



**HAL**  
open science

# Etude et optimisation de capacités MIM 3D à haute densité d'énergie fortement intégrées sur silicium

Sandrine Madassamy

► **To cite this version:**

Sandrine Madassamy. Etude et optimisation de capacités MIM 3D à haute densité d'énergie fortement intégrées sur silicium. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Grenoble Alpes, 2016. Français. NNT : 2016GREAT044 . tel-03270921

**HAL Id: tel-03270921**

**<https://theses.hal.science/tel-03270921v1>**

Submitted on 25 Jun 2021

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

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

## THÈSE

Pour obtenir le grade de

### **DOCTEUR DE LA COMMUNAUTE UNIVERSITE GRENOBLE ALPES**

Spécialité : **EEATS/Génie électrique**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

**Sandrine MADASSAMY**

Thèse dirigée par « **Alain SYLVESTRE** » et  
codirigée par « **Denis BUTTARD** »

préparée au sein du **Laboratoire G2Elab**  
dans l'**École Doctorale EEATS (électronique, électrotechnique,  
automatique & traitement du signal)**

## **Etude et optimisation de capacités MIM 3D à haute densité d'énergie fortement intégrées sur silicium**

Thèse soutenue publiquement le « **24 Juin 2016** »,  
devant le jury composé de :

**M. Jinbo BAI**

Directeur de Recherche à l'École Centrale de Paris,

Examineur

**M. Alain BRAVAIX**

Professeur à Université de Toulon,

Rapporteur

**M. Costel-Sorin COJOCARU**

Chargé de recherche à l'École Polytechnique de Palaiseau,

Rapporteur

**M. Alain SYLVESTRE**

Professeur à l'Université Grenoble Alpes,

Directeur de thèse

**M. Denis BUTTARD**

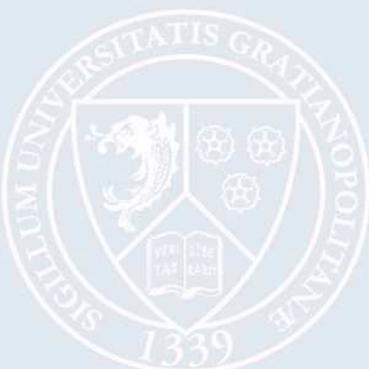
Professeur à l'Université Grenoble Alpes,

Co-Directeur de thèse

**M. Frédéric VOIRON**

Ingénieur chez IPDIA,

Co-Encadrant





## Remerciements

J'ai effectué ma thèse dans le cadre d'une convention CIFRE avec la société IPDIA. L'essentiel des travaux ont été réalisés et menés en collaboration avec les laboratoires LCRF du CEA-Leti, SiNaPS au CEA et G2Elab de l'INP Grenoble.

J'exprime mes remerciements à l'ensemble des membres du jury. Tout d'abord, je souhaite remercier M. Alain BRAVAIX et M. Costel-Sorin COJOCARU, qui en tant que rapporteurs, ont accepté d'évaluer mon manuscrit de thèse dans des délais très courts. Je tiens à témoigner ma reconnaissance à Monsieur Jinbo BAI, pour avoir accepté d'être président de mon jury de thèse et surtout d'avoir été le premier à croire en moi en me recommandant fortement pour ce sujet de thèse.

Je souhaite exprimer ma gratitude à mes deux directeurs de thèse, M. Alain SYLVESTRE et M. Denis BUTTARD pour leur soutien lors de la dernière année de thèse. Ils m'ont permis par leur forte implication (soirées et week-end parfois lors de la dernière ligne droite) de remettre le manuscrit et soutenir dans les temps. Merci pour votre écoute, vos conseils et vos encouragements me permettant d'aborder ma thèse dans les meilleures conditions et en toute autonomie. Merci Alain de m'avoir donné ma chance et d'avoir cru en moi jusqu'à la fin et de m'avoir également permis d'accéder aux mesures d'impédance très importantes pour la fin de cette thèse. Merci Denis de m'avoir permis d'accéder aux savoir-faire et aux équipements de la nanostructuration, point centrale de ma thèse. Merci pour tout à tous les deux.

Je souhaite adresser ma gratitude à M. Frederic VOIRON pour son soutien indéfectible tout au long de cette thèse, son encadrement de qualité avec une forte implication, des apports scientifiques et industriels composés de discussions constructives, son franc-parler et ses qualités humaines pour me permettre d'affronter un contexte extrêmement politique de collaborations industrielles autour de ma thèse. J'ai beaucoup appris et apprécié travailler avec toi, Fred.

Je remercie Mme Catherine BUNEL, directrice R&D de m'avoir accueilli au sein du service R&D d'IPDIA. Je souhaite remercier particulièrement M. Florent LALLEMAND pour sa sympathie, pour m'avoir épaulé au sein d'IPDIA lors des premiers mois de ma thèse, ainsi que ces conseils concernant la technologie PICS IPDIA. Je remercie également l'ensemble des autres membres du service R&D pour leur sympathie.

Je souhaite remercier l'ensemble des membres du laboratoire G2Elab où j'ai pu effectuer des mesures d'impédances sur mes capacités. Je voudrais remercier M. Nicolas ROUGER et M. Alexis DERBEY pour leur gentillesse, leur sympathie et pour m'avoir permis d'accéder au banc de mesure sous pointe « carapace » nécessaire aux mesures d'impédance des composants. Je voudrais remercier l'ensemble des doctorants du laboratoire pour leur sympathie.

Je voudrais tout particulièrement exprimer mes remerciements à M. Emmanuel HADJI, chef de laboratoire SiNaPS pour m'avoir permis de pouvoir accéder au banc d'essai d'anodisation où j'ai pu avec une grande liberté faire l'ensemble de mes expérimentations. Je le remercie

également pour sa sympathie. Je remercie également l'ensemble des membres du laboratoire du SiNaPs.

Je souhaite remercier M. Christophe BILLARD, chef du laboratoire LCRF au sein du CEA Leti pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire. Je remercie Mme Aude LEFÈVRE et M. Guy PARAT pour les discussions lors des réunions d'avancement et pour m'avoir permis d'accéder aux salles blanches du 41.01 et du BHT en toute autonomie. Je remercie également M. Thierry CLARET et Mme Delphine FERREIRA pour leur gentillesse et leur aide. Je remercie Mme Christine COURTOIS pour m'avoir rendu la vie plus facile administrativement au sein du CEA.

Je souhaite remercier Anh Phuong NGUYEN (thésard-compagnon de galère) pour sa sympathie et son aide sur les aspects caractérisations dès le début de ma thèse lorsque le monde de la microélectronique m'était encore lointain. Je tiens à remercier Ludovic FOURNEAU pour ses supers conseils, sa sympathie et les discussions intéressantes.

Je souhaite remercier les thésards et CDD que j'ai pu côtoyer lors de ma thèse pour leur sympathie : Ibrahima, Luca, Salim, Iliass, Olivier, Mélissa, Clara, Saber, Florian et tous ceux que j'ai oubliés.

Je finirai par adresser mes remerciements à ma chère mère qui m'a toujours soutenue aussi bien moralement que financièrement et sans qui je ne serai sans doute pas arrivée aussi loin. Pour leur soutien affectif, je remercie également mes proches, ma tante Christine, mes cousins Patrice et Grégory, mes amis les plus proches Émilie, Bruno, Astrid et je n'oublie pas mon Ti Doudou pour son soutien sans faille et pour m'avoir supporté jusqu'au bout de ces trois ans.

## Glossaire

<b>AAO</b>	<i>Anodic Aluminum Oxide</i> (alumine nanoporeuse)
<b>ALD</b>	<i>Atomic Layer Deposition</i> (Dépôt par couche atomique)
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	Alumine (constante diélectrique autour de 9). Diélectrique constituant le condensateur.
<b>Anodisation de l'aluminium</b>	Procédé électrochimique permettant la fabrication de la matrice d'alumine nanoporeuse à partir de l'aluminium. ( <i>Sous-anodisation</i> = anodisation incomplète (aluminium non totalement consommé) et <i>Sur-anodisation</i> = matrice nanoporeuse totalement formée et formation d'un oxyde sur la couche d'arrêt à l'anodisation).
<b>Aspect ratio</b>	Facteur de forme (Diamètre / Hauteur).
<b>Composant</b>	Représente ici un condensateur MIM 3D (TiN/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /TiN) au sein de la matrice nanoporeuse avec ses deux électrodes externes (supérieure d'aluminium et inférieure de silicium ou titane/silicium).
<b>Couche barrière d'alumine nanoporeuse</b>	Fine couche d'alumine nanoporeuse en fond de pore.
<b>Couche métallique intermédiaire</b>	Couche métallique entre la matrice nanoporeuse et le silicium. Elle permet d'assurer le contact électrique en fond de pore de la capacité MIM sur le substrat. Elle sert également de couche d'arrêt à l'anodisation.
<b>Démonstrateur</b>	Plaque de silicium sur laquelle se trouve la matrice nanoporeuse de paramètres déterminés. Elle comprend plusieurs composants au sein d'une seule et même structure d'alumine nanoporeuse.
<b>E<sub>bd</sub></b>	Champ de claquage de la capacité.
<b>Électrode externe supérieure</b>	Plot d'aluminium circulaire servant à reprendre le contact électrique en face avant.
<b>Échantillon</b>	Structure nanoporeuse vierge sans les couches MIM de la capacité. Elle sert à l'optimisation du contact électrique en fond de pore.
<b>Matrice/Structure d'alumine nanoporeuse</b>	Structure nanoporeuse dans laquelle sont déposées les différentes couches de la capacité MIM. Les paramètres de la matrice sont : <ul style="list-style-type: none"> <li>- <b>D<sub>int</sub></b> : Distance interpore_Distance entre le centre de deux pores,</li> <li>- <b>D<sub>p</sub></b> : Diamètre de pore,</li> <li>- <b>H<sub>p</sub></b> : Hauteur de pore,</li> <li>- <b>E<sub>Al2O3</sub></b> : Épaisseur de la matrice nanoporeuse.</li> </ul>
<b>MEB</b>	Microscope Électronique à Balayage.
<b>MIM</b>	Métal-Isolant-Métal.
<b>PICS</b>	<i>Passive Integrated Connecting System</i> (Microstructure basée sur la gravure profonde du silicium comprenant la capacité 3D).
<b>Surface 2D</b>	Surface du plot de contact/électrode supérieure d'aluminium.
<b>Surface 3D</b>	Surface développée par le diélectrique Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> au sein de la structure d'alumine nanoporeuse.
<b>V<sub>bd</sub></b>	Breakdown Voltage (tension de claquage).

# **Table des matières**

<b>Introduction générale</b> .....	8
Chapitre I.....	11
Chapitre I : Les capacités fortement intégrées à haute densité de stockage.....	12
I.1    Stockage d'énergie électrique .....	13
I.1.1    Le stockage énergétique au sein d'un condensateur .....	13
I.1.2    L'énergie stockée dans les diélectriques .....	13
I.1.3    Les principaux types de condensateurs .....	15
I.2    Les capacités en microélectronique.....	17
I.2.1    Capacité MOS et capacité MIM.....	17
I.2.2    Les critères de fonctionnement des condensateurs dans l'industrie.....	21
I.3    Les capacités à haute densité de stockage et d'intégration .....	24
I.3.1    Les diélectriques high-k .....	25
I.3.2    Intégration 3D micrométrique dans l'industrie .....	26
I.3.3    Vers une technologie alternative : les capacités nanostructurées.....	31
I.4    Description et réalisation du composant nanocapacitif.....	37
I.4.1    Description générale du composant MIM 3D .....	37
I.4.2    Réalisation de la structure MIM.....	38
I.4.3    Principe de formation de la matrice nanoporeuse .....	44
I.4.4    Problématique du contact électrique en fond de pore .....	50
I.5    Objectifs visés de cette thèse.....	51
Conclusion du chapitre I .....	53
Chapitre II .....	54
Chapitre II. Conception, fabrication et étude morphologique des capacités 3D nanostructurées .....	55
II.1    Conception et fabrication de la matrice nanoporeuse de la capacité 3D MIM .....	56
II.1.1    Influence des paramètres géométriques de la matrice sur les densités de capacité et d'énergie du composant capacitif.....	57
II.1.2    Le dispositif expérimental de la structure nanoporeuse .....	60
II.1.3    Contrôle des paramètres géométriques de la matrice.....	63
II.1.4    Variation des paramètres du procédé sur la matrice nanoporeuse .....	69
II.1.5    Gain de surface et aspect ratio de la nanostructure .....	74
II.2    Étude morphologique des dépôts au sein de la structure .....	76

II.2.1	Choix de l'équipement ALD .....	76
II.2.2	Conformité des dépôts au sein des démonstrateurs.....	78
II.3	Estimation prédictives des densités de capacité et d'énergie à partir du calcul théorique.....	83
II.3.1	Estimation prédictive des densités de capacité .....	84
II.3.2	Estimation prédictive des densités d'énergie de stockage .....	85
	Conclusion du chapitre II .....	86
Chapitre III	.....	87
Chapitre III. Optimisation du contact électrique sur l'électrode externe basse	.....	88
III.1	Problématique de la couche barrière d'alumine nanoporeuse en fond de pores .....	89
III.1.1	Formation de la couche barrière.....	89
III.1.2	Gravure par élargissement sur substrat de silicium.....	90
III.1.3	Gravure en fond de pores par anodisation galvanostatique sur substrat d'aluminium .....	91
III.2	Anodisation de l'aluminium sur la couche métallique intermédiaire .....	96
III.2.1	Étude de l'anodisation directe des couches métalliques intermédiaires .....	97
III.2.2	Choix de la couche métallique intermédiaire pour l'anodisation.....	104
III.2.3	Optimisation de l'anodisation de l'aluminium sur le titane .....	109
III.2.4	Intérêt de la sur-anodisation de l'aluminium sur titane.....	110
III.3	Gravure de la couche barrière sur couche métallique intermédiaire .....	114
III.3.1	Gravure chimique par élargissement.....	114
III.3.2	Gravure par polarisation cathodique .....	115
III.4	Le composant optimisé avec la couche de titane .....	122
	Conclusion du chapitre III.....	124
Chapitre IV	.....	125
Chapitre IV. Etude électrique du composant nano-capacitif : Caractérisation électrique et diélectrique	.....	126
IV.1	Évaluation électrique des démonstrateurs 3D nanométriques.....	128
IV.1.1	Etude statistique des capacités et tensions de claquage .....	128
IV.1.2	Analyse d'impédance des composants.....	135
IV.1.3	Etude des performances du composant MIM 3D.....	139
IV.2	Écarts à la théorie et erreurs de mesure identifiés .....	150
IV.2.1	Les principales causes hypothétiques à analyser.....	152
IV.2.2	Non-uniformité de la structure nanoporeuse ? .....	153

IV.2.3	Problèmes de robustesse liés aux défauts de dépôt ? .....	156
IV.2.4	Propriétés physiques du diélectrique Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> et dissipation d'énergie ?.....	158
IV.2.5	Contribution des parasites du fond de pore ? .....	159
IV.2.6	Défauts de volume de matrice nanoporeuse et méthode de mesure non adaptée ?	164
IV.2.7	Récapitulatif des causes réelles liées à l'écart à la théorie des densités de capacité et d'énergie.....	167
IV.3	Optimisations implémentées .....	167
IV.3.1	Amélioration du contact de fond de pore .....	168
IV.3.2	Le composant optimisé sur couche métallique de titane.....	173
IV.4	Récapitulatif des problèmes, causes réelles et optimisations implémentées.....	176
	Conclusion du chapitre IV.....	177
	<b>Conclusion générale</b> .....	179
	<b>Références</b> .....	183

# Introduction générale

L'évolution des technologies de fabrication de composants capacitifs est un enjeu majeur pour le développement d'objets électroniques à très forte intégration. Dans ces applications, les composants capacitifs sont nécessaires à de nombreuses fonctions, telles que le découplage des rails d'alimentation des processeurs, le filtrage des alimentations à découpage, la mise en forme de signaux analogiques, le déparasitage de composants de commutation... Pour cette raison, ils représentent une très large proportion de la surface utilisée sur les cartes électroniques ; typiquement plus de 50% de la surface pour un smartphone de dernière génération, l'espace complémentaire étant réparti entre les processeurs, les composants actifs radiofréquences et les éléments de filtrage qui leur sont associés.

Il apparait donc évident, que le paradigme associé à la loi de *Moore*, prédisant seul l'évolution de la puissance des composants actifs, ne permet plus de prédire l'évolution de ces systèmes hétérogènes complexes. Un concept de loi *More than Moore* a donc été théorisé, basé sur une approche holistique incluant les technologies d'assemblage hétérogène (par exemple *Through Silicon Via*), les technologies de composants de filtrage (par exemple *Surface Acoustic Wave*, *Bulk Acoustic Wave*) mais également les technologies de composants passifs.

La plateforme technologique PICS (*Passive Substrate Connecting System*) supportée industriellement par la société IPDIA, répond à la loi *More than Moore*. Elle permet l'intégration sur un substrat de silicium commun, de tous les composants passifs (R, L, C, diodes) nécessaires au fonctionnement d'un système électronique. Le composant capacitif est intégré dans une structure 3D micrométrique basée sur un procédé de gravure profonde du silicium (procédé Bosch). Par rapport aux technologies concurrentes, les composants PICS présentent un net avantage en termes d'épaisseur, laquelle peut être réduite à quelques dizaines de microns. Par ailleurs ses caractéristiques thermomécaniques (coefficient de dilatation, module d'Young) sont similaires à celles des composants actifs, ce qui contribue à une amélioration notable de la fiabilité des systèmes. Ceci explique l'utilisation croissante des composants PICS pour des intégrations « *in-package* », où les composants passifs sont directement hybridés sur les composants actifs.

La densité d'énergie spécifique du composant PICS, de l'ordre de  $0,2\text{mWh cm}^{-3}$ , présente une amélioration de l'ordre de deux ordres de grandeur par rapport à une capacité plane, mais reste relativement modeste par rapport aux technologies céramiques concurrentes. En se limitant aux condensateurs connus de l'art antérieur, des densités d'énergie inférieures à  $0,3\text{mWh cm}^{-3}$  sont obtenues pour les condensateurs céramiques tandis que les condensateurs électrochimiques présentent des densités d'énergie supérieures à  $1,4\text{mWh cm}^{-3}$  pour des structures à plus fort facteur de forme. Cette différence peut s'expliquer par les mécanismes mis en œuvre pour le stockage, qui diffèrent suivant le type de condensateur utilisé. Par ailleurs la microstructure PICS 3D actuellement utilisée, présente des perspectives d'amélioration limitées pour des coûts d'exploitation compatibles avec une production en volume (limite du procédé Bosh).

L'objectif de cette thèse est donc de démontrer une filière d'intégration nouvelle, permettant à court terme, de viser une amélioration des densités capacitives. Cette technologie est basée sur un processus simplifié de réalisation, réduisant considérablement le nombre d'étapes technologiques (et donc le coût), ce qui permet à moyen terme de viser des applications inaccessibles aux composants PICS actuels. Par ailleurs, les caractéristiques de fiabilité et de linéarité spécifiques aux composants silicium sont préservées. Pour ce faire, une structure de type métal-isolant-métal a été mise en œuvre au sein d'une matrice nanoporeuse intégrée sur silicium. La structure MIM est implémentée dans la nanostructure par un procédé de type ALD (*Atomic Layer Deposition*).

Ce manuscrit reprend les travaux réalisés au cours de ce travail de thèse en termes de développements, de réalisation, de caractérisation et d'optimisation de ces capacités nanoporeuses à forte densité.

Le chapitre I sera axé sur l'état de l'art des technologies d'intégration de capacités sur silicium ainsi que du composant MIM visé. Nous passons ainsi en revue le mécanisme de stockage de l'énergie électrique au sein d'un condensateur, les différents types de condensateurs utilisés et leur intégration en microélectronique ainsi que l'état de l'art sur les condensateurs nanostructurés. Ce chapitre se terminera par la description du processus de réalisation du composant visé. Il traitera du principe de dépôt des différentes couches de la structure MIM ainsi que du principe de formation de la matrice nanoporeuse. La problématique du contact électrique entre la structure MIM nanoporeuse et son électrode basse externe sera présentée.

Le chapitre II abordera les aspects de la conception, de la fabrication et de l'étude morphologique des dépôts des différentes couches de la capacité MIM. Ce chapitre est axé sur la mise en œuvre de la structure nanoporeuse de chaque démonstrateur obtenu sur un substrat de silicium. Les variations des paramètres critiques de la nanostructure d'alumine ont été étudiées, ainsi que leur impact sur les performances du composant réalisé. Un modèle prédictif des densités de capacité et d'énergie sera présenté en fin de chapitre.

Le chapitre III portera sur l'optimisation du contact électrique entre l'électrode inférieure de la MIM au sein de la structure nanoporeuse et l'électrode basse externe. L'objectif est d'améliorer les pertes résistives au sein du composant ainsi que sa linéarité en fréquence, via la réduction des résistances séries. Différents protocoles électrochimiques pour améliorer le contact seront présentés. Ces pistes de progrès sont basées sur le traitement de la couche barrière d'alumine nanoporeuse au fond de chaque pore et l'incorporation d'une couche métallique intermédiaire.

Pour finir, une analyse détaillée des performances électriques des démonstrateurs 3D nanostructurés fabriqués sera présentée au chapitre IV. Une analyse fine est menée sur les condensateurs obtenus sur silicium décrits au chapitre II. Une analyse de la stabilité de la capacité MIM la plus performante sera effectuée en température, en tension et en fréquence. Nous présenterons les densités spécifiques obtenues pour différentes tensions de claquages. Des hypothèses seront formulées afin d'expliquer les écarts entre résultats expérimentaux et le calcul théorique prédictif mené au chapitre II. Nous concluons ce chapitre par les résultats

obtenus sur une évolution d'une architecture verticale, mettant en œuvre une couche intermédiaire de titane, permettant de bloquer l'extension verticale de l'anodisation. Un procédé électrochimique visant la réduction de la couche barrière formée dans ces conditions a été étudié. Les caractérisations électriques des composants obtenus dans ces conditions seront présentées.

Une conclusion générale et quelques perspectives clôtureront ce manuscrit.

# *Chapitre I*

# ***Chapitre I : Les capacités fortement intégrées à haute densité de stockage***

Les deux types de condensateurs utilisés pour le stockage et la restitution d'énergie sont les condensateurs électrolytiques et céramiques. Au sein des condensateurs électrolytiques, le stockage d'énergie électrique est de type faradique tandis que dans les condensateurs céramiques, il est électrostatique. Ainsi, le stockage de type faradique favorise les transferts ioniques par l'adsorption et la désorption ionique à l'interface de l'électrode avec l'électrolyte. Le stockage électrostatique est basé sur le transfert d'électrons.

Le stockage d'énergie électrostatique dépend du diélectrique choisi, notamment de sa permittivité et des pertes diélectriques qui lui sont associées. Les pertes diélectriques sont dues aux différents mécanismes de polarisation intervenant au sein du diélectrique lorsque le composant est soumis à un champ électrique. En effet, les charges électriques peuvent se déplacer à courte distance suivant un phénomène de relaxation ou peuvent vibrer suivant un phénomène de résonance.

Ainsi, les diélectriques céramiques ferroélectriques ont de fortes permittivités mais également de fortes pertes en raison de leur polarisation naturelle. Au sein des diélectriques paraélectriques, la permittivité est plus faible et les pertes diélectriques limitées car les mécanismes de polarisation ne se produisent que sous l'effet d'un champ électrique. Les diélectriques céramiques para-électriques permettent ainsi le stockage élastique en raison de la charge et décharge rapide du condensateur avec de faibles pertes diélectriques.

Notre condensateur MIM (Métal-Isolant-Métal) 3D utilise un diélectrique paraélectrique pour le stockage. Ce diélectrique, constitué d'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  est considéré comme un « high-k » car il a une permittivité de l'ordre de 9 plus élevée que celle du  $\text{SiO}_2$  de référence. Il est déposé par ALD au sein d'une nanostructure d'alumine poreuse qui doit nous permettre d'augmenter la densité d'intégration du composant.

Dans ce chapitre, nous allons aborder le stockage d'énergie au sein des condensateurs et en particulier, ceux utilisés en microélectronique. Nous présenterons l'état de l'art sur l'intégration 3D du micrométrique au nanométrique. Nous finirons par la description et la réalisation de notre condensateur MIM 3D.

## I.1 Stockage d'énergie électrique

### I.1.1 Le stockage énergétique au sein d'un condensateur

Le stockage d'énergie électrostatique est le phénomène physique d'accumulation des charges qui se produit aux bornes des électrodes d'un condensateur. L'énergie stockée en Joule se définit comme :

$$E_{\text{électrost}}(t) = \frac{1}{2} C U(t)^2 \quad (\text{I.1})$$

C, la capacité en Farad,

U(t), la tension en volt aux bornes des électrodes suivant le temps.

La densité d'énergie maximale de stockage des charges électriques au sein du condensateur se définit comme étant :

$$E = \frac{\frac{1}{2} C V_{bd}^2}{V} \quad (\text{I.2})$$

Avec

$V_{bd}$ , la tension de claquage en Volt,

V, le volume du condensateur en  $\text{cm}^3$ .

### I.1.2 L'énergie stockée dans les diélectriques

Les performances en termes de stockage énergétique des condensateurs se définissent suivant la nature du diélectrique utilisé entre les deux électrodes constituant le condensateur.

#### Le diélectrique

Un diélectrique possède peu de charges libres susceptibles de se déplacer sous l'action du champ électrique contrairement à un matériau conducteur. Cependant, les atomes le constituant peuvent présenter des dipôles électrostatiques pouvant interagir avec un champ électrique. Cette interaction se traduit par l'apparition d'une polarisation caractérisée par la susceptibilité électrique,  $\chi$  et décrite par l'équation (I.3) pour les diélectriques linéaires :

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi \vec{E} \quad (\text{I.3})$$

$\varepsilon_0$  : Permittivité du vide, ( $8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$ )

$\vec{P}$  : Polarisation du diélectrique

$\vec{E}$  : Champ électrique appliqué en  $\text{Vm}^{-1}$

Le diélectrique se caractérise par sa constante diélectrique (ou permittivité) qui est liée à sa polarisabilité électrique qui est la mesure de l'importance de la polarisation du matériau sous

un champ électrique. Il s'agit de sa capacité à limiter la circulation des charges électriques au sein du condensateur. Elle se définit comme le rapport de la capacité avec un diélectrique sur la capacité avec du vide entre les deux électrodes. Cette permittivité diélectrique varie suivant la fréquence, la température, etc. Dans le cas des diélectriques réels, la permittivité complexe est représentée par la permittivité relative,  $\varepsilon'$ , et par son facteur de pertes,  $\varepsilon''$  :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) \quad (\text{I.4})$$

Les pertes diélectriques sont caractérisées par l'angle de perte,  $\delta$  qui équivaut à :

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (\text{I.5})$$

### **Le stockage dans le diélectrique**

Le stockage d'énergie est influencé par les différents mécanismes de polarisation intervenant au sein des diélectriques lorsque le composant est soumis à un champ électrique. En effet, les charges électriques peuvent se déplacer à courte distance suivant un phénomène de relaxation ou peuvent vibrer suivant un phénomène de résonance.

Ces mécanismes diffèrent suivant la fréquence et s'ajoutent dès lors qu'on les considère aux fréquences en dessous desquelles ils apparaissent :

- La polarisation électronique ( $>10^{15}$  Hz) existe dans tous les diélectriques. Elle se décrit par la formation d'un moment dipolaire par la déformation et le déplacement du nuage électronique par rapport au noyau positif sous l'application d'un champ électrique.
- La polarisation ionique (ou atomique) ( $<10^{11}-10^{14}$ Hz) apparaît lors du déplacement des cations et des anions dans des directions opposées sous l'action du champ électrique.
- La polarisation dipolaire (ou d'orientation) ( $<1$ MHz) dans les matériaux avec des moments dipolaires permanents. Le champ électrique va provoquer la rotation des dipôles pour les aligner avec le champ.
- La polarisation des charges d'espace (ou d'interface) ( $<100$ Hz) dans les matériaux présentant des impuretés ou des défauts structurels tels que les joints de grains. Elle est créée par les charges libres associées à ces défauts et qui vont osciller avec le champ électrique.

Ces mécanismes influencent alors la permittivité,  $\varepsilon'$  et la perte diélectrique,  $\varepsilon''$ , comme décrit sur la Figure I. 1.

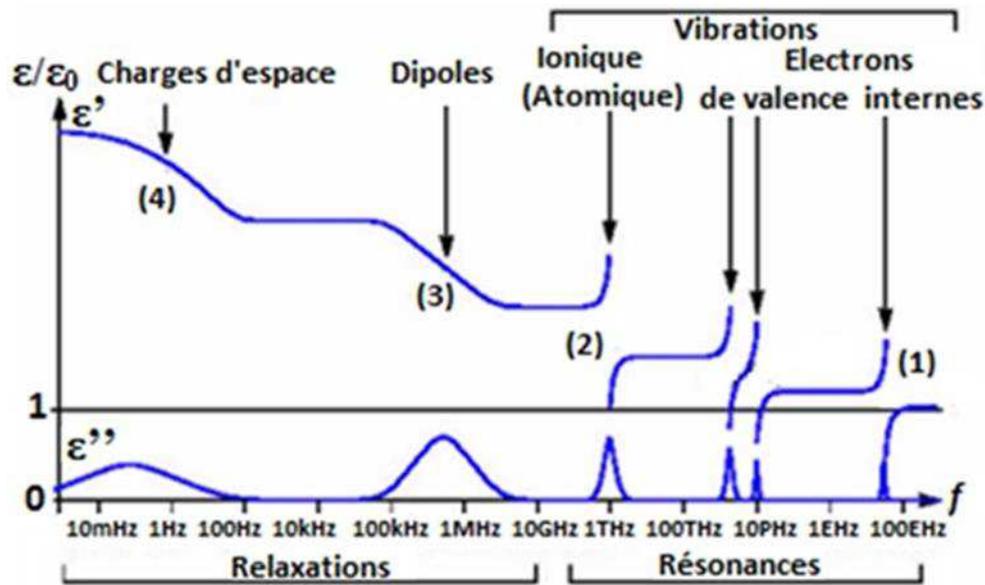


Figure 1. 1 : Évolution de la permittivité et des pertes diélectriques en fonction de la fréquence suivant le type de polarisation et les modes de relaxation et de résonance

### I.1.3 Les principaux types de condensateurs

Le stockage énergétique peut être électrostatique comme dans les condensateurs céramiques, électrolytiques ou supercondensateurs à double couche. Le stockage peut également être électrochimique, il s'effectue de façon faradique notamment dans les pseudo-condensateurs. Les condensateurs utilisés peuvent être polarisés comme dans les condensateurs électrolytiques où le courant ne peut circuler que dans un seul sens ou non polarisé pour les autres types de condensateur.

Nous évoquerons ici les condensateurs à isolant céramique, électrolytique et les supercondensateurs en sachant que notre composant doit présenter des performances intermédiaires à ces condensateurs.

#### Les condensateurs céramiques

Ce sont des condensateurs non polarisés constitués d'une ou de plusieurs couches de diélectrique céramique insérées entre deux électrodes de métal. Il existe deux classes principales d'application des condensateurs céramiques. Les condensateurs de la classe 1 sont constitués d'un diélectrique paraélectrique. Ils sont utilisés pour des circuits résonants en raison de leur stabilité en tension, en température et à certaines fréquences et de leurs faibles pertes diélectriques. Le rendement volumétrique y est moins important que les autres céramiques en raison des faibles permittivités relatives (6 à 200). Les condensateurs de la classe 2 sont à base de diélectriques ferroélectriques qui présentent de plus fortes permittivités mais sont non linéaires en température et en tension. Ils sont utilisés pour les applications de couplage et découplage par exemple. Une forme améliorée des condensateurs céramiques de

classe 2 concerne les condensateurs céramiques multicouches appelés MLCC (*Multi-layer Ceramic Capacitors*). Ainsi, les diélectriques céramiques para-électriques à ferroélectriques permettent le stockage élastique en raison de la charge et la décharge rapide du condensateur avec de faibles pertes diélectriques. Ces diélectriques sont utilisés pour des applications à haute fréquence avec un stockage d'énergie limité. Les mécanismes diélectriques qui permettent d'obtenir les densités d'énergie les plus importantes sont limitées aux basses fréquences restreignant leur densité de puissance. Cependant, leur durée de charge et de décharge reste plus rapide que les batteries (de quelques minutes contre quelques heures).

