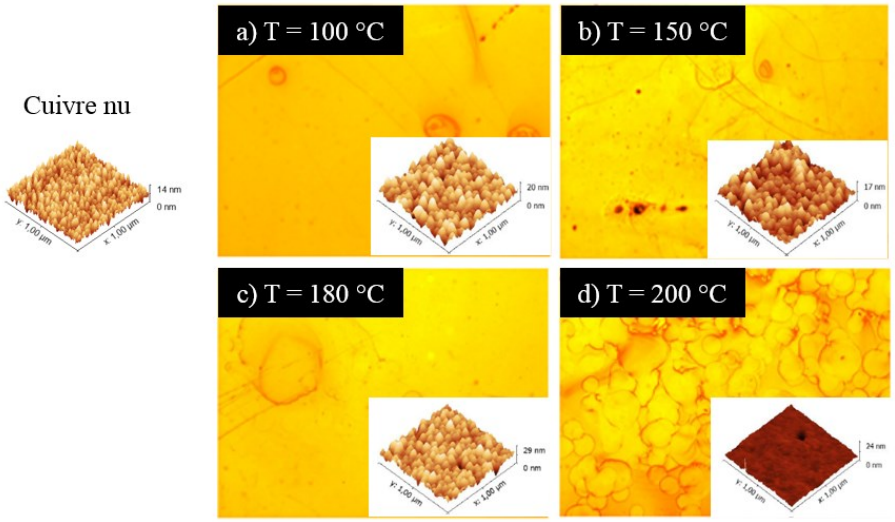


Figure 4.18 Images optiques et AFM montrant la surface du cuivre suite au dépôt de NMP en utilisant les températures suivantes, 100 (figure 4.18a), 150 (figure 4.18b), 180 (figure 4.18c) et 200 °C (figure 4.18d).

Les images optiques de la figure 4.18 montrent la présence de résidus à la surface du cuivre lorsque la température du substrat est égale à 200 °C (figure 4.18d). Les mêmes échantillons sont ensuite caractérisés à l'aide de l'AFM afin d'avoir une meilleure information sur l'état de surface du cuivre. La structure granulaire du cuivre nu est encore visible pour les échantillons chauffés à T ≤ 180 °C (figures 4.18a à 4.18c). Dans le cas du substrat chauffé à 200 °C (figure 4.18d), l'état de surface du cuivre est différent de celui du cuivre nu. Ceci est lié à la présence de résidus observés et confirmée par microscopie optique. La présence de résidus organiques liée à la polymérisation des produits formés suite à l'évaporation du NMP sous air à des températures élevées (100 < T < 390 °C) est reportée dans la bibliographie [163]. La température du substrat après optimisation des conditions de dépôt étant de 250 °C, on peut supposer que les films déposés à base de BST ou BST-APA (1/6) comportent un nombre important de résidus. Outre ces résidus, d'autres impuretés organiques sont identifiables suite aux caractérisations de films de BST ou BST-APA tel que présenté à la figure 4.19.

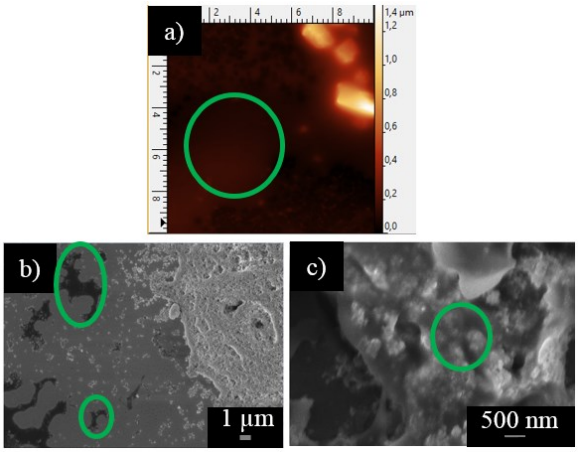


Figure 4.19 Image AFM de couche minces obtenues suite à la pulvérisation solutions à base de BST-APA en effectuant 50 passes (figure 4.19a). Images MEB de couches minces obtenues suite à la pulvérisation de solutions à base de BST (figure 4.19b) ou BST-APA (figure 4.19c) en effectuant 80 passes.

Les images MEB et AFM montrent que les films obtenus avec 5 passes (BST ou BST-APA) comportent une forte concentration des pores. L'augmentation du nombre de passes (50) permet de réduire ces derniers, en particulier dans le cas du film à base de BST. Néanmoins, corrélativement, elle s'accompagne d'une augmentation de la rugosité de surface du fait de la présence de défauts de surface (les agrégats et les impuretés liés au solvant). Des études ont montré que lors de l'élaboration de couches minces par pulvérisation de jets, les nanoparticules se groupaient autour des défauts présents en surface du film [164-165]. Ceci est confirmé par les images de la figure 4.20, obtenues lors de la caractérisation des films à base de BST-APA, obtenus avec 50 et 80 passes avec un grossissement plus important.

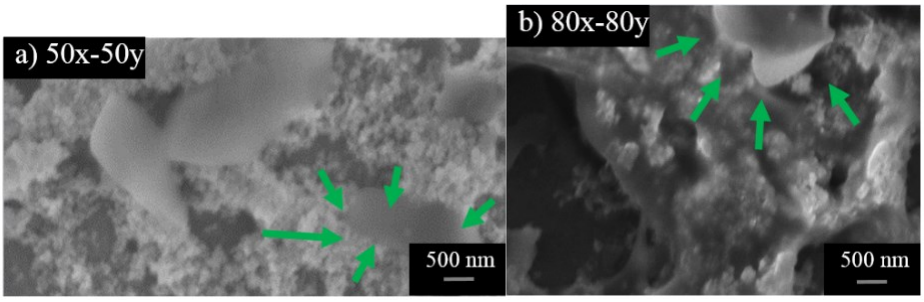


Figure 4.20 Images MEB montrant l'agrégation des nanoparticules autour de défauts au sein des films à base de BST-APA réalisés en effectuant 50 (figure 4.20a) et 80 passes (figure 4.20b).

Comme on peut le voir sur les figures 4.20a et 4.20b, les nanoparticules de BST semblent regroupées (flèches en vertes) autour des agrégats à base de ligands. La figure 4.20b est par ailleurs similaire à celle de nanoparticules encapsulées dans une matrice polymère et semble suggérer que

le film déposé (80 passes) contient des résidus de phases organiques. Ces derniers sont aussi observés au sein du film à base de BST obtenu avec 80 passes (figure 4.9c). Ces différents éléments (réduction de la vitesse d'évaporation, agrégats, résidus de phases organiques) peuvent expliquer la morphologie et l'augmentation du ratio rugosité/épaisseur lors du dépôt de films à base de BST ou BST-APA, associés à un nombre important de passes (50 et 80).

Suite au dépôt de tels films, un changement de couleur lié à la présence d'une couche d'oxyde de cuivre, est observable visuellement au niveau des échantillons (5, 50 et 80 passes), ceci indépendamment de la présence de ligands. La section suivante décrit les propriétés de cette couche d'oxyde formé.

4.6 Caractérisations de la couche d'oxyde de cuivre

De manière générale, les échantillons présentent une couleur rouge-orange, caractéristique de la présence d'une couche d'oxyde de cuivre tel que le montre la figure 4.21 [166].

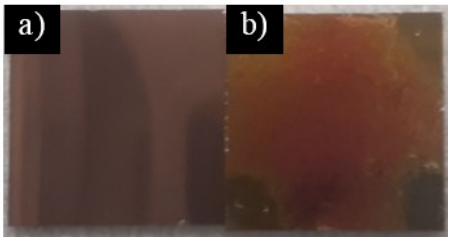


Figure 4.21 Images optiques montrant l'état de l'échantillon avant (4.21a) et après (4.21b) dépôt d'un film de BST obtenu à partir de 5 passes.

L'origine de cette couche s'explique par les conditions de dépôt, à savoir :

- une température du dépôt (T = 250 °C)
- un délai fixe de 3 minutes requis en vue de la thermalisation de l'échantillon,
- et une durée d'attente (7 s) entre chaque passe.

Les paragraphes suivants présentent un bref état de l'art de l'oxyde de cuivre. En effet, il est bien établi que le cuivre s'oxyde sous air en adoptant deux phases, se distinguant par le degré d'oxydation du cuivre : l'oxyde cuivreux de degré I (Cu_2O, couleur = rouge/orange) et l'oxyde cuivrique (CuO, couleur = noire) de degré II. On considère que l'oxyde cuivreux s'obtient pour des températures d'oxydation supérieure à 100-120 °C et se transforme progressivement en CuO

en fonction de la teneur en oxygène, la température et durée d'oxydation [167-170]. La conductivité électrique au sein de ces matériaux s'explique par la présence de lacunes de cuivre et d'oxygène [167-170]. Une permittivité relative géante ($\varepsilon_r \geq 10^4$ pour T > 250 K) stable à basse fréquence (f < 1MHz) est reportée suite à la caractérisation de condensateurs constitués de céramiques à base de l'oxyde cuivrique (CuO) [171-172]. En revanche, il y a peu d'études reportant les propriétés diélectriques de couches minces à base de ces deux matériaux. La couleur observée (rouge-orange) au niveau des échantillons (5, 50 et 80 passes) indépendamment de la présence de ligands, suggère qu'il s'agit de l'oxyde cuivreux dans notre cas. Deux échantillons de référence sont préparés afin de :

- caractériser les propriétés physiques et diélectriques de la couche d'oxyde formée
- déterminer si la pulvérisation d'une solution permet de limiter la croissance de la couche d'oxyde de cuivre.

Échantillons de référence

Dans le premier cas, un substrat de cuivre est oxydé sur une plaque chauffante à T = 250 °C pendant 30 min (qui correspond à la durée de dépôt d'un film de BST associé à 5 passes). La Figure 4.22 montre l'état de surface du cuivre nu (figures 4.22a et 4.22b), du cuivre oxydé (4.22c et 4.22d) et du cuivre comportant le film – réalisé avec 5 passes – à base de nanoparticules de BST (4.22e).

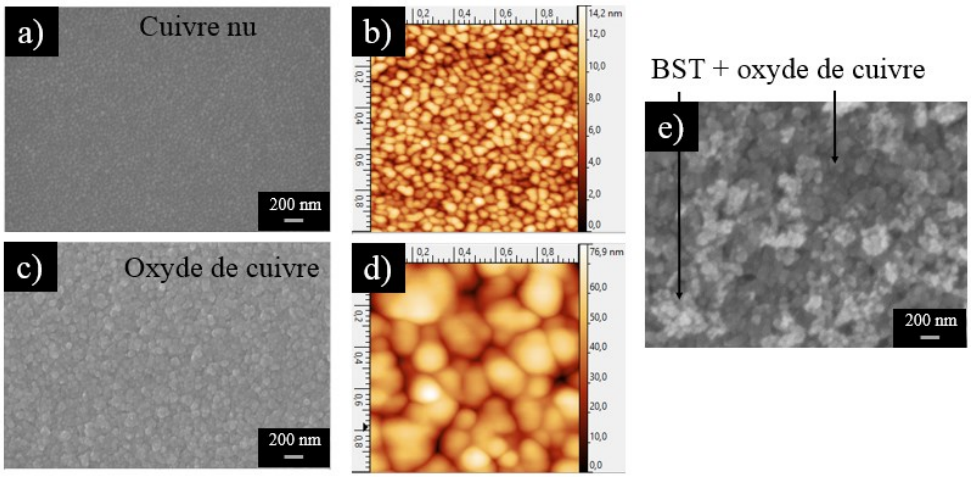
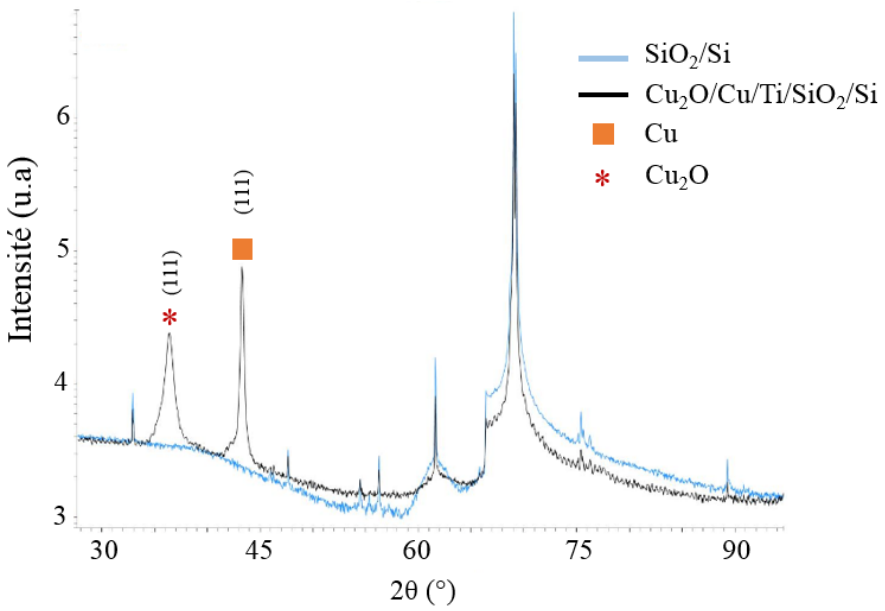


Figure 4.22. Images MEB et AFM montrant l'état de surface d'un substrat de cuivre nu (figures 4.22a et 4.22b), oxydé (figures 4.22c et 4.22d) et du film de BST à la surface de l'oxyde de cuivre (figure 4.22e).

Les images MEB (figures 4.22a et 4.22c) et AFM (figures 4.22b et 4.22d) montrent un grossissement des grains du cuivre suite à l'oxydation thermique. La taille des grains est multipliée par 4 (~ 50 à 200 nm). Cette taille de grains après oxydation est similaire à celle reportée dans la bibliographie suite à l'oxydation du cuivre dans des conditions similaires (T = 200 ºC pendant 120 min) [170]. L'oxyde de cuivre formé est présent sur l'ensemble de l'échantillon, ce qui suggère que le film de BST ne forme pas un film continu dans le cas des films de BST nues et BST-APA (1/6) obtenus avec 5 passes. Par conséquent, la capacité des condensateurs MIM fabriqués dépend de l'épaisseur de la couche d'oxyde de cuivre et de celle du matériau présent.

Des analyses DRX ont été effectuées afin de déterminer la nature de l'oxyde de cuivre formé et les résultats sont présentés en figure 4.23.



4.23 Diffractogramme du substrat de base (SiO_2/Si, courbe bleu) et du cuivre oxydé présent à la surface du substrat (Cu_2O/Cu/Ti/SiO_2/Si, courbe noire)

La figure 4.23 met en lumière la présence de deux pics n'appartenant pas à ceux observés suite à la caractérisation du substrat de base (SiO_2/Si). Il s'agit des pics à 2θ = 36.4 et 43.2 °, qui correspondent à des signatures de l'oxyde cuivreux (Cu_2O) et du cuivre respectivement. Enfin, la direction de croissance de l'oxyde (111) est en accord avec les résultats reportés lors de la caractérisation de l'oxyde cuivreux par DRX [167][170]. Une analyse XPS permettrait d'appuyer ce résultat en apportant, notamment, une information sur le degré d'oxydation du cuivre.

En parallèle, un autre substrat de cuivre est oxydé dans des conditions identiques à celle d'un film obtenu avec 5 passes, afin de déterminer si la pulvérisation du solvant (NMP) minimise la croissance l'oxyde de cuivre. Les figures 4.24a et 4.24b présentent l'état de surface du cuivre après pulvérisation du NMP. Ces images sont en en accord avec le résultat précédent obtenu par pulvérisation du NMP à 200 ºC (section 4.5), mettant en évidence la présence d'impuretés/résidus (zones entourées en vert). Une image agrandie de l'état de surface du cuivre oxydé semble suggérer que le solvant permet de limiter le grossissement des grains (image AFM, figure 4.24c). La taille des grains est quasi identique à celle du cuivre nu.

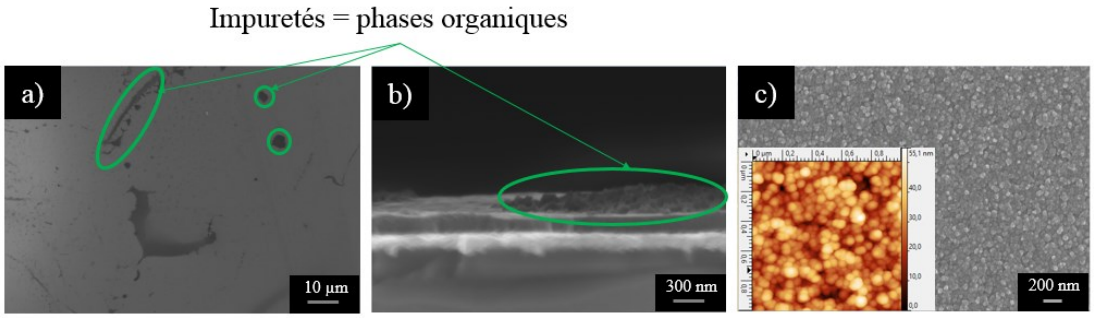


Figure 4.24 Images MEB montrant la présence d'impuretés (zones en vert) à la surface du cuivre suite au dépôt du NMP à T = 250 °C, vue du dessus (figure 4.24a) et vue en coupe (figure 4.24b). Images MEB et AFM montrant la texture de l'oxyde de cuivre formé (figure 4.24c).

Des plots d'aluminium sont déposés sur ces deux échantillons en vue de la fabrication et caractérisation de condensateurs de structure MIM, Al/Cu_2O/Cu et Al/Cu_2O + NMP*/Cu. Les caractéristiques électriques de ces dispositifs sont présentées dans le Chapitre 5. Le terme NMP* est utilisé dans la suite du manuscrit pour désigner les résidus de phases organiques.

Afin de s'affranchir de NMP* (figures 4.17, 4.19 et 4.24) et de la couche d'oxyde de cuivre (figures 4.22 et 4.24), la température du dépôt doit impérativement être réduite (T ≤ 120 ºC). Or, cette plage de température ne favorise pas l'évaporation du NMP ($T_{ébullition}$ = 202 ºC). Par conséquent, nos travaux se sont orientés vers l'utilisation d'autres solvants à plus basse température d'évaporation. La nature du solvant étant changée, des travaux ont donc dû être réalisés en vue de l'optimisation des conditions de dépôt.

4.7 Dépôt de couches minces à base de BST à basse température

4.7.1 Choix du motif et de la concentration de la solution

L'objectif premier est de minimiser l'oxydation du cuivre. Jusqu'à présent la buse se déplace de selon l'axe x puis l'axe y. Le programme défini comprend une durée de 7 secondes d'attente après chaque déplacement de la buse de manière à évaporer le solvant. Cette durée d'attente favorise la croissance de la couche d'oxyde dans les zones non recouvertes par la solution. Elle est donc supprimée pour l'ensemble des expériences présentées ci-dessous afin de limiter la croissance de l'oxyde de cuivre. De plus, le dépôt n'est effectué que selon l'axe x. La figure 4.25 représente le nouveau motif suivi par la buse lors du dépôt du film.