### **Les condensateurs électrolytiques**

Les condensateurs électrolytiques sont constitués d'une électrode métallique recouverte d'un oxyde en contact avec l'électrolyte. L'oxyde peut être à base d'aluminium, de tantale ou de niobium. L'électrolyte (liquide ou oxyde de manganèse solide et polymères) fournit les caractéristiques électriques du composant en termes de courant de fuite et de résistance série. Ces condensateurs présentent de fortes densités volumiques de capacité et peuvent être utilisés pour des circuits à faible fréquence et fort courant comme pour les condensateurs de couplage dans les amplificateurs audio.

### **Les supercondensateurs**

Les supercondensateurs se décomposent en condensateurs à double couches électriques ou EDLC, pseudo-condensateurs et condensateurs hybrides. Le stockage ionique au sein de l'électrolyte dans les supercondensateurs EDLC basé sur l'adsorption et la désorption à l'interface de l'électrode avec l'électrolyte. Ainsi, le stockage est électrostatique et assuré par la séparation des charges au niveau de la double couche d'Helmholtz qui se trouve à l'interface entre l'électrode de carbone et l'électrolyte. Dans les pseudo-condensateurs, le stockage est électrochimique et faradique, il est fondé sur le transfert de charges électriques avec des réactions d'oxydo-réduction à l'interface des électrodes. Les condensateurs hybrides à base d'ion-lithium combinent les stockages électrochimiques et électrostatiques. Ils sont utilisés pour des applications à forte densité de stockage d'énergie et forte densité de puissance pour les mémoires ou encore dans l'électronique de puissance.

## I.2 Les capacités en microélectronique

La base de la microélectronique repose sur des circuits intégrés sur substrat de silicium. Ces circuits sont constitués de composants actifs et passifs. Les capacités MOS (Métal Oxyde Semi-conducteur) et les capacités MIM (Métal Isolant Métal) sont des composants passifs qui se distinguent par le type de substrat utilisé, dans un cas, un semi-conducteur (Si, GaN,..) et dans l'autre un métal (Al, TiN, polysilicium...).

### I.2.1 Capacité MOS et capacité MIM

La capacité MOS permettant d'évaluer technologiquement le transistor MOSFET (*Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor*). En effet, un canal de conduction est créé au sein de la zone d'inversion par la capacité MOS favorisant la circulation des charges de la source au drain. De ce fait, la capacité MOS a été beaucoup plus étudiée que la MIM dans la littérature [1]. Les capacités MIM sont davantage utilisées dans le DRAM (*Dynamic Random Access Memory*), les condensateurs encapsulés (*Embedded Passive Capacitor for packaging*) ou encore les MLCC.

#### I.2.1.1 La capacité MOS

Une capacité MOS est constituée d'un oxyde intercalé entre un métal et un semi-conducteur dopé au bore (type p) ou au phosphore (type n). Il s'agit d'une capacité dont les principes physiques sont bien connus dans la littérature. Un intérêt particulier de ces capacités est de pouvoir qualifier plus en profondeur la qualité du diélectrique utilisé.

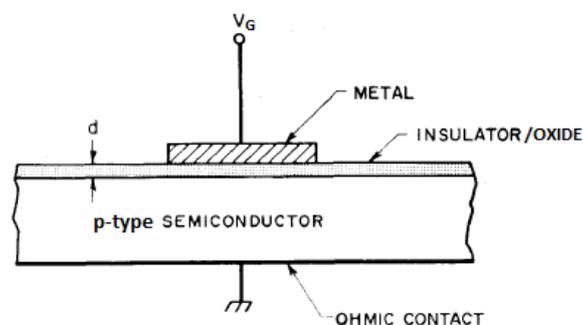


Figure I. 2 : Schéma de la MOS avec un substrat de type p [1]

### Le fonctionnement de la capacité MOS

Le principe de fonctionnement de la MOS idéale, c'est-à-dire sans défauts au sein de son oxyde, se caractérise par différents régimes suivant une tension appliquée en continue et le type de dopage du substrat : l'accumulation, les bandes plates, la déplétion, l'inversion. Dans le cas du substrat de type p, les porteurs majoritaires sont des trous et dans le cas du substrat de type n, ce sont des électrons.

L'évolution de la capacité est ici représentée suivant la tension lui étant appliquée et les différents régimes de fonctionnement (Figure I. 3).

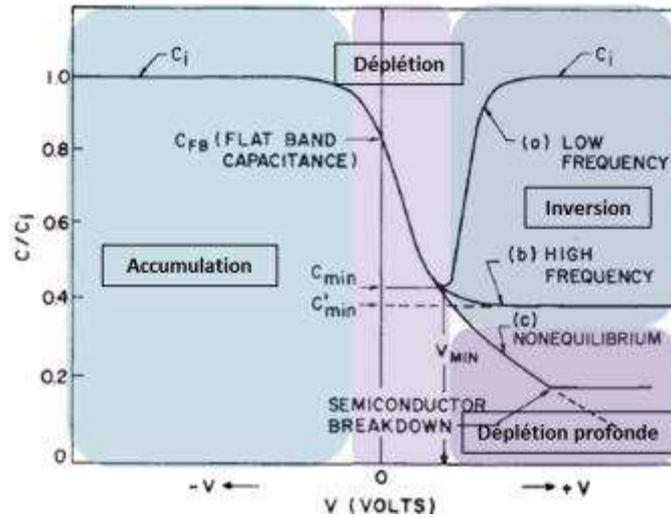


Figure I. 3 : Capacité normalisée suivant la tension et la fréquence dans le cas d'un substrat de type p [1]

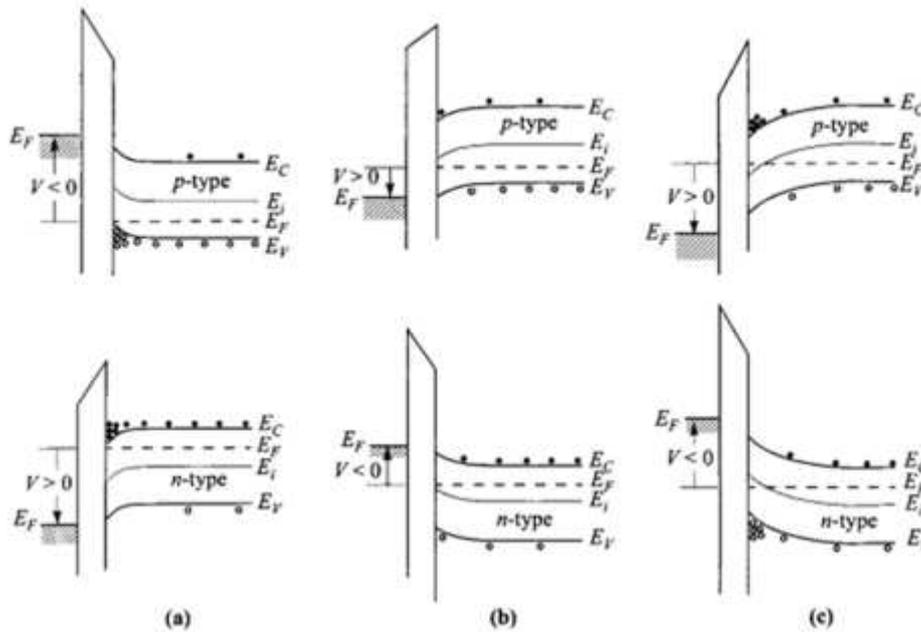


Figure I. 4 : Diagramme de bande de la MOS idéale suivant le type de substrat en : a) Accumulation b) Déplétion c) Inversion [1]

Nous prendrons ici l'exemple de la MOS avec un substrat de type p pour décrire les différents régimes (Figure I. 4) :

- Le régime d'accumulation : quand le potentiel appliqué est négatif, des porteurs de charges majoritaires présents dans le semi-conducteur, attirés par le potentiel négatif s'accumulent à l'interface entre le semi-conducteur et l'oxyde. L'accumulation de ces charges entraîne une augmentation de la capacité. La concentration des trous est très supérieure à celle des électrons.

- En régime de déplétion ou de désertion, un potentiel positif est appliqué à la capacité MOS. Les porteurs de charge majoritaires sont repoussés de l'interface semi-conducteur/oxyde et seul restent les charges négatives fixes des atomes dopants du silicium qui ont été ionisées. Cela entraîne une diminution de la capacité du composant. Une zone de charge d'espace (ZCE) ou zone de déplétion se forme. Ainsi, plus la tension appliquée augmente et plus la zone de déplétion s'élargie et plus la capacité du semi-conducteur diminue. Les bandes plates (*flatband*) constituent le régime où les charges à l'interface entre le semi-conducteur et l'isolant sont à l'équilibre dans la zone de déplétion.
- Dans le domaine d'inversion, la densité des trous (les porteurs majoritaires) à l'interface oxyde/semi-conducteur diminue tandis que celle des minoritaires ne cesse d'augmenter jusqu'à stabilisation des densités de charge quand la tension seuil est atteinte. Dès que la tension seuil est dépassée, une dépendance en fréquence s'installe car les porteurs minoritaires ont besoin d'un certain temps de réponse pour se générer compris entre 0.01s et 1s [1].

Dans le cas d'un substrat de type n, les différentes étapes du processus sont inversées. Les porteurs majoritaires sont les électrons et selon le signe du potentiel du négatif au positif, ces derniers seront repoussés puis attirés de l'interface semi-conducteur/isolant.

### Caractéristiques du composant MOS réel

Pour la MOS réelle, le diélectrique présente des défauts. Ces défauts communément appelés charges, se concentrent au sein de l'oxyde et à l'interface oxyde/semi-conducteur comme observé sur la Figure I. 5. Il existe quatre types de charges standards [2]: les charges ioniques mobiles, les charges piégées dans l'oxyde, les charges fixes et les charges piégées à l'interface oxyde/semi-conducteur.

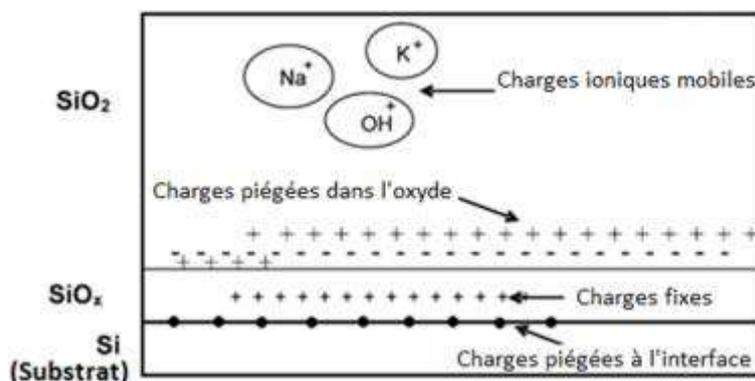


Figure I. 5 : Les 4 types de charges au sein et à l'interface de l'oxyde de silicium

Les charges mobiles ioniques sont des impuretés chargées positivement et présentes dans l'oxyde telles que  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{OH}^+$  le plus souvent. Les charges piégées dans l'oxyde sont des

trous ou des électrons piégés dans le volume de l'oxyde. Ce sont des niveaux d'énergie discrets au sein du gap de l'oxyde, liés à ces impuretés ou lacunes. Les charges fixes sont des défauts de structure en surface de l'oxyde liés au processus d'oxydation. Les charges fixes dans l'oxyde sont déterminées à partir de la tension de bande plate. Les charges piégées à l'interface sont liées à la mise en commun des atomes du réseau cristallin du semi-conducteur avec l'oxyde. Des niveaux d'énergie se forment dans le gap avec un échange de charges avec le semi-conducteur à des temps très courts.

Excepté les charges piégées aux interfaces déterminées à partir de la conductance suivant la fréquence, l'ensemble de ces défauts peut être déduit à partir des courbes de capacité en fonction de la tension (C-V). Ces charges peuvent, selon le matériau utilisé, affecter les courants de fuite ou le bruit au sein du composant mais également la mobilité électronique suivant la position et la distribution des charges [3].

### 1.2.1.2 La capacité MIM

De nos jours, la MOS et la MIM comptent parmi les composants capacitifs les plus utilisés dans les applications liées aux circuits intégrés.

Au sein de la MOS, une très fine couche d'oxyde thermique (de 3nm pour SiO<sub>2</sub>) formée sur le silicium assure une plus forte capacité pour la même surface qu'une MIM. Cependant, la MOS présente des inconvénients comme :

- la non-linéarité en tension et en fréquence liée notamment à la différence de hauteur de barrière entre le métal et le semi-conducteur et au dopage de ce dernier,
- sa faible tension de claquage en raison de l'épaisseur d'oxyde,
- son coefficient de température élevé,
- sa sensibilité aux variations de procédé [4] incompatible avec les circuits intégrés.

Ces circuits ayant besoin de caractéristiques capacitives fiables, le composant MIM permet de pallier ces inconvénients pour des applications par exemple sur circuits analogiques [5] [6] ou encore radiofréquences (RF) [7] [8].

La capacité MIM peut se décrire comme l'incorporation d'un métal de part et d'autre de l'isolant.

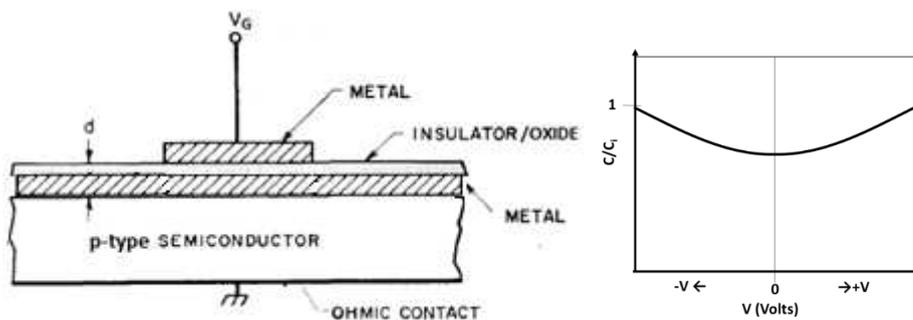


Figure I. 6 : Schéma de la capacité MIM et la capacité normalisée suivant la tension

La différence de hauteur de barrière entre l'oxyde et le métal reste faible de part et d'autre de l'oxyde suivant le métal utilisé. De ce fait, la capacité MIM s'avère plus linéaire en tension et en fréquence que la capacité MOS. De plus, il est possible d'augmenter la valeur de capacité en augmentant la surface développée par le condensateur plutôt que de trop réduire l'épaisseur d'oxyde et ainsi limiter les courants de fuite par effet tunnel.

La MIM est un bon compromis entre une bonne rigidité diélectrique avec une épaisseur d'oxyde supérieure à la MOS tout en augmentant la densité de capacité grâce à la surface développée. Ainsi, l'intégration de la capacité MIM s'avère plus intéressante.

## **I.2.2 Les critères de fonctionnement des condensateurs dans l'industrie**

La capacité MIM est constituée d'une fine couche d'isolant entre deux couches métalliques conductrices. Comme évoqué, les critères d'une capacité MIM en termes de performances électriques dépendent de la densité de capacité et notamment du diélectrique. Ainsi, la linéarité en tension, la tension de claquage, les pertes diélectriques et les courants de fuite du composant sont intimement liés au diélectrique utilisé.

### ***I.2.2.1 La capacité***

Le rôle d'un condensateur est d'emmagasiner de l'énergie électrostatique. Dans notre cas, le but est de recueillir le maximum de charges dans un condensateur tout en réduisant sa taille sur le circuit. Les charges s'accumulent aux bornes des électrodes séparées par le diélectrique lorsqu'un potentiel électrique est appliqué au condensateur. La capacité en courant continu se définit comme :

$$C = \frac{Q}{U} \quad (I.6)$$

Avec

$Q$ , les charges en Coulomb,

$U$ , la différence de potentiel de tension aux bornes du condensateur en Volt.

La quantité de charges échangées va dépendre de la nature du diélectrique et des électrodes. La linéarité de la capacité en tension et en fréquence dépend de la variation de cette quantité de charge aux bornes des électrodes. Généralement, la MIM présente une meilleure linéarité en termes de capacité avec un diélectrique paraélectrique.

### ***I.2.2.2 Propriétés du diélectrique soumis à un champ électrique***

Les paramètres caractéristiques du diélectrique au sein d'une capacité sont sa résistivité, sa constante diélectrique et ses pertes diélectriques, sa rigidité diélectrique, son épaisseur et ses défauts internes expliquant certains mécanismes du courant de fuite circulant au sein du diélectrique.

## Courants de fuite et conduction diélectrique

En régime stationnaire, après charge complète du condensateur, les courants de fuite ou courant de conduction sont majoritaires à mesure que la tension tend vers la valeur maximale que peut supporter l'oxyde. Ces courants de fuite sont définis comme des phénomènes dus aux mécanismes de conduction aux interfaces et au sein du diélectrique. Ils sont classés suivant les mécanismes de conduction par injections ou passage de charge à travers le diélectrique à partir des électrodes et les mécanismes de conduction au sein du gap du diélectrique [9] [10].

Les principaux mécanismes de conduction électronique dans les diélectriques à couche fine sont l'effet tunnel ou Fowler-Nordheim, l'émission Schottky et l'émission thermo-ionique et sont l'effet Poole-Frenkel, la conduction ohmique et la conduction par saut au sein du diélectrique.

- L'effet tunnel direct se produit à basse température sous un champ électrique fort, pour de très fines épaisseurs ( $<3\text{nm}$ ). En mécanique quantique, la probabilité que les électrons passent à travers le diélectrique étant dominante devant l'injection de trous par l'anode par effet Schottky, l'effet tunnel Fowler-Nordheim est un phénomène prépondérant du courant de conduction à fort champ électrique.
- L'émission Schottky est un mécanisme lié à un oxyde réel présentant des défauts aux interfaces. Il se traduit par une injection thermo-ionique, après stimulation par le champ et sous l'effet de la température. Le déplacement des charges mobiles électrons/trous a lieu aux interfaces plus précisément au niveau de la bande conduction de l'isolant.
- L'émission Poole-Frenkel se caractérise à fort champ par une conduction par saut de piège en piège des charges dans le volume de l'oxyde.
- La conduction ohmique est liée au déplacement d'électrons mobiles de la bande de conduction et à celle des trous dans la bande de valence.
- La conduction par saut est liée à l'effet tunnel des électrons piégés sautant d'un site de piège à une autre dans le diélectrique.

Il est à noter que pour de très fine couche de  $\text{SiO}_2$  (1,4nm), les courants de fuite (tunnel) sont de l'ordre de  $1\text{A}/\text{cm}^2$  contre  $0,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  pour certains high-k comme  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [11].

## Claquage et fiabilité diélectrique

### Notion de claquage diélectrique

Un diélectrique se définit par sa rigidité diélectrique soit le champ électrique maximal applicable au diélectrique avant claquage. La tension maximale est appelée tension de claquage. Il existe différents types de claquage de diélectriques solides : thermique, intrinsèque et par avalanche [12].

- Le claquage thermique est lié à la conductivité de l'isolant notamment aux pertes de polarisation et de conduction qui lorsqu'elles augmentent très fortement entraînent un dégagement de chaleur par effet Joule endommageant le diélectrique.
- Le claquage intrinsèque considère les propriétés pures du diélectrique et sa destruction sous la simple action du champ électrique supérieur à  $10^6 \text{ V cm}^{-1}$ . Il se base sur des effets quantiques, où le claquage se produit par la conduction et la collision d'électrons jusqu'à atteindre un état stable. En effet, le champ électrique appliqué fournit une énergie suffisante pour arracher des électrons dans les couches inférieures qui eux-mêmes vont en arracher successivement d'autres jusqu'à la formation d'un arc électrique.
- Le claquage par avalanche est décrit par plusieurs collisions ionisantes successives lors de l'application d'un champ électrique uniforme. L'énergie cinétique acquise par l'électron excède l'énergie d'ionisation et libère un autre électron. Le même processus se répète à plusieurs reprises et par effet d'accumulation, le nombre de collisions ionisantes croît et le nombre d'électrons mobiles devient plus important. Des charges d'espace sont formées par les trous, entraînant une forte concentration du champ électrique vers la cathode. Une émission importante d'électrons depuis la cathode vers le diélectrique entraîne alors son claquage.

### Fiabilité diélectrique

La fiabilité diélectrique résulte de l'étude du vieillissement des composants au court du temps. Le processus de ce vieillissement repose sur la dégradation locale du diélectrique qui se produit au sein de son *bandgap* correspondant à l'écart d'énergie entre la bande de valence et la bande conduction. Trois mécanismes générant des défauts peuvent être à l'origine du claquage du diélectrique [13] : l'ionisation à haute tension, l'injection des trous à partir de l'anode à haute tension, la formation de pièges au sein de l'oxyde à une tension fonctionnelle. Le modèle de percolation proposé par R.Degraeve et al., relie le modèle d'injection de trous depuis l'anode et la création de pièges au sein de l'oxyde [14]. Selon ces auteurs, sous l'effet du stress en tension, l'énergie fournie entraîne la création de défauts à travers les niveaux d'énergie des pièges préexistants et/ou intrinsèques à l'oxyde tels que les sous-produits de réaction liés au procédé de dépôt, les lacunes d'oxygène ou encore les impuretés. En plus de l'injection de trous depuis l'anode, la concentration des pièges dans l'oxyde augmente proportionnellement au fort champ externe appliqué. La distance entre pièges voisins devient plus courte, les effets de saut d'électrons ou encore tunnel sont alors plus importants entre les états locaux. Ainsi, de proche en proche, ces défauts vont créer des chemins de percolation. Il s'agit de chemins de conduction électronique entre l'anode et la cathode menant au claquage de l'oxyde comme observé sur le schéma de la Figure I. 7.

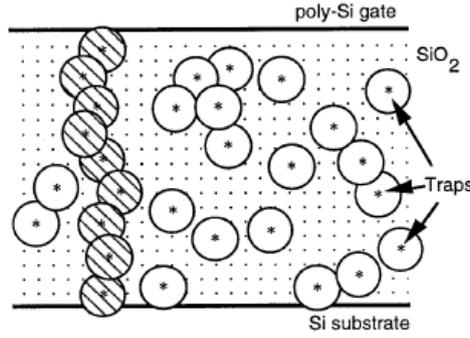


Figure I. 7 : Modèle du claquage intrinsèque de l'oxyde basé sur la génération des pièges et la conduction via ses pièges [14]

Concernant l'étude de la fiabilité du composant, le test de fiabilité diélectrique TDDB (*Time Dependent Dielectric Breakdown*) permet la détermination des durées de vie statistique des capacités selon une densité de défauts cumulés critique caractéristique du claquage au sein de l'oxyde durant un stress en tension et en température.

La distribution de Weibull permet de remonter à la statistique du claquage de l'oxyde selon une densité de défauts cumulés (63%) en fonction du temps de claquage ( $t_{BD} = t_{63}$ ) ou TTF (*Time To Failure*) pour des populations de capacités soumises à différentes tensions ou températures. Le pourcentage de défaut cumulé toléré dans l'industrie est de 1%.

Les diélectriques fins présentent une durée de vie variant exponentiellement avec les facteurs de stress en tension et température :

$$TTF \propto e^{-\gamma E_{ox}} \cdot e^{\frac{Ea}{kT}} \quad (I.7)$$

Avec  $\gamma$ , le facteur d'accélération en tension,  $Ea$ , l'énergie d'activation et  $E_{ox}$ , le champ électrique appliqué aux bornes de l'oxyde.

### I.3 Les capacités à haute densité de stockage et d'intégration

Dans le contexte de ces travaux de thèse, la capacité MIM est utilisée afin d'accroître la densité de capacité par l'augmentation de la surface développée par le diélectrique entre les électrodes. La capacité,  $C$ , d'un condensateur plan se définit comme :

$$C = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 S}{e} \quad (I.8)$$

Avec

$\epsilon_r$ , sa permittivité relative

$\epsilon_0$ , la permittivité dans le vide ( $=8.85 \cdot 10^{12}$  F/m)

$S$ , la surface occupée par le diélectrique en  $m^2$

$e$ , l'épaisseur de la couche isolante en m.

Ainsi, afin d'obtenir des condensateurs à haute densité, il est nécessaire d'augmenter la valeur de capacité spécifique en :

- utilisant des diélectriques avec de plus faibles épaisseurs et de plus fortes permittivités diélectriques relatives tels que les diélectriques high-k.
- amplifiant la surface développée par le diélectrique entre les électrodes tout en réduisant l'empreinte de surface du condensateur dans le circuit intégré.

Regardons ces deux points.

### I.3.1 Les diélectriques high-k

Historiquement, le diélectrique utilisé pour les transistors en microélectronique fut le  $\text{SiO}_2$  pour sa croissance facile et directe sur le silicium, sa bonne qualité, sa hauteur de barrière par rapport au silicium et son *bandgap* élevés. Cependant, la miniaturisation suivant la loi « *More Moore* » nécessite d'affiner le diélectrique afin d'augmenter sa capacité et à partir de 3nm, les courants de fuite tunnels sont d'autant plus importants. L'objectif est d'augmenter alors la permittivité diélectrique du composant et c'est à ce moment qu'interviennent les diélectriques high-k.

Un bon matériau high-k présente une forte constante diélectrique, une stabilité thermodynamique, un faible taux de charges fixes, une bonne compatibilité avec le métal et des interfaces de bonne qualité ( $D_{it} \approx 2.10^{10}$  états/cm<sup>2</sup> pour  $\text{SiO}_2$  contre  $D_{it} \approx 10^{11}$ - $10^{12}$  états/cm<sup>2</sup> pour l'ensemble des diélectriques high-k).

Matériau	Constante diélectrique (K)	Bandgap $E_g$ (eV)	Hauteur de barrière $\Delta E_c$ (eV) au Si	Structure cristalline
$\text{SiO}_2$	3,9	8,9	3,2	Amorphe
$\text{Si}_3\text{N}_4$	7	5,1	2	Amorphe
$\text{Al}_2\text{O}_3$	9	8,7	2,8	Amorphe
$\text{Y}_2\text{O}_3$	15	5,6	2,3	Cubique
$\text{La}_2\text{O}_3$	30	4,3	2,3	Cubique Hexagonale
$\text{Ta}_2\text{O}_5$	26	4,5	1-1,5	Orthorhombique
$\text{TiO}_2$	4-86	3,5	1,2	Tétraгонаle
$\text{HfO}_2$	25	5,7	1,5	Monoclinique Tétraгонаle Cubique
$\text{ZrO}_2$	25	7,8	1,4	Monoclinique Tétraгонаle Cubique

Tableau I. 1 : Caractéristiques des High-k avec les données issues de G. D. Wilk et al., 2001 [15]

Le Tableau I. 1 montre que les diélectriques tels que TiO<sub>2</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, HfO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> présentent les constantes diélectriques les plus élevées. Cependant, certains comme TiO<sub>2</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> présentent un faible *bandgap* et une faible hauteur de barrière avec le silicium. Les courants de fuite y sont donc plus importants étant donné qu'ils augmentent exponentiellement avec la hauteur de barrière qui diminue. C'est le cas des courants de conduction d'interface tels que l'effet tunnel, l'effet Fowler-Nordheim ou encore l'émission Schottky définie par l'équation ci-dessous :

$$J = A * T^2 \exp \left[ \frac{-q(\phi_B - \sqrt{qE/4\pi\epsilon_r\epsilon_0})}{kT} \right] \quad (I.9)$$

où, A, est une constante, E, le champ électrique dans l'isolant,  $\phi_B$ , la hauteur de barrière,  $\epsilon_r\epsilon_0$ , les permittivités relative et du vide, T, la température absolue, k, la constante de Boltzmann.

De plus, les structures amorphes limitent également les courants de fuite par rapport aux autres structures cristallines présentant des joints de grains.

Nous avons donc choisi de travailler avec l'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dont le *bandgap* est proche de celui du SiO<sub>2</sub> et son procédé de fabrication permet d'obtenir un diélectrique amorphe limitant les courants de fuite. Afin d'obtenir des fortes densités d'intégration, les capacités que nous développerons à base d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> seront en géométrie 3D. Nous allons donc maintenant nous intéresser un peu plus en détail à ce type de géométrie.

### 1.3.2 Intégration 3D micrométrique dans l'industrie

Il existe 2 types d'intégration en microélectronique : SoC (*System on Chip*), le SiP (*System in Package*). Le SoC est une approche monolithique car il regroupe sur une même puce plusieurs composants actifs et passifs suivant la loi « *More than Moore* ». Le SiP est une approche hybride qui rassemble des puces de technologies différentes dans un même boîtier.

#### 1.3.2.1 Intérêt de l'intégration 3D

L'intégration 3D hétérogène provient de la combinaison des systèmes SoC et SiP permettant ainsi l'intégration de composants présentant des fonctions différentes. Parmi ces fonctions, l'intégration 3D passive se base sur la gravure du substrat. L'intérêt de cette intégration réside sur :

- la réduction des pistes électriques entre la puce et le condensateur permettant ainsi une réduction de la résistance et de l'inductance parasite et un temps de réponse plus court,
- la suppression du bruit ramené par l'environnement extérieur,
- une diminution du nombre d'entrées et de sorties de la puce avec moins d'étapes pour la réalisation de la puce, une réduction de sa taille et la suppression de diodes de protection d'entrées et de sorties.

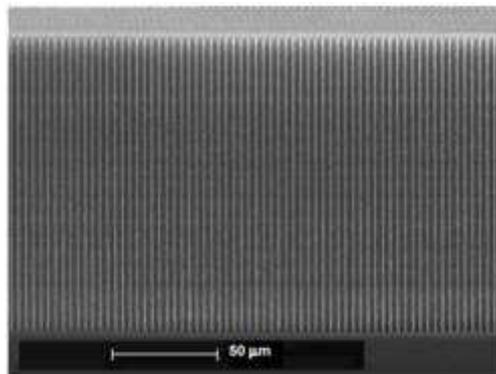
Les premières structures capacitives micrométriques 3D ont été créées afin d'accroître la densité de capacité en amplifiant la surface développée par les électrodes tout en réduisant l'empreinte surfacique du composant dans le circuit intégré. Le facteur de gain de surface permettant l'évaluation de la 3D par rapport à la 2D se nomme le facteur de forme (*aspect ratio*). Il correspond au rapport du diamètre sur la profondeur d'une capacité 3D.

### ***1.3.2.2 Gravure profonde du substrat de silicium***

La structure des capacités 3D micrométriques repose sur la gravure du silicium avec des pores ordonnés [16] ou sous forme de tripodes [17] ou de tranchée [18]. Deux types de gravure ont communément été utilisés dans l'industrie : la gravure électrochimique utilisée par Siemens et la gravure profonde plasma suivant le procédé Bosch utilisée notamment par NXP puis IPDIA.

#### **Gravure électrochimique**

C'est en 1996 que Siemens crée les premières capacités 3D basées sur la gravure électrochimique de micropores ordonnés au sein du substrat de silicium [19]. Avec un facteur de forme de 85 et un diélectrique  $\text{SiO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2$  encore appelé ONO (oxyde/nitride/oxyde), la densité de capacité obtenue était de l'ordre de  $125 \text{ nF/mm}^2$ . Cette technique par gravure électrochimique permet d'atteindre des *aspects ratio* jusqu'à 250 avec une excellente uniformité des diamètres et de la profondeur des pores [20].