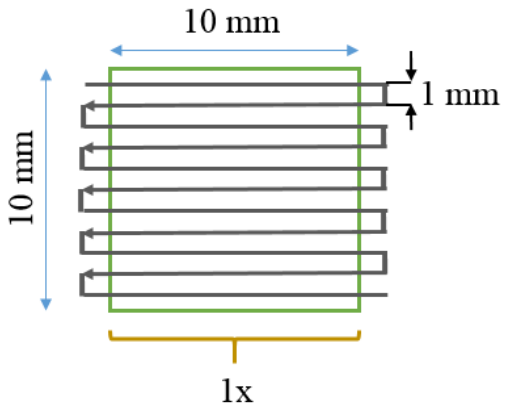


Figure 4.25 Motif suivi par la buse lors du dépôt de couches minces sur un substrat (10 mm x 10 mm) de cuivre par pulvérisation de jets.

Enfin, les caractérisations des films obtenus à partir de 5 passes (Figures 4.9a et 4.12a) montrent que la concentration utilisée ne permet pas un recouvrement complet de la surface du cuivre. Le déplacement de la buse n'étant effectué que selon un axe, la concentration de la solution est donc augmentée afin de recouvrir la surface du substrat, C = 0.5 $g.L^{-1}$.

4.7.1 Choix du solvant et de la température du dépôt

Nous avons vu dans la section 3.5.4 du chapitre que le méthanol ($T_{ébullition}$ = 64.7 ºC) permettait une dispersion des nanoparticules de BST (Ø < 100 nm pendant 2 semaines). L'éthanol ($T_{ébullition}$ = 74.5 ºC) est un aussi utilisé en vue de la dispersion de matériaux à base d'oxydes métalliques [137-138]. La faible température d'ébullition de ces solvants limite les risques d'oxydation du cuivre. Après des tests préliminaires, une température de 90 ºC est choisie afin d'évaporer le solvant et ainsi limiter l'agrégation des nanoparticules lors de la formation du film. Les autres conditions de dépôt sont conservées :

- v = 40 $mm.s^{-1}$
- d = 7 cm
- nombre de passes = 5
- débit = 0.25 $mL.min^{-1}$.

La Figure 4.26 montre l'influence du solvant sur l'uniformité de film obtenu avec 5 passes dans les deux cas.

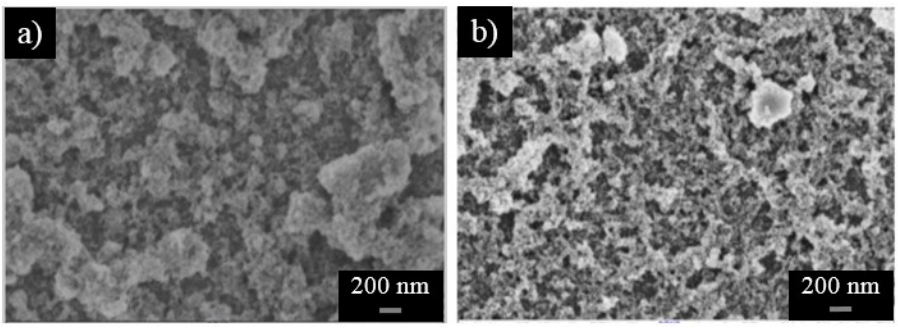


Figure 4.26 Images MEB de films obtenus suite à la pulvérisation de solutions à base de BST nues en suspension dans du méthanol (Figure 4.26a) et de l'éthanol (Figure 4.26b).

Les films déposés sont poreux et présentent davantage de matériau que le film obtenu précédemment avec une solution de faible concentration (C = 0.1 $g.L^{-1}$). Le film déposé en s'appuyant sur le méthanol (figure 4.26a) présente plus d'agrégats que celui obtenu en utilisant l'éthanol (figure 4.26b). L'éthanol est donc retenu comme solvant pour les prochaines expériences. Différentes expériences sont ensuite réalisées afin d'ajuster la température du dépôt. Des dépôts réalisés à basse température (40, 70 ºC) sont caractérisés par une forte quantité d'agrégats de dimensions micrométriques, liée à la faible vitesse d'évaporation du solvant. Après différentes expériences, la température du substrat est ajustée à T = 120 ºC.

4.7.2 Choix du débit et de la vitesse de déplacement de la buse

Afin de déterminer les conditions optimales favorables à l'obtention d'un film uniforme et dense en utilisant de l'éthanol comme solvant, des dépôts sont réalisés avec en faisant varier le débit (0.1 et 0.5 $mL.min^{-1}$) auquel la solution est injectée et la vitesse de déplacement de la buse (5 et 20 $mm.s^{-1}$) et en conservant le nombre de passes (5). La figure 4.27 présente l'état de film pour différentes conditions de dépôt.

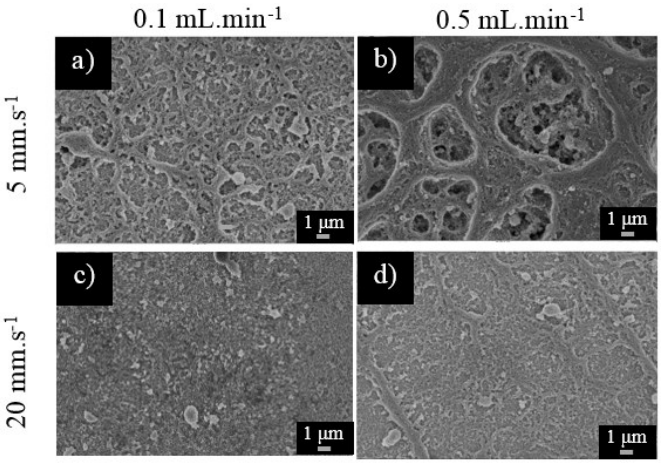


Figure 4.27 Influence du débit et de la vitesse de la buse sur l'uniformité du film obtenu par pulvérisation de solutions à base de BST en effectuant 5 passes.

On peut observer que la présence d'une structure poreuse est prononcée lors de l'utilisation d'une faible vitesse de déplacement de la buse (Figures 4.27a et 4.27b). Bien que l'utilisation d'un faible débit et d'une vitesse de déplacement élevée ne fasse point apparaître la structure poreuse (figure 4.27c), la quantité de matière déposée reste faible ; ce qui requiert un nombre de passes important pour recouvrir la surface du cuivre. L'utilisation d'un débit (0.5 $mL.min^{-1}$) et d'une vitesse de déplacement élevée (20 $mm.s^{-1}$) est retenue pour la suite des expériences. Deux échantillons de référence sont préparés dans un premier temps afin de vérifier que l'oxyde de cuivre formé à 120 ºC est négligeable.

Échantillons de référence

Dans l'un des cas, l'éthanol est pulvérisé sur un substrat de cuivre avec les conditions décrites ci-dessus en effectuant 5 passes (durée 15 min). Dans l'autre cas, le cuivre est mis sur une plaque chauffante à T = 120 ºC pendant 15 min (durée d'un dépôt de 5 passes). La Figure 4.28 permet de comparer l'état de surface de ces deux échantillons à ceux d'un substrat de cuivre nu.

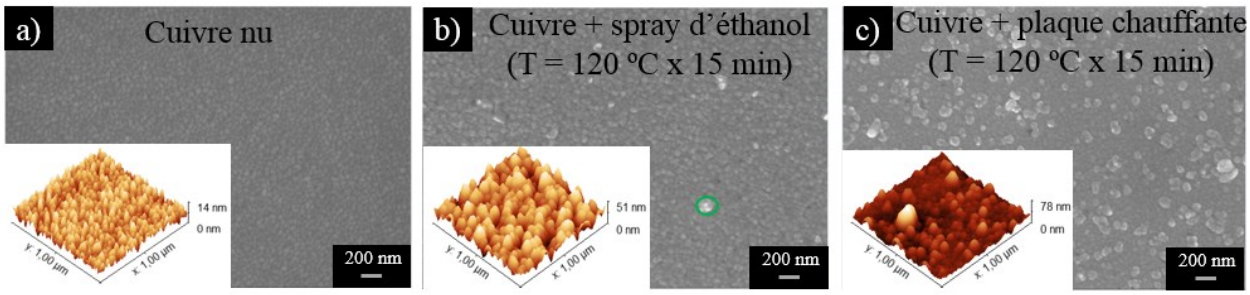


Figure 4.28 Comparaison de l'état de surface du cuivre nu à celui de deux échantillons ayant subi des traitements thermiques (120 ºC pendant 15 min), avec (figure 4.28b) et sans la présence d'un solvant pulvérisé (figure 4.28c).

A nouveau, la pulvérisation du solvant (figure 4.28b) permet de limiter l'oxydation du cuivre. En effet, l'échantillon oxydé thermiquement en absence de solvant montre un début de grossissement des grains (figure 4.28c). Les échantillons présentant visuellement une couleur identique à celle du cuivre nu, on peut considérer qu'il n'y a quasiment pas d'oxyde formé.

4.7.3 Réduction de l'effet dit «tâche de café»

Malgré la variation du nombre de passes (5, 10 et 15) et l'ajout de ligands, les films déposés présentent une structure poreuse, liée à la présence de «tâches de café». Afin de limiter la formation de ces dernières, deux approches s'appuyant sur la bibliographie sont combinées : **l'effet Marangoni** et la modification du **pH de la solution**.

L'effet Marangoni consiste à créer un gradient de tension de surface de manière à favoriser l'écoulement des nanoparticules le long de l'interface air/liquide vers le sommet de la goutte. Une des voies les plus utilisées consiste à disperser les nanoparticules dans un mélange de solvants associés à des températures d'évaporation et tensions de surface différentes. A cet effet, l'eau ($T_{évaporation}$ = 100 ºC, γ = 72.8 mN.m^{-1}) constitue le co-solvant. Durant la première phase d'évaporation, un écoulement de nanoparticules vers la périphérie a lieu car le flux d'évaporation est plus important à ce niveau. L'éthanol ayant une température d'évaporation (T = 78.5 ºC) inférieure à celle de l'eau, il sera progressivement évaporé. L'augmentation de la quantité de matière à la périphérie induit un gradient de tension de surface qui favorise un écoulement des nanoparticules de la zone chaude (périphérie de la goutte) vers la zone froide (sommet de la goutte) le long de l'interface air/liquide. Cet écoulement Marangoni permet donc de faire circuler les

nanoparticules au sein de la goutte jusqu'à évaporation de la goutte, telle qu'illustrée par la figure 4.29 [173].

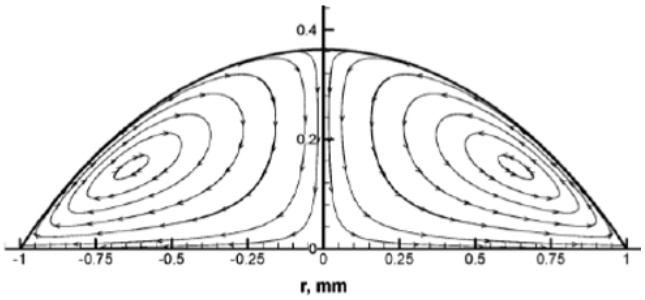


Figure 4.29. Image montrant la circulation au sein d'une gouttelette induite à l'aide de l'effet Marangoni [173].

L'effet Marangoni est associé au nombre de Marangoni (Ma) qui représente le rapport des forces de surface sur les forces visqueuses, et décrit par la relation suivante :

$$\mathrm{Ma} = \frac{\frac{d\gamma}{dt}.\Delta T.R}{\eta.\alpha} \tag{4.3}$$

Avec γ la tension de surface, η est la viscosité dynamique du fluide, α la diffusivité thermique, ΔT le gradient de température et R le rayon de la goutte. Ne disposant pas d'outils techniques permettant de déterminer en temps réel la température au sommet de la goutte et à la périphérie de la goutte, ainsi que la variation de tension de tension de surface, cette valeur n'a pu être déterminée. Les nanoparticules sont dispersées dans un mélange éthanol (95 %)/eau (5%) en volume.

Outre l'effet Marangoni, le motif formé suite à l'évaporation du solvant dépend aussi de l'interaction entre le substrat et les nanoparticules. Des études ont montré que la force s'exerçant entre le substrat et les nanoparticules est de nature attractive et répulsive respectivement pour des conditions acides ($1.5 \leq pH \leq 3$) et basiques ($pH \geq 9$) [174-175]. Le pH de la solution est ajusté à 2.5-3. Par ailleurs, des ligands sont greffés à la surface des nanoparticules de manière à maximiser la répulsion entre les nanoparticules et leur adhérence au substrat de cuivre. Le rapport nanoparticules/ligands est réduit à 1/1 afin de limiter la présence d'agrégats à base de ligands. Les lignes suivantes décrivent le protocole établi.

La solution à base de ligands dissous dans l'eau est ajoutée goutte à goutte à la solution à base de nanoparticules (dans l'éthanol) préalablement dispersée au bain à ultrasons (15 min). Après modification du pH via l'ajout de quelques gouttes d'HCl, l'ensemble est dispersé mécaniquement à l'aide de la sonde à ultrasons. Le tableau ci-dessous regroupe les conditions de dépôt de couches minces à haute (solvant = NMP) et à basse température (solvant = éthanol (95 %)/ eau (5 %).

Tableau 4.2 Conditions de dépôt de couches minces à basse et haute température

	Dépôt à haute température	**Dépôt à basse température**
Mode de déplacement de la buse	x-y	x
Solvant	NMP	Éthanol (95 %)/ eau (5 %)
Température du substrat (ºC)	250	120
Concentration de la solution ($g.L^{-1}$)	0.1	0.5
Débit ($mL.min^{-1}$)	0.25	0.5
Vitesse de déplacement de la buse ($mm.s^{-1}$)	20	40
Hauteur (cm)	7	4

Dépôt de couches minces à base de BST-APA (1/1)

La figure 4.30 illustre les propriétés structurales du film obtenu suite à l'optimisation des conditions de dépôt.

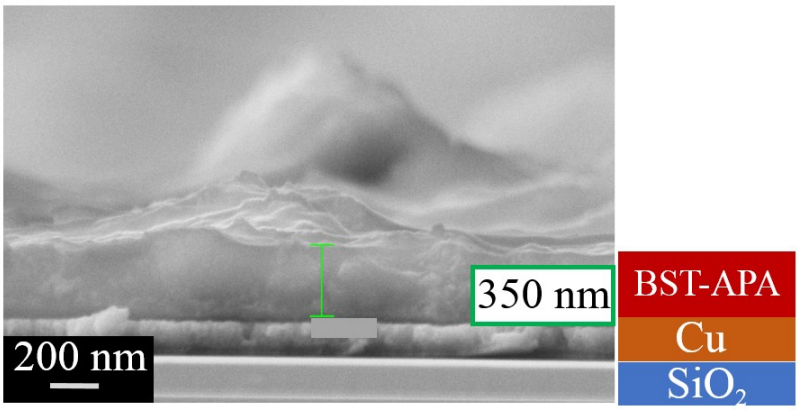


Figure 4.30. Image SEM du film de BST-APA (1/1) réalisé à basse température (T = 120 ºC) en combinant l'effet Marangoni et l'utilisation d'un pH acide.

Contrairement aux films obtenus précédemment, le film est dense. L'épaisseur mesurée (~ 350 nm) est en accord avec l'objectif fixé (≤ 500 nm). Bien que l'épaisseur du film varie localement comme

le montre l'arrière-plan de la figure 4.30, ce résultat démontre la capacité de la pulvérisation de jets à réaliser des films minces.

Les figures 4.35 et 4.36 présentent l'ensemble des échantillons pour lesquels des plots d'aluminium seront déposés en vue de la fabrication et caractérisation de condensateurs MIM.

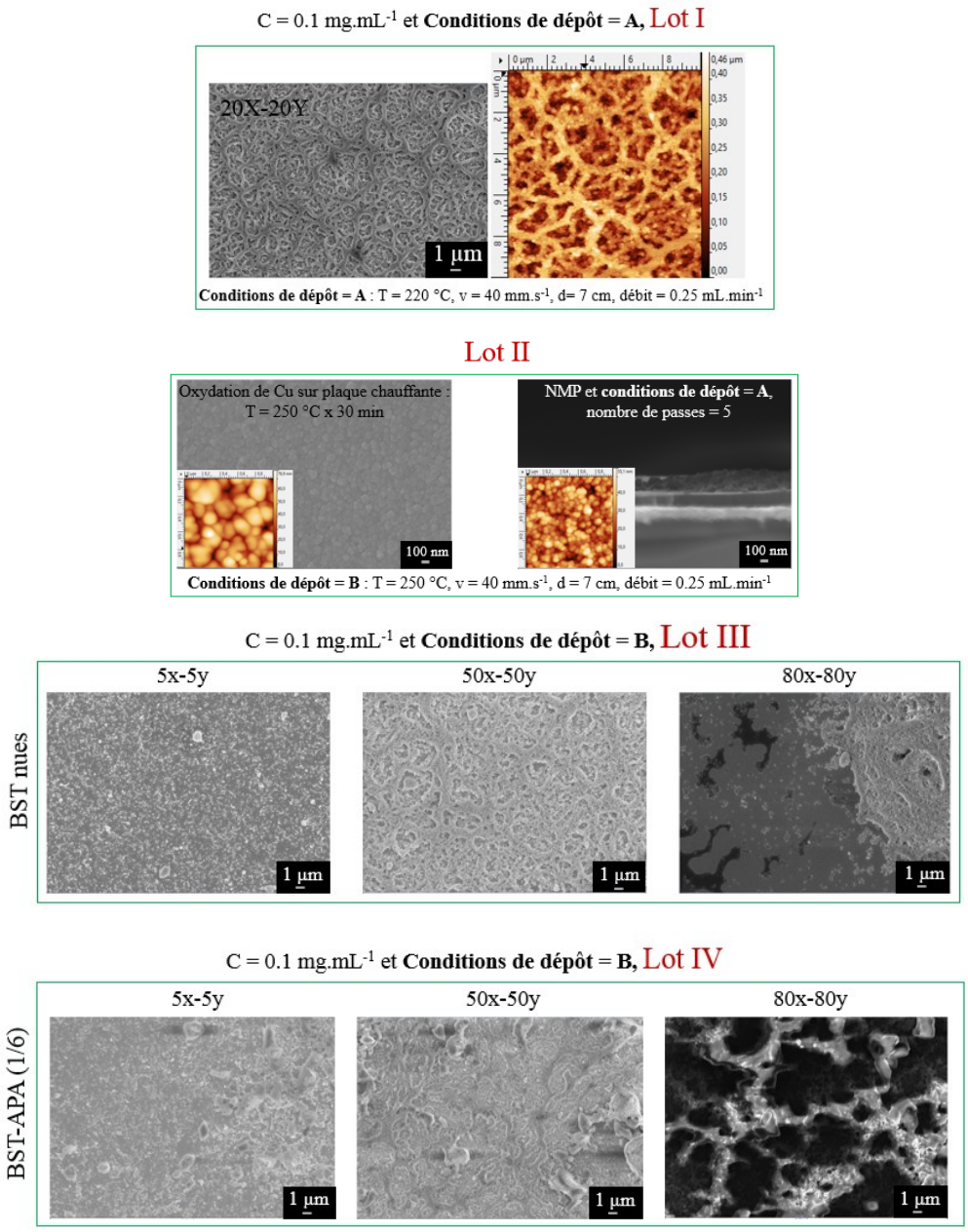
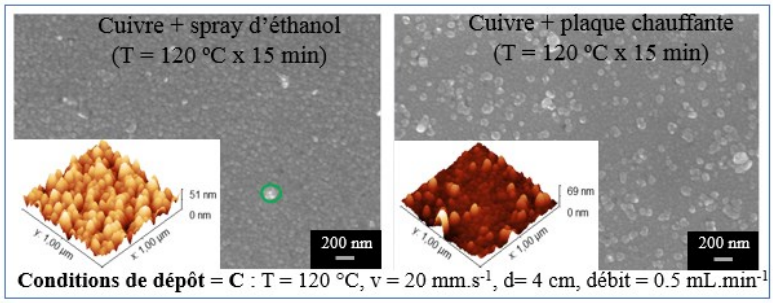


Figure 4.35 Figures récapitulatives des échantillons (et les conditions d'expérience) réalisés à haute température avec le NMP comme solvant.

Lot V



C = 0.5 mg.mL^{-1} et **Conditions de dépôt** = **C**, Lot VI

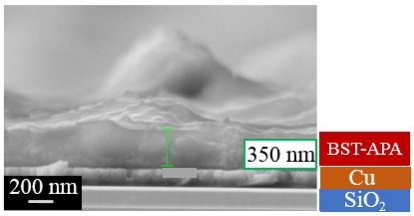


Figure 4.36 Figures récapitulatives des échantillons (et les conditions d'expériences) réalisés à basse température avec le mélange éthanol/eau comme solvant.

Synthèse

Après dispersion mécanique, les solutions à base de BST nues et BST-APA sont pulvérisées sur des substrats de cuivre en vue du dépôt de couches minces. Les résultats des expériences menées suggèrent que les premières couches (tâche de café)sont critiques lors de l'élaboration de films minces à l'aide de la pulvérisation de jets, et que les paramètres de dépôt cités (débit, vitesse et hauteur de la buse …) doivent être combinés de manière à permettre un recouvrement rapide (faible nombre de passes) de la surface du substrat. La température du substrat (T = 250 ºC) lors de l'utilisation du NMP comme dispersant donne lieu à la formation d'une couche d'oxyde de cuivre (Cu_2O) et de résidus de phases organiques non désirés. De tels phénomènes sont évités lors l'élaboration de films minces à basse température (T = 120 ºC, solvant = éthanol/eau). L'utilisation d'un pH acide couplé à l'effet Marangoni, permet d'obtenir localement des zones où le film est uniforme et dense.

Le prochain chapitre s'attache à présenter les performances électriques des condensateurs MIM constitués de couches minces déposées à base de BST et BST-APA.

CHAPITRE 5 Caractérisation électriques des condensateurs MIM constitués de couches minces à base de BST et BST-APA

La première partie du Chapitre 5 décrira les procédés utilisés pour la fabrication et caractérisation de condensateurs MIM. L'effet du recuit sur les propriétés électriques des condensateurs MIM sera ensuite analysé. La deuxième partie de ce Chapitre analysera l'effet de l'épaisseur du diélectrique et de l'ajout des ligands à la surface des nanoparticules de BST sur les caractéristiques *I-V* et *C-V* des condensateurs MIM constitués respectivement de films à base de BST et BST-APA. Ensuite, des éléments de discussion seront proposés pour analyser les variations observées au niveau des valeurs de densités de courant de fuite et de capacité. Enfin, La troisième partie présente les caractéristiques *I-V* et *C-V* des condensateurs MIM constitués de films obtenus à basse température.

5.1 Protocole de fabrication et de caractérisations électriques des condensateurs MIM

5.1.1 Description des étapes de fabrication de condensateurs MIM

Après le dépôt de couches minces et leurs caractérisations (MEB, AFM, profilomètre et EDX), différents procédés peuvent être utilisés pour le dépôt de l'électrode supérieure. Il s'agit d'une part du procédé de soulèvement (lift-off) et d'autre part, de l'utilisation d'un masque (*shadow mask*). Nous discutons ci-après les avantages et les inconvénients de chaque procédé.

Le procédé de soulèvement

La figure 5.1 illustre les différentes étapes de fabrication d'un condensateur MIM. Le procédé de soulèvement consiste dans un premier temps au (**1**) dépôt d'une bicouche de résine à l'aide d'une étaleuse (*spin coater*). La bicouche de résine s'obtient par le dépôt et recuit successif de deux résines (LOR30B et AZ1512). La LOR30B est une couche sacrificielle non photosensible dont l'épaisseur doit être supérieure à celle du métal à déposer, afin de permettre le soulèvement. Un film de 3 µm d'épaisseur est obtenu suite à l'étalement de la résine à 4000 rpm pendant 30 s et un recuit à T =150 °C durant 5 minutes. La résine AZ1512 est photosensible et permet de transférer

les motifs du masque lors de l'exposition à la résine LOR30B. L'étalement de la résine AZ1512 (4000 rpm, 30 s) suivi d'une étape de recuit (T = 110 °C, 1 minute) permet l'obtention d'un film de 1.2 µm.

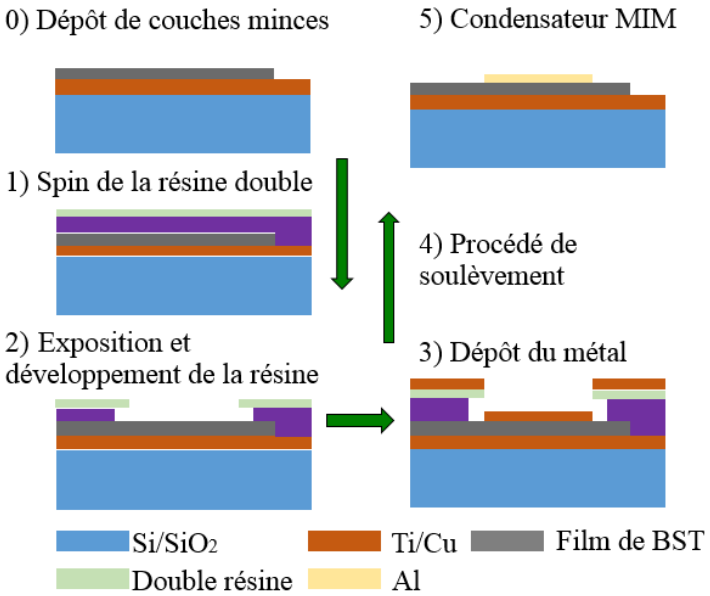


Figure 5.1 Procédé de soulèvement utilisé pour le dépôt de l'électrode supérieure.

Une fois ces étapes effectuées, l'échantillon est (**2**) insolé (I ~ 10 mW.cm^{-2}) à travers un masque pendant 6 s. Enfin, l'échantillon est mis dans une solution (développeur MF319) pendant 60 s afin de révéler les motifs, puis lavé à l'eau distillée et séché sous azote. A ce stade, l'échantillon est inspecté au microscope optique afin de vérifier que les motifs ont été révélés lors du développement de la résine. La figure 5.2 représente une image optique d'un échantillon après développement de la bicouche de résine.

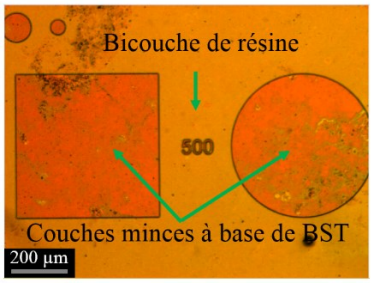


Figure 5.2 Image obtenue à l'aide d'un microscope optique, montrant des ouvertures effectuées au niveau de la bicouche de résine en vue du dépôt du métal.

Avant le dépôt du métal, l'échantillon est exposé à un plasma d'oxygène (puissance = 150 W) pendant 2 minutes afin d'éliminer les résidus de résines qui pourraient compromettre l'adhésion de la couche de métal. Une fois (**3**) le métal déposé (Al) par évaporation, l'échantillon est (**4**) immergé pendant plusieurs heures (4 - 5h) dans une solution spécifique (*remover* 1165) qui favorise la dissolution de la résine LOR30B et donc le retrait du métal se trouvant au-dessus de la bicouche (d'où le nom de soulèvement). L'échantillon est récupéré, nettoyé via immersion dans l'acétone (5 minutes) puis l'isopropanol (5 minutes), et enfin séché. La figure 5.3 présente (**5**) l'échantillon après le dépôt du métal et l'étape de soulèvement.

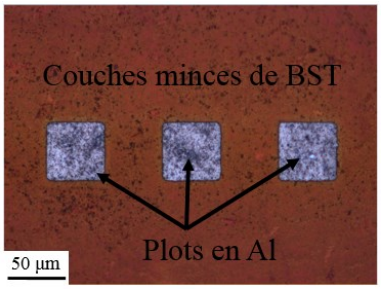
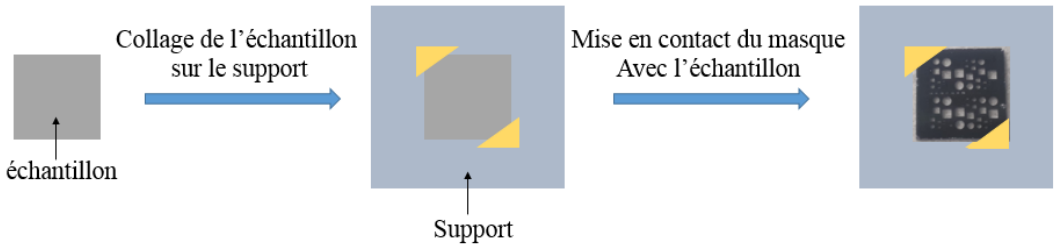


Figure 5.3 Image obtenue à l'aide d'un microscope optique, de couches minces à base de BST avec des plots d'aluminium (50 µm x 50 µm).

Le procédé de soulèvement présente différents avantages. Il offre le contrôle des dimensions de structures de faibles dimensions (~ 1 µm) et la répétabilité lors la fabrication de systèmes nécessitant plusieurs niveaux de masques. Il est utilisé dans l'industrie de la microélectronique.

Le masque (*shadow mask*)

Lors de l'utilisation de cette approche, des ouvertures sont réalisées par gravure plasma au sein d'un substrat en silicium. Les échantillons sont collés dans un premier temps sur un support. Le masque est ensuite positionné à la surface des échantillons et collé au même support. La figure 5.4 présente le protocole utilisé



5.4 Protocole utilisé pour le dépôt de plots en aluminium à l'aide d'un masque

Les avantages majeurs de cette approche résident dans la réduction du coût (résines, fabrication du masque, solution pour le développement et le retrait de la résine) et de la durée du procédé. En revanche, ce procédé présente des limites notamment au niveau de l'alignement lors de la fabrication de dispositifs comportant plusieurs couches. Enfin, l'accumulation du métal sur les bordures des ouvertures (malgré le nettoyage) conduit à une perte de la géométrie initiale des structures au cours du temps.

La figure 5.5 résume l'ensemble des étapes de fabrication réalisées lors de la préparation des solutions au dispositif final. Une fois fabriqués, les condensateurs ont été caractérisés électriquement.

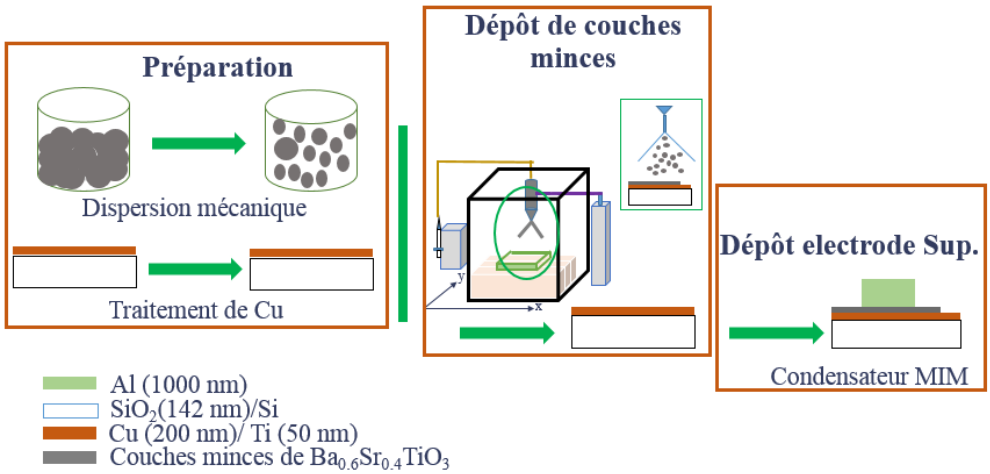


Figure 5.5 Procédé de fabrication d'un condensateur MIM.

5.1.2 Techniques de caractérisation électrique de condensateurs MIM

Caractéristique courant-tension (*I-V*)

Les variations du courant en fonction de la tension appliquée aux bornes du condensateur permettent de mesurer la densité de courant de fuite. Dans la pratique, le courant traversant le diélectrique est mesuré en faisant varier la tension de -1 V à 1 V avec un pas de 10 mV. Connaissant les dimensions du plot, on peut donc déterminer le courant de fuite. Les mesures sont effectuées à l'aide du Keithley (4200). Le rapport de la tension appliquée au courant mesuré permet d'évaluer la résistance électrique ($R_{électrique}$) des films déposés.

Caractéristique capacité-tension (*C-V*)

La densité de capacité des condensateurs MIM est obtenue à partir de la caractéristique capacité-tension (*C-V*). Le condensateur n'étant pas parfait, il est associé à une résistance et inductance parasites. En effet, les électrodes ainsi que les contacts ont une résistance intrinsèque non négligeable. Par ailleurs, l'interface entre le diélectrique et les électrodes n'étant pas idéale, elle va introduire une résistance additionnelle. Enfin, un retard ou déphasage δ (dépendant de la pulsation ω) peut apparaître entre le champ électrique appliqué et la polarisation introduite. Le modèle électrique simplifié d'un condensateur comprend donc un condensateur, une résistance (ESR) et une inductance (ESL) série équivalente. Les résistances et inductances parasites introduisent des légères déviations qui peuvent devenir significatives à hautes fréquences (au-delà de la fréquence

de résonnance), où elles conduisent à un dysfonctionnement du dispositif. Les mesures *C-V* sont réalisées à l'aide d'un impédancemètre (Schlumberger S160 Solartron) en appliquant une tension continue superposée par un signal alternatif d'amplitude de 100 mV à 1 kHz. La tension est balayée de -1 V à 1 V avec un pas de 10 mV.

Les paragraphes suivants décrivent les propriétés électriques des couches minces à base des nanoparticules de BST et BST-APA déposées selon les conditions optimales décrites au Chapitre 4.

5.2 Caractérisations électriques de condensateurs MIM à base de films de BST nues obtenu avec les conditions optimales de dépôt (lot I)

La figure 5.6 regroupe les caractéristiques courant-tension (*I-V*, figure 5.6a) et capacité-tension (*C-V*, figure 5.6b) des condensateurs MIM à base de couches minces de BST nues (réalisées avec 20 passes).

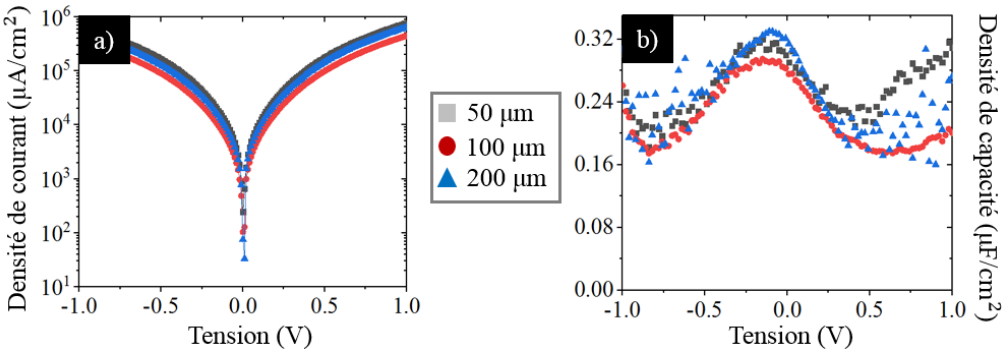


Figure 5.6 Caractéristiques *I-V* (figures 5.6a) et *C-V* (figures 5.6b) de condensateurs MIM à base des couches minces de BST nues.

Les courbes présentées à la figure 5.6 sont obtenues en effectuant une moyenne sur des mesures réalisées sur 4 plots de même diamètre situés à différents endroits de l'échantillon. Nous nous sommes intéressés en particulier à la valeur de la densité de capacité et du courant de fuite lors de l'application d'une tension de 1V, qui correspond à la tension d'opération recommandée pour les condensateurs utilisés pour des processeurs.

5.2.1 Densités de courant

Les condensateurs MIM constitués du diélectrique avec une épaisseur moyenne d'environ 450 nm, présentent des court-circuits à 1 V, indépendamment de la taille du plot. Le tableau 5.1 regroupe les résistances électriques($R_{électrique}$) évaluées à partir des caractéristiques courant-tension effectuées sur les mêmes plots. Les valeurs de résistances électriques sont obtenues en divisant la tension (1 V) par la valeur moyenne de courant mesurée à 1V.

Tableau 5.1 Influence du diamètre de plot (50, 100 et 200 µm) sur la résistance électrique ($R_{électrique}$) de condensateurs MIM à base de film de BST.

Diamètre du plot (µm)	**$R_{électrique}$ (kΩ)**
50	86
100	45
200	20

La résistance électrique ($R_{électrique}$) diminue avec l'augmentation du diamètre du plot. Les court-circuits observés ont pour origine la qualité du film déposé. Ce dernier possède de larges pores (Chapitre 4, section 3.5) qui favorisent la conduction entre les deux électrodes. Outre les pores, il faut aussi prendre en compte la présence d'agrégats à base de BST et les résidus organiques. Leur présence à la surface du film étant aléatoire, des valeurs différentes (deux ordre de grandeur) de densité de courant fuite sont parfois observées pour des plots de 50 µm. Toutefois, la présence de ces défauts (résidus organiques, agrégats de BT) étant plus importante pour des plots de grande taille, ceci peut expliquer la forte réduction de la résistance électrique avec l'augmentation du diamètre de plot.