*Figure I. 8 : Image MEB des pores après gravure humide [21]*

Par cette technique Roozeboom et al., ont atteint des densités de capacité entre 20 et  $100 \text{ nF/mm}^2$  avec 30nm de diélectrique ONO avec des pores de  $150 \mu\text{m}$  de profondeur,  $2 \mu\text{m}$  de diamètre et  $3,5 \mu\text{m}$  de pitch (pas entre deux pores) avec un *aspect ratio* de l'ordre de 100 [16].

Cependant, cette technique de gravure électrochimique avec l'acide hydrofluorique présente des limites liées à ses conditions expérimentales [20] [21] [22]. En effet, la probabilité de formation de pores hautement conformes est limitée par le niveau dopage du silicium et la tension appliquée [22] lors de la gravure électrochimique. Elle nécessite un faible dopage du silicium, par conséquent l'électrode est moins conductrice et la résistance série devient ainsi plus importante. La gravure ionique réactive profonde s'est avérée utile pour produire des capacités présentant de faibles pertes pour des applications RF [21].

## Gravure ionique réactive profonde

La technologie PICS (*Passive Integrated Connecting System*) développée par F.Roozeboom et al., est basée sur une gravure ionique réactive profonde (*Deep Reactive Ion Etching DRIE*) du silicium de trous par le procédé Bosch [23]. Le PICS repose sur l'intégration de MOS et MIM pour des filtres et découplages RF avec de très faibles résistances série ( $ESR < 150\text{m}\Omega$ ) et inductance ( $ESL < 40\text{pH}$ ), de faibles dérives en température et une réduction de la taille des composants. Le diélectrique utilisé reste l'ONO. Le PICS est schématisé en Figure I. 9 avec l'inductance multi-tour, les capacités MIM planaire et MOS haute densité, les résistances poly-Silicium et avec deux couches de métal.

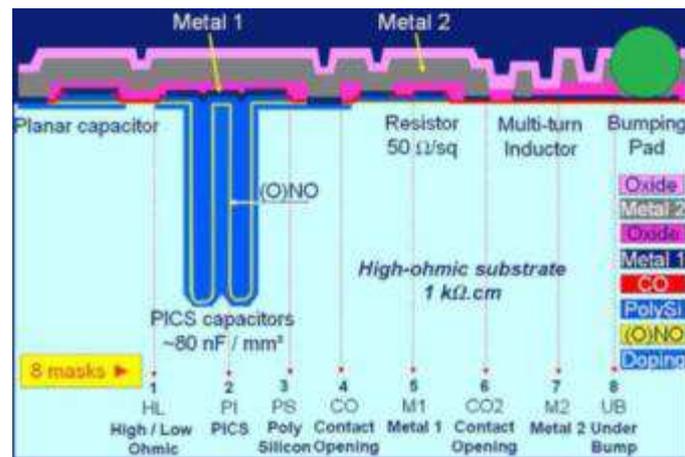


Figure I. 9 : Différents composants du PICS [17]

La première structure a permis d'atteindre des densités de l'ordre de 25 à 30 nF/mm<sup>2</sup> pour une tension de claquage de 30V et des courants de fuite inférieurs à 1nA à 22V [24]. Cette structure capacitive est présentée sur la Figure I. 10, avec l'image MEB de la gravure profonde du silicium qu'elle nécessite. Il est à noter que durant la gravure profonde du silicium, les parois des trous sont souvent dopées au phosphore pour obtenir la contre-électrode.

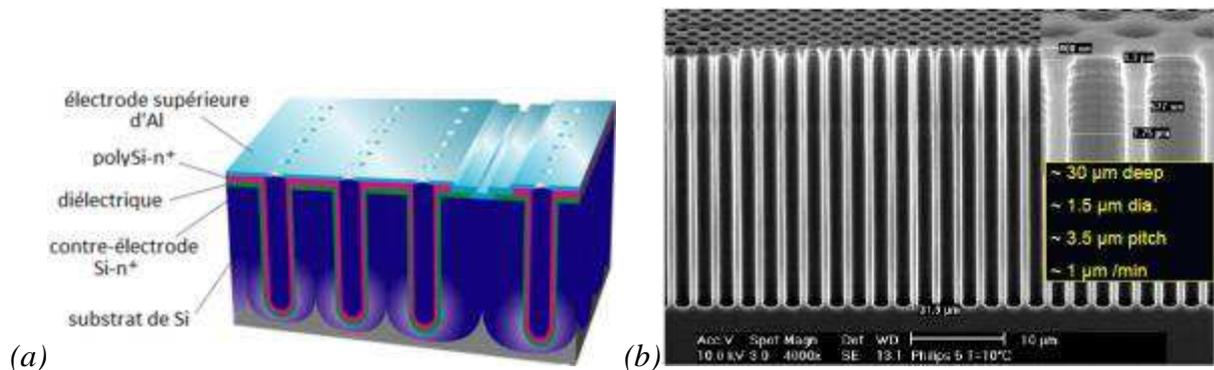


Figure I. 10 : Structure (a) capacitive MOS 3D et MIM 2D et (b) de Si après gravure ionique réactive profonde [25]

La génération suivante est la technologie « tripodes », les premières densités atteignables étaient de l'ordre de  $80\text{nF}/\text{mm}^2$  avec un *aspect ratio* de 20 pour une épaisseur d'environ  $16\text{nm}$  d'oxyde nitride pour un claquage de  $15,5\text{V}$  [17]. Cette technologie tripode consiste en la compacité de piliers à trois côtés comme sur la Figure I. 11.

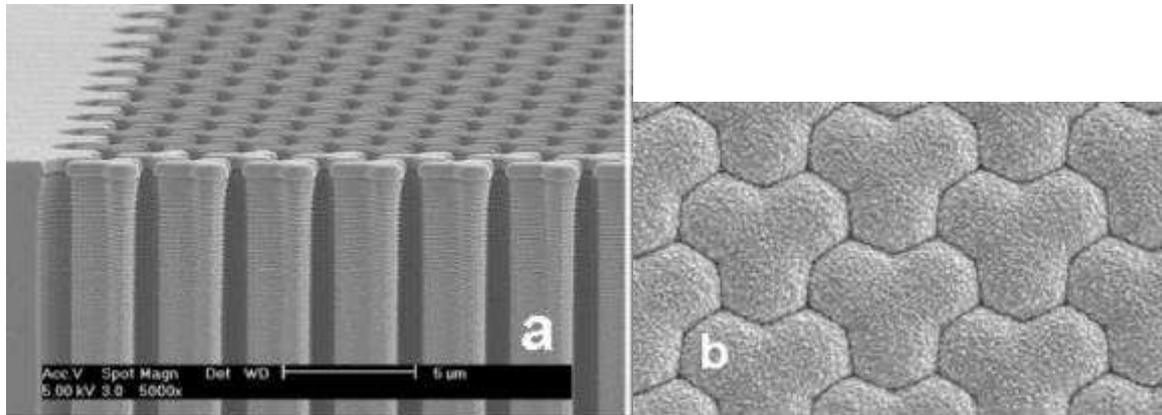


Figure I. 11 : Gravure sèche du silicium en tripodes [17]

La technologie tripode a permis d'augmenter la densité de capacité. Elle a donc été utilisée par IPDIA en tant que PICS de 3<sup>ème</sup> génération et a permis d'atteindre des densités de capacité de 200 à  $300\text{ nF}/\text{mm}^2$ . Toutefois, la contrainte majeure de la gravure Bosch reste son *aspect ratio* limité inférieur à 50. De nouvelles voies d'intégration à l'échelle nanométrique ont donc été inspectées.

La Figure I. 12 représente la densité de capacité en fonction de la tension de claquage de différents condensateurs 3D micrométrique comparé à un condensateur nanométrique.

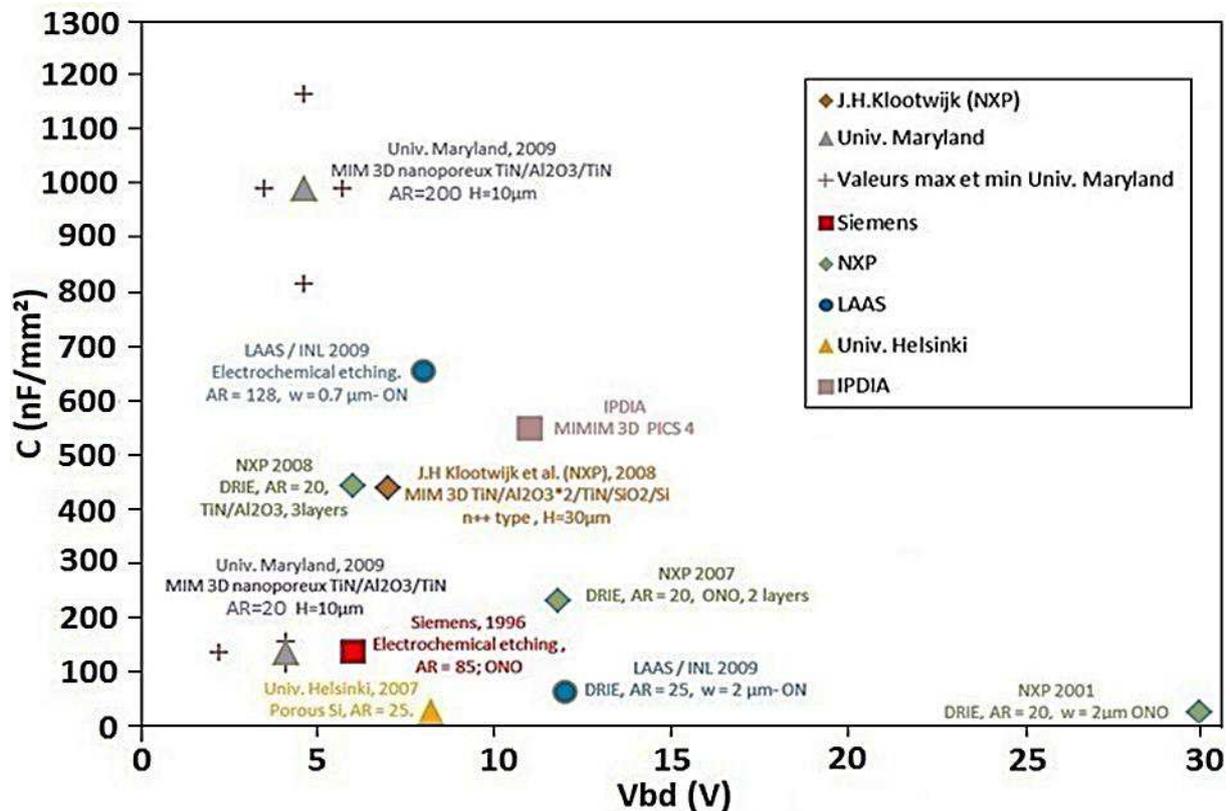


Figure I. 12 : Densité de capacité en fonction de la tension de claquage pour différentes structures capacitives 3D suivant l'aspect ratio et les diélectriques  $Al_2O_3$ , ON et ONO provenant de différents organismes [26]

Ces condensateurs sont obtenus par différents procédés ou différentes structures permettant l'intégration du composant 3D comme :

- la gravure électrochimique du silicium au LAAS et chez Siemens,
- la gravure profonde (DRIE) du silicium chez NXP et IPDIA,
- le silicium poreux à l'Université d'Helsinki,
- la matrice d'alumine nanoporeuse à l'Université du Maryland [27].

Nous remarquons sur ce graphe que la densité de capacité est fortement augmentée par la nanostructure d'alumine de l'Université du Maryland aux autres micrométrique. Elle est de l'ordre de  $1000\text{nF/mm}^2$  avec un aspect ratio de 200 pour la nanostructure contre  $650\text{nF/mm}^2$  avec un aspect ratio de 128 pour la gravure électrochimique au LAAS. Les tensions de claquage restent cependant, plus faibles en raison de l'épaisseur plus fine de diélectrique utilisée. Nous allons maintenant aborder l'état de l'art des nanostructures capacitives existantes.

### I.3.3 Vers une technologie alternative : les capacités nanostructurées

#### I.3.3.1 État de l'art

Pour accroître davantage le facteur de forme, une des alternatives technologiques est la nanostructuration des capacités. Elle peut être réalisée à base de nanotubes de carbone [28] [29] [30], de nanofibres de carbone [31], de nanofils [32] [33], de silicium poreux [34] ou encore de structures nanoporeuses [27] [35] [36]. Il est à noter qu'excepté la structure nanoporeuse à base d'oxyde d'aluminium, la plupart de ces nanostructures sont conductrices et servent d'électrodes pour des applications de condensateurs électrochimiques. Ces derniers sont classés en deux types suivant leur mécanisme de stockage non-faradique pour les EDLC ou ultracondensateurs et faradique pour pseudocapacitor. Dans le cas non faradique, le stockage est électrostatique, seule une absorption ionique a lieu à l'interface électrode/électrolyte. Ces différentes structures d'électrodes sont décrites ci-dessous.

#### Les nanotubes de carbone

C'est en 1997 que C.Niu et al. suggèrent les premiers supercondensateurs à base de nanotube de carbone (CNT) [37]. Suivant l'arrangement de la structure atomique, les nanotubes de carbone peuvent avoir les propriétés d'un métal ou d'un semi-conducteur [38]. Ces propriétés structurales, électriques et mécaniques ainsi que la surface développée par le graphène ont permis d'en faire des électrodes flexibles pour le stockage d'énergie électrochimique. Il s'agit d'un ou plusieurs feuillets de graphène enroulés sur eux-mêmes et découverts en 1991 [39]. Il existe deux types de structures de nanotubes de carbone : l'une avec une paroi nommée *Single-walled CNT* (SWCNT) et l'autre à plusieurs parois nommée *Multi-Walled CNT* (MWCNT). Ces nanotubes sont généralement synthétisés par dépôt catalytique en phase vapeur chimique (CCVD) ou encore verticalement par croissance catalytique vapeur-liquide-solide (VLS) [40].

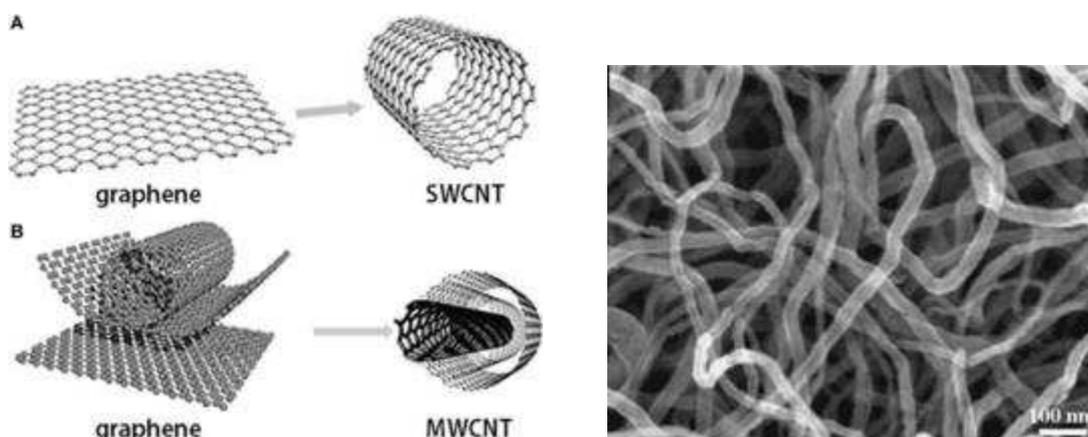


Figure I. 13 : Les deux structures de nanotube de carbone : (A) SWCNT et (B) MWCNT [41] et Image MEB de la structure MWCNT [42]

Dans le cas des EDLC, les électrodes sont basées uniquement sur du carbone, des CNT et du graphène. Les pseudocondensateurs comprennent des électrodes de CNT associés à des composites d'oxyde de métal de transition tels que  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$  ou de composite de polymères conducteurs tel que le polyaniline [43].

En 1999, des densités de capacité de 20 à  $50 \mu\text{Fcm}^{-2}$  ont été suggérées pour des EDLC [44]. En 2006, M.Budnik et al. proposent des condensateurs à base de *SWCNT* pour des applications de découplage pouvant atteindre des densités de capacité de plus de  $1\text{pF}\mu\text{m}^{-2}$  ( $100\mu\text{Fcm}^{-2}$ ) [29]. En incorporant des composites ternaires en plus des polymères, les EDLC peuvent atteindre des densités de 83 à  $205 \text{mFcm}^{-2}$  [45].

### Les nanofibres de carbone

Les nanofibres de carbone (CNF) ont été suggérées comme électrode active alternative aux *MWCNT* commercialisées pour des applications de supercondensateur [42]. Ainsi, ces nanofibres présentent une forte surface spécifique ( $302 \text{m}^2\text{g}^{-1}$  contre  $140 \text{m}^2\text{g}^{-1}$  pour les *MWCNTs*), un diamètre moyen de pore ( $6,2 \text{nm}$  contre  $8,9 \text{nm}$ ) suffisamment important pour permettre la circulation de l'électrolyte et son contenu élevé en groupes fonctionnels d'oxygène comparé aux *MWCNTs*. De plus, le volume total occupé par les pores est plus important, soit de  $0,46 \text{cm}^3\text{g}^{-1}$  contre  $0,31 \text{cm}^3\text{g}^{-1}$  pour les *MWCNTs*. Les nanofibres permettent d'atteindre des performances capacitives de l'ordre de  $98,4 \text{Fg}^{-1}$  ( $0,326 \text{F/m}^2$ ) contre  $17,8\text{Fg}^{-1}$  ( $0,127 \text{F/m}^2$ ) pour les *MWCNTs*.

Ces nanofibres sont généralement obtenues par dépôt chimique en phase vapeur (CVD).

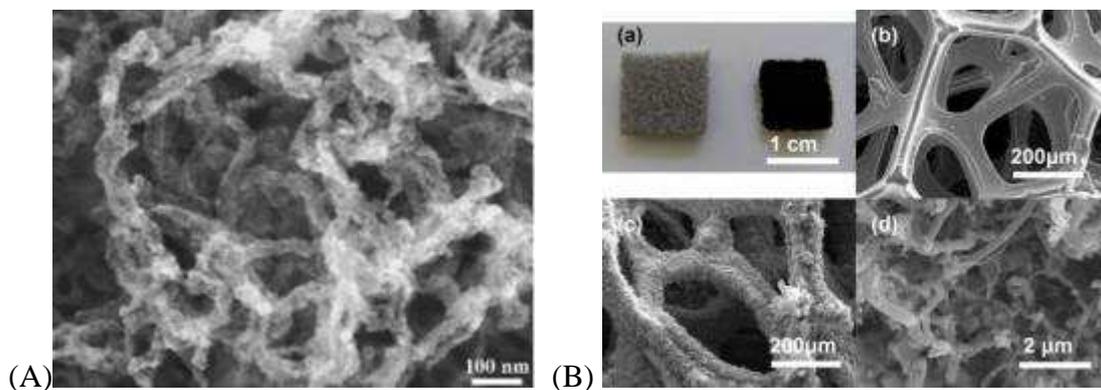
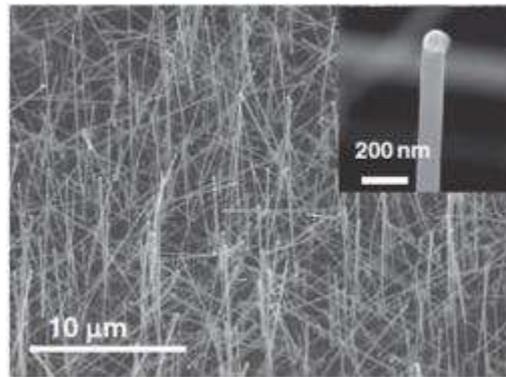


Figure I. 14 : (A) Image MEB de la CNF seule [42], (B) Mousse de Ni avant et après croissance de CNF, (b) Mousse de Ni avant et après croissance de CNF à grossissement (c) faible et (d) fort [31]

Les nanofibres de carbone synthétisées sur de la mousse de Ni avec une couche d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  de protection et passivation peuvent permettre d'atteindre des densités de capacités de  $1,2 \text{F/cm}^2$  [31].

### Les nanofils

Pour former des condensateurs électrochimiques, les nanofils peuvent être composés de InAs enrobé [32], Nobium [33], silicium [46] [47]. Les nanofils peuvent être synthétisés de différentes manières [48] [49] : par VLS, CVD), par croissance d'oxyde assistée par évaporation thermique, par gravure chimique assistée du métal, par épitaxie par faisceau moléculaire, par ablation laser ou par gravure chimique.



*Figure I. 15 : Nanofils de silicium dopé n [46]*

En 2012, F. Thissandier et al. [46] ont mesuré des densités de capacité allant jusqu'à  $46 \mu\text{Fcm}^{-2}$  pour des EDLC à base de nanofils de silicium dopé n. L'électrolyte utilisé est organique afin de limiter l'oxydation du silicium qui peut avoir lieu avec un électrolyte aqueux. En passant des nanofils par du SiC déposé par PECVD, des densités de capacité jusqu'à  $1,7 \text{ mFcm}^{-2}$  ont été obtenues [50]. En 2015, une densité de capacité de l'ordre de  $52 \mu\text{Fcm}^{-2}$  a été déterminée avec des nanofils de nobium par S.M.Mirvakili et al [33].

### La structure de silicium poreux

Pour créer le condensateur électrochimique, la structure poreuse à base de silicium de type p est passivée par un métal tel que le TiN ou les matériaux de pseudocapacité ( $\text{RuO}_2$ ) ou le carbone pour stabiliser au cours du temps la structure de silicium en contact avec le liquide ionique. Ce silicium poreux est obtenu par gravure électrochimique à l'acide fluorhydrique et à l'alcool isopropylique à différents courants (Figure I. 16). Ces conditions de gravure contrôlent les paramètres de la structure tels que la taille des pores, la surface développée, la porosité, la profondeur ou encore la morphologie influant sur les performances du condensateur.

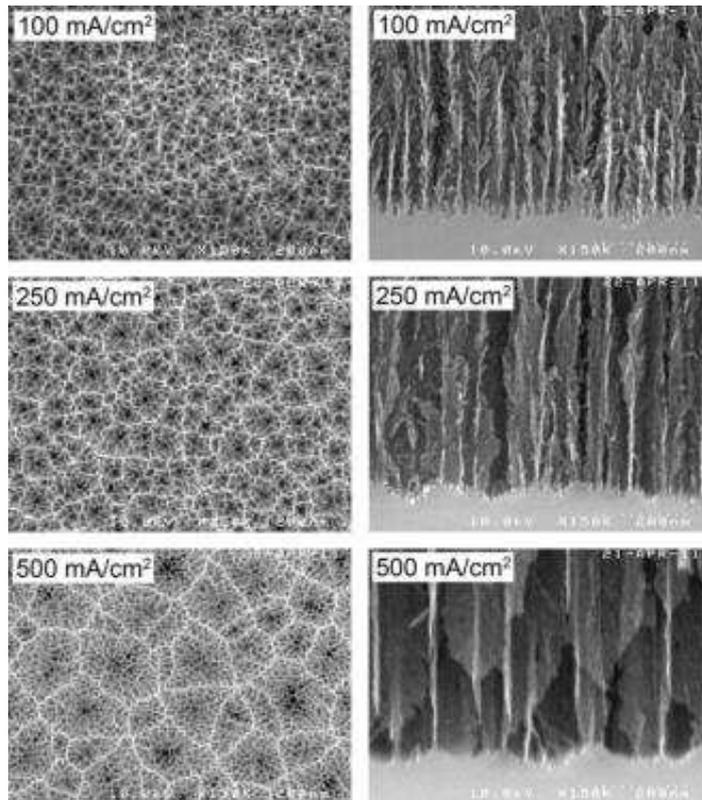


Figure I. 16 : Variation sur la structure poreuse de silicium suivant la densité de courant électrochimique (en mA/cm<sup>2</sup>) [34]

Ainsi, en 2014, Intel a atteint une densité de capacité de 3 mFcm<sup>-2</sup> en associant le TiN au P-Si à basse fréquence [34].

### La structure d'alumine nanoporeuse

L'alumine nanoporeuse ne sert pas d'électrode à la différence des autres nanostructures, seul son gain en termes de densité de surface est exploité. Les premières capacités MIM sur structure nanoporeuse ont été proposées en 2009 par P. Banerjee et al. [27] Des densités de capacité de l'ordre de 100 μF/cm<sup>2</sup> ont été obtenues avec 6,7nm de diélectrique Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> déposé par ALD entre deux électrodes de TiN dans une structure nanoporeuse de 10μm d'épaisseur. La structure d'alumine nanoporeuse est également nommée structure anodique d'oxyde d'aluminium (AAO (*Anodic Aluminum Oxide*)) (Figure I. 17).

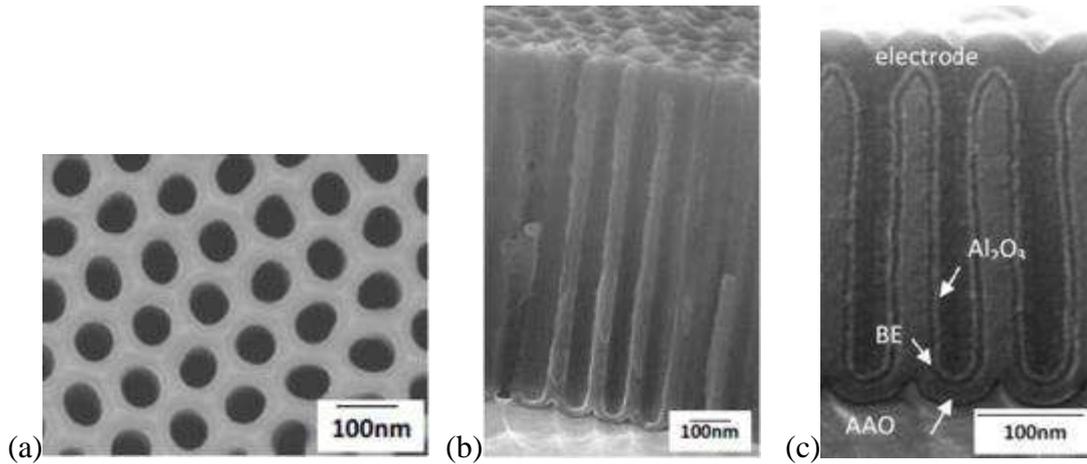


Figure I. 17 : Structure nanoporeuse (AAO) avant dépôt des couches de la MIM (a) en top view et (b) en cross-section et (c) structure nanoporeuse après dépôt des couches de la MIM au sein de la structure AAO [51]

Ces condensateurs sont pressentis pour être des nano-supercondensateurs utiles au stockage d'énergie notamment en raison de leur densité de puissance de l'ordre des condensateurs électrostatiques et de leur densité d'énergie de l'ordre des condensateurs électrochimiques [51]. Toutefois des champs de claquage moyen de  $4,6 \text{ MVcm}^{-1}$  plus faibles que la rigidité diélectrique de l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  ont été observés en raison des effets de pointe au sommet des piliers d'alumine nanoporeuse et de la diffusion d'espèces ioniques depuis l'alumine nanoporeuse [51]. En 2012, L.C.Haspert et al. ont travaillé sur l'ingénierie des nanocondensateurs en effectuant une gravure ionique réactive pour arrondir les pointes et réduire les défauts au niveau des joints de grain, et pour finir, en y déposant une couche barrière de TiN bloquant la diffusion des espèces ioniques depuis la structure nanoporeuse. Ainsi, avec cette fois-ci des électrodes d'aluminium dopé au ZnO ( $\text{AlZnO}$ ), le champ de claquage atteint alors  $10 \text{ MVcm}^{-1}$  [35]. Ces résultats sont présentés sur la Figure I. 18.

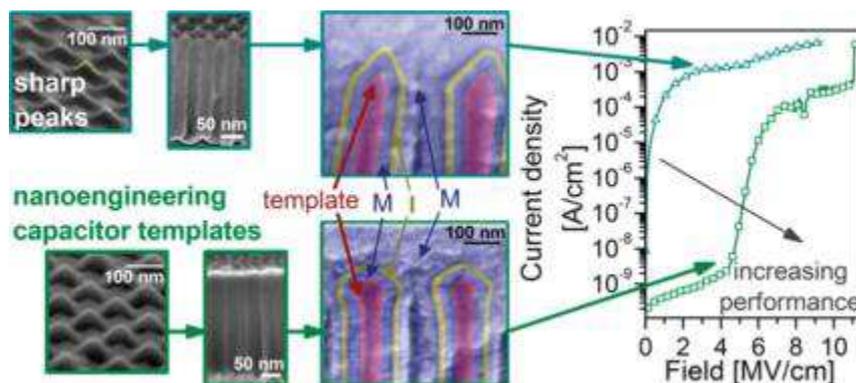


Figure I. 18 : Sommet de la structure d'AAO avant et après gravure ionique réactive et influence sur les courants de fuite [35]

En 2015, en poursuivant le développement de ces nanosupercondensateurs électrostatiques, L.Iglesias et al. de l'Université d'Ovedio en Espagne, ont atteint une densité de capacité de  $200 \mu\text{F}/\text{cm}^2$  sur le même type de structure MIM ( $\text{AlZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlZnO}$ ) sur alumine nanoporeuse avec arrêt sur aluminium [36].

### Récapitulatif sur quelques nanostructures

Le Tableau I. 2 référence les aspects ratio et les densités de capacité pour quelques nanostructures telles que les nanotubes, les nanofils de silicium, le silicium poreux et l'alumine nanoporeuse. On remarque que cette dernière est la nanostructure permettant d'atteindre le plus fort *aspect ratio* mais également la meilleure densité de capacité après le silicium poreux.

<i>Nanostructures</i>	<i>Nanotubes</i>	<i>Nanofils de Si</i>	<i>Silicium poreux</i>	<i>Alumine nanoporeuse</i>
<b>Diamètre (nm)</b>	30	100	20-100	50 [27]65 [36]
<b>Profondeur (µm)</b>	0,9	10 - 11	2	1-10 [27] 10 [36]
<b>Capacité planaire équivalente (nF/mm<sup>2</sup>)</b>	1.74 (100kHz) [28]	340 – 460 (non indiqué) [46]	$3 \cdot 10^4$ - $6 \cdot 10^4$ (<60Hz) [34]	$10^2 - 10^3$ (20Hz) [27] $2 \cdot 10^3$ (40Hz) [36]
<b>Capacité volumique (mF/cm<sup>3</sup>)</b>	1,9	0,34 – 0,42	150 - 300	100 [27] – 200 [36]
<b>Densité d'énergie (mWh/cm<sup>3</sup>)</b>	–	$8,3 \cdot 10^{-7}$	$9 \cdot 10^{-3}$	0,5 – 1,4

Tableau I. 2 : Capacité planaire équivalente et volumique suivant le diamètre et la profondeur de quelques nanostructures

Les données en termes de densité de capacité sont fournies pour les structures capacitives à base de nanotubes [28], de nanofils de Si [46], silicium poreux [34]et AAO [27] [36]. Le gain de surface étant plus difficilement accessible dans la littérature, l'ensemble des résultats seront également exprimés suivant les diamètres et les profondeurs des nanostructures.

Il est à noter que pour la structure nanoporeuse, la faible densité d'énergie est liée au champ de claquage faible du fait des défauts extrinsèques. Par la nano-ingénierie de la structure nanoporeuse [35], ce champ de claquage pourrait être multiplié par 2,5 et une densité d'énergie pourrait atteindre  $1,5 \text{ mWh/cm}^3$ . Concernant les nanofils à base de niobium, ils permettent d'atteindre  $7 \text{ mWh/cm}^3$  et  $158 \text{ F/cm}^3$  pour 140nm de diamètre.

#### **1.3.3.2 Intérêt d'une capacité 3D en structure nanoporeuse**

La structure nanoporeuse peut être constituée d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ , de  $\text{TiO}_2$  ou encore de  $\text{ZrO}_2$  [52].

Notre intérêt de fabriquer des condensateurs sur structure nanoporeuse réside dans le fait que cette technologie conserve la robustesse d'une structure céramique avec des densités énergétiques de l'ordre de celles des condensateurs électrolytiques. En effet, la structure nanoporeuse s'avère être un bon compromis entre la structure 3D micrométrique de silicium obtenue par gravure profonde et les nanostructurations à base de nanotubes de carbone ou encore de nanofils de silicium.

De fait, par rapport aux nanofils et nanotubes désordonnés, l'alumine nanoporeuse permet la formation compacte et ordonnée de pores. De plus, cette nanostructure sert de base à la croissance verticale et ordonnée de nanotubes de carbone [53] [54] et de nanofils de silicium par VLS [55] [56], ces nanostructures poussent alors au sein des pores de l'alumine nanoporeuse. La conséquence positive est la réduction des pertes en termes de densité de surfaces liées au rassemblement et aux phénomènes de collapse des nanotubes et nanofils lors de leur formation.

La structure nanoporeuse permet également d'accroître le facteur de forme limité à  $40 \pm 2$  par la gravure ionique profonde du silicium pour le PICS (avec une hauteur =  $46,6 \mu\text{m}$  et une profondeur =  $1,1$  à  $1,2 \mu\text{m}$ ). On verra que la structure nanoporeuse permet une réduction considérable (par 10) de l'épaisseur du composant par rapport aux microstructures de silicium avec une augmentation de la densité énergétique stockée dans le composant capacitif.

## I.4 Description et réalisation du composant nanocapacitif

### I.4.1 Description générale du composant MIM 3D

Le composant nanocapacitif consiste en un réseau de nanocapacités MIM mises en parallèle les unes par rapport aux autres (Figure I. 19). Le procédé de formation du composant nanocapacitif est basé sur le dépôt des différents matériaux MIM de la capacité au sein d'une structure d'alumine nanoporeuse formée sur un plaque de silicium. L'épaisseur de diélectrique mesurée à l'aide d'un MEB est de l'ordre  $22 \pm 2$  nm pour une rigidité diélectrique de l'ordre de  $8 \text{MVcm}^{-1}$ . Concernant l'épaisseur de diélectrique, un compromis subsiste entre la rigidité diélectrique et la densité de capacité.

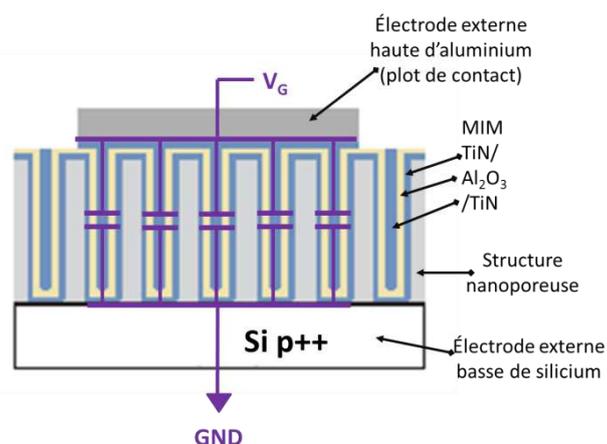


Figure I. 19 : Schéma de la capacité MIM au sein de la structure nanoporeuse

Une structure 3D composée de nanopores ordonnés en maille hexagonale de la façon la plus compacte possible est ainsi utilisée pour gagner en densité de surface de diélectrique sur notre capacité. Les différentes couches de  $\text{TiN}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$  de la capacité sont déposées par ALD

(Atomic Layer Deposition) au sein de la nanostructure ayant les paramètres géométriques désirés. Les plots de contact d'aluminium  $420\pm 10\mu\text{m}$  de diamètre servant d'électrode supérieure sont déposés par évaporation à l'aide d'un masque contenant des motifs circulaires de  $440\pm 10\mu\text{m}$  de diamètre, alignés et espacés de 2mm chacun en vertical et en horizontal. Pour finir, afin de séparer chaque plot de contact et de former des capacités individuelles, une gravure sèche fluorée,  $\text{SF}_6$ , des 10nm du TiN top est effectué à 250W pendant 2 minutes.

L'ensemble des étapes du procédé de fabrication d'une nanocapacité est schématisé dans la Figure I. 20.

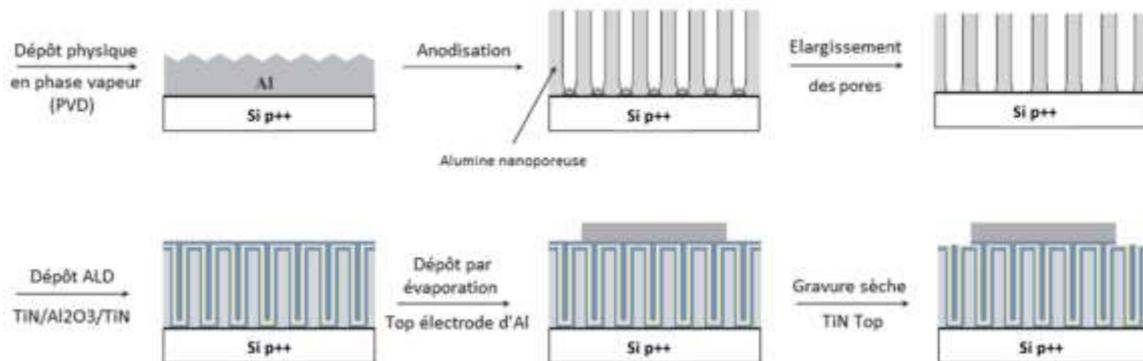


Figure I. 20 : Les différentes étapes du procédé de fabrication de la capacité nanostructurée

Les étapes principales telles que le procédé de dépôt des matériaux de la MIM, la formation et la variation des paramètres géométriques de la matrice nanoporeuse jusqu'à l'obtention du composant nanocapacitif sont expliquées plus en détail dans les parties suivantes.

## I.4.2 Réalisation de la structure MIM

Afin de réaliser le composant nanocapacitif, il est essentiel de bien choisir les matériaux utilisés suivant leurs caractéristiques physico-chimiques et électriques, leur épaisseur et leur procédé de dépôt. Nous aborderons ici les propriétés physico-chimiques et électriques des matériaux utilisés avant de parler de leur mode de dépôt.

### I.4.2.1 Propriétés des matériaux de la MIM

La structure MIM est composée de l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  en tant que diélectrique high-k et du TiN en tant que couche métallique de part et d'autre.

### Choix de l'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comme diélectrique high-k

Quelques diélectriques high-k utilisés dans les capacités sont présentés dans le graphe de la Figure I. 21 [57].

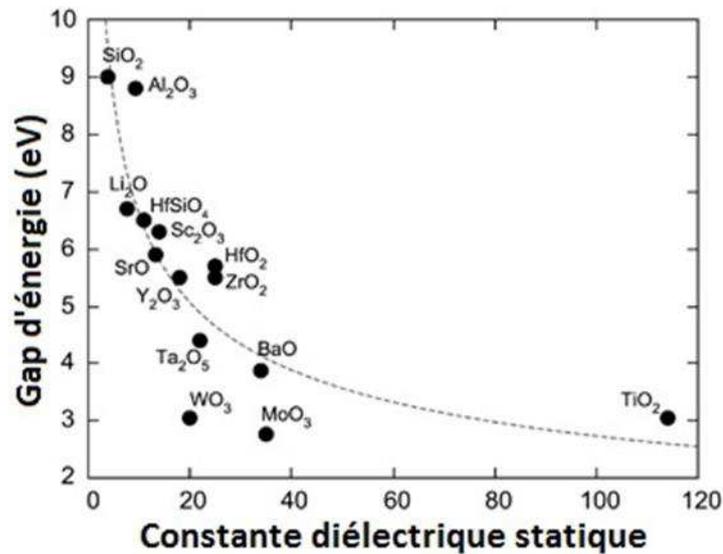


Figure I. 21 : Gap en fonction de la constante diélectrique [57]

Le premier avantage de l'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est sa large bande interdite (8,7eV) proche de celle de SiO<sub>2</sub> et contribuant à la réduction des courants de fuite. Contrairement à d'autres diélectriques présentant une forte constante diélectrique comme le TiO<sub>2</sub>, la capacité constituée d'un diélectrique Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> présente une bonne linéarité en tension et en fréquence. L'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a également une bonne stabilité thermodynamique sur le silicium.

De plus, l'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> déposée par ALD permet d'obtenir une couche amorphe, fine et dense avec de bonnes propriétés diélectriques. Le dépôt s'effectue à de faibles températures (<400°C), ce qui permet de limiter les problèmes d'interdiffusion d'espèces entre les différentes couches. La couche amorphe d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtenue permet la limitation des courants de fuite à l'opposé de ZrO<sub>2</sub> et HfO<sub>2</sub> qui malgré leur forte valeur de constante diélectrique et leur large *bandgap*, présentent des joints de grain. Des effets de percolation avec conduction de proche en proche se produisent à travers les défauts du matériau entraînant un claquage prématuré du diélectrique.

Dans ces conditions, l'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> présente une bonne rigidité diélectrique avec un champ de claquage de 8±1 MV/cm. En outre, la hauteur de barrière de l'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiN est de 3,3eV, soit de l'ordre de celle de l'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Si qui est de 3,2eV. L'inconvénient réside dans sa plus faible constante diélectrique, ce qui nous impacte peu par rapport aux avantages en terme de stabilité thermodynamique, de facilité d'élaboration, de limitation des courants de fuite. En effet, le gain en termes de densité de capacité favorisé par une augmentation de la valeur du diélectrique peut être contrebalancé par l'augmentation de la surface développée ou encore l'épaisseur de diélectrique.

### **Propriétés caractéristiques du TiN**

Le TiN se présente sous la forme d'une structure cubique. Le Ti occupant une maille cubique faces centrées et le N étant au milieu de chaque arête. Le paramètre de maille de la structure est  $a=0,4249\text{nm}$ .

Le TiN déposé par ALD présente des propriétés supérieures à celui obtenu en CVD quant à sa teneur en impureté, sa densité et sa résistivité [58]. Sa faible température de croissance et son excellent taux de couverture sont des atouts non négligeables. La résistivité de la couche de TiN déposée par ALD est fortement liée à sa température de croissance, avec notamment, de fortes valeurs de résistance pour de faibles températures de croissance. Plusieurs raisons sont évoquées comme la haute teneur en impureté à basse température de croissance, la faible densité et l'orientation préférentielle différente des grains de TiN [59].

Cependant, le TiN présente une bonne stabilité thermique et chimique, en plus d'une faible résistivité. Généralement, cette couche métallique de TiN après dépôt ALD sur les high-k présente une densité de défauts d'interface faible et une bonne fiabilité. Les courants de fuite au sein des condensateurs peuvent ainsi être limités.

En outre, l'intérêt du TiN réside dans son rôle de barrière de diffusion [60] [61]. Ainsi, il limite la contamination du diélectrique  $\text{Al}_2\text{O}_3$  par les espèces anioniques provenant de l'alumine nanoporeuse. Effectivement, suivant l'électrolyte acide utilisé, l'alumine formée n'est pas complètement pure. Les parois internes des pores de la structure contiennent alors des anions contaminants introduits par l'électrolyte acide lors de l'anodisation [62].

#### ***1.4.2.2 Procédé de dépôt des matériaux***

En microélectronique, plusieurs techniques de dépôt sont communément utilisées pour former des couches minces sur un substrat ; parmi elles, le dépôt sous vide en phase vapeur ((PVD pour *Physical Vapor Deposition*, CVD et sous vide par couches atomiques ALD.

### **Rappel de quelques dépôts en phase vapeur**

La technique de dépôt CVD a lieu à partir de réactions ou de décomposition de molécules tandis que celle de PVD consiste en la pulvérisation d'espèces ioniques sous vide autour de  $200^\circ\text{C}$  formant un dépôt très poreux et rugueux en surface. L'uniformité et la conformité du dépôt ne sont pas assurées en PVD sur l'ensemble de la surface du substrat. La CVD favorise donc une excellente adhésion au substrat et de bons taux de couverture sur structure 3D micrométriques. En CVD, il existe différents types de réacteurs pour différents types de procédés se différenciant par les conditions de chauffage et de vaporisation [63] comme par exemple la MOCVD (*Metalorganic CVD*) pour déposer du  $\text{TiO}_2$ , PECVD (*Plasma-enhanced CVD*) ou encore l'ALCVD (*Atomic Layer CVD*) utilisés notamment pour l' $\text{HfO}_2$  et le  $\text{ZrO}_2$ .

Dans notre cas, l'ALD est utilisée plutôt que la CVD afin de déposer les différents matériaux de la capacité Métal/Isolant/Métal dans des structures 3D à fort *aspect ratio*. Nous détaillons ci-dessous les avantages de l'ALD comparé à la CVD.

### Dépôt ALD

Le dépôt de la structure MIM se produit au sein de la structure nanoporeuse après optimisation de cette dernière. L'ensemble des dépôts par couche atomique a été effectué par le fournisseur de solution ALD, PICOSUN<sup>1</sup>, situé en Finlande. Ce fournisseur a été choisi parmi d'autres laboratoires de recherche en raison de son expérience et plus particulièrement de la conformité des dépôts effectués au sein de notre matrice nanostructurée. Etant donné l'intérêt majeur de ce dépôt par couche atomique dans notre capacité 3D MIM, cette méthode va être expliquée dans ces grandes lignes à partir de résultats de la littérature.

### Intérêt de l'ALD

Le dépôt par couche atomique (ALD) est une méthode présentant de nombreux avantages pour des dépôts dans des structures micro- et nano-poreuses avec des *aspects ratio* pouvant atteindre jusqu'à 1/100 contrairement aux autres méthodes de CVD [64] [65]. L'ALD permet d'obtenir un film d'une grande pureté, dense, régulier, hautement conforme en surface du substrat. Ce dépôt présente alors une bonne homogénéité et uniformité sur toute l'épaisseur du film dans des structures 3D. En se basant sur des réactions de saturation en surface du substrat, l'ALD permet également un meilleur contrôle de l'épaisseur du dépôt de l'ordre de l'ångström ou de la monocouche. Le dépôt présente une grande stabilité car les fluctuations de température et de flux de réactant en surface n'ont aucune incidence sur le dépôt. Les réactions de surface du dépôt par ALD d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  sont très exothermiques, ce qui permet de travailler à très faible température. Par conséquent, le temps de purge est plus long que pour un dépôt CVD d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  [64]. Cependant, le budget thermique reste en dessous de 400°C en ALD contre plus de 500°C en CVD. Cela permet ainsi de limiter les phénomènes d'interdiffusion entre les couches de matériaux lors du dépôt.

### Principe du dépôt ALD

Le mécanisme de dépôt ALD sur un substrat préalablement fonctionnalisé (a) présentant une surface réactive aux atomes du précurseur, s'effectue par répétition de cycles constitués des étapes suivantes dans le réacteur. En premier lieu, l'introduction du premier précurseur (b) permettant une chimisorption c'est-à-dire une réaction entre les espèces réactives de la surface fonctionnalisée avec celles du précurseur jusqu'à saturation en surface. L'excès de précurseur est ensuite évacué (c) du réacteur par pompage. Le second précurseur (d) est inséré dans le réacteur. Il réagit alors avec les espèces adsorbées en surface. L'évacuation de l'excès de précurseur et des seconds produits de réaction (e) formés se fait par pompage et/ou par purge grâce à des gaz inertes. Les particules sont alors désorbées sur la surface jusqu'à ce qu'il ne reste que le composant désiré (f). Les différentes étapes du mécanisme de dépôt ALD sont décrites sur la Figure I. 22.

---

<sup>1</sup> <http://www.picosun.com/>

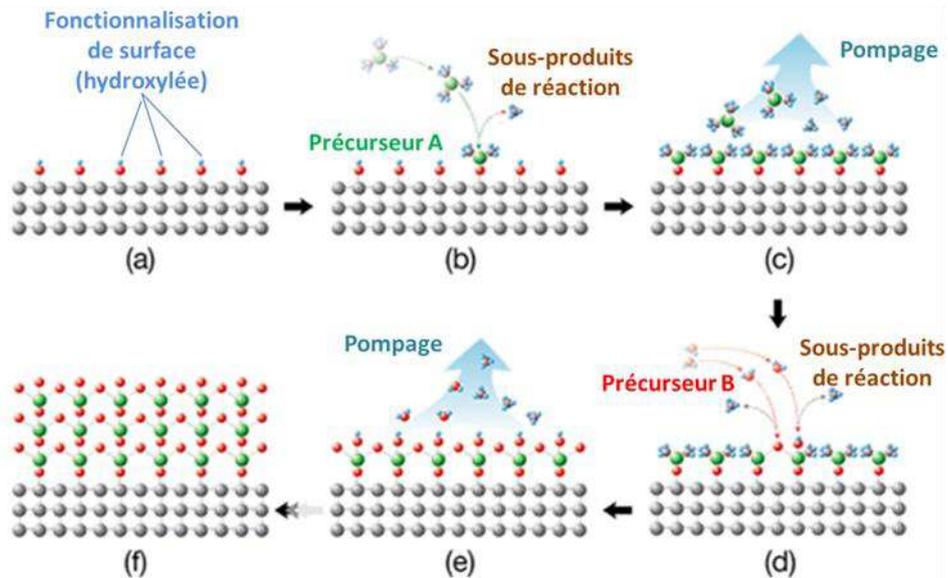


Figure I. 22 : Schéma du processus ALD général. Modifié à partir de Réf [66]

Pour la formation de l' $\text{Al}_2\text{O}_3$ , le précurseur A peut être du TMA (TriMéthylAluminium), les précurseurs B,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_3$ , le sous-produit de réaction le méthane ( $\text{CH}_4$ ).

#### Optimisation des paramètres l'ALD

Contrairement à la CVD, la qualité et la nature du dépôt ALD ne dépendent pas de la pression et des concentrations de réactant et l'uniformité du dépôt ALD ne dépend pas du flux de réactant en surface. Toutefois, afin d'avoir un meilleur contrôle de l'épaisseur et une haute conformité avec le substrat planaire ou 3D, certains paramètres sont à optimiser [64] comme :

- les précurseurs choisis avec de bonnes propriétés chimiques et électriques, un bon dosage et une bonne purge de chacun.
- la température de croissance permettant la maîtrise de la saturation en surface [65]. Le paramètre « température » influence l'énergie d'activation des réactions en ALD et permet ainsi de désorber l'excès de produits en surface (Figure I. 23 ).

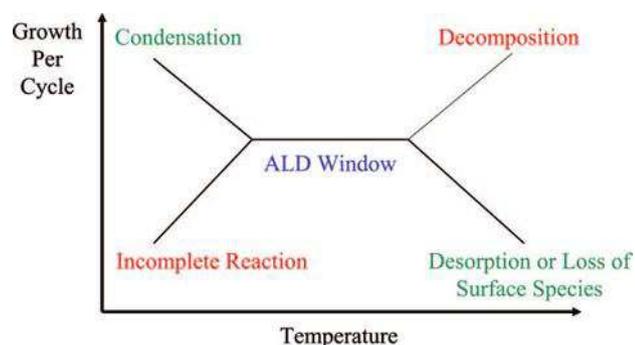


Figure I. 23 : Les différents comportements possibles pour une croissance ALD par cycle suivant la température avec la fenêtre d'optimisation de l'ALD [65]

- le temps de cycle (vitesse de dépôt) afin d'obtenir les épaisseurs les plus fines (inférieures à 200 Å) sachant que les taux de croissance par ALD vont de 0,3 Å à 1,5 Å par cycle.

### Dépôt ALD d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et de TiN

Il existe 2 types principaux de dépôt ALD : l'ALD thermique et la PEALD (*Plasma Enhanced ALD*). L'ALD thermique est pratiquée à des températures plus élevées (entre 250 et 400°C) que la PEALD. En thermique, la présence de contaminants liée au second précurseur est plus importante lors du dépôt de l'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, notamment celle en carbone et en hydrogène ou encore les lacunes en oxygène [67] [68]. Tandis qu'en ALD plasma, le dépôt obtenu à plus faible température s'avère moins conforme sur des structures à fort *aspect ratio* comparé à l'ALD thermique. Cette limitation de conformité en PEALD est due à la recombinaison plus difficile des radicaux sur les parois de la structure 3D [65]. Notre compromis s'est donc orienté en faveur de la conformité avec l'utilisation de l'ALD thermique.

En thermique lors de la formation de la couche d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> par ALD, comme indiqué sur le schéma ci-dessus, après fonctionnalisation de la surface par hydroxylation, le premier précurseur est généralement le TMA ou Al (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Le second précurseur est souvent l'H<sub>2</sub>O et le sous-produit de réaction formé est le méthane (CH<sub>4</sub>).

Avec l'utilisation de H<sub>2</sub>O, une forte concentration en carbone est observée : de l'ordre de 4% dans le matériau par analyse par spectroscopie d'électron Auger [69]. Un remplacement de ce second précurseur par de l'O<sub>3</sub> permet d'améliorer les propriétés du diélectrique en termes d'isolation et de champ de claquage. Cependant, J. H. Klootwijk et al. proposent d'effectuer les étapes de dépôt avec les différents précurseurs TMA et O<sub>3</sub> dans des chambres différentes pour éviter toute oxydation des électrodes de TiN et maintenir une bonne conductivité. Un recuit à l'ozone permettrait ensuite d'augmenter la hauteur de barrière entre l'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et TiN, de 3 eV à 3,2 eV [70].

Les précurseurs utilisés pour déposer le TiN sont le TiCl<sub>4</sub> et le NH<sub>3</sub> et le schéma de formation du TiN est présenté sur la Figure I. 24 [58]. Cependant, la présence de Cl peut être à l'origine d'une contamination du diélectrique Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entre les deux épaisseurs de TiN suite à un recuit à une température supérieure à la température de dépôt de 400°C. Les différentes étapes du dépôt ALD de TiN sont présentées sur la Figure I. 24.

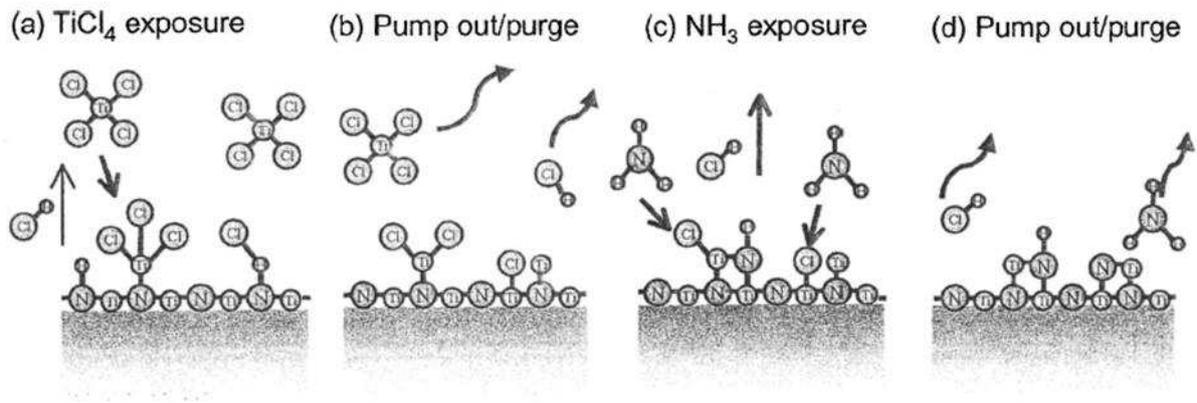


Figure 1. 24 : Schéma représentatif des différentes étapes du dépôt ALD de TiN avec les précurseurs  $TiCl_4$  et  $NH_3$  avec (a) l'exposition du  $TiCl_4$ , (b) la purge, (c) exposition de  $NH_3$  et (d) la purge [58]

Les dépôts ALD thermiques des différentes nanostructures ont été effectués par le fournisseur PICOSUN. Les conditions de dépôt de l' $Al_2O_3$  sont un premier précurseur de TMA et un second précurseur, l'ozone ( $O_3$ ) à  $300^\circ C$  235 cycles pour 123,5 s/cycle soit une durée de dépôt de l'ordre de 8h. Concernant le TiN, les précurseurs sont le  $TiCl_4$  et le  $NH_3$  à  $400^\circ C$  275 cycles pour 75,1 s/cycle soit une durée proche de 6h.

### I.4.3 Principe de formation de la matrice nanoporeuse

La formation de l'alumine nanoporeuse se produit par un procédé d'anodisation à partir d'une couche anodique d'aluminium déposée par PVD sur un *wafer* de silicium dopé p++ favorisant la circulation des électrons. Il s'en suit un recuit de l'aluminium sur le silicium avec 3 paliers en température ( $150^\circ C$ ,  $250^\circ C$  et  $350^\circ C$ ) de 30 minutes chacun. Ce recuit permet d'assurer l'adhérence de l'aluminium sur le silicium. Une double anodisation est pratiquée pour obtenir des pores ordonnés suivant une maille parfaitement hexagonale à courte distance. Le dernier stade de la formation de la structure nanoporeuse est l'élargissement des pores par gravure à l'acide qui a un double intérêt : le premier, d'obtenir le diamètre désiré et le second, de graver la couche barrière en fond de pore.

#### I.4.3.1 Formation, croissance et auto-organisation dans l'alumine nanoporeuse

##### Formation et croissance par anodisation

La formation de l'alumine nanoporeuse repose sur un procédé d'électrochimie : l'anodisation de l'aluminium. L'alumine nanoporeuse est formée suivant un mode potentiostatique (à tension constante). La croissance d'alumine nanoporeuse est liée au courant circulant au cours du temps au sein du système électrochimique. L'évolution complète de la formation de

l'alumine nanoporeuse est référencée Figure I. 25, par la courbe d'étalonnage du courant suivant le temps d'anodisation.

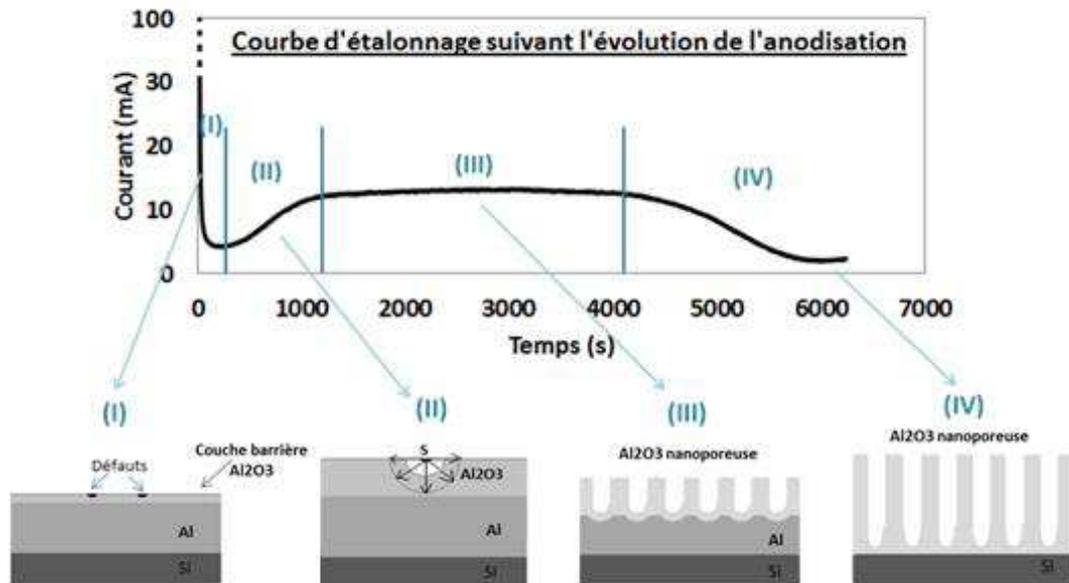


Figure I. 25 : Représentation des étapes de formation d'alumine nanoporeuse suivant l'évolution du courant en fonction du temps

La première chute de courant (I) se rapporte à la formation de la couche barrière d'oxyde suffisamment épaisse. Les défauts déjà présents en surface de l'aluminium seront les points d'attaque de l'électrolyte en surface de la fine couche d'alumine pour l'amorçage des pores avec notamment une dépendance à l'orientation des grains d'aluminium et de ces joints de grains [71]. Le second processus marqué par une augmentation du courant (II) correspond à l'apparition de sources de courant au niveau de chaque défaut. Les lignes de courant distribuées radialement autour de la source sont à l'origine du fond de propagation demi-hémisphérique en profondeur de l'alumine formée. Ainsi, le couplage de l'augmentation du courant et de l'échauffement de l'électrolyte favorise une dissolution plus rapide de l'alumine en fond de pore [72]. La stabilisation du courant (III) se traduit par une compétition entre l'oxydation de l'aluminium avec formation constante d'alumine et une dissolution localisée sur les défauts de surface à l'origine de la propagation des pores. Une forte diminution du courant (IV) s'en suit à mesure que l'aluminium se consomme. L'alumine nanoporeuse complètement formée bloque alors la circulation du courant. Une légère remontée du courant se produit dès lors que l'électrolyte est en contact avec le silicium.

### Double anodisation et Auto-organisation des pores

Depuis quelques années, une double anodisation est souvent pratiquée par certains auteurs [73] [74] [75] [76] [77] [78] dans le but d'obtenir un ordre compact optimal des pores au sein de l'alumine pour une forte densité de pores.

Cette méthode se base sur l'auto-organisation des pores en maille hexagonale compacte. Lors de l'anodisation, un stress mécanique au sein de l'alumine peut apparaître notamment en

raison de l'expansion de volume de l'aluminium, du décalage thermique entre les parois et le fond de pore, de l'incorporation de lacunes [79]. Selon O. Jessensky *et al.*, 1998 [80], ce stress mécanique est plutôt associé à l'expansion verticale de l'aluminium durant la formation de l'oxyde comme observé sur le schéma de la Figure I. 26. De ce fait, les réactions d'oxydation permettent la diffusion d'ions oxygène,  $O^{2-}$ , vers le fond de pore et celle d'ions aluminium,  $Al^{3+}$ , vers le bain, ce processus favorise la formation de l'alumine en fond de pore et la formation des pores guidés verticalement par le champ électrique. Ce stress mécanique conduit à des forces répulsives entre les pores voisins au cours de l'oxydation, à l'origine de leur organisation en maille hexagonale. Ainsi, l'organisation optimale des pores est atteinte pour un facteur d'expansion modéré de la structure correspondant au ratio de l'épaisseur d'alumine formée sur celle de l'aluminium consommé de l'ordre de 1,4 en moyenne dans différents bains d'acide.

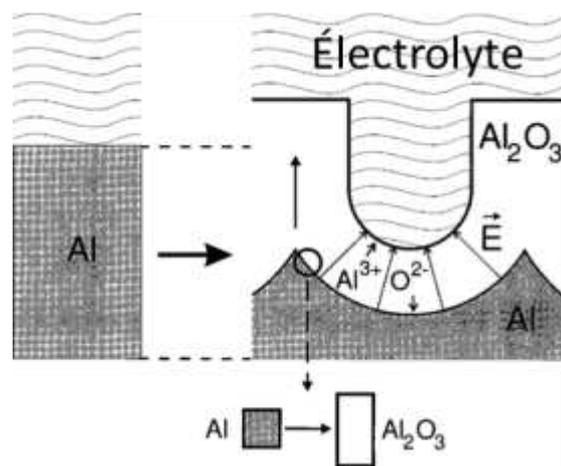


Figure I. 26 : Expansion de l'aluminium pendant l'anodisation [80]

L'intérêt de la double anodisation est qu'elle se base simplement sur deux anodisations successives. La première anodisation plus lente est utilisée pour la formation de pores périodiquement ordonnés à l'interface métal/oxyde. L'anodisation est arrêtée au bout d'un certain temps pour une profondeur de pore de l'ordre de 1 à 2  $\mu m$ , obtenue après stabilisation du courant à l'état d'équilibre, à partir du moment où les pores se propagent uniformément suivant la même cinétique. La couche d'oxyde formée est ensuite supprimée par une gravure humide à l'acide. Les pores les moins profonds à l'origine de la désorganisation étant supprimés en même temps que l'alumine, il ne reste plus que la surface d'aluminium avec les empreintes de pores ordonnées en maille hexagonale [74] [81] [82]. Ces empreintes deviennent alors les sites d'initiation des pores de la seconde anodisation. Cette dernière produit une couche d'alumine nanoporeuse présentant alors des pores mieux organisés, plus denses et parallèles entre eux comparé à la première anodisation [76] [78]. Il s'en suit un élargissement contrôlé des pores pour obtenir le diamètre de pore désiré.