5.2.2 Densités de capacité

Les courbes *C-V* (figure 5.5b) ont une forme parabolique caractéristique des diélectriques non-linéaires. Les densités de capacité obtenues à 1 V valent ~ 0.2 et 0.3 $\mu F.cm^{-2}$ respectivement pour des plots de 200 et 50 µm de diamètre. La valeur de tension pour laquelle la capacité est maximale est décentrée par rapport à 0 V. Ce décalage en tension, noté ΔV, vaut - 0.09 V pour les plots de 200 µm de diamètre. Une telle asymétrie observée est reportée dans la bibliographie et observée

lors de la caractérisation électrique de condensateurs à base de diélectriques de forte permittivité relative [176-178]. Son origine s'explique par la présence d'un champ électrique interne (*built-in electric field*) généré par une distribution inhomogène des défauts aux interfaces entre les métaux et le diélectrique ou par l'utilisation de métaux différents. Ainsi, la présence d'un champ électrique interne a été mise en évidence par W. F. Liu et al., par la mesure de barrières de potentiel différentes de 2.5 V et 1.1 V respectivement aux interfaces Pt/BSTC ($Ba_{0.5}Sr_{0.5}Ti_{0.99}Co_{0.01}O_3$) et BSTC/STN, lors de la caractérisation de condensateurs MIM [178]. De leur côté, P. Gonon *et al*., ont montré qu'outre la nature des électrodes, la fabrication de condensateur MIM sous atmosphère réduite était source de défauts (en particulier les lacunes d'oxygène) dans le film diélectrique et aux interfaces avec les électrodes de contact. Ces défauts peuvent être le siège d'une accumulation de charges et donc l'établissement d'un champ local qui va influencer le champ électrique appliqué pour la polarisation du film diélectrique [29-30]. Cette asymétrie ayant peu d'importance pour l'application visée, les efforts se sont focalisés sur la réduction de la densité de courant de fuite.

5.3 Analyse de l'effet du recuit sur les propriétés électriques de condensateurs MIM à base de films de BST nues (lot I)

5.3.1 Synthèse bibliographique

Le recuit du matériau diélectrique et/ou du condensateur fabriqué est mis à profit dans le but de réduire la densité de courant de fuite et d'augmenter la densité de capacité (section 2.3.2 du Chapitre 2). L'efficacité du recuit est démontrée pour différents matériaux tels que TiO_2 [47-49], Ta_2O_5 [52][54], la solution solide $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ ($0 \leq x \leq 1$) [57] et l'oxyde de lanthane (La_2O_3) [179]. Les paragraphes suivants présentent un bref état de l'art de l'influence du recuit sur le courant de fuite et de la densité de capacité de condensateur.

Le recuit de condensateurs MIM à base d'oxyde de lanthane (La_2O_3) est associé à une réduction du courant de fuite d'une décade et une augmentation de la densité de capacité de 10 % [179]. De la même manière, une légère augmentation de la permittivité relative (10 à 16) et une réduction du courant de fuite de deux décades (10^{-4} à 10^{-6} $A.cm^{-2}$) sont observées suite au recuit de condensateurs MIM à base d'HfO_2, l'un nu et l'autre dopé ($HfSiO_x$) [180]. Dans la majeure partie des cas, la pulvérisation est utilisée pour le dépôt du diélectrique et l'épaisseur de ce dernier varie de 50 à 500

nm. Le recuit du film et/ou du condensateur MIM permet de densifier davantage le film, réduire la concentration de défauts tels que les lacunes d'oxygène et d'améliorer les interfaces entre le diélectrique et les électrodes [60-61][180]. En outre, une réduction de la densité de courant de fuite est aussi démontrée suite à une augmentation de la barrière de potentiel (0.5 à 1 eV) à l'interface entre le diélectrique ($Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$) et l'électrode supérieure (Pt), après un recuit du condensateur MIM [58]. En s'appuyant sur ces éléments, un recuit des condensateurs MIM est effectué, puis son influence sur les propriétés électriques des MIM en question est étudiée. Les électrodes (Pt en majeure partie) et les technologies utilisées pour l'intégration du matériau diélectrique sous forme de couches minces étant différentes des nôtres, un plan d'expérience a été mis en place afin de déterminer les conditions optimales de recuit.

5.3.2 Conditions du plan d'expérience

Un recuit est effectué sur les échantillons dont les mesures de densité de courant de fuite et de capacité sont présentées ci-dessus (section 5.2). Lors de l'étude de la robustesse de condensateurs MIM, les valeurs de densité de capacité et de courant de fuite sont évaluées en faisant varier la température des dispositifs entre - 40 à 125 ºC [14-15]. Une température de recuit de T = 90 °C est privilégiée afin de limiter l'oxydation du cuivre. Dans un second temps, la durée de recuit est variée selon les conditions suivantes, 1, 13 et 25 h. Après chaque recuit, des caractérisations électriques sont effectuées à l'aide d'un analyseur de type Keithley (mesures *I-V*) et de l'impédancemètre (mesures *C-V*).

5.3.3 Principaux résultats

Impact du recuit sur la densité de courant

Le figure 5.7 regroupe les valeurs de densité de courant à 1 V extraites suite aux mesures courant-tension (*I-V*) effectuées sur 4 plots de même taille (Ø = 50, 100 et 200 µm) avant et après chaque recuit.

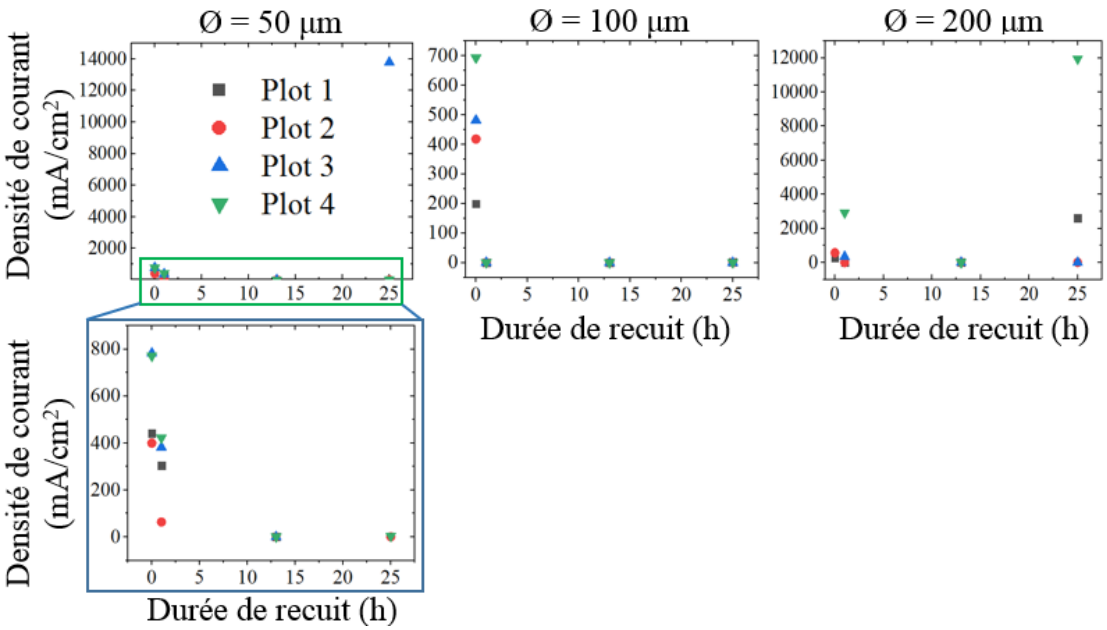


Figure 5.7 Influence de la durée du recuit sur la densité de courant – évaluée à 1V – de condensateurs MIM à base de couches minces de BST déposées par pulvérisation de jets.

Avant le recuit des dispositifs, les disparités entre les valeurs de densités de courant de MIM ayant des diamètres de plots identiques, s'expliquent par l'inhomogénéité du film. La probabilité d'avoir des défauts locaux qui altèrent l'uniformité du film telles que les pores et impuretés, est plus importante pour un plot de 100 µm qu'un plot de 50 µm. Par ailleurs, les densités de courant mesurées pour les plots de 200 µm sont très élevées et conduisent à des court-circuits. Le recuit des condensateurs MIM sur une durée d'1 h favorise une réduction de la densité de courant indépendamment de la taille du plot. Cette réduction est plus marquée pour les plots de grande taille (100 et 200 µm) dans la mesure où la densité de courant est divisée par un facteur 1000 (du $mA.cm^{-2}$ au $\mu A.cm^{-2}$).

L'augmentation de la durée de recuit (13 h) s'accompagne d'une réduction de la densité de courant. Tous les dispositifs caractérisés présentent des densités de courant de l'ordre de la centaine de $\mu A.cm^{-2}$. De plus, la réduction de la densité de courant est plus importante pour des plots de grande taille. Elle est de l'ordre de la vingtaine de $\mu A.cm^{-2}$ tandis qu'elle est vingt fois plus importante pour des plots de 50 µm (~ 400 $\mu A.cm^{-2}$). Enfin, une dégradation des propriétés diélectriques des condensateurs est observable lorsque l'on continue davantage à augmenter la durée de recuit (25 h). En effet, des densités de courant de l'ordre du $mA.cm^{-2}$ sont mesurées aussi bien pour des plots de

50 que 200 µm. Les résistances électriques sont ensuite déterminées afin de comprendre les variations de densités de courant observées suite au recuit des condensateurs MIM. Le Tableau 5.2 regroupe les valeurs moyennes des résistances électriques des condensateurs MIM caractérisées avant et après recuit.

Tableau 5.2 Influence de la durée du recuit sur la résistance électrique – mesurée à 1V – de condensateurs MIM à base de couches minces de BST déposées par pulvérisation de jets.

$R_{électrique}$ (kΩ) de condensateurs MIM (@ 1 V)

Plot (µm)	**Avant recuit**	**1 h**	**13 h**	**25 h**
50	86	91	106000	13000
100	45	47	61000	2000
200	20	47	54000	0.60

Les valeurs présentées dans le tableau 5.2 sont en accord avec les mesures de densités de courtant présentées dans la figure 5.7, dans la mesure où l'augmentation de la résistance électrique du dispositif s'accompagne d'une baisse de la densité de courant. Enfin, la diminution de la résistance électrique pour un recuit de 25 h entrainant une augmentation de la densité de courant indépendamment du diamètre des plots, nous en avons déduit qu'une phase de recuit de 13 h à T = 90 °C était la condition appropriée pour réduire la courant de fuite.

La densification du film est proposée pour expliquer la réduction de la densité de courant avec l'augmentation de la durée de recuit. Le recuit permet d'éliminer les traces de solvant piégées et la présence de pores dans le film. Des résidus de solvant sont identifiés lors de la caractérisation des films à l'aide du MEB. Ces derniers sont observables lors de la caractérisation des films déposés (Chapitre 4, section 4.5). De plus, l'échantillon est immergé pendant plusieurs heures durant l'étape de soulèvement (4 - 5 h). Le film étant poreux, on peut supposer que certaines traces de la solution (*remover* 1165) introduites lors de l'étape de soulèvement, sont contenues au sein du film malgré le séchage au jet d'azote. Le recuit permet donc d'éliminer de façon progressive les résidus de solvant. Il faudra une durée de recuit plus importante pour des plots de grande taille associés à une forte concentration de résidus de solvant. Enfin, l'élimination de ces derniers s'accompagne d'un réarrangement des nanoparticules de manière à former un film plus dense.

Lorsque l'on continue à augmenter la durée de recuit (25 h), une augmentation de la densité de courant de 3 décades est observée (du $\mu A.cm^{-2}$ au $mA.cm^{-2}$). Le film étant fin et constitué de pores

malgré la densification favorisée par le recuit, le fait de lever et déposer des pointes pour les différentes mesures (courant-tension et capacité-tension), contribue probablement une réduction de la distance séparant les électrodes. De plus, la pointe est certes approchée minutieusement du plot, mais la pression exercée n'est pas véritablement contrôlée. Cela favorise des contacts directs entre les électrodes et donc des court-circuits sur certains plots.

Impact du recuit sur la densité de capacité

Des mesures de densités de capacité sont extraites (en appliquant une tension de 1 V) sur les mêmes plots afin d'évaluer l'influence du recuit des condensateurs sur cette même valeur et les résultats sont présentés dans le tableau 5.3. L'augmentation de la densité de courant suite au 24 h de recuit s'accompagnant d'une réduction de la densité de capacité, les mesures de capacité ne sont pas réalisées.

Les valeurs de densité de capacité sont supérieures ou égales à 0.20 $\mu F.cm^{-2}$ avant le recuit des condensateurs. Une diminution de la densité de capacité est observée suite au recuit (T = 90 °C) pendant 1 h. La capacité n'est pas mesurable pour des plots de 200 µm et dans certains cas pour des plots de 100 µm de diamètre en raison du fort courant de fuite ($R_{électrique}$ faible ~ 47 kΩ). La résistance électrique augmentant avec la durée de recuit (13 h, T = 90 °C), le film diélectrique stocke mieux les charges. Par conséquent, une augmentation de la densité de capacité est observable. Certaines capacités non mesurables pour des plots de 100 et 200 µm de diamètre avant le recuit et malgré le recuit d'1 h à T = 90 °C, sont finalement mesurées après une phase de recuit de 13 h. Cela est en accord avec l'hypothèse émise selon laquelle la concentration des défauts est importante pour des plots de grande taille et requiert par conséquent une durée de recuit plus importante.

Tableau 5.3 Influence de la durée du recuit sur la densité de capacité – évaluée à 1V – de condensateurs MIM à base de couches minces de BST déposées par pulvérisation de jets.

Plot (µm) x = court-circuit	Densité de capacité (µF.cm^{-2}, @ 1V) Recuit de condensateurs MIM **Avant recuit**	**1 h**	**13 h**
Ø =	0.36	0.17	0.24
50 µm	0.26	0.14	0.25
	x	0.12	0.24
	x	0.14	0.13
Ø =	0.20	0.12	0.18
100 µm	0.21	x	0.02
	x	0.11	0.11
	x	x	0.13
Ø =	0.19	x	x
200 µm	0.36	x	0.15
	x	x	0.21
	x	x	x

Les court-circuits étant observés (lors de la mesure *C-V*) majoritairement pour des plots de grande taille (Ø ≥ 100 µm) malgré la phase de recuit, nous nous sommes concentrés principalement sur les

plots de plus petit diamètre (Ø = 50 µm) dans la suite des travaux de la thèse. Enfin la phase de recuit a finalement été ajustée à une durée 15 h.

Nous avons vu dans le chapitre 4 que les conditions optimisées de dépôt conduisent à l'oxydation du cuivre et la présence de NMP*. Les paragraphes ci-dessous présentent les propriétés électriques de ces couches.

5.4 Caractérisations électriques des échantillons de référence (lot II)

La figure 5.8 regroupe les caractéristiques courant-tension (*I-V*, figure 5.8a) et capacité-tension (*C-V*, figure 5.8b) des condensateurs MIM fabriqués à base de l'oxyde cuivreux (courbes en gris) et de l'empilement Cu_2O/NMP*(courbes en rouge). Chaque courbe de la figure 5.8 est obtenue en effectuant une moyenne sur une ensemble de 12 plots caractérisés (Ø = 50 µm) et situés à différents endroits de l'échantillon. Chaque échantillon (Al/Cu_2O/Cu et Al/Cu_2O+NMP*/Cu) a subi un traitement de recuit après métallisation selon les conditions établies ci-dessus (T = 90 ºC pendant 15h).

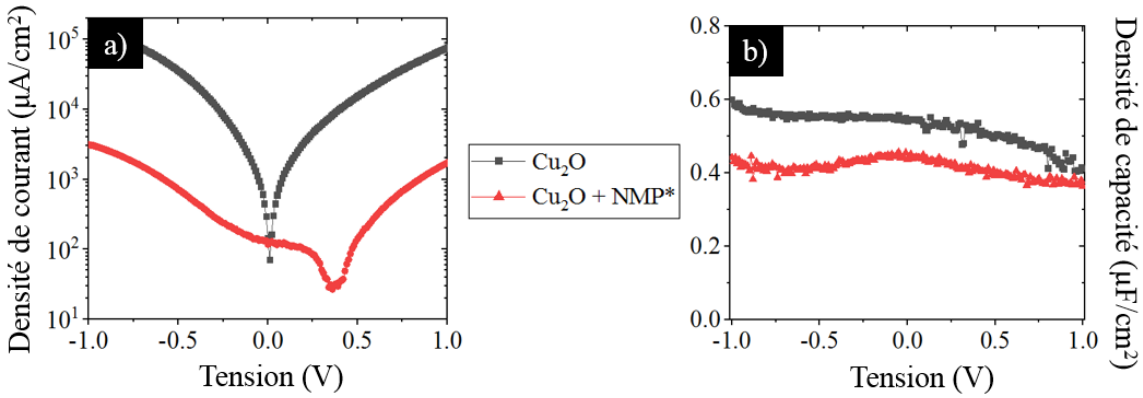


Figure 5.8 Caractéristiques *I-V* (figures 5.8a) et *C-V* (figures 5.8b) de condensateurs MIM à base de l'oxyde cuivreux d'une part (courbes en gris) et l'empilement Cu_2O/NMP* (courbes en rouge).

Densité de courant

La caractéristique *I-V* des structures MIM Al/Cu_2O + NMP*/Cu présente un décentrage en tension lié soit à une différence d'interfaces entre le diélectrique et les électrodes, soit à la présence de charges résiduelles. Les résidus organiques constituent des pièges qui limitent le transport des charges à travers le diélectrique. Cela a pour conséquence une réduction de la densité de courant

d'environ 10 décades. La densité de courant vaut environ 10^5 µA.cm^{-2} et 10^3 µA.cm^{-2} à 1 V respectivement pour les structures Al/Cu_2O/Cu et Al/Cu_2O + NMP*/Cu. Toutefois, de telles valeurs de densité de courant mesurées restent très élevées et peu compatibles avec notre cahier des charges.

Densité de capacité

La densité de capacité moyenne de la structure Al/Cu_2O/Cu diminue avec l'augmentation de la tension appliquée. La densité de capacité moyenne de la structure Al/Cu_2O + NMP*/Cu présente peu de fluctuations en comparaison de celle associée à la structure Al/Cu_2O/Cu. Les valeurs de densités de capacité dans les deux cas sont proches, 0.4 et 0.36 µF.cm^{-2}. La capacité associée à l'oxyde cuivreux est non négligeable et doit être prise en compte lors des caractérisations des dispositifs à base de couches minces de BST nues et BST-APA. La permittivité relative de l'oxyde cuivreux varie entre 70 et 90 dépendamment de l'épaisseur de la couche d'oxyde de cuivre (150 – 200 nm). Elle est nettement supérieure aux valeurs reportées dans la littérature [181-182]. Une permittivité géante (ε_r> 1000) est aussi observée lors de la caractérisation de céramique à base d'oxyde de cuivre (CuO). Une polarisation interfaciale est proposée pour expliquer l'origine d'une telle valeur. S. Sarkar *et al.* considèrent le film comme un réseau de capacités en parallèle avec les grains de CuO (conductrices) comme électrodes et les joints de grains comme isolant [171-172]. Une autre hypothèse est la contribution de traces d'eau (ε_r= 70) favorisées par les conditions de dépôt. Les paragraphes suivants présentent les caractéristiques électriques de condensateurs MIM à base de couches minces de BST.

5.4 Analyse de l'effet de l'épaisseur du film sur les propriétés électriques des condensateurs MIM à base de film de BST (lot III)

5.4.1 Conditions du plan d'expérience

Un plan d'expérience est réalisé afin d'étudier le lien entre l'épaisseur du diélectrique et les densités de courant de fuite et de capacité mesurées. Des impuretés s'apparentant aux résidus de solvant non évaporés sont observables à la surface des films obtenus avec un nombre de passes important. Une étape de recuit (T = 90 ºC pendant 15 h) est appliquée à l'ensemble des films déposés (5, 50 et 80 passes) juste après le dépôt du film de manière à s'assurer de l'évaporation complète du

solvant. Nous venons de voir que le recuit des condensateurs MIM permettait de réduire la densité de courant de trois décades (du mA.cm^{-2} au µA.cm^{-2}). Une phase de recuit est aussi réalisée après dépôt des plots d'aluminium.

5.4.2 Principaux résultats

La figure 5.9 représente l'influence du nombre de passes sur les variations des densités de courant (figure 5.9a) et de capacité (figure 5.9b) des dispositifs réalisés à base de couches minces de BST.

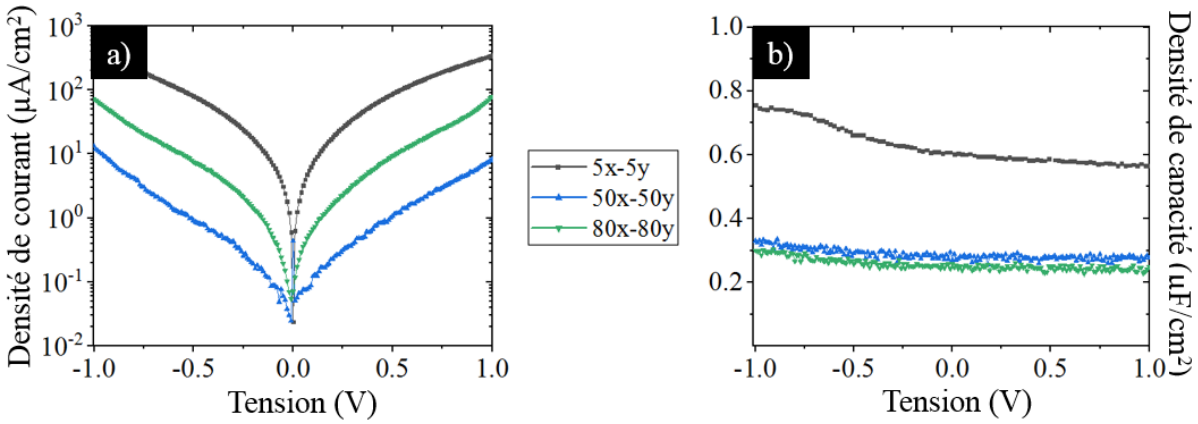


Figure 5.9 Caractéristiques *I-V* (figure 5.9a) et *C-V* (figure 5.9b) de condensateurs MIM à base de BST, après dépôt de 5 (courbe grise), 50 (courbe bleu) et 80 (courbe verte) passes.

Effet de l'épaisseur du diélectrique sur la densité de courant

L'augmentation de l'épaisseur du diélectrique conduit à la réduction de la densité de courant par un facteur 40. La densité de courant à 1 V vaut ~ 350 et 8 µA.cm^{-2} respectivement pour les condensateurs à base de couches minces de BST réalisées après 5 et 50 passes. La réduction du courant de fuite s'explique par l'élimination des chemins de conduction entre les deux électrodes. Néanmoins, une augmentation de la densité de courant est observable lorsque l'on continue à accroitre le nombre de passes (80). Différentes hypothèses sont proposées pour expliquer ce comportement, et tout d'abord, la qualité du film. Ce dernier comporte un nombre important de défauts à savoir les pores, les résidus de solvants et les agrégats à base de BST (Ø = 1 - 2 µm). L'accumulation de charges aux niveaux de ces défauts va donner lieu à un fort champ électrique local, qui peut donc amplifier le champ appliqué et être responsable de la dégradation des propriétés diélectriques des condensateurs [23][64]. En outre, les films présentent une faible adhérence avec

le substrat de cuivre. En effet, un retrait du matériau (ainsi que les plots) est observable lors du séchage de l'échantillon après l'étape de soulèvement. Cela est dû au fait que le remover 1165 et composé à 95 % de NMP. Il favorise donc le retrait des nanoparticules à la surface du cuivre. Enfin, l'adhérence étant mauvaise, il pourrait y avoir aussi un retrait des nanoparticules lors des phases de photolithographies (étalement puis développement de résines, et l'étape de séchage).

Effet de l'épaisseur du diélectrique sur la densité de capacité

La figure 5.9b présente l'influence de l'épaisseur sur la densité de capacité. La capacité étant inversement proportionnelle à l'épaisseur du diélectrique, l'augmentation de cette dernière se traduit naturellement par une baisse de la densité de capacité. Ainsi des densités de capacité variant de ~ 0.6 à 0.27 $\mu F.cm^{-2}$ sont mesurées respectivement suite à l'application d'une tension de 1 V sur des condensateurs MIM à base de films de BST obtenus avec 5 et 80 passes. On peut observer que la capacité est quasi indépendante de la tension dans le cas des dispositifs constitués de diélectrique épais (50 et 80 passes). L'évaluation de la capacité pour les films obtenus avec un nombre de passes important (50 et 80) semble suggérer que le retrait des particules (s'il y a lieu) – hypothèse émise ci-dessus – est négligeable. En revanche, elle diminue avec l'augmentation de la tension appliquée pour les condensateurs MIM à base couche minces de faible épaisseur (5 passes).

5.5 Analyse de l'effet des ligands sur les propriétés électriques de condensateurs MIM à base de film de BST-APA (lot IV)

5.5.1 Conditions du plan d'expérience

L'objectif est de définir les conditions pour lesquelles les ligands améliorent les performances électriques des condensateurs MIM. Les mêmes conditions de recuit employées dans le cas de BST (section 5.4.1 de ce Chapitre) – une phase de recuit (T = 90 ºC pendant 15 h) avant et après la métallisation – sont utilisées pour les condensateurs constitués de couches minces à base de BST-APA. Les échantillons sont ensuite caractérisés électriquement.

5.5.2 Principaux résultats

Après le dépôt de plots en aluminium à la surface des couches minces à base de BST-APA, des caractéristiques *I-V* (figure 5.10a) et *C-V* (figure 5.10b) sont extraites afin d'étudier l'influence des ligands sur les propriétés électriques des condensateurs MIM.

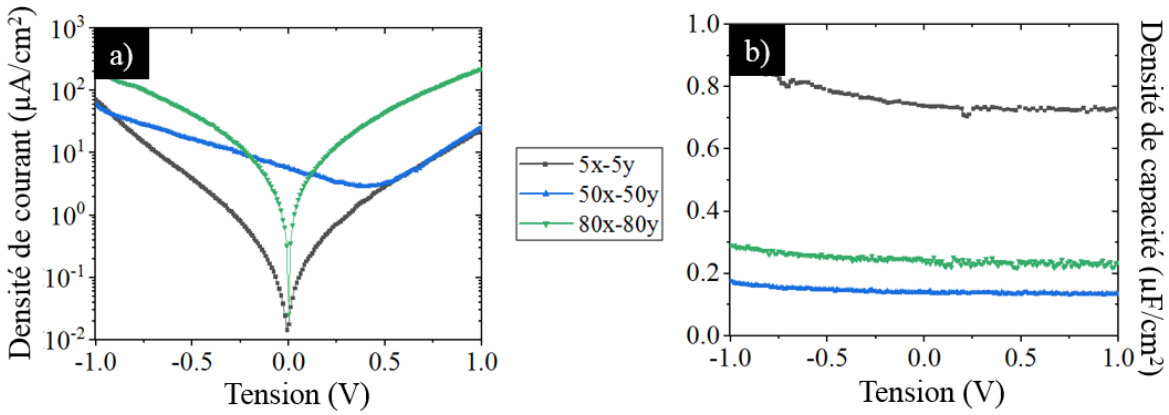


Figure 5.10 Caractéristiques *I-V* (figure 5.10a) et *C-V* (figure 5.10b) de condensateurs MIM constitués de couches minces à base de BST-APA obtenues avec 5 (courbe grise), 50 (courbe bleu) et 80 (courbe verte) passes.

Effet des ligands sur la densité de courant

Excepté la courbe associée au film obtenu avec 50 passes (figure 5.10a), l'ensemble des caractéristiques *I-V* sont symétriques par rapport à l'origine (0 V). De manière générale, la densité de courant de fuite augmente avec le nombre de passes. Elle vaut ~ 25 et 240 µA.cm^{-2} à 1 V respectivement pour les films associés à 5 et 80 passes. Ce comportement s'explique par l'augmentation de la rugosité de surface et la largeur des pores (chemins de conduction). La rugosité des films modifie la distance séparant les électrodes et augmente fortement la valeur du courant de fuite [44][80]. Cette rugosité est en grande partie liée à la présence d'agrégats à base de ligands. La courbe *I-V* associée aux condensateurs MIM constitués du diélectrique obtenu avec 50 passes présente une valeur de densité de courant1 V très proche de celle associée au film à 5 passes (~ 25 µA.cm^{-2}). L'image AFM (section 3.3 du Chapitre 3) suggère que le film déposé est dense. La diminution de la présence de pores explique sans doute la réduction de la densité de courant.

Effet des ligands sur la densité de capacité

La figure 5.10b représente les caractéristiques *C-V* obtenues suite à la caractérisation des mêmes plots. La densité de capacité diminue avec l'augmentation de l'épaisseur du film (nombre de passes). Dans le cas des films obtenus avec 50 et 80 passes, les valeurs de densité de capacité mesurées à 1 V (~ 0.3 et 0.27 $\mu F.cm^{-2}$) sont quasi-identiques à celles mesurées lors de la caractérisation de condensateurs constitués de films à base de BST (associés au nombre de passes équivalent). Néanmoins dans le cas du film mince (5 passes, ~ 200 nm), la densité de capacité moyenne des condensateurs MIM à base de BST-APA (~ 0.7 $\mu F.cm^{-2}$) est supérieure à celle mesurée suite à la caractérisation de condensateurs MIM à base de BST (~ 0.6 $\mu F.cm^{-2}$).

5.5 Analyse et discussion

Afin d'étudier la contribution des nanoparticules de BST et de ligands sur les caractéristiques I-V et C-V, nous nous sommes focalisées sur les films (BST et BST-APA, déposés avec 5 passes) pour lesquels la densité de capacité est maximale (~ 0.6 et 0.7 $\mu F.cm^{-2}$). Dans un premier temps, les échantillons sont clivés afin d'extraire l'épaisseur réelle du diélectrique. La figure 5.11 permet de comparer les vues en coupe des condensateurs MIM à base de Cu_2O (figure 5.11a), Cu_2O + NMP* (figure 5.11b), BST nues (figure 5.11c) et BST-APA (figure 5.11d).

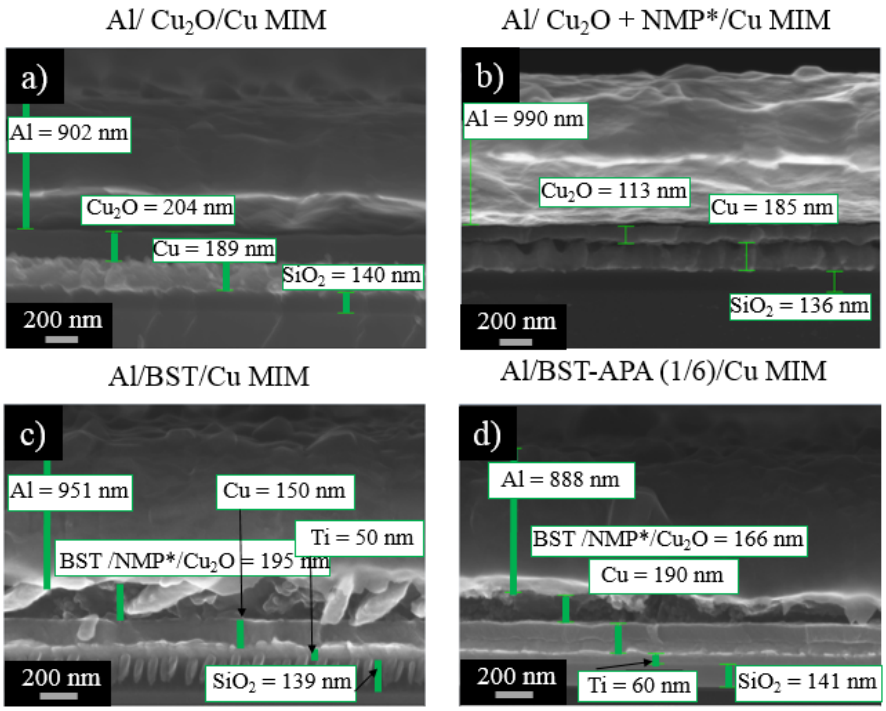


Figure 5.11 Vues MEB en coupe transversale de condensateurs MIM constitués d'aluminium et de cuivre comme électrodes et de couches minces à base de Cu_2O (figure 5.11a), Cu_2O + NMP* (figure 5.11b), BST (figure 5.11c) ou BST-APA (figure 5.11d) comme diélectrique.

En prenant en compte la taille grains mesurée à l'AFM (figure 4.22d, section 4.6), on peut considérer que l'oxydation thermique du cuivre favorise la formation d'une monocouche. La pulvérisation du NMP permet de limiter la croissance de la couche d'oxyde de cuivre, dans la mesure où un film d'environ 100 nm d'épaisseur est observé lors de la caractérisation de condensateurs ayant la structure Al/Cu_2O+NMP*/Cu. Bien que l'épaisseur du diélectrique soit réduite, la densité de capacité mesurée est du même ordre de grandeur (0.4 $\mu F.cm^{-2}$) que celle mesurée lors de la caractérisation de l'oxyde de cuivre. Cela vient du fait que les résidus organiques introduisent une capacité en série avec celle de la structure Al/Cu_2O/Cu. La permittivité relative de ces impuretés étant faible ($\varepsilon_r < 5$), elle contribue à abaisser fortement la capacité globale du dispositif.

En outre, on peut noter que les épaisseurs des films à base de BST-APA (1/6) (166 nm, figure 5.11d) ou BST (195 nm, figure 5.11c) correspondent à celles mesurées à l'aide du profilomètre (~ 200 nm). Or, l'épaisseur théorique de film de BST nues ou BST-APA continu évaluée à partir de la masse déposée et en considérant une densité de BST de 6.02 $g.cm^{-3}$, est proche de 60 nm. Les films de BST et BST-APA (1/6) ne formant pas un film complet, les couches observées comportent

les agrégats de BST ainsi que les résidus de phases organiques et une couche d'oxyde de cuivre. Les valeurs de densité de capacité mesurée à 1 V dans le cas de condensateurs MIM à base de BST nues et BST-APA (1/6) sont du même ordre de grandeur (~ 0.4 $\mu F/cm^2$) que celle extraite suite à la caractérisation de condensateur MIM à base de l'oxyde cuivre. Le film de BST ou BST-APA (1/6) ne formant pas un film continu (image SEM), l'oxyde de cuivre contribue fortement à la valeur de la capacité mesurée. Les agrégats de BST et de ligands présents permettent toutefois de limiter la conduction au vu de la faible densité de courant mesurée ($\mu A.m^{-2}$) en comparaison de celle mesurée suite à la caractérisation de MIM à base de Cu_2O ($mA.cm^{-2}$). Les paragraphes suivants discutent du modèle proposé pour évaluer la permittivité relative effective des condensateurs MIM.

Capacité effective des structures MIM Al/BST ou BST-APA(1/6)

Du fait de la présence de l'oxyde cuivreux, on peut assimiler les dispositifs caractérisés à des condensateurs en série. La capacité effective est donc liée aux propriétés physiques de la couche d'oxyde cuivreux et la couche de BST (permittivité relative et épaisseur de la couche). La capacité effective (C_{eff}) est reliée à ces paramètres par la relation suivante :

$$C_{eff} = \frac{\varepsilon_{rox} \cdot \varepsilon_{rBST} \cdot \varepsilon_0 \cdot S}{(d_{ox} \cdot \varepsilon_{rBST} + d_{BST} \cdot \varepsilon_{rox})} \quad (5.1)$$

Où S représente la surface des électrodes (en m^2), ε_o la permittivité sous vide (8.85×10^{-12} $F.m^{-1}$) et d_{BST} l'épaisseur du film de BST (nm).

On considère une épaisseur (d_{ox}) de 200 nm et une permittivité relative (ε_{rox}) de 90 à 1 kHz pour l'oxyde cuivreux. Afin de simplifier, on considèrera une permittivité relative (ε_{rBST}) de l'ordre de 260 à 1 kHz pour les particules de BST. Connaissant C_{eff} et la surface des électrodes (plots de diamètre de 50 µm), la densité de capacité peut être déterminée. La figure 5.12 présente l'évolution de la densité de capacité en fonction de l'épaisseur de la couche de BST pour différentes épaisseurs d'oxyde cuivre (30, 60 et 90 nm)

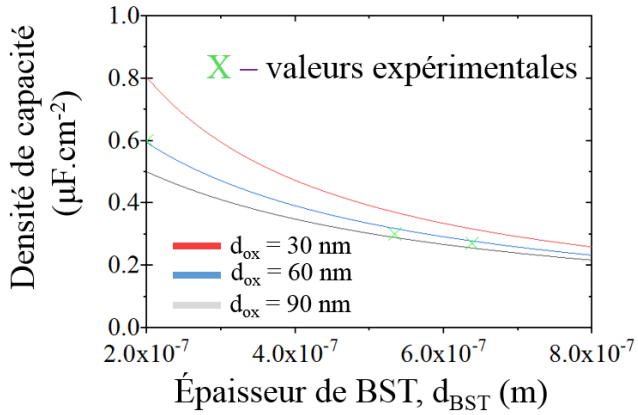


Figure 5.12 Évolution de la densité de capacité effective en fonction de l'épaisseur de la couche de BST.

De manière générale, l'augmentation de l'épaisseur de BST à la surface de Cu_2O conduit à une réduction de la densité de capacité. C_{eff} est donc conditionnée par le matériau possédant la permittivité relative la moins élevée. Dans le cas d'une épaisseur d'oxyde cuivreux de 60 nm, le modèle proposé est en bon accord avec les valeurs expérimentales. Cela confirme aussi l'hypothèse émise selon laquelle, la pulvérisation de la solution limite la croissance de la couche d'oxyde de cuivre. Ce modèle peut être amélioré en prenant en compte la présence des résidus de phases organiques. Il est néanmoins difficile d'inclure ces matériaux dans l'expression de la capacité effective, en raison de leur distribution aléatoire à la surface de l'échantillon et du manque d'information concernant leurs propriétés physiques.

Enfin, il est relativement difficile de conclure de l'apport des ligands sur les propriétés électriques, dans la mesure où les épaisseurs de NMP* et BST varient (en supposant l'épaisseur la couche d'oxyde continue) au sein de la couche constituant le diélectrique. Ainsi des valeurs de densité de capacité mesurées sur certains plots de structure Al/BST/Cu sont parfois supérieures à celles mesurées sur des plots de structure Al/BST-APA(1/6)/Cu. Les sections suivantes présentent les caractéristiques électriques de condensateurs MIM fabriqués à basse température (T = 120 ºC).