Les images MEB de la Figure I. 27 montrent le résultat des 4 étapes différentes : la première anodisation, la gravure totale de l'alumine avec les empreintes de pore sur l'aluminium et le résultat de la seconde anodisation avant puis après élargissement des pores.

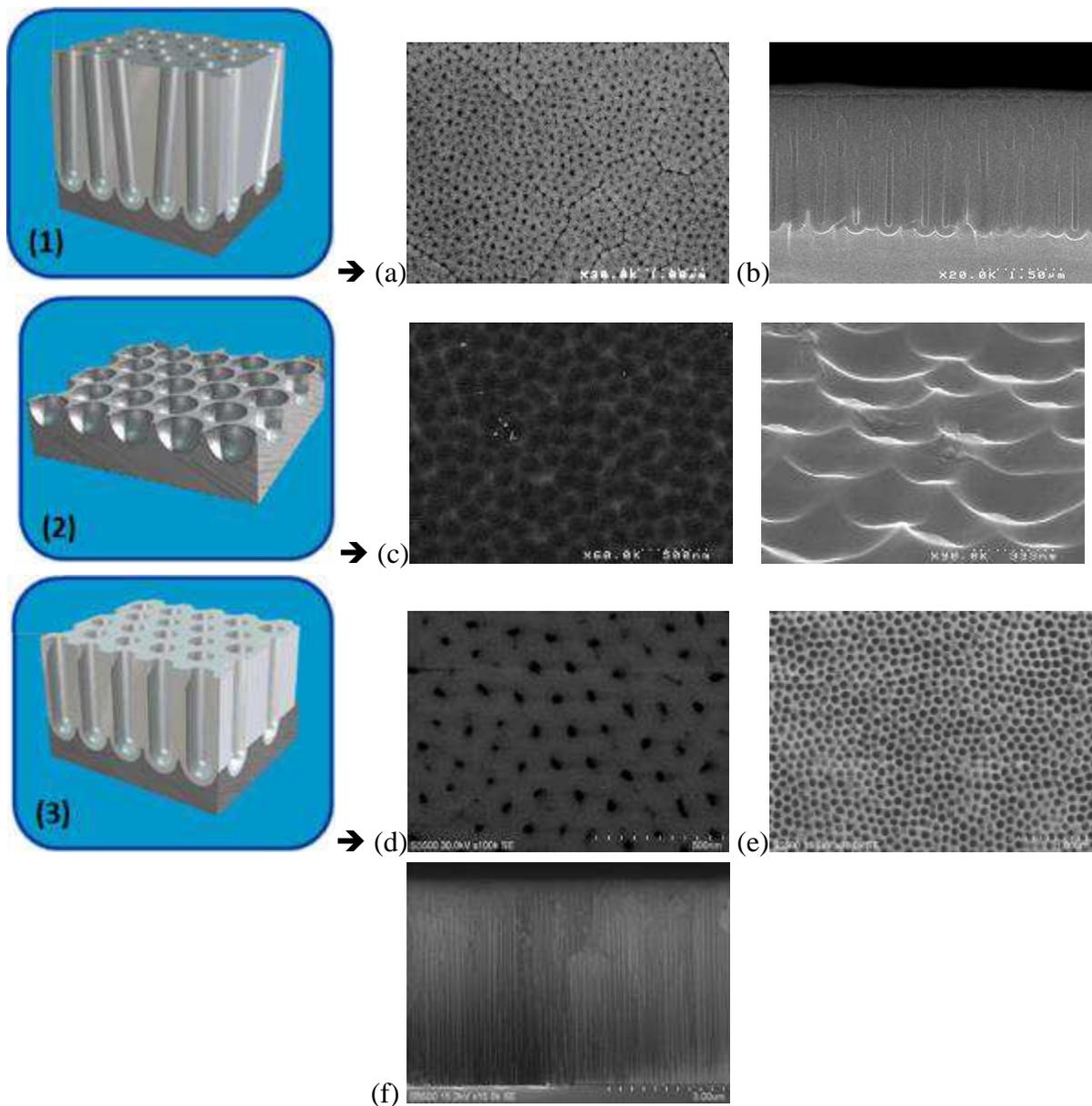


Figure I. 27 : Schémas de la double anodisation repris de Iglésias et al., 2015 [36] en correspondance avec les images MEB : de la première anodisation (1) en top view (a) et cross-section (b) avant élargissement puis (2) des empreintes d'aluminium (c) après gravure et de la 2<sup>nd</sup>e anodisation (3), (d) avant et après élargissement des pores en (e) top view et (f) cross-section.

#### I.4.3.2 Les réactions chimiques et thermiques mises en jeu lors de l'anodisation

Durant la formation des nanopores, un transfert d'ions et de charges électriques se produit simultanément à l'interface métal/oxyde et oxyde/électrolyte. Deux types d'oxyde d'aluminium anodique peuvent être formés suivant la nature de l'électrolyte utilisé [72], de son pH et de la densité de courant [83]: d'une part, la couche barrière anodique et d'autre part, la couche d'alumine nanoporeuse. La Figure I. 28 reprise de Thompson et al., 1997 [83], montre le lien entre pH et densité de courant sur la formation d'une couche barrière anodique et d'une couche d'alumine nanoporeuse.

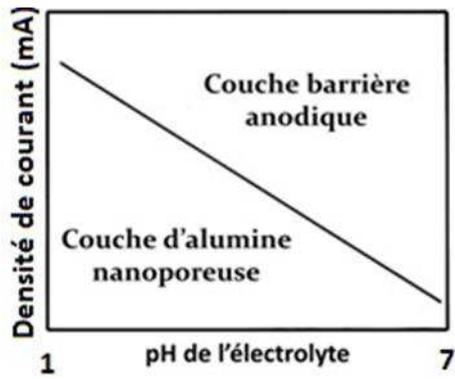


Figure I. 28 : Relation entre le pH de la solution et la densité de courant suivant la formation de la couche barrière ou celle de l'alumine nanoporeuse. La densité de courant est en mA et le pH entre 0 et 7 [83]

Au cours de l'anodisation, la diffusion de chaleur et le transfert de masse ionique se fait essentiellement en fond de pore tandis que la décroissance en température des parois causerait un stress à l'intérieur du pore entraînant l'expansion des parois [77]. Pendant l'anodisation de l'aluminium, le courant ionique est exponentiellement dépendant au champ électrique [84].

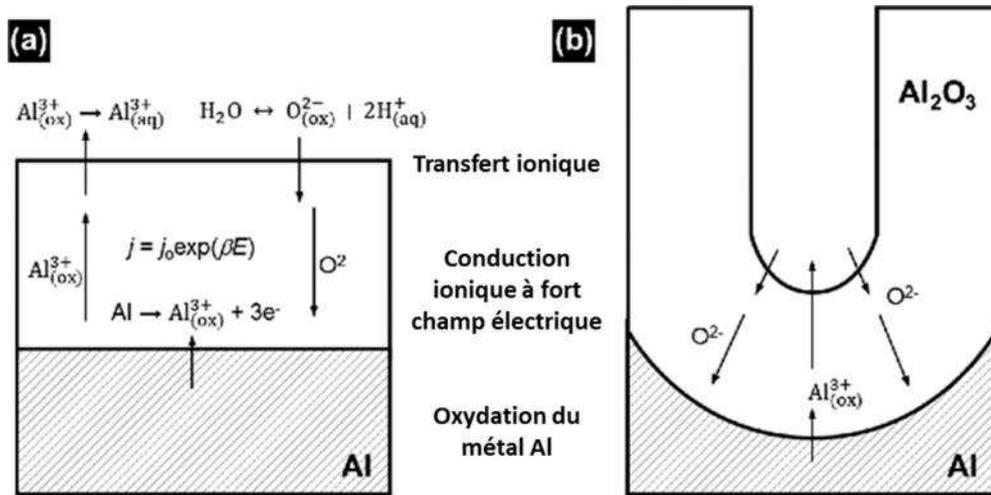
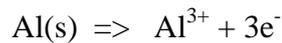


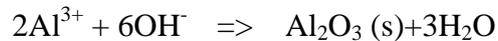
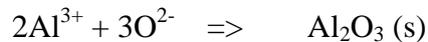
Figure I. 29 : Réactions d'interface lors de la formation de (a) la couche barrière et d'un (b) pore. Modifié de la publication de W. Lee, et al., 2014 [84].

Lors de la croissance de l'alumine nanoporeuse à l'interface oxyde/électrolyte, les ions  $Al^{3+}$  migrent au travers de l'oxyde vers l'électrolyte tandis que les anions d' $O^{2-}$  ou d' $OH^-$  migrent de l'électrolyte vers l'oxyde jusqu'à l'interface oxyde/métal. Les réactions suivantes décrivent le déplacement ionique durant la formation de l'alumine nanoporeuse à l'interface oxyde/électrolyte et oxyde/aluminium.

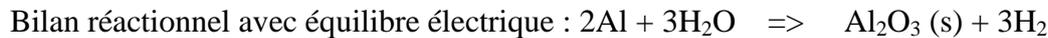
- L'oxydation en surface de l'anode d'aluminium se traduit par l'équation :



- A l'interface  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /électrolyte, les ions  $\text{Al}^{3+}$  réagissent avec l'oxygène :

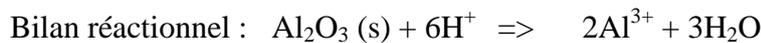
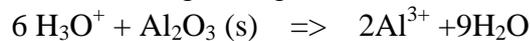


- La réduction à la cathode :  $2\text{H}_3\text{O}^{+} + 2\text{e}^{-} \Rightarrow \text{H}_2\text{(g)} + 2\text{H}_2\text{O}$



D'autre part, l'acidité du milieu acide favorise l'instabilité de l'oxyde. Une dissolution de l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  se produit à des vitesses non homogènes en raison des défauts et microrugosités en surface de l'aluminium. Ces défauts sont à l'origine des inhomogénéités du champ électrique lors de la formation des pores.

- La dissolution de l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  est décrite par l'équation :



À l'équilibre électrochimique, lorsque le courant devient constant, la formation de l'alumine est en compétition avec sa dissolution à la base des pores suite à la création de ces derniers au sein de l'alumine. L'augmentation en température en fond de pore est à l'origine des phénomènes de dissolution en fond de pore [74]. Un échauffement par effet Joule se produit en fond de pore favorisant la dissolution de l'alumine. Les paramètres principaux pouvant influencer la température à l'interface  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ , sont alors la faible résistivité de l'Al, le coefficient de conductivité thermique élevé de l'Al, la faible chaleur de formation de l'oxyde d'Al et le champ électrique (les lignes de courant) [74].

Il faut retenir que l'alumine nanoporeuse formée est amorphe ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ). Cependant, les caractéristiques de l'alumine nanoporeuse en font un mauvais diélectrique car elle apparaît contaminée par les espèces présentes dans l'électrolyte à l'origine de sa formation [62] [83]. Ces espèces restent à l'interface entre l'électrolyte et l'alumine nanoporeuse formée. La couche de TiN est nécessaire pour empêcher la diffusion d'espèces contaminantes depuis l'alumine nanoporeuse vers le diélectrique, ce qui pourrait provoquer un claquage prématuré de ce dernier.

#### I.4.4 Problématique du contact électrique en fond de pore

La maîtrise de l'ouverture des pores sur le substrat au cours de l'anodisation est essentielle pour s'assurer au final d'un bon contact électrique en fond de pore entre les couches MIM de TiN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiN déposées dans chaque nanopore et le substrat. Le but étant de permettre la connexion en parallèle de chaque nanocapacité et de limiter les parasites à l'origine de la réduction de la valeur de capacité. Toutefois, une couche barrière d'alumine se forme naturellement dès le début de l'anodisation et peut rester présente en profondeur des pores. Afin d'améliorer le contact électrique en fond de pore, il est essentiel de réduire la résistance série et la capacité parasite engendrées par la présence d'oxyde de silicium, d'oxyde d'alumine nanoporeuse de la couche barrière et de restes d'aluminium limitant la circulation des charges. Il s'agit dès lors de graver cette couche barrière et d'améliorer l'uniformité de la matrice nanoporeuse. La solution peut être l'incorporation d'une fine couche conductrice de métal entre l'aluminium et le silicium servant de couche d'arrêt à l'anodisation. Son rôle sera de guider la croissance électrochimique des nanopores, de permettre une meilleure adhérence sur le substrat, de diriger la gravure sélective de la couche barrière d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [85] en conservant l'uniformité de la structure d'alumine nanoporeuse. Certains auteurs [85] [86] [87] [88] ont choisi la couche de titane en raison de ces propriétés d'adhérence et de la possible gravure de son oxyde. N. Holubowitvh et al. [88] ont schématisé la gravure de la couche barrière d'alumine nanoporeuse sur couche de titane (Figure I. 30).

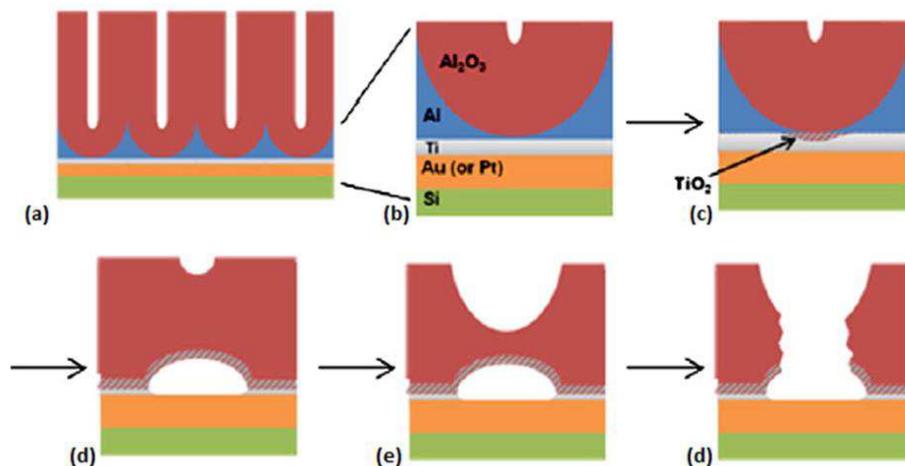


Figure I. 30 : Suppression de la couche barrière d'alumine nanoporeuse sur couche d'arrêt de titane [88]

Cette figure représente la couche barrière d'alumine nanoporeuse sur titane durant l'anodisation en (a) puis avec le début de l'anodisation de la couche intermétallique de titane en (b), il s'en suit l'anodisation complète et localisée sur le Ti en (c) avec la création de vide sous la couche barrière en raison des réactions chimiques avec accumulation d'oxygène, ensuite, un élargissement du pore est effectué par gravure chimique en (d) et pour finir la couche barrière est supprimée par gravure électrochimique.

De plus, il est à noter que l'oxyde de titane étant un semi-conducteur, ces propriétés électriques en termes de conductivité s'avèrent également intéressantes pour une réduction de la résistance série.

## I.5 Objectifs visés de cette thèse

Les objectifs de cette thèse sont la mise en œuvre d'une structure capacitive fortement compacte afin de maximiser la densité de stockage énergétique par rapport aux composants intégrés sur silicium de l'industrie. Il s'agit également de réduire la résistance série du composant pour des applications de stockage à partir de fréquences supérieures à 1kHz, soit avec une rapidité de charge et décharge.

### Applications visées

Les applications visées pour ce composant capacitif avec cette nanostructure sont celles à forte densité d'énergie de stockage et d'intégrations. Il s'agit d'applications pour le médical et notamment les pacemakers, la téléphonie... De plus, à basse fréquence, nos capacités MIM 3D nanométriques fortement intégrées pourront être utilisées pour le découplage ou encore le filtrage.

La nature du diélectrique utilisé et sa surface développée entre les électrodes conditionnent le stockage énergétique capacitif comme décrit sur la Figure I. 31.

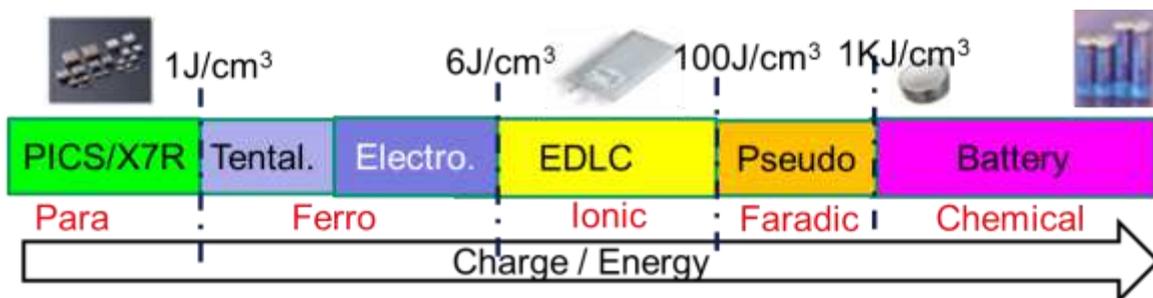


Figure I. 31 : Les différents types de condensateurs suivant la nature du mécanisme avec leurs limites en termes de densité d'énergie (PICS: Passive Integrated Connecting Substrate; Tantal.: Tantale; Electro.: Electrochemical ; EDLC : Electric Double Layer capacitor ; Pseudo.: Pseudo-capacitor)

Le condensateur de référence chez IPDIA est le PICS 3 dont la densité de capacité est de  $250 \pm 50 \text{ nF} \cdot \text{mm}^{-2}$  avec une ESR<sup>2</sup> (Résistance Série Equivalente) de l'ordre de 100mΩ. Le diélectrique du PICS utilisé est paraélectrique. Sachant que les diélectriques paraélectriques stockent moins d'énergie que les ferroélectriques, il y a nécessité alors d'augmenter la surface développée par le diélectrique pour accroître sa densité de capacité et de stockage

<sup>2</sup> Equivalent Series Resistance

énergétique. Ainsi, en utilisant un diélectrique paraélectrique avec notre structure d'alumine nanoporeuse, nous pouvons atteindre des densités d'énergie stockée obtenues par un diélectrique ferroélectrique pour les condensateurs électrolytiques sans les inconvénients liés à leur contribution intrinsèque, c'est-à-dire la présence d'une polarisation permanente. Ces inconvénients des diélectriques ferroélectriques sont responsables de la dépendance de la capacité en tension et en fréquence des condensateurs électrolytiques. Notre composant pourra avoir une bonne linéarité en tension et en fréquence de par le diélectrique choisi mais également stocker davantage de charges du fait de la surface 3D développée plus importante pour une profondeur de structure 10 fois plus faible. Le composant peut donc davantage être miniaturisé tout en préservant de bonnes performances électriques.

## Conclusion du chapitre I

Les condensateurs céramiques présentent des valeurs inférieures à  $1\text{Jcm}^{-3}$  ( $0,28\text{mWh cm}^{-3}$ ) en termes de densité d'énergie et les électrolytiques présentent des valeurs supérieures à  $5\text{J cm}^{-3}$  ( $1,4\text{mWh cm}^{-3}$ ) pour des structures plus importantes. L'objectif est de créer un composant intermédiaire tendant vers les densités d'énergie de l'électrolytique avec la robustesse d'une capacité céramique et intégré dans une nano-matrice sur silicium.

Cette thèse est axée sur la fabrication, le développement, la réalisation, la caractérisation et l'optimisation de capacités à forte densité de stockage d'énergie électrique à partir d'une nanostructure permettant de gagner en densité de surface et donc en densité de capacité par rapport à une structure planaire simple ou une microstructure 3D.

Les problèmes à résoudre et les challenges à relever pour atteindre nos objectifs vont concerner :

- La conception, la fabrication et l'étude morphologique des dépôts des différentes couches de la capacité MIM. Ces travaux font l'objet du chapitre II. Nous décrivons la mise en œuvre de la structure nanoporeuse. Une variation de certains paramètres (Diamètre de pore, Densité de pore) de la nanostructure d'alumine nanoporeuse a été effectuée afin d'étudier le composant suivant plusieurs surfaces développées au sein de la nanostructure.
- La capacité MIM 3D se compose d'une électrode externe supérieure d'aluminium permettant le contact en face avant et le substrat de silicium sert d'électrode externe inférieure. La structure MIM 3D est comprise entre les deux électrodes externes. L'optimisation du contact électrique en fond de pore est nécessaire afin de limiter les pertes de capacité. Cette optimisation devrait permettre d'améliorer la linéarité en fréquence du composant. Les aspects électrochimiques des solutions mises en œuvre pour améliorer le contact du fond de pore seront passés en revue au chapitre III.
- L'obtention de performances électriques à l'état de l'art tout en conservant une densité d'intégration importante (chapitre IV). Pour cela, des démonstrateurs 3D nanostructurés sont fabriqués puis étudiés à travers une analyse électrique et diélectrique des condensateurs. Des hypothèses seront formulées sur nos composants afin d'expliquer les écarts entre résultats expérimentaux et théoriques sur les densités de capacité et d'énergie ainsi que sur les champs de claquage. Des solutions seront proposées pour optimiser le composant.

## ***Chapitre II***

# ***Chapitre II. Conception, fabrication et étude morphologique des capacités 3D nanostructurées***

Ce chapitre II vise à décrire la conception et la fabrication de la matrice nanostructurée au sein de laquelle sont déposées les différentes couches composant la capacité MIM par ALD.

La matrice nanoporeuse joue un rôle non négligeable sur la densité d'intégration du composant car elle permet d'accroître le gain de surface 3D par rapport à une surface 2D. La structure nanoporeuse s'avère être un bon compromis entre la structure 3D micrométrique de silicium obtenue par gravure profonde et les nanostructurations à base de nanotubes de carbone ou encore de nanofils de silicium. Elle ne sert pas d'électrode, seul son gain en termes de densité de surface est exploité.

Elle est facile à mettre en œuvre et peu coûteuse à fabriquer du fait qu'elle ne nécessitera que peu de niveau de masque en photolithographie par rapport aux structures micrométriques préexistantes comme le PICS. Elle repose sur un procédé électrochimique d'anodisation dont nous avons fait varier les conditions (la tension, l'électrolyte, la température, la taille de grains) et de ce fait, les paramètres de la matrice nanoporeuse (la profondeur, la densité et le diamètre de pore) contrôlés par ces conditions d'anodisation. Différents démonstrateurs ont été fabriqués à partir de la variation de ces paramètres. Suite au choix de l'équipement d'ALD, une étude morphologique a ensuite été réalisée sur les dépôts au sein de matrices d'alumine nanoporeuse plus ou moins denses.

Du point de vue de la conception de la capacité, des estimations de la densité de capacité théorique et de la densité énergétique théorique potentiellement atteignables ont été effectuées.

## II.1 Conception et fabrication de la matrice nanoporeuse de la capacité 3D MIM

Pour la conception de nos capacités 3D nanostructurées, le diamètre des pores, implicitement la distance interpore, ainsi que la profondeur des pores sont les paramètres clés de la matrice d'alumine nanoporeuse à maîtriser afin d'optimiser la densité de capacité.

L'optimisation des structures anodiques d'alumine nanoporeuse nécessite l'ajustement des différents paramètres de la matrice d'alumine nanoporeuse. Ces paramètres sont la distance inter-pore,  $D_{int}$ , dépendante de la tension appliquée, le diamètre,  $D_{pore}$ , lié à la nature de l'acide et sa composition ou encore la hauteur de pore,  $H_{pore}$ , issue de l'épaisseur d'alumine nanoporeuse  $E_{AAO}$  ou  $E_{Al_2O_3}$ , dépendante du temps et du courant d'anodisation donc de la quantité de charge circulant. Pour la conception des capacités 3D nanostructurées, le diamètre des pores, la distance interpore et la profondeur des pores sont essentiels pour maîtriser la densité de capacité.

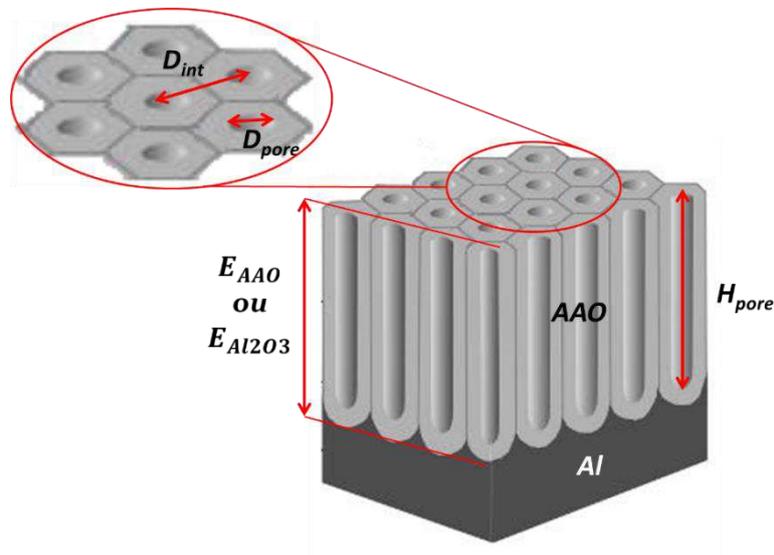


Figure II. 1 : Schéma de la matrice nanoporeuse avec tous les paramètres (Modifié de [89] )

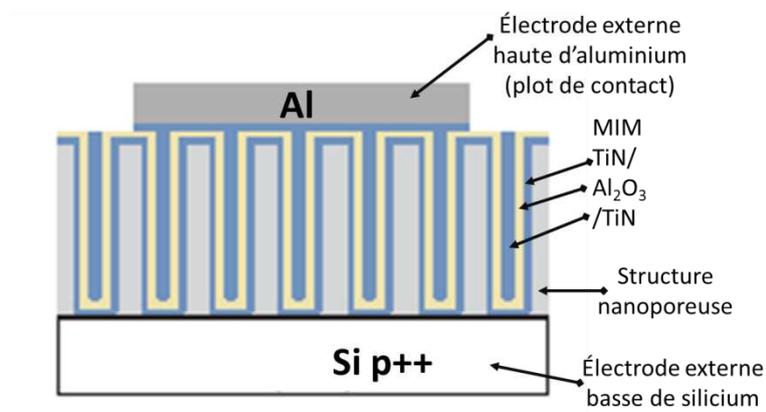


Figure II. 2 : Composant MIM 3D (TiN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiN) au sein de la structure d'alumine nanoporeuse

### II.1.1 Influence des paramètres géométriques de la matrice sur les densités de capacité et d'énergie du composant capacitif

La densité de capacité et particulièrement, l'énergie stockée par volume (densité d'énergie volumique) sont les caractéristiques clés d'une nanocapacité 3D afin de savoir comment optimiser les paramètres de la matrice. Dans la littérature sur les capacités nanostructurées dans une matrice nanoporeuse, l'ensemble des auteurs [36] [43] [51] utilisent l'équation représentative de la densité de capacité théorique donnée par P. Banerjee et al. en 2009 [27]. Elle correspond au produit de la densité de pore,  $d$ , et la somme totale de la capacité à partir de la capacité planaire en surface  $C_{\text{plane}}$ , de la capacité des parois de pore  $C_{\text{pore}}$  et de la capacité en fond de pore,  $C_{\text{fond}}$ . Ces équations ont été reprises ci-dessous avec la syntaxe appropriée :

$$\frac{C}{S_{2D}} = d_{\text{pore}} \times (C_{\text{plane}} + C_{\text{pore}} + C_{\text{fond}}) \quad (\text{II.1})$$

$$C_{\text{plane}} = \left( \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{e_{\text{Al}_2\text{O}_3}} \right) \left[ \frac{\sqrt{3}}{2} \times (2r_{\text{pore}} + D_{\text{int}})^2 - \pi r_{\text{pore}}^2 \right] \quad (\text{II.2})$$

$$C_{\text{pore}} = \frac{2\pi\epsilon_r\epsilon_0 H_{\text{pore}}}{\ln\left(\frac{r_{\text{pore}} - e_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{r_{\text{pore}} - (e_{\text{TiNinf}} + e_{\text{Al}_2\text{O}_3})}\right)} \quad (\text{II.3})$$

$$C_{\text{fond}} = \epsilon_r \epsilon_0 \frac{[r_{\text{pore}} - (e_{\text{TiNinf}} + e_{\text{Al}_2\text{O}_3})]^2}{e_{\text{Al}_2\text{O}_3}} \quad (\text{II.4})$$

Avec,

- $d_{\text{pore}}$ , la densité de pore,
- $\epsilon_r$  et  $\epsilon_0$ , respectivement la constante diélectrique et la permittivité dans le vide,
- $e_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ , l'épaisseur du diélectrique  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,
- $e_{\text{TiNinf}}$ , l'épaisseur de l'électrode basse ou inférieure de TiN,
- $r_{\text{pore}} = \frac{D_{\text{pore}}}{2}$ , le rayon de pore correspondant à la moitié du diamètre interne de pore,
- $H_{\text{pore}}$ , la hauteur de pore.

Il est à noter que chaque pore est considéré comme parfaitement cylindrique dans une structure hexagonale. La densité de capacité théorique est donc déduite de ces équations pour être comparée à la densité de capacité mesurée.

Dans le cas des capacités étudiées, nous considérons une structure nanoporeuse avec des pores creusés jusqu'au silicium. Ainsi, contrairement à la littérature, la couche barrière d'alumine doit être totalement gravée en fond de pore afin d'assurer un contact électrique direct de l'électrode basse de TiN avec le substrat comme observé dans la structure (Figure II. 2).

La densité de capacité  $\frac{C}{S_{2D}}$ , peut également être définie par l'équation (II.5).

$$\frac{C}{S_{2D}} = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 S_{3D}}{e_{Al_2O_3} S_{2D}} \quad (II.5)$$

Avec,

- **C**, la valeur de capacité globale,
- **S<sub>2D</sub>**, la surface du plot de contact d'aluminium qui est la surface occupée par l'empreinte de surface de la capacité 3D. Il s'agit de la surface équivalente de la capacité planaire,
- **S<sub>3D</sub>**, la surface développée par le diélectrique dans l'ensemble des pores,
- **e<sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub>**, l'épaisseur du diélectrique Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,
- **ε<sub>r</sub>** et **ε<sub>0</sub>**, respectivement la constante diélectrique et la permittivité dans le vide.

Cette équation montre que la capacité globale C est directement dépendante de la surface S<sub>3D</sub> et elle montre l'intérêt de la structure nanoporeuse.

Les paramètres de la matrice gouvernant l'augmentation de la densité de capacité sont essentiellement la densité de pore résultant de la distance interpore, du diamètre et de la hauteur de pore comme résumé dans l'organigramme (Figure II. 3).

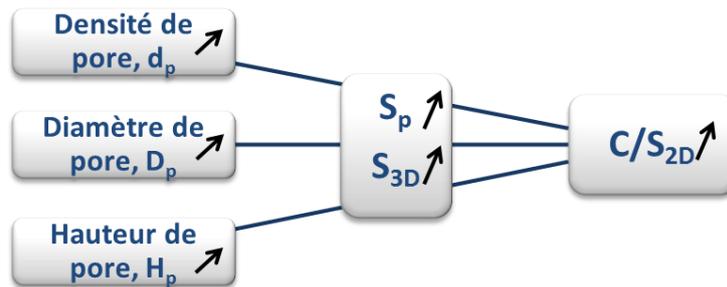


Figure II. 3 : Principaux paramètres de la matrice influençant la densité de capacité planaire équivalente

La densité volumique d'énergie stockée peut être déterminée à partir de la densité de capacité. L'énergie volumique stockée peut se définir comme :

$$E = \frac{1/2 C V_{bd}^2}{V} = \frac{1}{2} \frac{C}{S_{2D}} \frac{V_{bd}^2}{H_{pore}} \quad (II.6)$$

Avec

C, la capacité en Farad

V<sub>bd</sub>, la tension de claquage en Volt

V, le volume développé par le diélectrique dans la matrice en cm<sup>3</sup> (surface du plot de contact, S<sub>2D</sub> \* hauteur de la matrice, H<sub>pore</sub>)

Le Tableau II. 1 donne les ordres de grandeur des capacités surfaciques équivalentes, des capacités volumiques et densité d'énergie trouvés dans la littérature suivant les paramètres principaux de la matrice poreuse : le diamètre, la profondeur et la densité des pores.

<i>Alumine nanoporeuse</i>	<i>Banerjee et al., 2009 [27]</i>	<i>Banerjee et al., 2009 [27]</i>	<i>Iglésias et al., 2015 [36]</i>
<b>Diamètre (nm)</b>	50	50	65
<b>Profondeur (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	1	10	10
<b>Gain de surface</b>	4	40	–
<b>Distance interpore (nm)</b>	–		105
<b>Densité de pore (<math>\text{cm}^{-2}</math>)</b>	$1,05 \cdot 10^{10}$		$10^{10}$
<b>Capacité surfacique équivalente (<math>\text{nF}/\text{mm}^2</math>)</b>	100 (20Hz)	$10^3$ (20Hz)	$2 \cdot 10^3$ (40Hz)
<b>Capacité volumique (<math>\text{mF}/\text{cm}^3</math>)</b>	100		200
<b>Densité d'énergie (<math>\text{J}/\text{cm}^3</math>)</b>	1.76 (0.49 mWh/cm <sup>3</sup> )		4-5 (1.11-1.39 mWh/cm <sup>3</sup> )

Tableau II. 1 : Capacités surfaciques équivalentes, capacités volumiques et densité d'énergie suivant le diamètre, la profondeur et la densité de pores dans la littérature

Il est à noter que les densités d'énergie sont faibles en raison des faibles tensions de claquage comprises entre 4 et 5V. Lorsque la profondeur augmente la densité de capacité augmente dans le même sens, la profondeur est un facteur multiplicateur de la densité de capacité planaire équivalente. Augmenter le diamètre des pores permet d'accroître la densité de capacité planaire mais également la densité de capacité volumique.

Ainsi, accroître la densité de pore pour la même empreinte de surface  $S_{2D}$  de la capacité et la même hauteur de pore revient à réduire le diamètre des pores mais à augmenter la surface,  $S_{3D}$ , développée par le diélectrique. Pour une même densité de pore, l'élargissement du diamètre permet de gagner en densité de surface. La Figure II. 4 représente l'effet de l'augmentation de la densité de pore (ou la diminution de la distance interpore) sur la surface  $S_{3D}$  dans la structure.

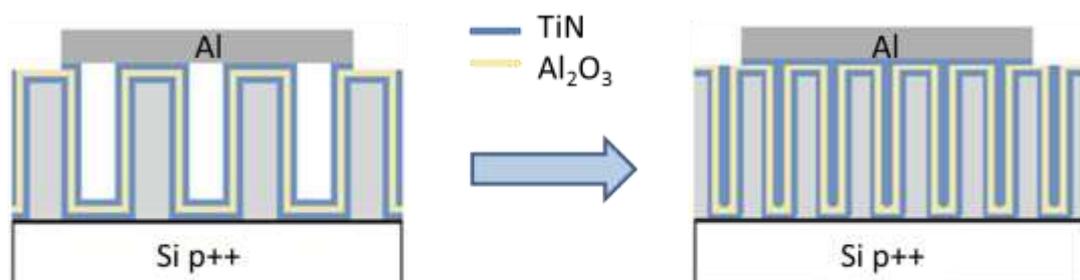


Figure II. 4 : Augmentation de la densité de pores et de la surface  $S_p$

Dans un premier temps, les variations ont été portées sur la densité de pores et le diamètre des pores qui influencent grandement la densité de capacité. Les profondeurs de pores ont été fixées à  $7\pm 0.5\mu\text{m}$  et à  $5\pm 0.5\mu\text{m}$  pour les structures avec les densités de pores respectivement les plus faibles et les plus importantes.

## II.1.2 Le dispositif expérimental de la structure nanoporeuse

Le dispositif expérimental présenté dans le schéma de la Figure II. 5 et utilisé pour la formation des structures nanoporeuses a été développé au laboratoire SiNaPS. Au centre de la Figure II. 5 est schématisée la cellule d'anodisation entourée des systèmes de refroidissement et de contrôle électrique.

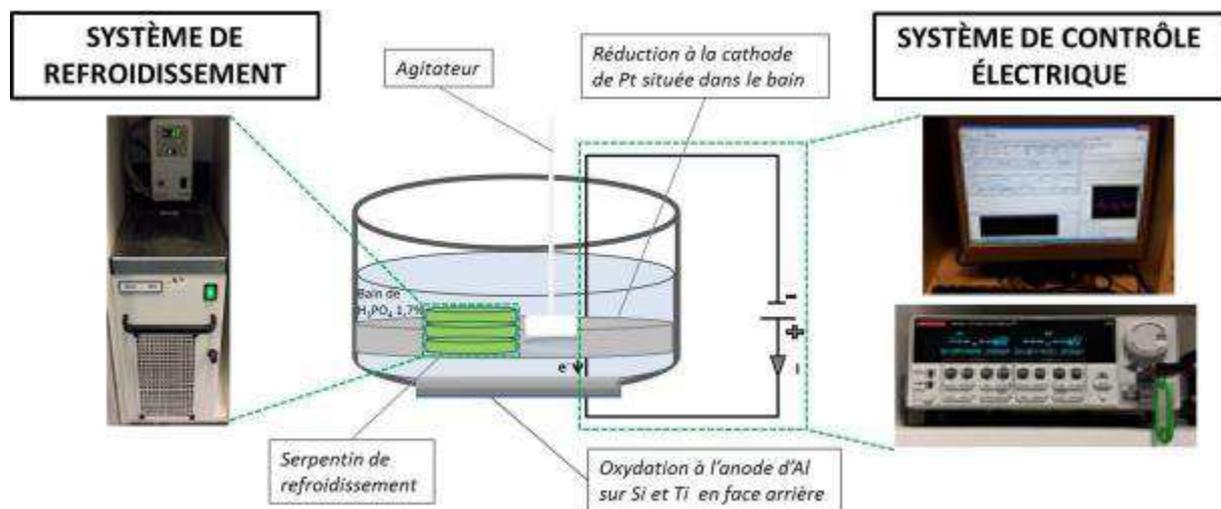


Figure II. 5 : Dispositif expérimental de formation de l'alumine nanoporeuse

Dans la cellule de PVC (Polychlorure de Vinyle), l'alumine nanoporeuse se forme sur la face supérieure de l'anode en contact avec l'électrolyte (Figure II. 6 (a)). Cette anode se compose de  $5\mu\text{m}$  d'Aluminium déposé par PVD sur du Silicium dopé p++. Ce dernier permet un bon contact électrique pour une bonne circulation des électrons de l'anode vers la cathode présente dans l'électrolyte lors de l'anodisation. Toutefois, en face arrière, le silicium s'oxydant facilement à l'air, un dépôt de titane de 150 nm améliore donc le contact électrique (Figure II. 6 (b)).

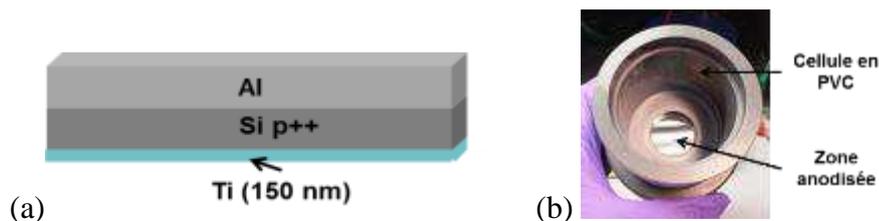


Figure II. 6 : (a) Schéma de l'anode d'aluminium et (b) image de la zone anodisée dans la cellule

Des mesures de résistance carrée sur ce titane d'une épaisseur de  $100 \pm 10$  nm ont été effectuées afin de s'assurer de sa conductivité et de sa faible gravure dans un bain d'acide orthophosphorique ( $H_3PO_4$ ) à 7% w/w servant à la gravure de l'alumine nanoporeuse après anodisation. Une résistance carrée de  $2,6 \pm 0,1 \Omega \cdot \square$  à  $5,4 \pm 0,1 \Omega \cdot \square$  est mesurée pour une épaisseur divisée par deux et mesurée au profilomètre après gravure à l' $H_3PO_4$  à  $45^\circ C$  pendant 51 minutes. Le titane reste alors conducteur et se fait peu attaquer par le bain de gravure.

La cathode de platine est quant à elle plongée dans un électrolyte qui doit être suffisamment acide pour faciliter la circulation des électrons. L'anode est reliée à la borne positive tandis que la cathode est reliée à la borne négative. L'anodisation étant exothermique, il s'agit d'éviter que sa cinétique ne s'accélère en abaissant la température du bain pour une meilleure organisation et formation des pores. Le système de refroidissement comprend donc une pompe permettant la circulation du fluide frigorigène jusqu'au serpentin de refroidissement situé dans la cellule d'anodisation. L'agitateur homogénéise alors la température du bain d'acide.

Une circulation du courant se produit entre les deux électrodes à travers l'électrolyte grâce au système de contrôle électrique. Il est constitué d'un générateur fournissant la tension fixe supervisé par un ordinateur affichant également la courbe d'étalonnage du courant en fonction du temps d'anodisation. Le générateur Keithley 2612A peut générer une tension maximale de 200V et 10A pulse avec une limitation en courant de 0,1A max.

Il est à noter qu'au sein de cet équipement les conditions d'anodisation ne sont pas suffisamment bien contrôlées:

- la température du bain n'est pas suffisamment bien contrôlée,
- une dépendance à la vitesse d'agitation est observée lors de l'anodisation,
- des non uniformités du champ électrique sont constatées en raison de l'électrode (anode) de contact en face arrière et le système à bille qui limite les effets de rouille,
- lors de la gravure humide, le bain n'est pas agité étant donné qu'un panier contenant plusieurs échantillons alignés à la verticale est implanté dans le bain limitant l'agitation du bain.

Nous verrons l'impact de ces conditions sur la structure nanoporeuse et les caractérisations électriques des composants au chapitre IV.

### Vers une production industrielle

Le dispositif expérimental présenté sur les Figures II. 7 et Figure II. 8 se trouve dans une zone semi-blanche où la contamination n'est pas suffisamment contrôlée pour permettre une industrialisation du procédé par manque d'extrême répétabilité. De plus, avec ce dispositif, la surface maximale anodisée reste inférieure ou égale à la surface d'un wafer 100mm. Les travaux présentés ont donné lieu à un transfert technologique pour anodiser des wafers 200mm. Il est installé dans un environnement contrôlé en salle blanche. Le principe d'anodisation est le même que présenté ci-dessus outre le contact qui se fait directement en face avant du wafer par la circulation d'un fluide conducteur à travers un joint torique. La cellule est donc adaptée au wafer comme observé sur les images de la Figure II. 7.

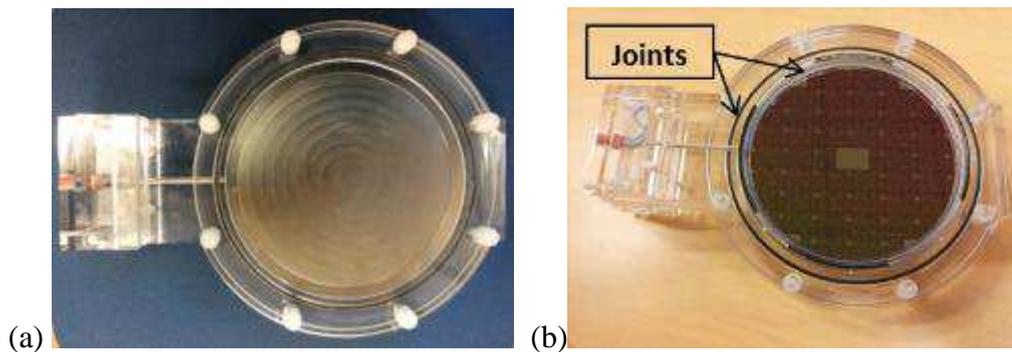


Figure II. 7 : Image des porte-substrats avec le joint torique sans (a) et avec wafer (b)

Le banc d'expérimentation en salle blanche rassemble les équipements d'anodisation (ou électrolyse) de gravure en température, de rinçage à l'eau dé-ionisée et le panneau de contrôle électrique. Le bac d'électrolyse comprend deux serpentins de refroidissement et un compartiment au centre pour insérer le porte-échantillon.

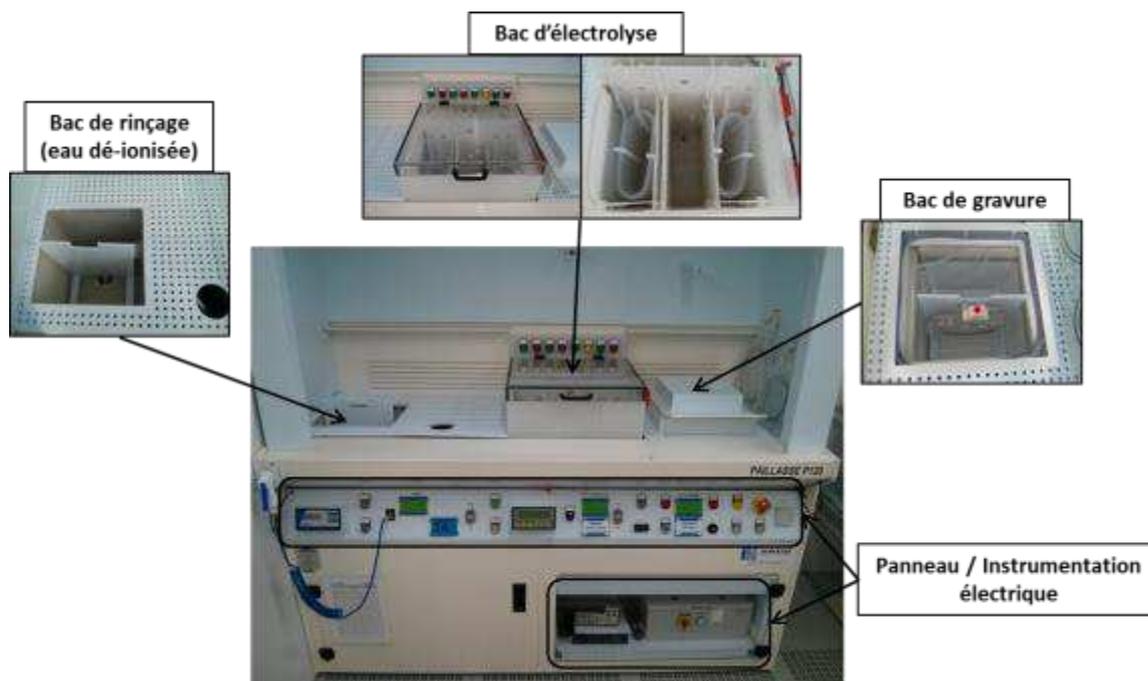


Figure II. 8 : Banc d'anodisation en salle blanche

## II.1.3 Contrôle des paramètres géométriques de la matrice

### II.1.3.1 Contrôle de la densité et du diamètre de pore

Le pas entre les pores est dépendant de la tension et de l'électrolyte acide utilisé. Concernant les diamètres de pore, le schéma de la Figure II. 9 montre les différentes conditions de l'anodisation à l'origine de l'augmentation des diamètres. Le diamètre reste toutefois, limité par le pas de pore.

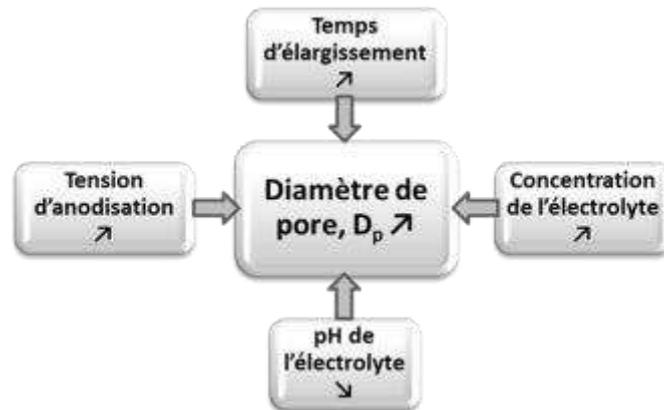


Figure II. 9 : Les principales conditions de l'anodisation favorisant l'augmentation du diamètre

Ces conditions d'anodisation et d'élargissement contrôlant le diamètre et le pas de pore sont développées dans cette partie.

### Influence de la tension d'anodisation

Empiriquement, le diamètre des pores,  $D_{\text{pore}}$ , obtenu suite à l'anodisation et avant élargissement, est linéairement proportionnel à la tension d'anodisation,  $U$  :

$$D_{\text{pore}} = \lambda_{\text{pore}} \cdot U \quad (\text{II.7})$$

Le coefficient de proportionnalité nommé  $\lambda_{\text{pore}}$  est de l'ordre de  $1,29 \text{ nm V}^{-1}$  [90].

La distance interpore,  $D_{\text{int}}$ , est quant à elle, proportionnelle au potentiel de formation de l'alumine nanoporeuse à l'état d'équilibre (Figure II. 10) :

$$D_{\text{int}} = \lambda_{\text{int}} \cdot U \quad (\text{II.8})$$

Le coefficient de proportionnalité est approximativement  $2,5 \text{ nm V}^{-1}$  [91]. Néanmoins, concernant nos expériences il se rapproche de  $2,4 \text{ nm V}^{-1}$ . Les calculs théoriques liés aux expérimentations ont été considérés avec la correction du coefficient.

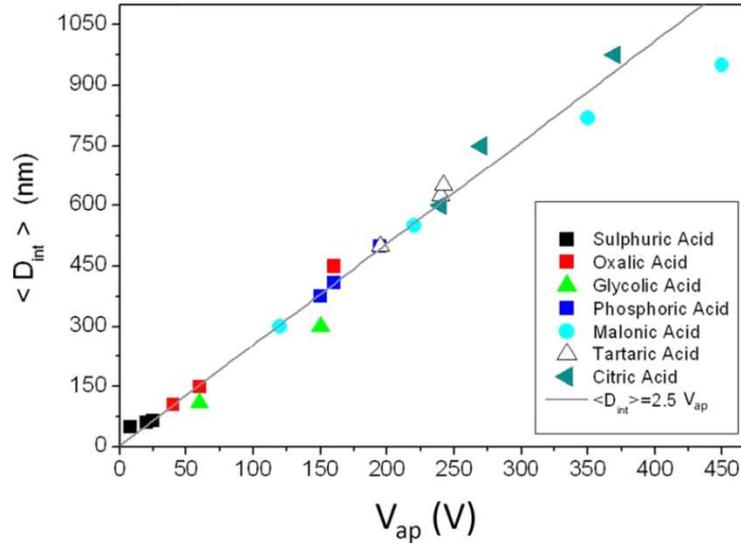


Figure II. 10 : Représentation du pas de pore,  $D_{int}$ , suivant la tension d'anodisation et l'acide utilisé [92]

Par ailleurs et comme observé sur ce graphe, pour réduire le pas entre les pores avec des tensions d'anodisation de plus en plus faibles, les acides doivent être utilisés dans l'ordre suivant de l'acide orthophosphorique à l'acide oxalique et pour les très faibles pas à l'acide sulfurique.

À partir de la distance interpore et en raison de l'organisation hexagonale compacte parfaite des pores, la densité de pore,  $d_{pore}$ , est théoriquement décrite par l'équation :

$$d_{pore} = \frac{2}{\sqrt{3}} \cdot \frac{1}{D_{int}^2} \quad (\text{II.9})$$

Cependant, expérimentalement, la structure d'alumine nanoporeuse comporte des défauts qu'il est nécessaire de prendre en compte. Ainsi, selon Nielsch et al., 2002 [91], il existe une porosité,  $P$ , liée à des conditions optimales pour une auto-organisation des pores suivant un arrangement en maille hexagonale presque parfaite. Cette porosité optimale calculée doit être d'environ 10% quelque soit l'électrolyte utilisé. Elle est déterminée par la relation :

$$P = \frac{\pi}{2\sqrt{3}} \cdot \left(\frac{D_{pore}}{D_{int}}\right)^2 \quad (\text{II.10})$$

Une nouvelle équation donnant le diamètre des pores,  $D_{pore}$ , et la densité de pore,  $d_{pore}$ , suivant à la loi des 10% de porosité de Nielsch et al. [91] pour des conditions d'anodisation optimales peuvent être déduite par l'équation :

$$D_{pore} = \sqrt{\frac{2\sqrt{3} \cdot P}{\pi}} \cdot \lambda_{int} \cdot U \quad (\text{II.11})$$

$$d_{pore} = \frac{P}{\pi} \cdot \left(\frac{D_{pore}}{2}\right)^2 \quad (\text{II.12})$$

Les valeurs théoriques ont été calculées à partir des équations décrites ci-dessus.

### Influence de l'électrolyte

En plus de l'augmentation de la tension d'anodisation, des paramètres liés à l'électrolyte influencent l'augmentation du diamètre des pores tels que sa nature, l'augmentation de sa concentration et sa conductivité [27], la diminution de son pH [93] [83], l'agitation par convection de l'électrolyte et sa température [94].

- La concentration de l'électrolyte influence la distance inter-pore. Ainsi, augmenter la concentration améliore l'ordre hexagonal des pores et augmente le diamètre des pores. Ce phénomène serait lié à la conductivité de l'électrolyte [27].
- La réduction du pH avec l'augmentation de la densité de courant favorise la formation des pores au sein de l'alumine [83]. Augmenter l'acidité de l'électrolyte revient à accroître la cinétique de dissolution de l'alumine nanoporeuse et permet alors d'obtenir des diamètres de pores plus larges [93].
- L'agitation permettant le transfert de la chaleur par convection peut avoir un impact sur le diamètre intérieur des pores. En effet, quand la chaleur de réaction ne peut être dissipée, la température liée au champ électrique en fond de pore augmente, provoquant une accélération de la cinétique de dissolution et de celle de formation de l'oxyde. Il s'en suit une augmentation de la température du bain à l'origine d'une densité de courant plus importante [93] pouvant entraîner une organisation désordonnée des pores. L'agitation du bain d'électrolyte s'avère donc nécessaire pour abaisser la température du bain.

### Conditions expérimentales d'obtention des diamètres

L'aluminium produit au Cea-Leti possède des grains suffisamment larges après recuit pour nous permettre d'obtenir la meilleure organisation possible.

Deux électrolytes ont majoritairement été utilisés pour dimensionner de manière optimale les structures devant contenir les différents matériaux de la capacité. Les structures de diamètres de pores les plus larges sont obtenues avec une tension de 170V dans un électrolyte d'acide orthophosphorique ( $H_3PO_4$ ) de 1.7% w/w en concentration massique à une faible température de 2°C afin de limiter l'échauffement en fond de pore et l'accélération de la cinétique en fond de pore. Ces conditions ont été tirées de la thèse de L. Dupré [95]. Pour les structures les plus denses, l'électrolyte d'acide oxalique di-hydraté ( $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ ) est utilisé à une tension d'anodisation de 60V et une concentration de  $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$  de 3% à 8°C. Les conditions d'anodisation à 60V ont été tirées de la thèse de T. Gorisse [96]. La tension d'anodisation limite pouvant être générée par le générateur Keithley est en dessous de 90V du fait des courants d'anodisation élevés proches du clampe de 0.1A et ne permettant pas l'amorçage complet des pores en raison de sa limitation de puissance. Avec le même acide oxalique, une tension d'anodisation de 80V a servi à obtenir des structures avec une densité de pore intermédiaire.

Les cinétiques de gravure ont été étudiées suivant la température. Après l'anodisation, le diamètre final souhaité est obtenu par élargissement des parois de chaque pore par l'intermédiaire d'une gravure humide à l'acide orthophosphorique à 7% wt. La concentration étant fixée, les cinétiques de gravure ont été mesurées, elles sont reportées sur la figure II. 11

en fonction de la température (Les points représentés ont été obtenus à partir d'une moyenne pour quatre parties d'un même échantillon). Grâce à ce graphe nous pourrions mieux contrôler les cinétiques de gravure suivant les variations en température.

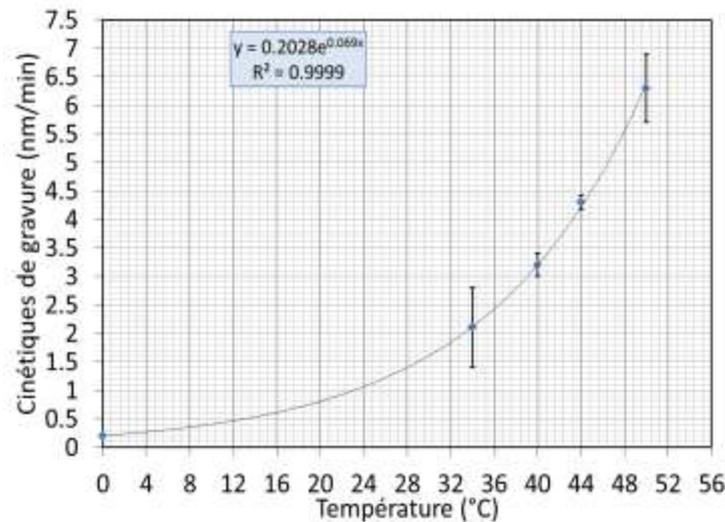


Figure II. 11 : Cinétiques de gravure de l'alumine nanoporeuse suivant la température du bain d' $H_3PO_4$  7%

Au final, nous avons travaillé avec l'acide orthophosphorique à 170 V pour obtenir des diamètres suffisamment larges jusqu'à 320 nm (après élargissement du diamètre) afin de s'assurer de la conformité des premiers dépôts. De l'acide oxalique à 60 V et 80V a également été utilisé pour obtenir les diamètres plus faibles de l'ordre de jusqu'à respectivement 120 nm (après élargissement du diamètre) avec un pas de l'ordre de 140 nm à 190 nm.

### II.1.3.2 Contrôle de l'épaisseur de la matrice

L'épaisseur d'alumine formée dès la première anodisation conditionne la qualité finale de la matrice poreuse. En effet, il faut s'assurer d'une épaisseur d'alumine  $E_{AAO}$  (nommé  $E_{Al_2O_3}$  par la suite) formée d'environ  $2\mu m$  en première anodisation afin d'obtenir une organisation hexagonale correcte des pores en seconde anodisation. Il s'agit dès lors de contrôler cette épaisseur d'alumine formée en première anodisation afin de maîtriser l'épaisseur restante d'aluminium permettant d'obtenir la profondeur de pore désirée. Ainsi, suivant la première loi de Faraday la quantité de matière d'alumine massive formée est liée à la quantité de charges échangées durant l'anodisation. Ce que nous allons démontrer.

Considérons un nombre de moles  $n_{Al_2O_3}$  d' $Al_2O_3$  formées au cours de l'anodisation, correspondant au rapport du nombre de molécules d' $Al_2O_3$  ( $N_{Al_2O_3}$ ) formées au cours de l'anodisation par le nombre d'Avogadro ( $N_A$ ). Le nombre de molécules d' $Al_2O_3$  ( $N_{Al_2O_3}$ ) formées est représenté par la quantité de charges totale ( $Q_{tot}$ ) échangée et cumulée au cours du temps sur la quantité de charges échangées ( $q_{Al_2O_3}$ ) pour la formation d'une molécule d' $Al_2O_3$ . La création d'une molécule d' $Al_2O_3$  nécessite la circulation de 3 ions d' $O^{2-}$  et de 2 ions d' $Al^{3+}$ , soit respectivement une charge totale de  $q=6e$ . Il faut donc une charge électronique totale échangée de  $q_{Al_2O_3}=6e$ .

L'équation (II.13) lie la quantité de matière d'alumine formée à la quantité de charges :

$$n_{Al_2O_3} = \frac{Q_{tot}}{q_{Al_2O_3} \cdot N_A} = \frac{I_{tot} \Delta t}{6e \cdot N_A} \quad (II.13)$$

Cette quantité de matière d' $Al_2O_3$  ( $n_{Al_2O_3}$ ) se représente également par le rapport de la masse d' $Al_2O_3$  ( $m_{Al_2O_3}$ ) sur la masse molaire d' $Al_2O_3$  ( $M_{Al_2O_3}$ ). La masse d' $Al_2O_3$  ( $m_{Al_2O_3}$ ) équivaut à la masse volumique d' $Al_2O_3$  ( $\rho_{Al_2O_3}$ ) par le volume de la matrice d' $Al_2O_3$  ( $V_{Al_2O_3}$ ). La surface de la matrice d' $Al_2O_3$  ( $S_{Al_2O_3}$ ) anodisée circulaire de 7.065 cm<sup>2</sup>. Le volume de la matrice d' $Al_2O_3$  ( $V_{Al_2O_3}$ ) est  $S_{Al_2O_3}$  par l'épaisseur d' $Al_2O_3$  ( $E_{Al_2O_3}$ ) formée. L'équation devient donc :

$$n_{Al_2O_3} = \frac{\rho_{Al_2O_3} \cdot S_{Al_2O_3} \cdot E_{Al_2O_3}}{M_{Al_2O_3}} \quad (II.14)$$

En associant l'équation (II.13) à l'équation (II.14), l'épaisseur d' $Al_2O_3$  est aisément retrouvée par l'équation (II.15) ci-dessous :

$$E_{Al_2O_3} = \frac{M_{Al_2O_3}}{\rho_{Al_2O_3} \cdot S_{Al_2O_3}} \frac{I_{tot} \Delta t}{6e \cdot N_A} \quad (II.15)$$

Cette équation montre la relation entre l'épaisseur finale de la couche d' $Al_2O_3$  et la quantité de charge échangée et cumulée au cours du temps durant l'anodisation. Elle peut être utilisée en tant que méthode non destructive en considérant la densité volumique moyenne de l' $Al_2O_3$  massive amorphe obtenue par anodisation ( $\gamma$ - $Al_2O_3$ ) est de 3.2 g.cm<sup>-3</sup> [91] [97].

Au final en première anodisation, la hauteur de pore ( $H_{pore}$ ) peut être connue en soustrayant à l'épaisseur ( $E_{Al_2O_3}$ ) d' $Al_2O_3$  formée, l'épaisseur de la couche barrière d' $Al_2O_3$  sous le pore. Cette dernière est équivalente à la distance interpore ( $D_{int}$ ) soustraite du diamètre ( $D_{pore}$ ) et le tout divisé par 2.

$$H_{pore} = E_{Al_2O_3} - \frac{D_{int} - D_{pore}}{2} \quad (II.16)$$

L'épaisseur de la couche barrière est liée à la tension d'anodisation mais également à l'électrolyte.

#### Conditions expérimentales d'obtention des hauteurs de pores

Afin de connaître la hauteur de pore et de mieux contrôler les quantités d'alumine formée, il a été essentiel d'étudier les cinétiques d'anodisation avec une analyse en temps et en charges cumulées en première anodisation. Une statistique sur ces cinétiques a été effectuée.