5.6 Caractérisations électriques des échantillons de référence (lot V)

Des mesures *I-V* et *C-V* sont réalisés sur les substrats de cuivre ayant subi des traitements thermiques à T = 120 ºC pendant 15 min. Dans l'un des cas, l'éthanol est pulvérisé simultanément à la surface du cuivre. Des court-circuits sont observés sur l'ensemble des échantillons. L'oxyde cuivre présent est donc négligeable.

5.7 Caractérisations électriques de condensateurs MIM (lot VI)

Les mesures *C-V* (figure 5.13) sont effectuées, dans un premier temps, sur les condensateurs MIM à base de BST BST-APA (1/1) obtenues à partir de 10 passes.

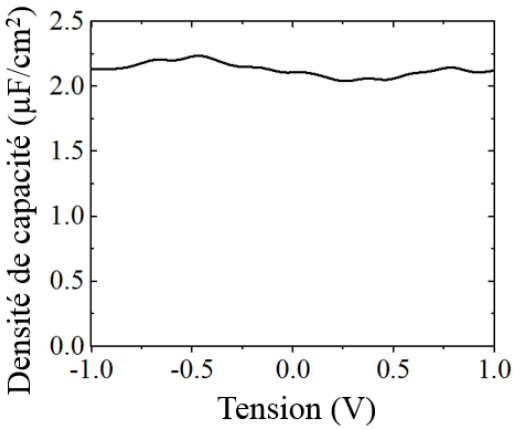


Figure 5.13. Caractéristiques *C-V* de condensateurs MIM constitués de couches minces à base de BST-APA (1/1) obtenues avec 10 passes.

Sur les 12 plots caractérisés, les valeurs densité de capacité mesurée à 1 V sont supérieures à 1 $\mu F.cm^{-2}$ pour 80 % des dispositifs fabriqués. L'oxyde de cuivre étant négligeable, les nanoparticules de BST fonctionnalisées contribuent pleinement à la valeur de densité de capacité extraite. Cette dernière est nettement supérieure aux valeurs présentées précédemment lors de la caractérisation de condensateurs MIM constitués de films minces et élaborés à haute température (0.7 $\mu F.cm^{-2}$). Enfin, cette valeur est du même ordre de grandeur voire supérieure aux valeurs reportées dans la bibliographie (section 2.4.2 du chapitre 2). Bien que certains plots présentent de faibles valeurs de courant de fuite ($nA.cm^{-2}$), les densités de courant extraites sont de l'ordre du $\mu A.cm^{-2}$.

Synthèse

Une phase de recuit (T = 90 °C pendant 15 h) appliquée aux condensateurs MIM à base de couches minces de BST, densifie le film via l'élimination de traces de solvant piégées au sein du film. Ce qui se traduit par une réduction du courant de fuite de trois décades ($mA.cm^{-2}$ au $\mu A.cm^{-2}$). La couche d'oxyde de cuivre (ε_r = 70-90) est associée à une densité de capacité élevée (0.4 $\mu F.cm^{-2}$) mais ayant des propriétés proches d'un semi-conducteur, des densités courant de fuite élevées ($mA.cm^{-2}$) sont mesurées. Le film de BST-APA (1/1) réalisé à basse température (T = 120 ºC) étant dense, des densités de capacité élevées ($\geq 1 \mu F.cm^{-2}$) sont mesurables, démontrant ainsi l'intérêt de la pulvérisation de jets comme technologie alternative pour la fabrication et l'intégration de condensateurs MIM dans l'industrie de la microélectronique.

Chapitre 6 Conclusion et perspectives

6.1 Synthèse générale

Le projet de thèse ambitionnait de fabriquer des condensateurs de découplage à forte densité de capacité (> 1 $\mu F.cm^{-2}$) en s'appuyant sur des matériaux innovants et des technologies compatibles avec les critères requis en milieu industriel. Pour atteindre cet objectif, nous nous sommes appuyés, d'une part, sur les nanoparticules de BST (synthétisées par voie supercritique) fonctionnalisées par le ligand APA et, d'autre part, sur la pulvérisation de jets pour l'intégration de ces matériaux sous forme de couches minces sur un substrat de cuivre. Une électrode en aluminium est ensuite déposée par évaporation sur le film à base des nanoparticules fonctionnalisées (BST-APA) permettant la fabrication de condensateur de structure métal-isolant-métal (MIM). Les principaux résultats des travaux effectués durant ce projet peuvent être synthétisés en trois axes :

- La préparation de suspensions stables à base de BST-APA.

Les nanoparticules de BST (Ø = 16 ± 2 nm) synthétisées par voie supercritique forment des agrégats (Ø ~ 500 nm), dont la taille peut être largement réduite par l'utilisation d'un sonicateur. Le choix du solvant est critique car il doit favoriser la dispersion des nanoparticules tout en étant compatible avec les conditions utilisées pour le dépôt de films minces. Les solutions constituées d'agrégats de petite taille (Ø < 100 nm) sont obtenues en utilisant le NMP comme solvant et il a été démontré qu'elles sont stables sur deux mois. Des ligands spécifiques (3-aminopopylphosphonique, APA) sont greffés à la surface des nanoparticules afin de maximiser la répulsion entre les agrégats d'une part, et d'autre part, d'améliorer l'adhésion des nanoparticules de BST au substrat de cuivre.

- Le dépôt de films à partir de ces solutions par pulvérisation de jets

Le phénomène dit de «tâche de café» est intrinsèquement lié au dépôt de films minces à l'aide de la pulvérisation de jets, et conduit à l'obtention d'un film présentant une structure poreuse. De plus, la faible adhérence des nanoparticules au substrat de cuivre et la présence d'agrégats (Ø ≥ 1 µm) rendent complexes le dépôt de films denses et uniformes. Le pH de la solution est modifié afin d'augmenter la force d'interaction entre le substrat et les nanoparticules de BST-APA (1/1). En outre, l'utilisation d'un mélange de solvant (effet Marangoni) permet d'obtenir localement des films denses. Enfin, les résultats obtenus indiquent qu'une épaisseur de 1 µm peut être considérée

comme critique lors de l'élaboration de film par pulvérisation de jets, dans la mesure où les films ayant des épaisseurs inférieures à cette valeur ne sont pas continus sur des surfaces de 1 cm^2.

- La réduction du courant de fuite et l'augmentation de la densité de capacité

Les condensateurs MIM constitués de films à base de BST nues présentent des valeurs de densité de courant de l'ordre du $mA.cm^{-2}$, qui peuvent être réduites d'un facteur 1000 ($\mu A.cm^{-2}$) par un recuit des dispositifs mis en œuvre après le dépôt de plots d'aluminium. Une densité de capacité moyenne de 0.7 $\mu F.cm^{-2}$, a pu être extraite suite à la caractérisation de condensateurs MIM à base de BST-APA (1/6), du fait de la présence d'une couche d'oxyde de cuivre. La densification des films permet d'obtenir des densités de capacité élevées et de faibles courants de fuite.

6.2 Perspectives proposées

A court terme, nous proposons que ces perspectives s'inscrivent dans une démarche centrée sur deux grands objectifs.

Bien que l'adhérence des films obtenus, en s'appuyant sur le mélange de solvants (éthanol/eau), soit meilleure que celle des films réalisés à haute température, elle reste à améliorer. En s'appuyant sur les conditions de dépôt établies dans cette thèse, des dépôts de films de BST pourraient être réalisés sur différents substrats compatibles avec les procédés d'intégration de la microélectronique (Ni, Ti, Al, TiN) suivis de tests d'adhérence. L'ensemble des métaux proposés s'oxydant, un travail sous atmosphère inerte est recommandé.

Après sélection du substrat, il serait pertinent dans un premier temps de fixer la température du dépôt en accord avec la nature du substrat. Selon la durée d'évaporation du solvant, il serait intéressant d'étudier l'influence de la température sur le pH de la solution, la tension de surface du solvant ainsi que la charge des particules ; l'objectif étant d'analyser l'impact sur la taille des agrégats (DLS). Une fois la solution préparée, des analyses quantitatives (angle de contact, nombre de Marangoni, vitesse d'évaporation, humidité…) permettraient d'étudier l'évaporation d'une gouttelette sur le substrat à la température choisie. Les images optiques ainsi que les observations MEB et AFM permettent certes d'analyser l'état de surface des dépôts à différentes échelles, mais les zones étudiées sont limitées en termes de surface (< 1 mm^2). Il serait donc pertinent par la suite de s'appuyer sur des équipements qui permettent de combiner ces outils d'analyse tout en couvrant une plus large surface.

La deuxième phase des travaux devra s'articuler autour de la densification du film. La pulvérisation d'une solution à base de ligands ou d'un polymère dilué sur le film déposé peut être envisagée. Une fois les films désirés obtenus, des condensateurs MIM pourraient être fabriqués et caractérisés afin d'extraire les propriétés électriques des films déposés. La grande surface spécifique des films obtenus par la pulvérisation de jets pourrait être mise à profit dans divers domaines, tels que celui des capteurs ou catalyse. De plus, la structure poreuse des films peut constituer un moule qui permettrait de déposer/ou faire croître localement le matériau désiré.

Cette thèse a permis de clairement démontrer que l'élaboration de films à l'aide de la pulvérisation de jets est complexe mais qu'elle constitue une alternative prometteuse pour la fabrication de condensateurs MIM à forte densité de capacité.

LISTE DES RÉFÉRENCES

[1]. Kikuchi K., Ueda C., Takemura K., Shimada O., Gomyo T., Takeuchi Y., Okubo T., Baba K., Aoyagi M., Sudo T. and Otsuka K, ‘‘Low-impedance evaluation of power distribution network for decoupling capacitor embedded interposers of 3-D integrated LSI system’’, In *2010 60th IEEE Electronic Components and Technology Conference (ECTC)*, San Diego, USA, pp. 1455-1460, 2010.

[2]. X. Zhang, J. K. Lin, S. Wickramanayaka, S. Zhang, R. Weerasekera, R. Dutta, K. F. Chang, K.-J. Chui, H. Y. Li, D. S. W. Ho, L. Ding, G. Katti, S. Bhattacharya and D.-L. Kwong, ‘‘Heterogeneous 2.5D integration on through silicon interposer’’, *Applied Physics Reviews*, 2(2), pp. 021308, 2015.

[3]. S. J. Koester, A. M. Young, R. R. Yu, S. Purushothaman, K. N. Chen, D. C. La Tulipe and E. J. Sprogis, ‘‘Wafer-level 3D integration technology’’ *IBM Journal of Research and Development*’’, 52(6), pp.583-597, 2008.

[4]. C.-G. Hwang, ‘‘Keynote, IEEE IEDM, San Francisco’’. [Online]. Available: www.samsung.com/us/news/3435.

[5]. K.-N. Chen and K.-N. Tu, ‘‘Materials challenges in three-dimensional integrated circuits’’, *Mrs Bulletin*, 40(3), pp. 219-222, 2015.

[6]. R. Chaware, G. Hariharan, J. Lin, I. Singh, G. O’Rourke, K. Ng, S. Y. Pai, ‘‘Assembly challenges in developing 3D IC package with ultra-high yield and high reliability’’, In *2015 65th IEEE Electronic Components and Technology Conference (ECTC)*, pp. 1447-1451, 2015.

[7]. Lau, J. H, ‘‘Evolution, challenge, and outlook of TSV, 3D IC integration and 3D silicon integration’’. In IEEE *Advanced Packaging Materials (APM), International Symposium*, Xiamen, China, pp. 462-488, 2011.

[8]. R. Bertran, A. Buyuktosunoglu, P. Bose, T. J. Slegel, G. Salem, S. Carey, R. F. Rizzolo, T. Strach, ‘‘Voltage noise in multi-core processors: empirical characterization and optimization opportunities’’, In : IEEE 47th *Annual IEEE/ACM International Symposium on Microarchitecture (MICRO),* pp. 368-380, 2014.

[9]. K. H. Safaryan, ‘‘Power noise optimization with decoupling capacitors’’, In : *IEEE East-West Design & Test Symposium (EWDTS)*, pp. 1-4, 2017.

[10]. M. Yoshizawa, A. Hattori, H. Hatano, Y. Han, O. Horiuchi, Y. Katoh, T. Nakura, ‘‘Improvement of power integrity with Sub-RDL STO thin film capacitors for WLP/FO-WLP’’, In : IEEE *CPMT Symposium Japan (ICSJ)*. pp. 163-166, 2017.

[11] M. A. Alam, M. H. Azarian and Michael Osterman, ‘‘Effectiveness of embedded capacitors in reducing the number of surface mount capacitors for decoupling applications’’, *Circuit World*, 36(1), pp. 22-30, 2010.

[12]. P. M. Raj, D. Balaraman, I. R. Abothu, C. Yoon, N. K. Kang and R. Tummala, ‘‘Integrating high-k ceramic thin film capacitors into organic substrates via low-cost solution processing’’, In *IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies*, *30*(4), pp. 585-594, 2007.

[13]. M. Yoshizawa, S. Oyamada, A. Hattori, T. Nakura and K. Asada, ‘‘Improvement of power integrity with thin film capacitors embedded in organic interposer’’, In *IEEE CPMT Symposium Japan*, pp. 122-125, 2014.

[14]. O. Guillier, Thèse de doctorat, Université de Grenoble Alpes, 2015.

[15] A. Takano, M. Sunohara, M. Higashi, I. Hayakawa, K. I. Ohta & Y. Sasajima, ‘‘Development of Si interposer with low inductance decoupling capacitor’’, In *2011 61st IEEE Electronic Components and Technology Conference (ECTC)*, Lake Buena Vista, FL, USA, pp. 849-854, 2011.

[16]. A. Shibuya, A. Ouchi and K. Takemura, ‘‘A silicon interposer with an integrated thin film decoupling capacitor and through-silicon vias’’. IEEE *Transactions on Components and Packaging Technologies (CPMT)*, 33(3), pp. 582-587, 2010.
[17]. M. Yoshizawa, S. Oyamada, A. Hattori, T. Nakura and K. Asada, ‘‘Improvement of power integrity with thin film capacitors embedded in organic interposer’’, In *IEEE CPMT Symposium Japan*, pp. 122-125, 2014.
[18]. O. Guillier, Thèse de doctorat, Université de Grenoble Alpes, 2015.
[19] A. Takano, M. Sunohara, M. Higashi, I. Hayakawa, K. I. Ohta & Y. Sasajima, ‘‘Development of Si interposer with low inductance decoupling capacitor’’, In *2011 61st IEEE Electronic Components and Technology Conference (ECTC)*, Lake Buena Vista, FL, USA, pp. 849-854, 2011.
[20]. A. Shibuya, A. Ouchi and K. Takemura, ‘‘A silicon interposer with an integrated thin film decoupling capacitor and through-silicon vias’’. IEEE *Transactions on Components and Packaging Technologies (CPMT)*, 33(3), pp. 582-587, 2010.
[21]. D. Zhao, Q. Tian, Z. Zhou, G. Wang, Y. Meng, D. Kou, W. Zhou, D. Pan and S. Wu, ‘‘Solution-deposited pure selenide CIGSe solar cells from elemental Cu, In, Ga, and Se’’, *Journal of Materials Chemistry A*, 3(38), pp. 19263-19267, 2015.
[22]. J. Hervé, N. Tchognia, Y. Arba, B. Hartiti, A. Ridah, J.-M. Ndjaka, P. Thevenin, ‘‘Effect of sulfurization time on properties of Cu_2ZnSnS_4 thin films obtained by sol–gel deposited precursors’’, *Optical and Quantum Electronics*, 48(2), pp. 134, 2016.
[23]. Z. M. Dang, J. K. Yuan, J. W. Zha, T. Zhou, S. T. Li, and G. H. Hu, ‘’Fundamentals, processes and applications of high-permittivity polymer–matrix composites’’, *Progress in Materials Science*, 57(4), pp. 660-723, 2012.
[24]. S. Gandhi, S. Xiang, P. M. Raj, V. Sundaram, M. Swaminathan, & R. Tummala, ‘‘A low-cost approach to high-k thin film decoupling capacitors on silicon and glass interposers’’, In *2012 62nd IEEE Electronic Components and Technology Conference (ECTC)*, IEEE, San Diego, CA, USA, pp. 1356-1360.
[25]. F.-C. Chiu, ‘‘A review on conduction mechanisms in dielectric films’’’ *Advances in Materials Science and Engineering*, vol. 2014, 2014.
[26] 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), pp. 2121, 2003.
[27] N. Gaillard, thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, 2005.
[28] M. Kahn, thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, 2010.
[29] 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), p. 233504, 2010.
[30]. P. Gonon, C. Vallée. ‘‘Modeling of nonlinearities in the capacitance-voltage characteristics of *high*-k metal-insulator-metal capacitors’’. *Applied physics letters*, 90(14), pp. 142906, 2007.
[31]. D. Kannadassan, R. Karthik, M. Shojaei Baghini, P.S. Mallick. ‘‘Modeling the voltage nonlinearity of high-k MIM capacitor’’. *Journal of Solid state electronics*, 91, pp. 112-117, 2014.
[32]. K. C. Chiang, C. H. Cheng, K. Y. Jhou, H. C. Pan, C. N. Hsiao, C. P. Chou and S. P. McAlister, ‘‘High-temperature leakage improvement in metal–insulator–metal capacitors by work–function tuning’’, *IEEE Electron Device Letters*, 28(3), pp. 235-237, 2007.
[33]. H. Cheng, H. H. Hsu, W. B. Chen, A. Chin, and F. S. Yeha, ‘‘Characteristics of cerium oxide for metal–insulator–metal capacitors’’, *Electrochemical Solid-State Letters*, 13(1), p. H16-19, 2010.

[34]. P. Gonon, C. Vallée. ‘‘Understanding capacitance-voltage nonlinearities in microelectronic metal-insulator-metal (MIM) capacitors’’. IEEE *11th International Conference on the Properties and Applications of Dielectric Materials (ICPADM)*, pp. 636-639, 2015.
[35]. ITRS. International Technology Roadmap for Semiconductors: Executive summary. Semiconductor industry associations. [Online]. Available : www.itrs.net.
[36]. Y. Min, R. Olmedo, M. Hill, K. Radhakrishnan, K. Aygun, M. Kabiri-Badr, R. Panat, S. Dattaguru and H. Balkan, ‘‘Embedded capacitors in the next generation processor’’, In In *2013 63rd IEEE Electronic Components and Technology Conference (ECTC),* pp. 1225-1229, 2013.
[37]. P. Muthana, A. Engin, M. Swaminathan, R. Tummala, V. Sundaram, B. Wiedenman, “Design, modeling, and characterization of embedded capacitor networks for core decoupling in the package”, *IEEE Transactions On Advanced Packaging*, 2007.
[38]. Faradflex. ‘‘Ultra-thin laminates for higher performance PCBs, modules & chip packages’’. [online]. Available, https://www.faradflex.com/wp-content/uploads/2018/11/FaradFlexBrochure112118.pdf.
[39]. Dupont. ‘‘Embedded planar capacitor laminate**,** [online]. Available, http://www.dupont.com/content/dam/dupont/products-and-services/electronic-and-electrical-materials/printed-circuit-board-materials/documents/DEC-HK-04J-datasheet.pdf.
[40]. 3M™. ‘‘Embedded capacitance material (ECM)’’, [online]. Available, http://multimedia.3m.com/mws/media/430083O/3m-embedded-capacitance-material-ecm-data-sheet-80-0011-3700-1.pdf.
[41]. Sanmina. ‘‘Embedded passives’’, [online]. Available, http://www.sanmina.com/wp-content/uploads/2016/05/pcb_fabrication.pdf.
[42]. S. D. Cho, J. Y. Lee, J. G. Hyun and K. W. Paik, ‘‘Study on epoxy/$BaTiO_3$ composite embedded capacitor films (ECFs) for organic substrate applications’’. *Materials Science and Engineering: B*, 110(3), pp. 233-239, 2004.
[43]. J. Li, S. Ma, H. Liu, Y. Guan, J. Chen, Y. Jin, W. Wang, L. Hu and S. He, ‘‘Design, fabrication and characterization of TSV interposer integrated 3D capacitor for SIP applications’’, In: *IEEE 68th Electronic Components and Technology Conference (ECTC)*, pp. 1974-1980, 2018.
[44]. J. Pointet, thèse de doctorat, Université de Grenoble Alpes, 2015.
[45]. A. Chaker, thèse de doctorat, Université de Grenoble Alpes, 2018.
[46]. W. Jeon, S. H. Rha, W. Lee, C. H. An, M. J. Chung, S. H. Kim, C. Jin Cho, S. K. Kim and C. S. Hwang, ‘‘Asymmetry in electrical properties of Al-doped TiO_2 film with respect to bias voltage’’, *physica status solidi (RRL)–Rapid Research Letters*, 9(7), pp. 410-413, 2015.
[47]. A. Chaker, P. Gonon, C. Vallée and A. Bsiesy, ‘‘High capacitance density of 185 nF/mm^2 achieved in three-dimensional MIM structures using TiO_2 as a dielectric’’, *Applied Physics Letters*, *110*(24), pp. 243501, 2017.
[48]. C. H. Cheng, S. H. Lin, K. Y. Jhou, W. J. Chen, C. P. Chou, F. S. Yeh, J. Hu, M. Hwang, T. Arikado and S. P. McAlister, ‘‘High density and low leakage current inTiO_2 MIM capacitors processed at 300 °C’’, *IEEE Electronic devices Letters*, 29(8), 2008.
[49]. 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’’, In : *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, pp. 012024, 2010.
[50] S. K. Kim, G. W. Hwang, W. D. Kim and C. S. Hwang, ‘‘Transformation of the crystalline structure of an ALD TiO_2 film on a Ru electrode by O_3 pretreatment’’, *Journal of Electrochemical and solid-state letters*, 9(1), F5-F7, 2006.
[51]. D. Q. Yu, W.S. Lau, H. Wong, X. Feng, S. Dong and K.L. Pey, ‘‘The variation of the leakage current characteristics of W/Ta_2O_5/W MIM’’, *Microelectronics Reliability*, 61 pp. 95–98, 2016.

[52]. D.H. Triyoso, W. Weinreich, K. Seidel, M. G. Nolan, P. Polakowski, D. Utess, S. Ohsiek, K. Dittmar, M. Weisheit, M. Liebau and R. Fox, ''ALD Ta_2O_5 and Hf-doped Ta_2O_5 for BEOL compatible MIM'', In : *2014 IEEE International Conference on IC Design & Technology (ICICDT)*, pp. 1-4, 2014.
[54]. M.-K. Kim, W.-H. Kim, T. Lee and H. Kim, ''Growth characteristics and electrical properties of Ta_2O_5 grown by thermal and O_3-based atomic layer deposition on TiN substrates for metal–insulator–metal capacitor applications capacitors with the thickness of the bottom W electrode'', *Thin Solid Films*, 542, pp. 71–75, 2013.
[55]. O. Guiller, S. Joblot, Y. Lamy, A. Farcy, and E.Defay, ''Through silicon capacitor co-integrated with TSVs on silicon interposer'', *Microelectronic Engineering*, 120, pp. 121-126, 2014.
[56]. V. Martinez, C. Besset, F. Monsieur, D.Ney, L. Montès, G. Ghibaudo, ''New insight into tantalum pentoxide Metal-Insulator-Metal (MIM) capacitors: Leakage current modeling, self-heating, reliability assessment and industrial applications'', In *IEEE International Reliability Physics Symposium*, p. 225-229, 2008.
[57]. M. Vehkamäki, T. Hatanpää, M. Ritala, M. Leskelä, S. Väyrynen and E. Rauhala, ''Atomic layer deposition of $BaTiO_3$ thin films effect of barium hydroxide formation'', *Chemical Vapor Deposition*, 13(5), pp. 239-246, 2007.
[58]. D. J. R. Appleby, N. K. Ponon, K. S. K. Kwa, S. Ganti, U. Hannemann and P. K. Petrov, N. M. Alford and A. O'Neill, ''Ferroelectric properties in thin film barium titanate grown using pulsed laser deposition'', *Journal of Applied Physics*, 116(12), p. 124105, 2014.
[59]. J. Guillan, thèse de doctorat, Université Joseph Fourier -Grenoble I, 2005.
[60]. S. Li, C. Ghinea, T. J. M. Bayer, M. Motzko, R. Schafranek and A. Klein, ''Electrical properties of *(*Ba*,*Sr*)*TiO_3 thin films with Pt and ITO electrodes: dielectric and rectifying behaviour'', *Journal of Physics: Condensed Matter*, 23(33), pp. 334202, 2011.
[61]. J. Li and X. Dong, ''Effect of post-annealing on leakage currents of (Ba,Sr)TiO_3 thin film prepared by pulsed laser deposition'', *Materials Letters*, 59, pp. 2863 – 2866, 2005.
[62]. M.-S. Tsai, S.-C. Sun and T.-Y. Tseng, ''Effect of bottom electrode materials and annealing treatments on the electrical characteristics of $Ba_{0.47}Sr_{0.53}TiO_3$ film capacitors'', *Journal of American Ceramic Society,* 82(2), pp. 351–58, 1999.
[63] T. Siponkoski, M. Nelo, J. Peräntie, J. Juuti and H. Jantunen, ''$BaTiO_3$–P(VDF-TrFE) composite ink properties for printed decoupling capacitors'', *Composites Part B: Engineering*, 70, pp. 201-205, 2015.
[64] J. Lim, J. Kim, Y. J. Yoon, H. Kim, H. G. Yoon, S. N. Lee and J. Kim, ''All inkjet-printed metal-insulator-metal (MIM) capacitor'', *Current Applied Physics*, 12, pp. 14-17, 2012.
[65]. J.-H. Joo, J.-M. Seon, Y.-C. Jeon, K.-Y. Oh, J.-S. Roh and Jae-Jeong Kim, ''Improvement of Pt/Ba(Sr)TiO_3/Pt leakage currents of capacitors'', *Applied Physics Letters*, 70 (22), pp. 3053-3055, 1997.
[66]. B. Nagaraj, S. Aggarwal and R. Rameshb, ''Influence of contact electrodes on leakage characteristics in ferroelectric thin films'', *Journal of applied physics*, 90(1), pp. 375-382, 2001.
[67]. W. Benhadjala, I. Bord-Majek, L. Béchou, E. Suhir, M. Buet, F. Rougé, V. Gaud and Y. Ousten, ''Effect of processing factors on dielectric properties of $BaTiO_3$/hyperbranched polyester core-shell nanoparticles'', In *2013 63rd IEEE Electronic Components and Technology Conference (ECTC),* pp. 1767-1772, 2013.
[68]. P. Kim, S. C. Jones, P. J. Hotchkiss, J. N. Haddock, B. Kippelen, S. R. Marder and J. W. Perry, ''Phosphonic acid-modified barium titanate polymer nanocomposites with high permittivity and dielectric strength''. *Advanced Materials*, 19(7), pp. 1001- 1005, 2007.

[69]. Y. Rao, J. Yue and C. P. Wong, ‘‘Material characterization of high dielectric constant polymer–ceramic composite for embedded capacitor to RF application’’, *Active and passive electronic components*, 25(1), pp. 123-129, 2002.
[70]. X. Zhao, C. Hinchliffe, C. Johnston, P. J. Dobson and P. S. Grant, ‘‘Spray deposition of polymer nanocomposite films for dielectric applications’’, *Materials Science and Engineering : B*, 151(2), pp. 140-145, 2007.
[71]. S. H. Xie, B. K. Zhu, X. Z. Wei, Z. K. Xu and Y. Y. Xu, ‘Polyimide/$BaTiO_3$ composites with controllable dielectric properties’’, *Composites Part A: Applied science and manufacturing*, 36(8), pp. 1152-1157, 2005.
[72]. J. Ihlefeld, B. Laughlin, A. Hunt-Lowery, W. Bordland, A. Kingon and J.-P. Maria, ‘‘Copper compatible Barium titanate thin films for embedded passives’’, *Journal of Electroceramics*, 14, pp. 95–102, 2005.
[73]. V. Khiratkar, R. Aepuru and H. S. Panda, ‘‘Morphology-controlled ultrafine $BaTiO_3$-based PVDF–HFP nanocomposite: synergistic effect on dielectric and electro-mechanical properties’’, *Bulletin Materials Science*, 41, pp. 107, 2018.
[74]. X. Huang and P. Jiang, ‘‘Core–shell structured high-k polymer nanocomposites for energy storage and dielectric applications’’, *Advanced Materials*, *27*(3), pp. 546-554, 2015.
[75]. Y. Huang, X. Huang, L. S. Schadler, J. He and P. Jiang, ‘‘Core@double-shell structured nanocomposites : a route to high dielectric constant and low loss material’’, *ACS Applied Materials and Interfaces*, *8*(38), pp 25496–25507, 2016.
[76]. S. Gandhi, S. Xiang, M. Kumar, H. Sharma, P. Chakraborti, P. M. Raj, R. Tummala, ‘‘Dielectric–electrode interactions in glass and silicon-compatible thin-film (Ba,Sr)TiO_3 capacitors’’, *Journal of Materials Science : Materials in Electronics*, 28, pp. 595–600, 2017.
[77]. W. Zhang, J. Ouyang, L. Kang, H. Cheng, Q. Yang, F. Hu, ‘‘Influence of top contact noble metals on leakage current properties of epitaxial $BaTiO_3$ film capacitors’’, *Journal of Materials Science : Materials in Electronics*, 26(12), p. 9962-9969, 2015.
[78] N. Gaillard, thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, 2005.
[79] G. Vescio, J. López-Vidrier, R. Leghrib, A. Cornet and A. Cirera, ‘‘Flexible inkjet printed high-k HfO_2-based MIM capacitors’’, *Journal of Materials Chemistry C*, 4(9), pp. 1804-1812.
[80]. D. A. Jameel, ‘‘Thin film deposition processes’’, *International Journal of Modern Physics and Applications*, 1(4), pp. 193-199, 2015.
[81] K.-I. Mimura, F. Dang, K. Kato, H. Imai, S. Wada, H. Haneda and M. Kuwabara, ‘‘Fabrication of dielectric nanocubes in ordered structure by capillary force assisted self-assembly method and their piezoresponse properties’’, *Japanese Journal of Applied Physics*, 12(5), pp. 3853-3861, 2012.
[82] K.-I. Mimura and K. Kato, ‘‘Fabrication and characterization of perovskite nanocube ordering structures via capillary-force-assisted self-assembly process’’, *Japanese Journal of Applied Physics*, 566, pp. 285-288, 2013.
[83]. K.-W. Jang and K.-W. Paik, ‘‘Screen printable epoxy/$BaTiO_3$ embedded capacitor pastes with high dielectric constant for organic substrate applications’’, *Journal of applied polymer science*, 110(2), pp. 798-807, 2008.
[84]. X. Hou, S. C. Ng, J. Zhang, J. S. Chang, ‘‘Polymer nanocomposite dielectric based on P(VDF-TrFE)/PMMA/$BaTiO_3$ for TIPs-pentacene OFETs’’, *Organic Electronics*, 17, pp. 247-252, 2015.
[85]. E. E. Foos, W. Yoon, M. P. Lumb, Joseph G. Tischler and T. K. Townsend, ‘‘Inorganic photovoltaic devices fabricated using nanocrystal spray deposition’’, *ACS applied materials & interfaces*, vol. 5(18), pp. 8828-8832, 2013.

[86]. B. A. Williams, N. D. Trejo, A. Wu, C. S. Holgate, L. F. Francis and E. S. Aydil, ‘‘Copper−zinc−tin−sulfide thin films via annealing of ultrasonic spray deposited nanocrystal coatings’’, *ACS applied materials & interfaces*, vol. 9(22), pp. 18865-18871, 2017.
[87]. S. Hashimoto, T. Sugie, Z. Zhang, K. Yamashita and M. Noda, ‘‘Effects of final annealing in oxygen on characteristics of $BaTiO_3$ thin films for resistance random access memory’’, *Journal of Applied Physics*, 54(10S), pp. 10NA12, 2015.
[88] A. Le Febvrier, Thèse de doctorat, Université de Rennes, 2012.
[89] M. Ragheb, Thèse de doctorat. Université de Nantes, 2013.
[90] T. Broux, Thèse de doctorat. Université de Rennes 2014.
[91] S. Förster and W. Widdra, ‘‘Ultrathin perovskites: from bulk structures to new interface concepts’’ in oxide materials at the two-dimensional limit’’, 234, Eds. Cham: Springer, chapter 13, pp. 361-376, 2016.
[92] L. M Eng, ‘‘Nanoscale domain engineering and characterization of ferroelectric domains’’, *Nanotechnology*, 10, pp. 405-411, 1999.
[93]. H. Ghayour and A. Majid. ‘‘A brief review of the effect of grain size variation on the electrical properties of BaTiO3-based ceramics’’, *Powder technology*, 292 p. 84-93, 2016.
[94]. V. R. Mudinepalli, L. Feng, W.-C. Lin and B. S. Murty. ‘‘Effect of grain size on dielectric and ferroelectric properties of nanostructured $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$ ceramics’’, *Journal of Advanced Ceramics*, 4(1), p. 46-53, 2015.
[95]. C. Fang, L. Yan Chen and D. X. Zhou, ‘‘Influence of domain on grain size effects of the dielectric properties of $BaTiO_3$ nanoceramics and nanoparticles’’, *Journal of Physica B : Condensed Matter*, 409, pp. 83-86, 2013.
[96]. X.-H. Wang, I-W. Chen, X.-Y. Deng, Y.-D. Wang and L.-T. Li, ‘‘New progress in development of ferroelectric and piezoelectric nanoceramics’’, *Journal of Advanced Ceramics,* 4(1), pp. 1–21, 2013.
[97]. G. Zhang, E. Allahyarov and L. Zhu, ‘‘Polymer nanodielectric: current accomplishments and future challenges for electric storage’’, In : ‘‘ ‘Nano and micro structured materials for energy and biomedical applications latest developments challenges and future directions’’, *Springer*, Singapore, pp. 1-48, 2018.
[98]. H. Amorín, R. Jimenez, J. Ricote and A. Castro and M. Algueró, ‘‘The effects of ceramic nanostructuring in high-sensitivity piezoelectrics’’, in: Nanoscale ferroelectrics and multiferroics: key processing and characterization issues, and nanoscale effects, pp. 512-553, 2016.
[99]. L. R. Prado, N. S. de Resende, R. S. Silva, S. M. S. Egues, G. R. Salazar-Banda, ‘‘Influence of the synthesis method on the preparation of barium titanate nanoparticles’’, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, vol. 103, pp. 12-20, 2016.
[100]. R. Böttcher, C. Klimm, D. Michel, H.-C. Semmelhack, G. Völkel, H.-J. Gläsel, and E. Hartmann, ‘‘Size effect in Mn^{2+}-doped BaTiO3 nanopowders observed by electron paramagnetic resonance’’, *Physical Review B*, vol. 62(3), p. 2085, 2000.
[101]. D. levasseur, ‘‘ Nouvelle génération de capacités intégrées: influence des matériaux sur les performances diélectriques des capacités en couches minces’’, Thèse de doctorat, Université de Bordeaux, 2013.
[102]. L. Zhou, P. M. Vilarinho and J. L. Baptista, ‘‘Dependence of the structural and dielectric properties of $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ ceramic solid solutions on raw material processing’’, *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 19(11), pp. 2015-2020, 1999.
[103] R.D. Shannon, ‘‘Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides’’, *Acta Crystallographica*, Section A, 32, pp. 751-767, 1967.

[104]. Calire Laulhé, ‘‘Structure locale dans un ferroélectrique relaxeur: $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$’’, Thèse de doctorat, Université de Grenoble, 2007.
[105]. G. Philippot, C. Elissalde, M. Maglione, C. Aymonier, ‘‘Supercritical fluid technology: A reliable process for high quality $BaTiO_3$ based nanomaterials’’, *Advanced Powder Technology*, vol. 25(5), p. 1415-1429, 2014.
[106]. K. I. Othman, A. A. Hassan, M. El-Sayed Ali, S. M. El-Raghy, R. A. Karim, O. A. A. Abdelal and F. El-Zhraa, ‘‘Effect of high energy milling on the preparation and properties of barium titanate’’, *Arab Journal of Nuclear Sciences and Applications*, 45(4), pp. 335-343, 2012.
[107]. K. I. Othman, A. A. Hassan, O. A. A. Abdelal, E. S. Elshazly, M. E.-S. Ali, S. M. El-Raghy and S. El-Houte, ‘‘Formation mechanism of barium titanate by solid-state reactions’’, *International Journal of Scientific & Engineering Research*, 5(7), p. 1460-1465, 2014.
[108]. J Adam, G Klein and T Lehnert, ‘‘Hydroxyl content of $BaTiO_3$ nanoparticles with varied size’’, *Journal of the American Ceramic Society*, 96(9), pp. 2987-2993, 2013.
[109]. Q. Ma, K.-I. Mimura and Kazumi Kato, ‘‘Diversity in size of barium titanate nanocubes synthesized by a hydrothermal method using an aqueous Ti compound’’, *CrystEngComm*, 16(36), pp. 8398, 2016.
[110]. A. Z. Simões, F. Mouraa, T. B. Onofrea, M. A. Ramirezc, J. A. Varelac, E. Longoc, ‘‘Microwave-hydrothermal synthesis of barium strontium titanate nanoparticles’’, *Journal of Alloys and Compounds*, 508, pp. 620-624, 2010.
[111]. J. Li, K. Inukai, A.Tsuruta, Y.Takahashi, W. Shin, ‘‘Synthesis of highly disperse tetragonal $BaTiO_3$ nanoparticles with core–shell by a hydrothermal method’’, *Journal of Asian Ceramic Societies*, 5(4), p. 444-451, 2017.
[112]. L. R. Pradoa, N. S. de Resendeb, R. S. Silvac, S. M. S. Eguesa, G. R. Salazar-Bandaa. ‘‘Influence of the synthesis method on the preparation of barium titanate nanoparticles’’. Chemical Engineering and Processing, vol. 103, p. 12–20, 2016.
[113] A. Khanfekr, M. Tamizifar, and R. Naghizadeh, ‘‘Effects of a donor concentration on the structure of Nb-doped nano-sized $BaTiO_3$ powders prepared by microwave-hydrothermal synthesis methods’’, *Journal of Structural Chemistry*, 57(1), pp. 181-187, 2016.
[114]. B. Giroire, Thèse de doctorat, Université de Bordeaux, 2016.
[115]. G. Philippot, Thèse de doctorat, Université de Bordeaux, 2014.
[116]. H. Reverón, C. Elissalde, C. Aymonier, O. Bidault, M. Maglione, F. Cansell, ‘‘Supercritical fluid route for synthesizing crystalline barium strontium titanate nanoparticles’’, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 5, pp. 1741–1744, 2005.
[117]. H. Reverón, C. Elissalde, C. Aymonier, C. Bousquet, M. Maglione and F. Cansell, ‘‘Continuous supercritical synthesis and dielectric behaviour of the whole BST solid solution’’, *Nanotechnology*, 17, pp. 3527–3532, 2006.
[118]. A. El ghandouri, S. Sayouri, T. Lamcharfi and L. Hajji, ‘‘Effect of strontium on the structural and piezoelectric properties of the sol gel processed barium titanate’’, *Journal of Materials and Environment Sciences*, 8(S), pp. 4945-4962, 2017.
[119]. C. Schmitt, Thèse de doctorat, Université de Montpellier, 2015.
[120]. M. Azar, Thèse de doctorat, Univeristé de Lyon, 2009.
[121]. M. Rossano, Thèse de doctorat, Univeristé du Havre, 2014.
[122]. S. V. Sokolov, K. Tschulik, C. Batchelor-McAuley, K. Jurkschat and R. G. Compton, ‘‘Reversible or not? Distinguishing agglomeration and aggregation at the nanoscale’’, *Analytical chemistry*, 87(19), pp. 10033-10039, 2015.
[123]. T. Voisin, Thèse de doctorat, Univeristé de Bordeaux, 2017.