Le graphe de la Figure II. 12 montre la relation de proportionnalité entre l'épaisseur d'Alumine nanoporeuse formée et la quantité de charges échangées pour les différents électrolytes utilisés, l'acide oxalique et l'acide orthophosphorique.

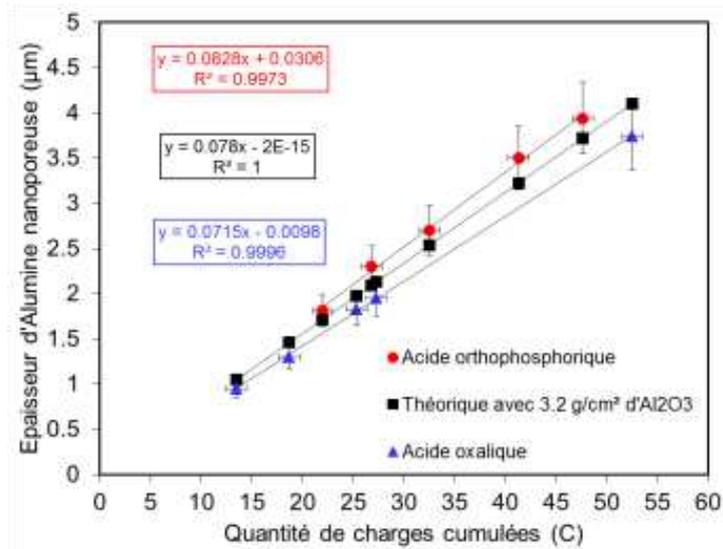


Figure II. 12 : Épaisseur d'alumine nanoporeuse formée suivant la quantité de charge échangée et cumulée

Suivant l'échantillon anodisé, en raison des variations au niveau du contact en face arrière et de l'épaisseur variable de la couche d'alumine native, une variation plus ou moins importante de la densité de courant a été constatée au cours du temps jusqu'à l'arrêt de la première anodisation. Cette variation peut être liée à la cellule d'anodisation avec un contact électrique à l'anode qui varie suivant l'échantillon et les conditions d'anodisation. La quantité de charge électronique n'est donc pas la même pour un temps donné et de même, pour la quantité d'alumine nanoporeuse formée. La quantité de charge cumulée au cours du temps a donc été relevée au temps d'arrêt de l'anodisation lors de la propagation constante de l'ensemble des pores. De ce fait, la relation entre épaisseur anodisée et quantité de charges échangées et cumulées a été vérifiée expérimentalement et statistiquement grâce aux images MEB de différents échantillons mais également théoriquement.

Les valeurs obtenues expérimentalement avec une marge d'erreur de mesure de l'ordre de 10% liée à l'observation MEB sont comparées aux valeurs obtenues théoriquement. Pour ces valeurs théoriques nous considérons une densité volumique moyenne de l'alumine nanoporeuse amorphe ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) de 3,2 g.cm<sup>-3</sup> [91] [97]. Cette méthode permet ainsi de remonter à l'épaisseur d'Alumine formée en première anodisation et en seconde anodisation de manière non destructive pour les différents électrolytes acide orthophosphorique à 1,7 %wt à 170V et l'acide oxalique di-hydraté à 3% à 60V.

## II.1.4 Variation des paramètres du procédé sur la matrice nanoporeuse

Suite aux optimisations des cinétiques d'anodisation et de gravure, des structures de diamètres de pores les plus larges aux plus étroits ont été fabriquées afin d'être étudiés comme démonstrateurs mécaniques puis en tant que démonstrateurs électriques. Les démonstrateurs mécaniques vont permettre de déterminer la conformité du dépôt par ALD de TiN (10nm) / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (20nm) / TiN (10 nm). Six structures présentant des variations de densité et de diamètre de pore ont été fabriquées dans le but d'être caractérisées électriquement par la suite. Les hauteurs de pores obtenues quant à elles sont de l'ordre de 5,0±0,1µm pour les démonstrateurs les plus denses contre 7,1±0,2µm.

### II.1.4.1 Variation sur la densité de pore

Sachant que l'augmentation de la densité de capacité est d'autant plus dépendante d'une densité de pore plus élevée que de l'élargissement des diamètres de pore, trois densités de pores différentes ont été étudiées pour trois tensions d'anodisation différentes 60V, 80V et 170V. Les trois structures de distances inter-pore (ou densité de pore) différentes sont présentées avant élargissement suite à la 2<sup>nd</sup>e anodisation sur les images MEB de la Figure II. 13.

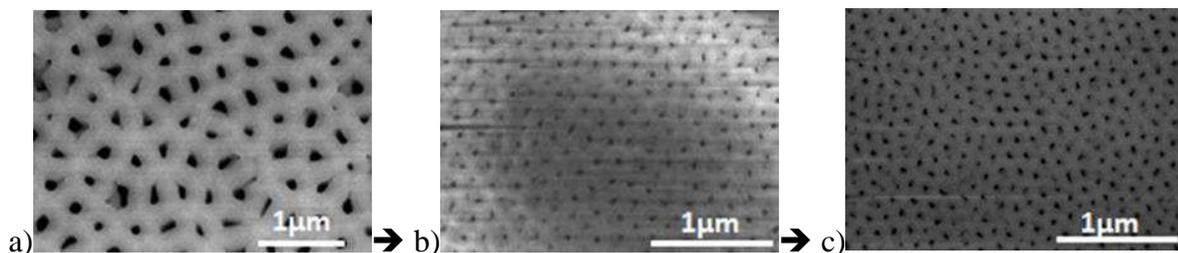


Figure II. 13 : MEB Top view après 2<sup>nd</sup>e anodisation pour les 3 différentes densités de pores décroissantes: (a)  $D_{int}=430nm$  (170V) (b)  $D_{int}=180nm$  (80V) et (c)  $D_{int}=138nm$  (60V)

La densité de pore expérimentale à chaque tension d'anodisation a été déterminée suite à un traitement avec le logiciel ImageJ de différentes images MEB en vue de dessus des nanopores. Les distances inter-pore expérimentales sont déduites de l'équation de la densité de pore expérimentale moyenne. Une comparaison entre les valeurs théoriques et expérimentales de la distance inter-pore ( $D_{int}$ ) est représentée suivant la tension d'anodisation dans le graphe de la Figure II. 14. Concernant les valeurs théoriques de  $D_{int}$ , elles sont considérées avec un coefficient  $\lambda_{int}$  de l'ordre de 2,4 nmV<sup>-1</sup> plus proche des valeurs expérimentales avec une erreur de 0,1 nm.V<sup>-1</sup> par rapport à la littérature de 2,5 nmV<sup>-1</sup> [91].

Selon Li et al. en 1998 [94], la relation expérimentale entre la distance inter-pore et la tension d'anodisation quelque soit l'acide utilisé (sulfurique, oxalique et phosphorique) est  $D_{int} = -1,7 + 2,81 Ua$ . Dans le cadre de ces expérimentations, avec la prise en compte de l'acide oxalique et l'acide orthophosphorique, les valeurs expérimentales obtenues  $D_{int} = 1,82 + 2,29 Ua$ . Le coefficient  $\lambda_{int}$  expérimental serait de l'ordre de 2,3nm.V<sup>-1</sup>.

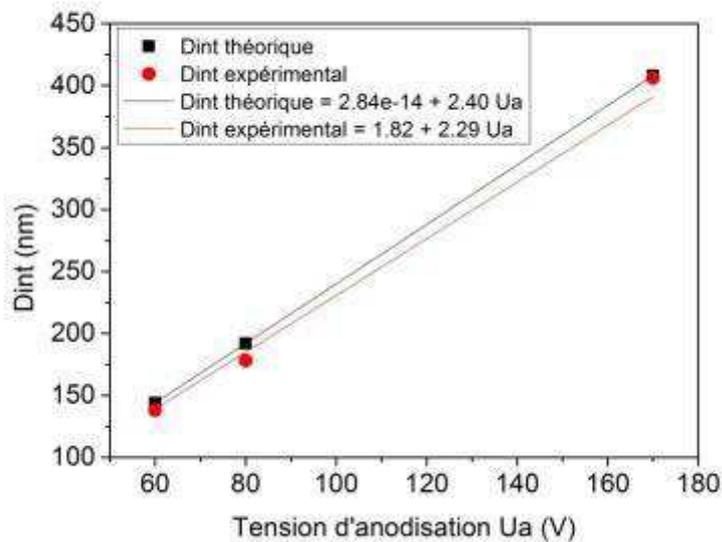


Figure II. 14 : Comparaison des distances interpores théoriques et expérimentales suivant la tension d'anodisation

Cette distance moyenne entre chaque pore permet ainsi de savoir pour chaque démonstrateur l'épaisseur de la paroi d'alumine nanoporeuse, épaisseur à ne pas dépasser après détermination des diamètres de pore. La comparaison avec les valeurs théoriques moyennes de la littérature et les valeurs expérimentales donne une idée de l'arrangement des pores par rapport à la maille hexagonale parfaite.

Cependant, l'intérêt réside davantage dans la surface qui pourra être développée par la capacité MIM au sein de la matrice nanoporeuse. La détermination de la densité de pores s'avère donc également nécessaire afin de connaître l'écart avec le nombre de pores devant être obtenus pour une surface donnée.

Les densités théoriques de pores sont déterminées à partir de l'équation théorique  $d_{pore} = \frac{2}{\sqrt{3}} \cdot \frac{1}{D_{int}^2}$  avec la prise en compte des valeurs expérimentales de la distance interpore afin de ne prendre en compte que l'écart lié aux défauts d'organisation des pores de la matrice nanoporeuse réelle. Les densités de pores expérimentales sont obtenues par comptage sur une surface donnée grâce au logiciel ImageJ. Ces densités de pore théoriques et expérimentales apparaissent en fonction de la tension d'anodisation utilisée dans le graphe de la Figure II. 15.

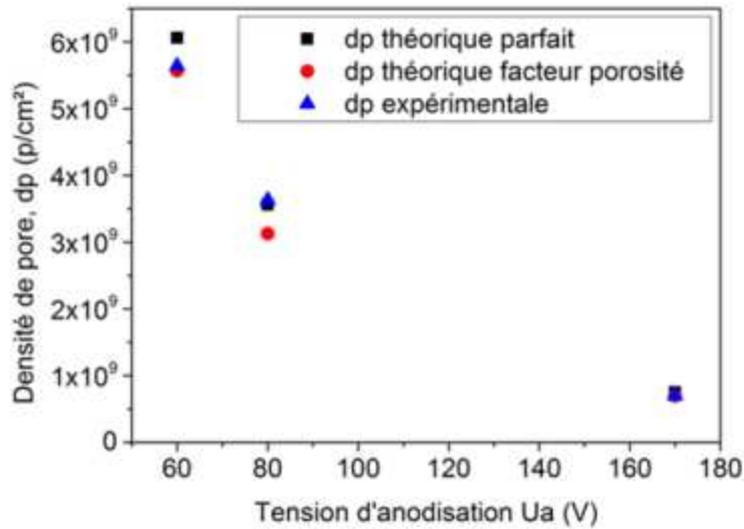


Figure II. 15 : Comparaison des densités de pores moyennes théoriques sans et avec facteur de porosité et expérimentales

Au vu de l'écart entre les valeurs théoriques et expérimentales de la densité de pores, nous voyons que cet écart est relativement faible. Toutefois, il est plus marqué pour la structure nanoporeuse la plus dense obtenu à 60V. De ce fait, le nombre de pores sur une surface géométrique donnée sera moins important, conduisant à la diminution de la densité de capacité.

Le Tableau II. 2 récapitule les valeurs théoriques et expérimentales de la distance interpore,  $D_{int}$ , de densité de pore,  $d_{pore}$ , et de diamètre initial,  $D_{pore}$ , qui varient en fonction de la tension d'anodisation utilisée. Il est à noter que les valeurs de porosité et des diamètres avant élargissement sont déterminées à partir des équations présentées en I.3.1 à l'aide des valeurs expérimentales de  $D_{int}$  et  $d_{pore}$ . La porosité obtenue est 8,6 ( $\pm 0,2$ )% se rapproche des 10% de porosité de Nielsch pour lesquelles les conditions d'anodisation sont optimales afin d'obtenir des pores ordonnés.

Tension d'anodisation (V)	170	80	60
$D_{int}$ théorique (nm)	408	192	144
$D_{int}$ expérimentale (nm)	406 $\pm$ 4	178 $\pm$ 3	138 $\pm$ 3
$d_{pore}$ théorique maille hexagonale (p/cm <sup>2</sup> )	7 $\times$ 10 <sup>8</sup>	3,64 $\times$ 10 <sup>9</sup>	6,06 $\times$ 10 <sup>9</sup>
Porosité (%)	8,45	8,47	8,86
$d_{pore}$ avec facteur porosité (p/cm <sup>2</sup> )	6,94 $\times$ 10 <sup>8</sup>	3,13 $\times$ 10 <sup>9</sup>	5,57 $\times$ 10 <sup>9</sup>
$d_{pore}$ expérimentale (p/cm <sup>2</sup> )	(7,0 $\pm$ 1) $\times$ 10 <sup>8</sup>	(3,63 $\pm$ 1) $\times$ 10 <sup>9</sup>	(5,64 $\pm$ 1) $\times$ 10 <sup>9</sup>
$D_{pore}$ initial avant gravure (nm)	124,9	58,7	45

Tableau II. 2 : Récapitulatif des paramètres de porosité ( $D_{int}$ , Distance interpore,  $d_{pore}$ , densité de pore de la matrice et  $D_{pore}$ , le diamètre avant élargissement)

### II.1.4.2 Variation des diamètres

Pour chaque densité de pores (ou distance inter-pore), deux diamètres de pores sont considérés. Un élargissement de 8.3 à 9.2% en plus pour le diamètre le plus large est considéré pour l'ensemble des échantillons. L'image (Figure II. 16) montre l'exemple de l'élargissement entre les deux échantillons obtenu à 80V de même densité de pores mais de deux diamètres présentant une différence de 8.3% suite à des élargissements à l'acide orthophosphorique 7% à  $44\pm 1^\circ\text{C}$  de 8 min pour l'un et 9 min pour l'autre.

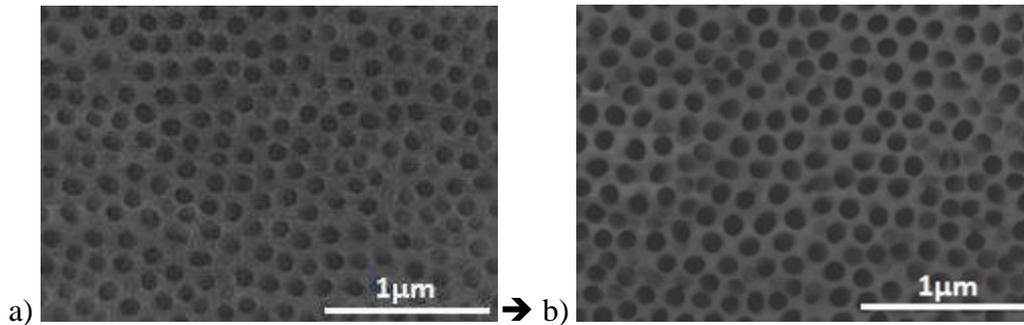


Figure II. 16 : Images MEB en vue de dessus de l'élargissement des structures moyennement agressives  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  1% à 80V et  $5^\circ\text{C}$  après (a) 8 et (b) 9 min de gravure

Ces images montrent également les défauts présents en termes de maille hexagonale sur ces échantillons. Cela correspond bien à l'écart par rapport à la théorie des distances inter-pores à la tension de 80V observé sur le graphe de la Figure II. 14.

### II.1.4.3 Etude sur l'influence de la texture de l'aluminium

Afin d'étudier l'influence de la texture de l'aluminium, sur l'organisation et la densité des pores, différentes rugosités d'aluminium ont été étudiées. Des mesures locales par AFM des rugosités de surface de l'aluminium, nous ont permis de les différencier en deux parties, l'aluminium de forte rugosité ( $\text{RMS}^3=43,7\text{nm}$  sur une zone de mesure par AFM de  $10\times 10\mu\text{m}^2$ ) et l'aluminium de faible rugosité ( $\text{RMS}=11,5\text{nm}$  sur zone de mesure par AFM de  $30\times 30\mu\text{m}^2$ ). La Figure II. 17, nous montre la structure d'alumine nanoporeuse (en vue de dessus) obtenue respectivement avec la forte rugosité d'aluminium en (a) et la faible rugosité d'aluminium en (b).

<sup>3</sup> Roughness Mean Square = Rugosité normée de la surface

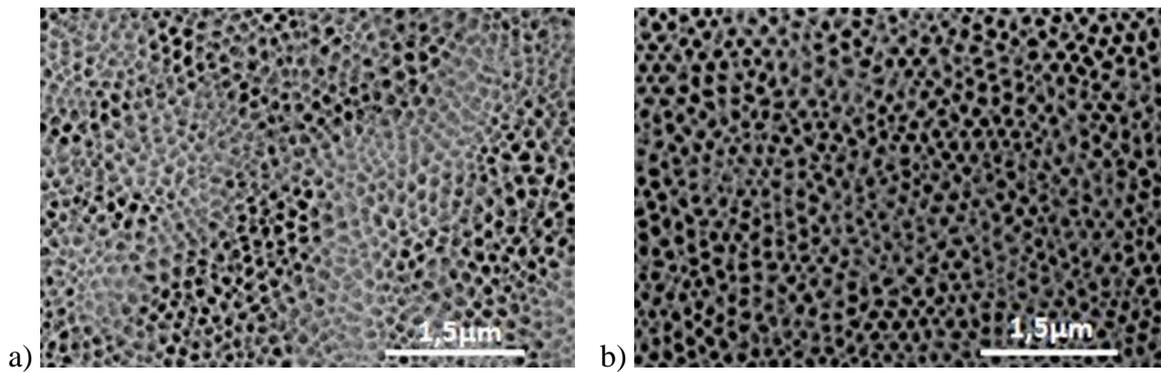


Figure II. 17 : Images MEB en vue de dessus de la matrice nanoporeuse après anodisation de l'aluminium à (a) forte rugosité et (b) à faible rugosité après gravure humide

Des caractérisations physiques ont été menées à l'aide d'un logiciel de traitement d'image afin de se rendre compte de l'impact de la texture de l'aluminium sur la porosité de la structure d'alumine nanoporeuse. Les paramètres mesurés et résumés dans le Tableau II. 3, sont : la distance interpore,  $D_{int}$ , le diamètre de pores,  $D_{pore}$ , la hauteur de pores,  $H_{pore}$  et la densité de pores,  $d_{pore}$ .

	<b>Aluminium _ forte rugosité</b>	<b>Aluminium _ faible rugosité</b>
<b><math>D_{int}</math> mesurée (nm)</b>	132±7	140±7
<b><math>D_{pore}</math> mesuré (nm)</b>	105±18	114±18
<b><math>H_{pore}</math> mesurée (μm)</b>	5,3	5,6
<b><math>d_{pore}</math> (μm<sup>2</sup>)</b>	66,3	58,9

Tableau II. 3 : Récapitulatif des paramètres de la matrice nanoporeuse obtenue à partir d'un aluminium de petits grains et de gros grains

Nous remarquons qu'augmenter la rugosité de l'aluminium permet d'augmenter la densité des pores formés d'environ 12,6% en passant de 58,9 à 66,3 pores/μm<sup>2</sup>. Cependant, le diamètre s'avère moins important de 7,9%. Ainsi, nous gagnons en densité de pores mais nous perdons en termes d'organisation comme nous pouvons le voir sur l'image MEB (a) de la Figure II. 17.

Cette désorganisation et cette augmentation de la densité de pore peut être due à une présence plus importante de joints de grains sur l'aluminium composé de petits de grains. Ces joints de grains étant à l'origine d'orientations cristallines différentes, la désorganisation est d'autant plus importante. La surface développée par la structure de petits grains d'aluminium est potentiellement plus importante dans ces matrices nanoporeuses.

Il est à noter que pour nos démonstrateurs, l'ensemble des matrices d'alumine nanoporeuse effectuées sur silicium ont été obtenues à partir d'un aluminium considéré avec la rugosité la plus faible.

## II.1.5 Gain de surface et aspect ratio de la nanostructure

### II.1.5.1 Gain de surface par rapport à la surface planaire

Nous considérons deux surfaces :

- La surface  $S_{\text{pore}}$ , la surface au sein des parois internes des pores de la matrice nanoporeuse. En considérant chaque pore comme étant cylindrique, la surface dans et entre chaque pore sous la surface,  $S_{2D}$ , du plot de contact, cette surface,  $S_{\text{pore}}$ , est définie par l'équation (II.17) :

$$S_{\text{pore}} = (S_{2D} * d_{\text{pore}}) \left( (\pi D_{\text{pore}} H_{\text{pore}}) + \pi (D_{\text{pore}}/2)^2 \right) + \left( S_{2D} - \left( (S_{2D} * d_{\text{pore}}) \pi (D_{\text{pore}}/2)^2 \right) \right) \quad (\text{II.17})$$

Avec,

- $D_{\text{pore}}$ , le diamètre interne de pore, en nm,
- $H_{\text{pore}}$ , la hauteur de pore, en  $\mu\text{m}$ ,
- $d_{\text{pore}}$ , la densité de pore, par  $\text{cm}^2$ ,
- $d_{\text{pore}} * S_{2D}$ , nombre de pore sous la surface occupée par le plot de contact de la capacité.
- La surface  $S_{3D}$  est la surface potentiellement développée par le diélectrique au sein des nanopores de la matrice. Cette surface peut être déduite de l'équation II.5 donnée dans la partie II.1.1. Cette surface,  $S_{3D}$ , développée par le diélectrique est donc inférieure à la surface structurale,  $S_{\text{pore}}$ , au sein des parois de pores de la matrice nanoporeuse.

La représentation des deux surfaces,  $S_p$  et  $S_{3D}$ , est donnée sur la Figure II. 18 en considérant un pore.

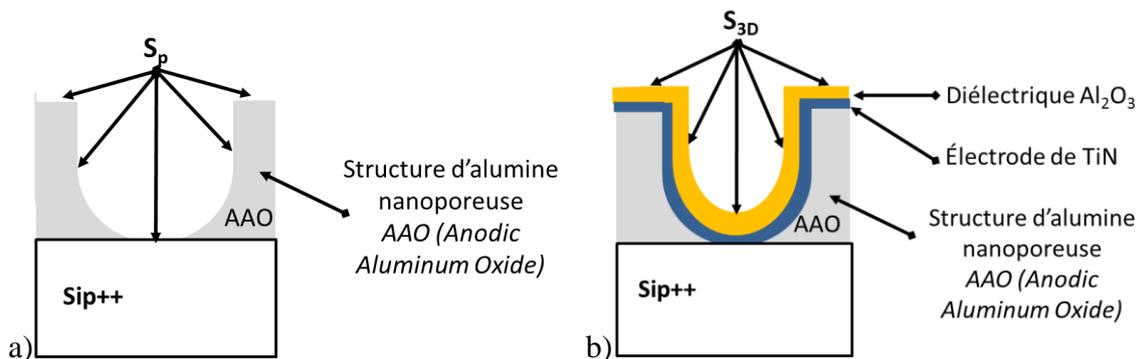


Figure II. 18 : Représentation schématique de la surface (a)  $S_p$  au sein d'un pore et (b)  $S_{3D}$  développée par le diélectrique  $\text{Al}_2\text{O}_3$  au sein d'un pore

Ainsi, les surfaces  $S_{3D}$  et  $S_p$  sont déduites directement des valeurs brutes expérimentales de densité de pore, diamètre et profondeur ou hauteur de pore. La surface de l'électrode supérieure d'aluminium représente la surface planaire  $S_{2D}$  sur la Figure II. 2.

Le gain de la surface théorique de  $S_p$  et  $S_{3D}$  par rapport à  $S_{2D}$  est représenté graphiquement en fonction de la distance entre les pores,  $D_{int}$  et du diamètre des pores,  $D_{pore}$ , est effectuée (Figure II. 19).

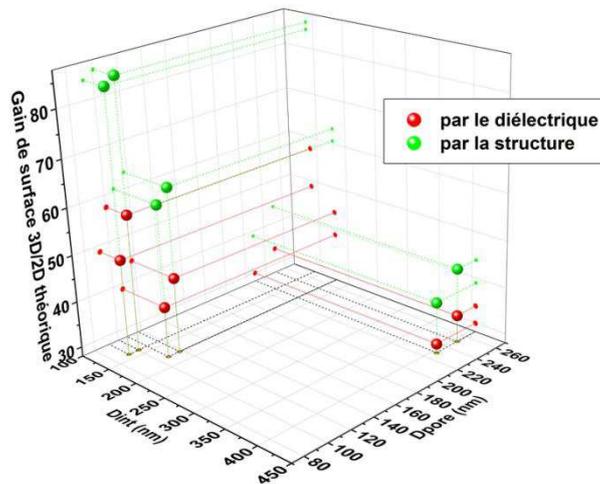


Figure II. 19 : Gain de surface 3D/2D théorique de la structure et du diélectrique avec 10nm de TiN en électrode basse suivant la distance interpore et le diamètre de pore

Nous pouvons remarquer que :

- Plus la distance interpore est faible et plus le gain de surface sera important,
- Pour une même densité de pore, plus le diamètre de pore est élevé et plus le gain de surface sera important,
- Plus la distance interpore est faible et plus l'écart entre le gain de surface de la structure et le gain de surface du diélectrique se creusent.

### II.1.5.2 Aspect ratio et structures 3D

L'aspect ratio ou facteur de forme, est le rapport de la hauteur sur le diamètre, des différents composants. La structure la plus dense atteint un aspect ratio de presque 56 quand le PICS 3 (structure micrométrique) est limité à 44. Le Tableau II. 4 résume les paramètres géométriques de la structure nanoporeuse des différents démonstrateurs avec leur aspect ratio.

Démonstrateurs	1	2	3	4	5	6
$d_{pore}$ (p/cm <sup>2</sup> )	$6,94 \times 10^8$		$3,13 \times 10^9$		$5,57 \times 10^9$	
$D_{pore}$ (nm)	250±25	229±23	117±12	108±11	101±23	92±9
$H_{pore}$ (µm)	7,3±0,7	7±0,7	4,9±0,5	4,8±0,5	4,8±0,5	5,1±0,5
Aspect ratio	29,2	30,6	41,9	44,4	47,6	55,4

Tableau II. 4 : Paramètres géométriques de la matrice nanoporeuse pour les différents démonstrateurs

La limite maximale de l'aspect ratio de la gravure profonde ionique réactive est d'environ 44 obtenu avec les capacités micrométriques PICS de génération 3 d'IPDIA. Avec les structures les plus denses obtenues par électrochimie, les *aspect ratio* atteignent et dépassent la limite de la gravure ionique réactive qui permet uniquement de fabriquer des microstructures. Ainsi,

ces nanostructures permettent de gagner en facteur de forme, il reste maintenant à vérifier la conformité des dépôts au sein de ces structures.

## II.2 Étude morphologique des dépôts au sein de la structure

### II.2.1 Choix de l'équipement ALD

La conformité représente la mesure d'épaisseur d'une couche mince dans différentes zones (haut, milieu et bas) du pore. La conformité des dépôts ALD des matériaux composant la capacité au sein de la structure nanoporeuse a été testée à partir de différents équipements. Ces équipements sont l'ALD Plasma & thermal Fiji se trouvant à la PTA du CIME Nanotech à Grenoble, l'ALD au LAAS (Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes) à Toulouse et l'ALD du fournisseur PICOSUN en Finlande. Il est cependant à noter que les dépôts de la PTA et au LAAS, ont été effectués par Plasma Enhanced ALD (PEALD) qui est de nature moins conforme que le dépôt ALD thermique obtenu par PICOSUN. En effet, tandis que pour une bonne conformité, l'ALD thermique est basée sur une chimisorption dissociative des précurseurs, en PEALD, la perte de conformité est liée à la limitation de la couverture en fond des structures à fort aspect ratio en raison du taux plus faible de recombinaison des radicaux sur le côté des parois [65]. Le Tableau II. 5 est un récapitulatif de l'épaisseur déposée et de la conformité du TiN et de l'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> selon les différents équipements d'ALD utilisés.

Différents équipements ALD	Epaisseur de TiN (nm)	Conformité du TiN (%)	Epaisseur de l'Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (nm)	Conformité du Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)
ALD FIJI	13±3	<b>52</b>	–	–
ALD LAAS	10±4	<b>46</b>	17±9	<b>35</b>
ALD PICOSUN	10±1	<b>&gt; 90</b>	23±2	<b>100</b>

Tableau II. 5 : Récapitulatif de la conformité des différents dépôts ALD de TiN et d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> suivant l'équipement utilisé

Un contrôle de la saturation de surface sur l'ensemble des parois de la structure nanoporeuse s'avère nécessaire avec prise en compte de la profondeur et du diamètre des pores. Dans un premier temps, l'ensemble des dépôts ont été effectués au sein de structures de 5.0±0.5 µm de profondeur et 280±30 nm de diamètre avec un aspect ratio d'environ 18. Sur ces premières structures, comme attendu les dépôts PEALD ont une conformité moins importante que l'ALD thermique autant pour le TiN que pour l'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Les dépôts ALD de PICOSUN présentent donc une excellente conformité dans ces structures mais également dans des structures plus agressives de l'ordre de 150±30 nm de diamètre avec un aspect ratio d'environ 33 comme constaté sur les images (Figure II. 20 et Figure II. 21) obtenus au MEB.

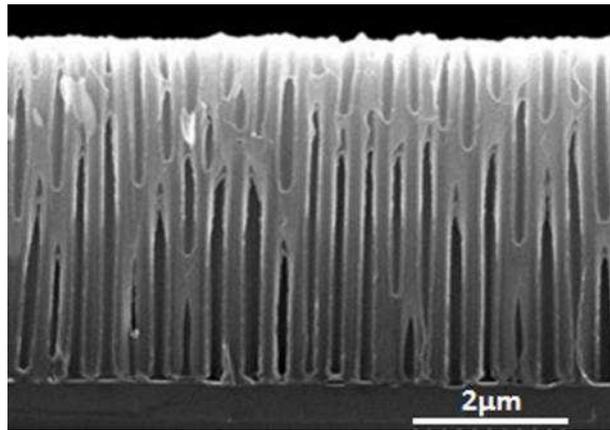


Figure II. 20 : Image structure nanoporeuse sur Si après élargissement et dépôt ALD

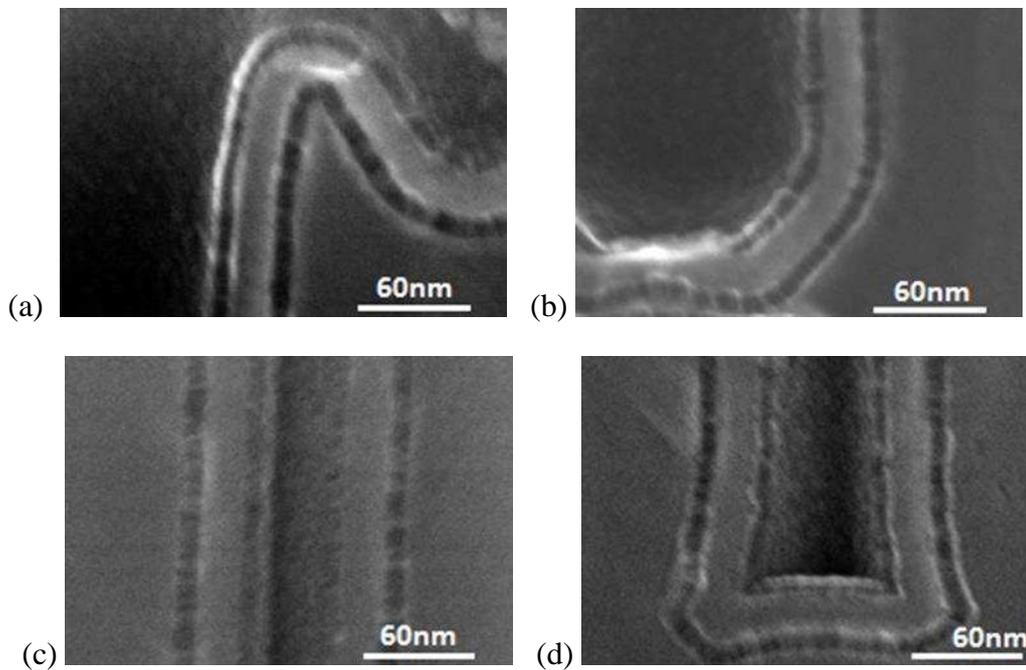


Figure II. 21 : Images MEB des dépôts  $\text{TiN}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$  de PICOSUN au sein des pores de  $5.5 \pm 0.5 \mu\text{m}$  de hauteur et de  $280 \pm 30 \text{ nm}$  de diamètre en haut (a) et fond (b) de pore et de  $140 \pm 15 \text{ nm}$  de diamètre en haut (d) et fond (e) de pore

Au final, à plus long terme, ces mêmes dépôts ALD seront effectués et analysés dans des structures plus profondes avec des diamètres de pore de l'ordre de 90 nm.