[124]. H.-Y. Wang Y.-Y. Chena and Y.-Q. Zhang, ‘‘Processing and characterization of powdered silk micro-and nanofibers by ultrasonication’’, *Materials Science and Engineering*: C, 48, pp. 444-452, 2015.
[125]. V. S. Nguyen, D. Rouxel, R. Hadji, B. Vincent and Yves Fort, ‘‘Effect of ultrasonication and dispersion stability on the cluster size of alumina nanoscale particles in aqueous solutions’’, *Ultrasonics sonochemistry*, 18(1), pp. 382-388, 2011.
[126]. O. Zribi, Y. Garbovskiy and A. Glushchenko, ‘‘Single-step colloidal processing of stable aqueous dispersions of ferroelectric nanoparticles for biomedical imaging’’, *Materials Research Express*, 1(4), pp. 045401, 2014
[127]. V. Canseco Ruiz, Thèse de doctorat, Université de Bordeaux, 2009
[128]. X. Li, C. Zou, X. Lei and W. Li, ‘‘Stability and enhanced thermal conductivity of ethylene glycol-based SiC nanofluids’’, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 89, pp. 613-619, 2015
[129]. S. Mallakpour and M. Madani, ‘‘A review of current coupling agents for modification of metal oxide nanoparticles’’, *Progress in Organic Coatings*, 86, pp. 194-207, 2015.
[130]. L. Zeininger, L. Portilla, M. Halik and A. Hirsch, ‘‘Quantitative determination and comparison of the surface binding of phosphonic acid, carboxylic acid, and catechol ligands on TiO_2 nanoparticles’’, *Chemistry–A European Journal*, 22(38), pp. 13506-13512, 2016.
[131]. Ultrasonic liquid processor. [online]. Available. https://www.bioke.com
[132]. I.M. Mahbubul, I.M. Shahrul, S.S. Khaleduzzaman, R. Saidur, M.A. Amalina and A. Turgut, ‘‘Experimental investigation on effect of ultrasonication duration on colloidal dispersion and thermophysical properties of alumina–water nanofluid’’, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 88, pp. 73-81, 2015.
[133]. H. Yu, S. Hermann, S.E. Schulz, T. Gessner, Z. Dong and W.J. Li, ‘‘Optimizing sonication parameters for dispersion of single-walled carbon nanotubes’’, *Journal of Chemistry Physics*, 408, pp. 11-16, 2012.
[134]. F. Yua , Y. Chen, X. Liang, J. Xua, C. Lee , Q. Liang, P. Taoa and T. Denga, ‘‘Dispersion stability of thermal nanofluids’’, *Progress in Natural Science : Materials International*, 27(5), pp. 531-542, 2017.
[135]. G. H Hsiue, L. W. Chu and I. N. Lin, ‘‘Optimized phosphate ester structure for the dispersion of nano-sized barium titanate in proper non-aqueous media’’, *Journal of Colloids Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects,* 294(1-3), pp. 212-220, 2007.
[136]. S. N. Chirikov, ‘‘Comparison of particle size measurements of some aqueous suspensions by laser polarimetry and dynamic light scattering’’, In: *Journal of Physics: Conference Series. IOP Publishing*, 747(1), pp. 012051, 2016.
[137]. W. J. Tseng and S.-R. Wang, ‘‘Dispersion and rheology of $BaTiO_3$ nanoparticles in ethanol-ispopropanol solvents’’, *Journal of Electroceramics*, 18(3-4), pp. 197-204, 2007.
[138]. R. Le Dantec, Y. Mugnier, G. Djanta, L. Bonacina, J. Extermann, L. Badie, C. Joulud, M. Germann, D. Rytz, J. Pierre Wolf and C. Galez, ‘‘Ensemble and individual characterization of the nonlinear optical properties of ZnO and $BaTiO_3$ nanocrystals’’. Journal of Physics Chemistry C, 115(31), pp. 15140-15146, 2011.
[139]. T. Hasan, V. Scardaci, P. Tan, A.G. Rozhin, W.I. Milne and A.C. Ferrari, Stabilization and ‘‘Debundling” of single-wall carbon nanotube dispersions in N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) by polyvinylpyrrolidone (PVP), *Journal of Physical Chemistry C*, 111, pp. 12594–12602, 2007.
[140]. D. Konios, M. M. Stylianakis, E. Stratakis and E. Kymakis, ‘‘Dispersion behaviour of graphene oxide and reduced graphene oxide’’, *Journal of Colloid and Interface science*, 460, pp. 108-112, 2014.

[141]. J. M. Zook, R. I. MacCuspie, L. E. Locasio, M. D. Halter and J. T. Elliot, ‘‘Stable nanoparticle aggregates/agglomerates of different sizes and the effect of their size on hemolytic cytotoxicity’’, *Nanotoxicology*, 5(4), pp. 517-530, 2011
[142]. Z. Ji, X. Jin, S. George, T. Xia,#, H. Meng,, X. Wang, E. Suarez, H. Zhang, E. M.V. Hoek, H. Godwin, A. E. Nel and J. I. Zink, ‘‘Dispersion and stability optimization of TiO_2 nanoparticles in cell culture media’’, *Environmental science & technology*, 44(19), pp. 7309-7314, 2010.
[143]. M.C. Blanco López, B. Rand, F.L. Riley, ‘‘The isoelectric point of $BaTiO_3$’’. *Journal of the European Ceramic Society*, 20(2), p. 107-118, 2000.
[144]. H. -H. Wu and K. -C. Hsu, ‘‘Effect of pH on the properties of barium titanate slurries with an aniomic dispersant’’, *Journal of applied polymer science*, 101(2), pp. 1082-1088, 2006.
[145]. D. A. Schaeffer, G. Polizos, D. B. Smith, D. F. Lee, S. R. Hunter and P. G. Datskos. ‘‘Optically transparent and environmentally durable superhydrophobic coating based on functionalized SiO_2 nanoparticles’’, *Nanotechnology*, 26(5), pp. 055602, 2015.
[146]. R. M. Patil, P. B. Shete, N. D. Thorat, S. V. Otari, K. C. Barick, A. Prasad, R. S. Ningthoujam, B. M. Tiwalea and S. H. Pawar. ‘‘Non-aqueous to aqueous phase transfer of oleic acid coated iron oxide nanoparticles for hyperthermia application’’, *RSC Advances*, 4(9), pp. 4515-4522, 2014.
[147]. R. Anthony Harris, P. M. Shumbula and H. van der Walt, ‘‘Analysis of the interaction of surfactants oleic acid and oleylamine with iron oxide nanoparticles through molecular mechanics modeling’’, *Langmuir*, 31(13), pp. 3934-3943, 2015.
[148]. C. S. Pauly, A.-C. Genix, J. G. Alauzun, G. Guerrero, M.-S. Appavou, J. Pérez, J. Oberdisse and P. H. Mutin, ‘‘Simultaneous phase transfer and surface modification of TiO_2 nanoparticles using alkylphosphonic acids: optimization and structure of the organosols’’, *Langmuir*, 31(40), pp. 10966-10974, 2015.
[149]. S. Mallakpour and M. Madani, ‘‘A review of current coupling agents for modification of metal oxide nanoparticles’’, *Progress in Organic Coatings*, 86, pp. 194-207, 2015.
[150]. C. E. Taylor, D. K. Schwartz, ‘‘Octadecanoic acid self-assembled monolayer growth at sapphire surfaces’’, *Langmuir*, 19(7), pp. 2665-2672, 2005.
[151]. G. Feng, Maîtrise, Institut technologique de Georgia, 2012.
[152]. A. Fateh, M. Aliofkhazraei and A.R. Rezvanian, ‘‘Review of corrosive environments for copper and its corrosion inhibitors’’, *Arabian Journal of Chemistry*, 2017.
[153]. M. B. Petrović Mihajlović and M. M. Antonijević, ‘‘Copper corrosion inhibitors. Period 2008-2014. A review’’, *International Journal of Electrochemical Sciences*, 10(2), pp. 1027-1053, 2015.
[154]. C. Boyer, V. Bulmus, P. Priyanto, W. Yang Teoh, R. Amal and T. P. Davis, ‘‘The stabilization and bio-functionalization of iron oxide nanoparticles using heterotelechelic polymers’’, *Journal of Materials Chemistry*, vol. 19(1), pp. 111-123, 2009.
[155]. M. Raza, A. Bachinger, N. Zahn and G. Kickelbick, ‘‘Interaction and UV-stability of various organic capping agents on the surface of anatase nanoparticles’’, *Materials*, 7(4), pp. 2890-2912, 2014.
[156]. A. Roevens, J. G.Van Dijck M. Tassi, J. D'Haen, R. Carleer, P. Adriaensens, F. Blockhuys and V. Meynen, ‘‘Revealing the influence of the solvent in combination with temperature, concentration and pH on the modification of TiO_2 with 3PA’’, *Materials Chemistry and Physics*, 184, pp. 324-334, 2016.
[157]. H. J. Ye, W. Z. Shao and L. Zhen, ‘‘Tetradecylphosphonic acid modified $BaTiO_3$ nanoparticles and its nanocomposite,’’, *Journal of Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 427, pp. 19-25, 2013.

[158]. S. Mohapatra, S and P. Pramanik, ‘‘Synthesis and stability of functionalized iron oxide nanoparticles using organophosphorus coupling agents,’’ *Journal of Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 339(1-3), pp. 35-42, 2009.
[159]. A. Mailleur, ‘‘Évaporation de gouttes sur un substrat soluble’’, Thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon, 2016.
[160]. S. Landry, Mémoire de maîtrise, Université de Sherbrooke, 2016.
[161]. C. W. Beier, M. A. Cuevas and R. L. Brutchey, ‘‘Effect of surface modification on the dielectric properties of $BaTiO_3$ nanocrystals’’, *Langmuir*, 26(7), pp. 5067-5071, 2009.
[162]. S. A. Paniagua, A. J. Giordano, O’N. L. Smith, S. Barlow, H. Li, N. R. Armstrong, J. E. Pemberton, J.-L. Brédas, D. Ginger and S. R. Marder, ‘‘Phosphonic acids for interfacial engineering of transparent conductive oxides’’, *Chemical reviews*, 116(12), pp. 7117-7158, 2016.
[163]. C. Berrueco, P. Alvarez, S. Venditti, T. J. Morgan, A. A. Herod, M. Millan and R. Kandiyoti, ‘‘Sample contamination with NMP-oxidation products and byproduct-free NMP removal from sample solutions’’, E*nergy & Fuels*, *23*(6), pp. 3008-3015, 2009.
[164]. V. V. Dick, I. A. Solov'yov and A. V. Solov'yov, ‘‘Nanoparticles dynamics on a surface: fractal pattern formation and fragmentation’’, In *Journal of Physics: Conference Series*. IOP Publishing, 248(1), pp. 012025, 2010.
[165]. K. Meienberg, Mémoire de Licence, Université du Colorado Boulder, 2015.
[166]. G. Salek, ‘‘Elaboration et caractérisation de films minces absorbants de lumière à partir de dispersions colloïdales de nanoparticules d’oxydes $Mn_{3-x}Co_xO_4$ ($0 \leq x \leq 3$)’’, Thèse de doctorat, Université de Toulouse III- Paul Sabatier, 2013.
[167]. L. De Los Santos Valladares, D. H. Salinas, A. B. Dominguez, D. A. Najarr, S. I. Khondaker, T. Mitrelias, C. H. W. Barnes, J. A. Aguiar, Y. Majima, ‘‘Crystallization and electrical resistivity of Cu_2O and CuO obtained by thermal oxidation of Cu thin films on SiO_2/Si substrates’’, *Thin Solid Films*, *520*(20), pp. 6368-6374, 2012.
[168]. A. Chapelle, ‘‘Elaboration et caractérisation de films minces nanocomposites obtenus par pulvérisation cathodique radiofréquence en vue de leur application dans le domaine des capteurs de CO_2’’, Thèse de doctorat, Université de Toulouse III- Paul Sabatier, 2012.
[169]. A. Altaweel, ‘‘Synthèse de nanostructures d’oxyde de cuivre par micro-post-décharge microondes à pression atmosphérique’’, Thèse de doctorat, Université de Lorraine, 2014.
[170]. S.-K. Lee, H.-C. Hsu, W.-H. Tuan, ‘‘Oxidation Behavior of Copper at a Temperature below 300 °C and the Methodology for Passivation’’, *Materials Research*, *19*(1), 51-56, 2016.
[171]. S. Sarkar, P. Kumar, J. Bijay, K. Chaudhuri, H. Sakata, ‘‘Copper (II) Oxide as a Giant Dielectric Material’’, *Applied physics letters*, *89*(21), 212905, 2006.
[172]. S. Sarkar, Pradip Kumar Jana and B. K. Chaudhuri, ‘‘Colossal internal barrier layer capacitance effect in polycrystalline copper (II) oxide’’, *Applied Physics Letters*, *92*(2), 022905, 2008.
[173]. B. Sobac, ‘‘Evaporation de gouttes sessiles : des fluides purs aux fluides complexes’’, Thèse de doctorat, Université d’Aix-Marseille, 2012.
[174]. A. Kumar Thokchom and S. Shin, ‘‘Dynamical clustering and band formation of particles in a Marangoni vortexing droplet’’, *Langmuir*, 2019.
[175]. R. Bhardwaj, X. Fang, P. Somasundaran and D. Attinger, ‘‘Self-assembly of colloidal particles from evaporating droplets: role of DLVO interactions and proposition of a phase diagram’’, *Langmuir*, vol. 26(11), pp. 7833-7842, 2010.
[176]. G. E. Pikea, W. L. Warren, D. Dimos, B. A. Tuttle, R. Ramesh, J. Lee, V. G. Keramidas Bellcore and T. Evans Jr, ‘‘Voltage offsets in (Pb,La)(Zr,Ti)O_3 thin films’’. *Applied physics letters*, 66(4), pp. 484-486, 1995.

[177]. J. Lee, C. H. Choi, B. H. Park, T. W. Noh and J. K. Lee, ‘‘Built-in voltages and asymmetric polarization switching in thin film capacitors’’, *Applied physics letters*, 72(25), pp. 3380-3382, 1998.
[178]. W.F. Liu, S. Y. Wang and C. Wang, ‘‘Asymmetric electrical properties in Pt/$Ba_{0.5}Sr_{0.5}Ti_{0.99}Co_{0.01}O_3$/Nb-doped $SrTiO_3$ capacitors’’, *Physica B: Condensed Matter*, 406(18), pp. 3406-3409, 2011.
[179]. O. Mangla, A. Srivastava, Y. Malhotra, K. (K.) Ostrikov, ‘‘Metal-insulator-metal capacitors based on lanthanum oxide high-κ dielectric nanolayers fabricated using dense plasma focus device’’, *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena*, 32(3), pp. 03D107, 2014.
[180]. S.-W.Jeong, H.J.Lee, K. S. Kim, M. T. You, Y. Roh, T. Noguchi, W. Xianyu and J.Jung, ‘‘Effects of annealing temperature on the characteristics of ALD-deposited HfO_2 in MIM capacitors’’, *Thin Solid Films*, 515(2), pp. 526-530, 2006.
[181]. T. D. Musho, C. Wildfire, N. M. Houlihan, E. M. Sabolsky and D. Shekhawat, ‘‘Study of Cu_2O particle morphology on microwave field enhancement’’, *Materials Chemistry and Physics*, *216*, p. 278-284, 2018.
[182]. P. A Korzhavyi and B. Johansson, ‘‘Literature review on the properties of cuprous oxide Cu_2O and the process of copper oxidation’’, *Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co.*, 2011.

LISTE DES PUBLICATIONS

- Communications

[1]. E. Tetsi, G. Philippot, I. B. Majek, C. Aymonier, J. Audet, L. Béchou and D. Drouin, ‘‘Auto-assemblage de nanoparticules de $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$ pour la réalisation de condensateurs de découplage intégrés sur interposeur pour l’électronique 3D’’, In *Journées Nationales du Réseau Doctoral de Microélectronique (JNRDM)*, 8.2(15), pp. 93, 2016.

[2]. E. Tetsi, G. Philippot, I. B. Majek, C. Aymonier, J. Audet, L. Béchou and D. Drouin ‘‘$Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ (x = 0.4) nanoparticles dispersion for 3D integration of decoupling capacitors on glass interposer’’, In *IEEE 6th Electronic System-Integration Technology Conference (ESTC)*, pp. 1-9, Grenoble, 2016.

[3]. E. Tetsi, G. Philippot, I. B. Majek, C. Aymonier, R. Lemire, J. Audet, L. Béchou and D. Drouin, ‘‘Fabrication of high capacitance density capacitor using spray coated $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$ thin films’’, In *IEEE 68th Electronic Components and Technology Conference (ECTC)*, pp. 1389-1395), San Diego, 2018.

[4]. E. Tetsi, G. Philippot, I. B. Majek, C. Aymonier, R. Lemire, J. Audet, L. Béchou and D. Drouin, ‘‘Spray coating of $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$ nanoparticles : a low-cost and scalable process for the deposition of dielectric thin films’’, In *44th International Conference on Micro and Nanoengineering (MNE)*, Copenhagen, 2018.

- Article

[1]. E. Tetsi, G. Philippot, I. B. Majek, C. Aymonier, R. Lemire, J. Audet, L. Béchou and D. Drouin, ‘‘$Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$ thin films deposited by spray coating for high capacitance density capacitors’’, *physica status solidi (a)*, 215(23), pp. 1800478, 2018.