## II.2.2 Conformité des dépôts au sein des démonstrateurs

Des observations MEB en top view ont été effectuées sur les 6 échantillons suite au dépôt par couche atomique des différents matériaux Métal-Isolant-Métal de la capacité au sein de la structure nanoporeuse.

### II.2.2.1 Conformité du dépôt ALD de PICOSUN

Les images MEB en vue de dessus sur l'ensemble des démonstrateurs (Figure II. 22), nous ont permis d'appréhender la conformité du dépôt avant les observations en coupe transverse sur les échantillons les plus étroits. Ces images MEB ont été obtenues suite au dépôt ALD des trois différentes couches TiN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiN de la MIM.

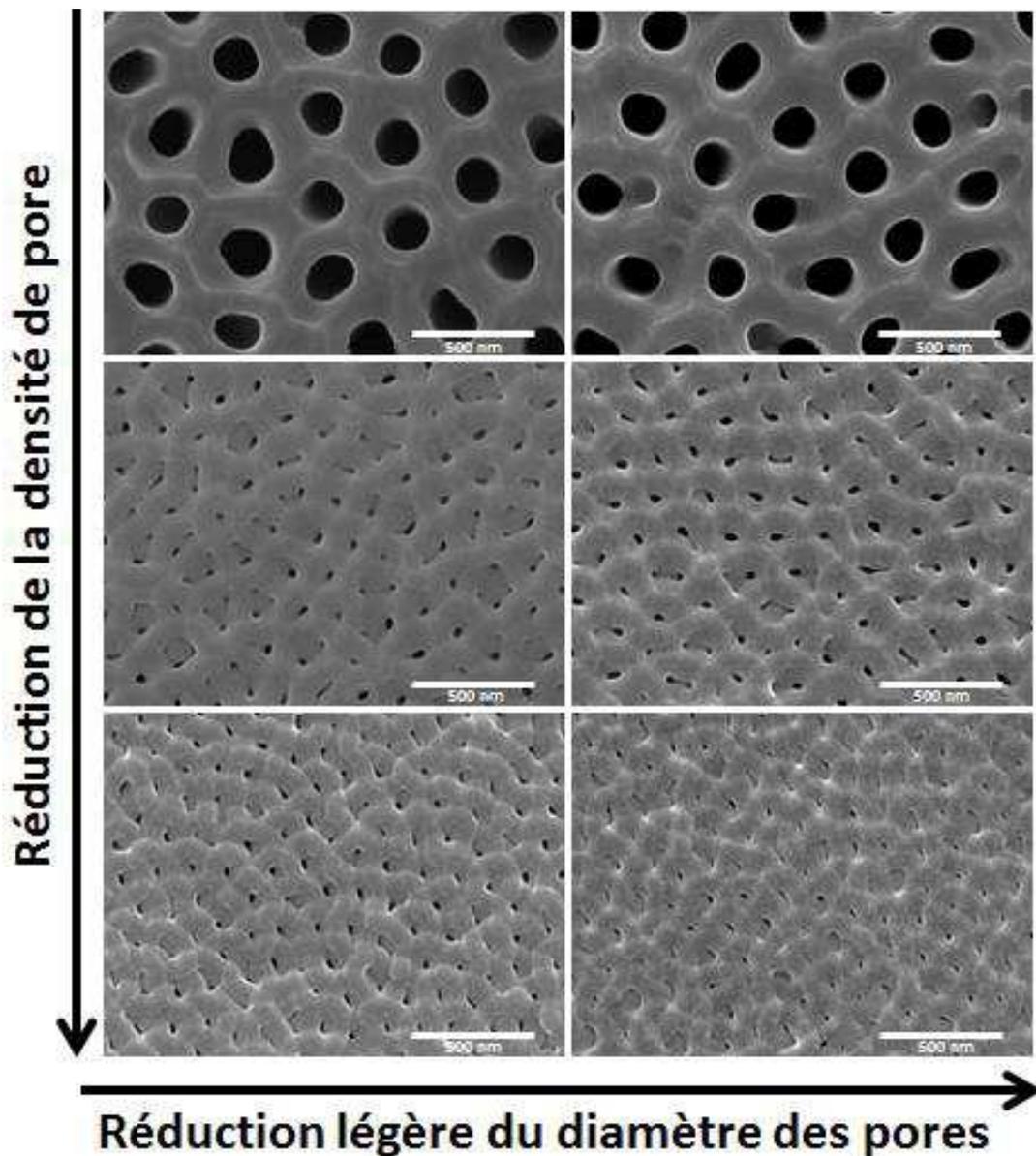


Figure II. 22 : Images MEB en vue de dessus des 6 démonstrateurs suivant la réduction de densité de pores et de diamètre des pores

À partir de ces images MEB, les premières constatations sont un débouchage de tous les pores les plus larges et d'une partie des pores les plus étroits. Les diamètres ont été réduits d'environ 20 nm concernant les pores les plus larges (>200nm) et d'approximativement, 10nm pour les autres en raison de la faible distance des pores afin de s'assurer la robustesse de la structure après dépôt des matériaux. Les observations sur l'échantillon des diamètres de pore les plus larges aux plus étroits montrent une très bonne conformité des dépôts jusqu'en fond de pore.

Nous avons ensuite effectué une coupe transverse des démonstrateurs aux nanostructures les plus larges aux plus denses avec le diamètre le plus restreint afin d'analyser la conformité en fond de pore. Seules les images MEB du démonstrateur le plus large et du démonstrateur le plus dense sont présentés (Figure II. 23).

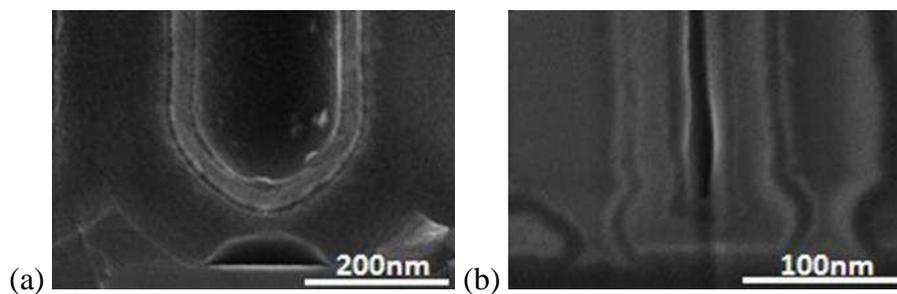


Figure II. 23 : Image MEB du fond de pore de la structure (a) la plus large et de la structure (b) la plus dense avec les diamètres les plus étroits

Le dépôt des 3 couches de la capacité s'effectue correctement jusqu'en fond de pore entre les piliers, ce qui peut laisser présager d'une densité de capacité correcte et d'un claquage du composant nanostructuré 3D du même ordre de grandeur que le claquage des capacités 2D.

#### Etude statistique de l'épaisseur de diélectrique $Al_2O_3$

Les épaisseurs d' $Al_2O_3$  ont été mesurées statistiquement en haut, en milieu et en fond de pore sur différentes images MEB avec le logiciel ImageJ. Le schéma de la Figure II. 24 représente les zones analysées au sein du pore.

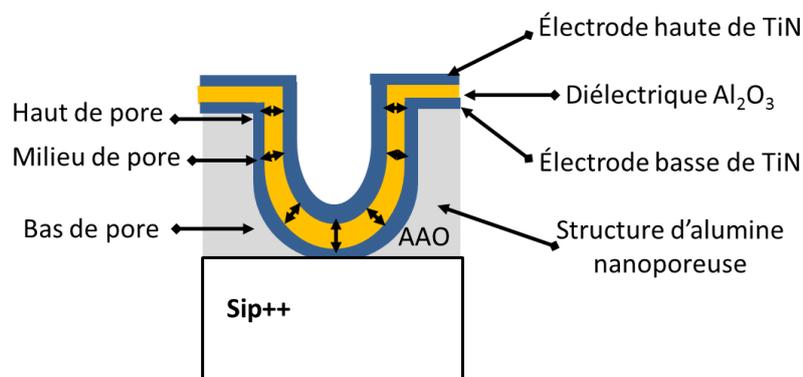


Figure II. 24 : Schéma représentatif des différentes zones où les épaisseurs de diélectriques ont été mesurées

L'espérance et l'écart type sur une trentaine de mesures des épaisseurs d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  à partir des pores en haut, au milieu et au bas de structure d'alumine nanoporeuse, sont données dans le Tableau II. 6.

<i>Démonstrateurs</i>	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>
<i>Aspect ratio</i>	29,2	30,6	41,9	44,4	47,6	55,4
<i>Gain de surface 3D théorique</i>	33,8	29,9	44,1	38,8	57,4	48,6
<i>Épaisseur <math>\text{Al}_2\text{O}_3</math> haut de pore (nm)</i>	22,4±1,3	22,4±0,7	22±0,9	20,9±0,8	21,9±0,9	21,8±1,1
<i>Épaisseur <math>\text{Al}_2\text{O}_3</math> milieu de pore (nm)</i>	22,5±1,5	21,5±0,6	22,1±0,8	20,8±1,1	21,7±0,6	22,5±0,5
<i>Épaisseur <math>\text{Al}_2\text{O}_3</math> bas de pore (nm)</i>	21,5±0,5	21,2±0,8	22,6±1,1	21,7±1,4	21,8±0,6	25,6±4,1
<i>Épaisseur <math>\text{Al}_2\text{O}_3</math> globale (nm)</i>	22,1±1,3	21,7±0,8	22,3±0,9	21,2±1,2	21,8±0,7	23,4±3

Tableau II. 6 : Valeurs moyennes des épaisseurs d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  mesurées statistiquement à différents endroits de la matrice nanoporeuse

Pour l'ensemble des composants, l'épaisseur d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  est approximativement de 22nm avec un écart type allant jusqu'à 1.3 nm sauf sur le démonstrateur 6. Sur ce démonstrateur présentant le plus faible diamètre, l'épaisseur du diélectrique  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en fond de pore s'avère jusqu'à 2 fois plus importante que son épaisseur déterminée en haut et milieu de pore. Ainsi, la variation d'épaisseur y est statistiquement plus importante.

L'image MEB de la Figure II. 25 montre le fond de pore du démonstrateur 6.

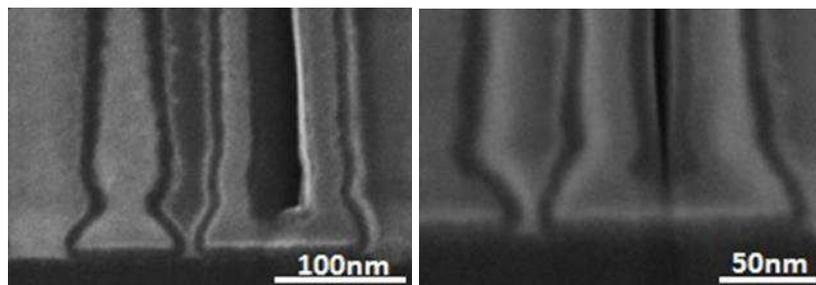


Figure II. 25 : Observations MEB du fond de pore du démonstrateur 6, le plus dense en terme densité de pore et de diamètre

Pour le démonstrateur 6, l'épaisseur du diélectrique d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  est plus importante en fond de pore en raison de la présence de « pattes d'éléphant » dues à l'affinement du pilier d'alumine nanoporeuse sur le substrat de silicium. Ainsi, le diélectrique est « pincé » sous le pilier de pore.

### II.2.2.2 Dépôt du plot d'Al

Des observations MEB des échantillons en vue de dessus (Figure II. 26 et Figure II. 27) et en coupe transverse (Figure II. 28) ont été effectuées afin de s'assurer de l'épaisseur et du recouvrement de l'aluminium déposé sur les structures nanoporeuses après dépôt ALD. Le plot circulaire est d'environ  $420 \pm 10 \mu\text{m}$  de diamètre.

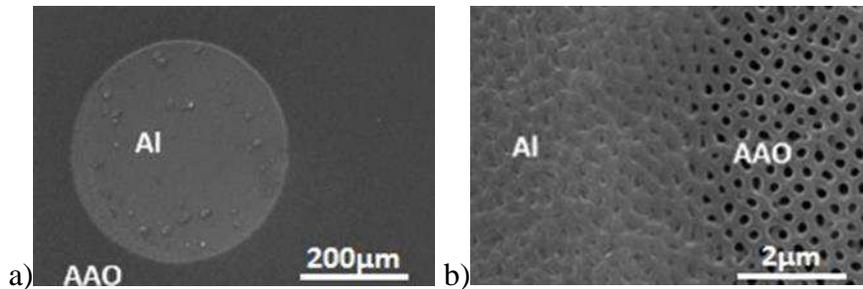


Figure II. 26 : Image MEB du plot d'aluminium et de son extrémité avec la structure nanoporeuse (AAO)

Les observations en vue de dessus (Figure II. 27) montrent que pour les pores les plus larges ( $>200\text{nm}$ ), le recouvrement est moins important par la présence de creux que celui des structures ayant les diamètres de l'ordre de  $105 \pm 15\text{nm}$  et dont la densité de pores est plus importante. Cela pourrait s'expliquer par la taille des grains d'aluminium plus faible que le diamètre des pores dans le cas des structures les moins denses aux pores les plus larges. Inversement dans les structures les plus denses, le recouvrement par les grains d'aluminium est plus dense. La structure serait plus robuste sur les densités de pores les plus importantes et les diamètres les plus restreints, donc moins agressée mécaniquement par le posé de pointe durant les caractérisations électriques.

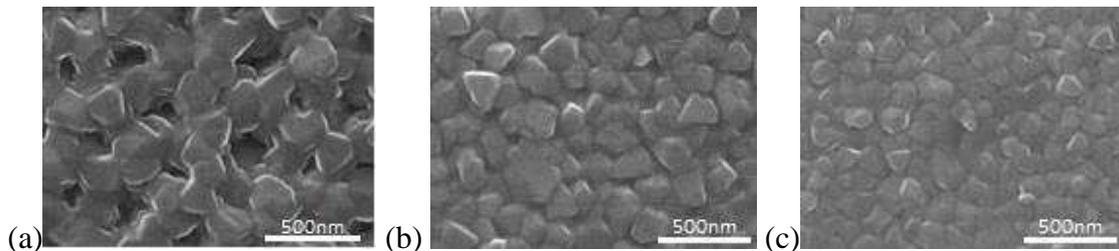


Figure II. 27 : Plot d'aluminium vu de dessus du démonstrateur le moins poreux au plus poreux

L'observation MEB en coupe transverse (Figure II. 28) concerne le dépôt par évaporation sur les structures ayant les diamètres les plus larges ( $240 \pm 10\text{nm}$ ). L'épaisseur d'aluminium mesurée est de  $1.1 \pm 0.1 \mu\text{m}$ .

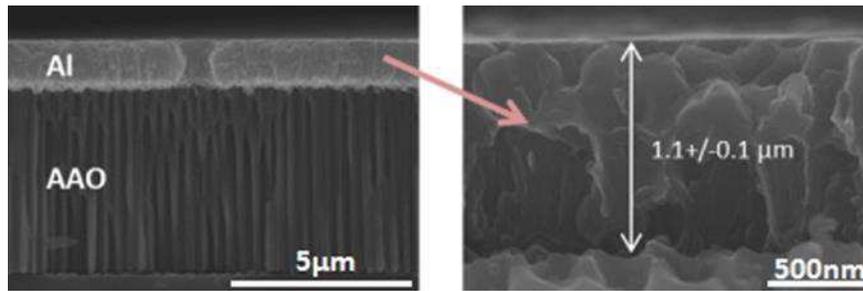


Figure II. 28 : Images en coupe transverse du composant MIM 3D et de la mesure du plot de contact d'aluminium

De ces observations MEB du plot d'aluminium sur les structures nanoporeuses ayant les diamètres les plus larges ( $>200\text{nm}$ ), une remarque peut être faite concernant le recouvrement total des pores. L'épaisseur d'aluminium de  $1.1\pm 0.1\mu\text{m}$  paraît suffisamment importante pour recouvrir les pores malgré les creux observés dans l'aluminium en vue en face plane.

### Gravure du TiN

Une gravure plasma du TiN succède au dépôt d'aluminium afin de séparer chaque plot de contact pour éviter les court-circuits entre chaque composant. Une vérification au MEB (Figure II. 29) a été effectuée pour s'assurer de la gravure du TiN et le courant entre les plots de contact a également été mesuré. L'image ci-dessous illustre que le TiN top a bien été gravé entre les pores de l'échantillon le plus dense en terme de diamètre ( $<100\text{nm}$ ) et de densité de pores ( $\sim 6.06.10^9 \text{ p/cm}^2$ ).

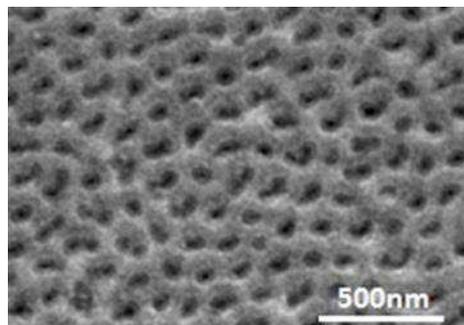


Figure II. 29 : Image MEB en vue de dessus sur la zone en dehors du plot d'aluminium après gravure TiN

Sur cette image, le TiN ayant été gravé, l'ensemble des pores est séparé par de l'alumine. De plus, des vérifications électriques sur deux capacités voisines en série ont été effectuées et ont démontrées de faibles courants de fuite de capacité. Cela signifie que les plots ont bien été isolés les uns des autres.

### II.3 Estimation prédictives des densités de capacité et d'énergie à partir du calcul théorique

Les densités de capacité et d'énergie permettent de déterminer la densité d'intégration et stockage au sein du composant. Elles seront ici considérées avec les valeurs théoriques mesurées dans le meilleur des cas où la conformité des dépôts est excellente et des structures bien formées. Les données propres au diélectrique telles que la constante diélectrique (9), de tension de claquage (16V), sont reprises des données obtenues pour ce même diélectrique en planaire. Les épaisseurs d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont fixées à 22±2nm obtenues à partir de la mesure statistique des épaisseurs d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de chaque démonstrateur. La surface 2D mesurées à 0,137mm<sup>2</sup>.

Les valeurs expérimentales mesurées des paramètres de la matrice ( $d_{pore}$ , densité de pore,  $D_{pore}$ , diamètre et  $H_{pore}$ , profondeur de pore), le gain de surface et l'épaisseur d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> qui influencent la densité de capacité des différents démonstrateurs, sont résumés dans le Tableau II. 7.

Démonstrateurs	1	2	3	4	5	6
$d_{pore}$ (p/cm <sup>2</sup> )	6.94×10 <sup>8</sup>		3.13×10 <sup>9</sup>		5.57×10 <sup>9</sup>	
$D_{pore}$ (nm)	250±25	229±23	117±12	108±11	101±23	92±9
$H_{pore}$ (µm)	7.3±0.7	7±0.7	4.9±0.5	4.8±0.5	4.8±0.5	5.1±0.5
$S_p$ (mm <sup>2</sup> )	4.56	4.04	5.96	5.24	7.75	6.56
Aspect ratio	29.2	30.6	41.9	44.4	47.6	55.4
Gain de surface	33.8	29.9	44.1	38.8	57.4	48.6
Épaisseurs d'Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (nm)	22.1±1.3	21.7±0.8	22.3±0.9	21.2±1.2	21.8±0.7	23.4±3

Tableau II. 7 : Paramètres expérimentaux mesurés sur la matrice nanoporeuse des différents démonstrateurs et influençant la densité de capacité

### II.3.1 Estimation prédictive des densités de capacité

La densité de capacité surfacique équivalente a été estimée théoriquement à partir de l'équation (1) avec les valeurs mesurées de la densité, les diamètres et la hauteur des pores et la valeur de l'épaisseur du diélectrique  $\text{Al}_2\text{O}_3$  fixée à  $22\pm 2\text{nm}$  pour l'ensemble des démonstrateurs. La densité de capacité théorique est représentée sur la Figure II. 30 en fonction du gain de surface 3D.

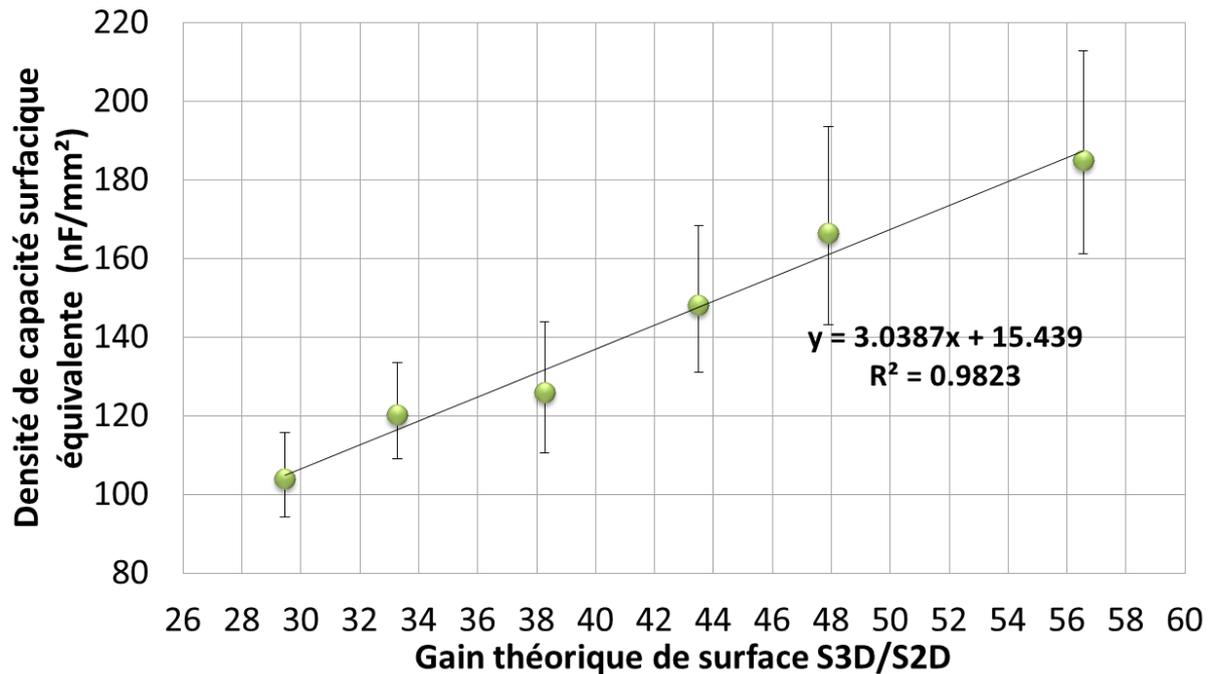


Figure II. 30 : Densité de capacité théorique en fonction du gain de surface

Les densités de capacité pourront être comprises entre  $100 \text{ nF}/\text{mm}^2$  et  $185 \text{ nF}/\text{mm}^2$  des structures les moins denses aux plus denses. Pour les structures les plus denses avec un gain de surface d'environ 57, les densités de capacité pourrait atteindre jusqu'à  $212 \text{ nF}/\text{mm}^2$  (valeur maximale de l'incertitude de mesure) soit une densité de capacité volumique de  $44,4 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-3}$  avec une profondeur de  $4,9 \mu\text{m}$ .

### II.3.2 Estimation prédictive des densités d'énergie de stockage

Dans ce contexte de la miniaturisation, l'intérêt d'étudier la densité d'énergie stockée est la prise en compte de la profondeur ou hauteur,  $H_{\text{pore}}$  de la nanostructure et de l'épaisseur de diélectrique dans cette nanostructure en plus de la densité de capacité.

Concernant la tension de claquage du diélectrique, elle est déterminée à 16V à partir des structures planaires avec le même diélectrique  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Le graphe de la Figure II. 31 représente la densité d'énergie prédictive des 6 différents démonstrateurs, l'état de l'art sur la MIM dans une structure nanoporeuse de P.Banerjee et al, 2009 [27] et du PICS 3 d'IPDIA en fonction du gain théorique de surface développée par le diélectrique sur la surface planaire.

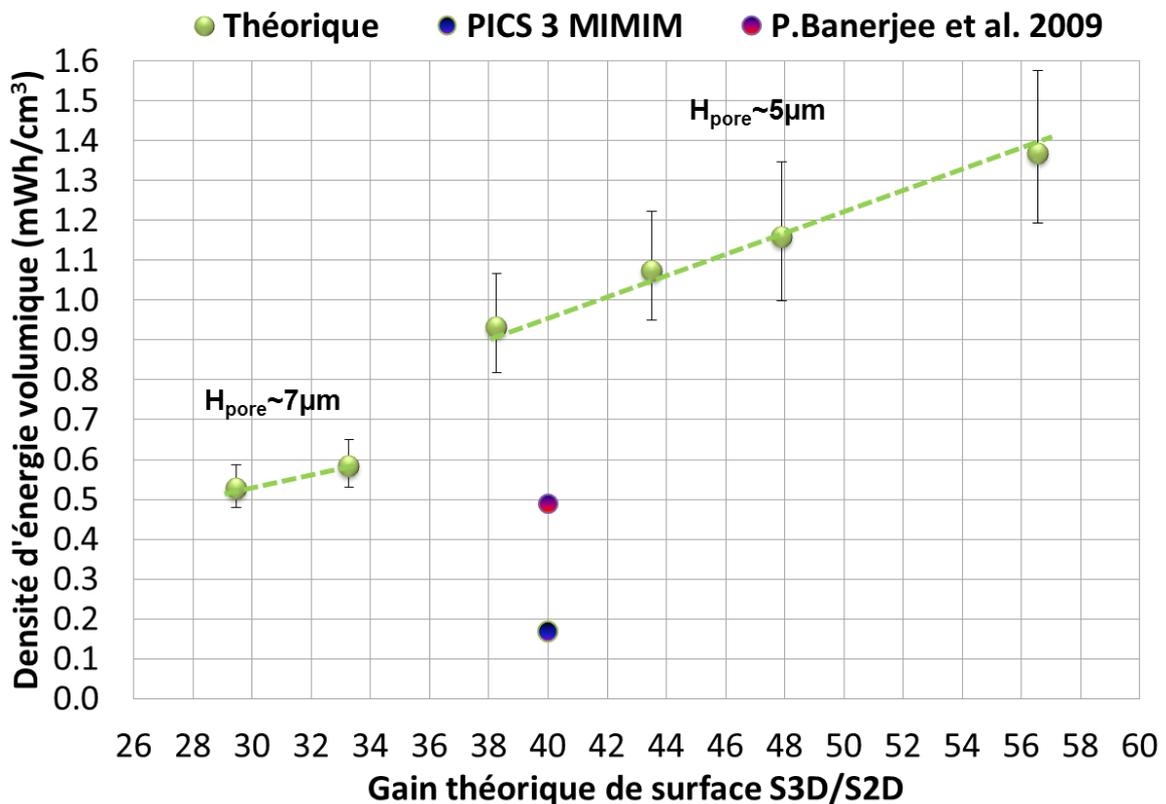


Figure II. 31 : Densité d'énergie théorique en fonction du gain de surface

Les densités d'énergie pouvant être atteintes théoriquement sont comprises entre  $0,5\text{mWh}\cdot\text{cm}^{-3}$  à  $1,3\text{mWh}\cdot\text{cm}^{-3}$ . Ces densités d'énergie volumique sont de l'ordre de celle des condensateurs électrolytiques voire de celle des supercondensateurs. De plus, nous observons que nos données sont bien au-delà du PICS de génération 3 et dépassent également la référence de MIM 3D dans une matrice nanoporeuse de P.Banerjee et al.,2009 [27]

Nous remarquons deux tendances suivant la hauteur de pores. Nous développerons ces explications au chapitre IV avec la comparaison de ces valeurs obtenues par le calcul avec les caractérisations électriques du composant.

## Conclusion du chapitre II

Pour conclure ce chapitre, nous avons fabriqué une matrice nanoporeuse sur substrat de silicium. Six composants ont été fabriqués en faisant varier les paramètres de la matrice. Ainsi, suivant les 3 tensions d'anodisation à 170V, 80V et 60V, les 3 densités de pore obtenues sont respectivement de  $7.0.10^8 \text{ p.cm}^{-2}$ ,  $3,6.10^9 \text{ p cm}^{-2}$  et  $5.6.10^9 \text{ p.cm}^{-2}$ . Pour chacune des densités de pores, deux démonstrateurs ont été obtenus en faisant varier le diamètre moyen 20% pour les structures les moins denses avec  $6,9.10^8 \text{ p.cm}^{-2}$  et de 10% pour les structures au-delà de  $3,6.10^9 \text{ p.cm}^{-2}$ . Ainsi, toute structure confondue, les diamètres varient 250nm à 90nm.

Pour finir, nous avons montré l'influence de la rugosité de l'aluminium sur la densité de pore en surface de la matrice nanoporeuse. La densité de pores est plus importante sur les structures présentant à forte rugosité où les joints de grains sont le plus important.

## ***Chapitre III***

# ***Chapitre III. Optimisation du contact électrique sur l'électrode externe basse***

Ce chapitre porte sur l'optimisation par des procédés électrochimiques du contact électrique entre la MIM nanostructurée et les électrodes externes. Cette étude du contact électrique se base sur l'optimisation de la couche barrière native d'alumine nanoporeuse.

Dans notre procédé de fabrication de base, il s'agissait de graver la couche barrière par un simple élargissement des pores sur le substrat de silicium. Cependant, la rugosité de l'aluminium de départ influe sur la matrice nanoporeuse. En effet, elle est à l'origine de la présence de résidus d'une couche barrière d'alumine, de résidus d'aluminium ou encore d'oxyde de silicium dans les zones sur-anodisées en fond de pores. Le contact électrique en fond de pores n'est donc pas toujours optimal sur le substrat de silicium.

Ainsi, des solutions sur l'amélioration du contact électrique en fond de pore ont été étudiées sur d'autres substrats. La première solution est la suppression de la couche barrière d'alumine nanoporeuse directement sur l'aluminium par un procédé galvanostatique de préférence [98]. Cela permet ainsi, de pallier aux problèmes des non-uniformités de la matrice sur le substrat de silicium.

La seconde solution est l'incorporation d'une fine couche conductrice de métal entre l'aluminium et le silicium. Cette couche conductrice permet d'assurer le contact électrique entre l'électrode basse de la capacité MIM au sein de la structure. Elle sert également de couche d'arrêt à l'anodisation et permet une meilleure adhérence de la matrice nanoporeuse sur le substrat [85] en conservant l'uniformité de la structure d'alumine nanoporeuse.

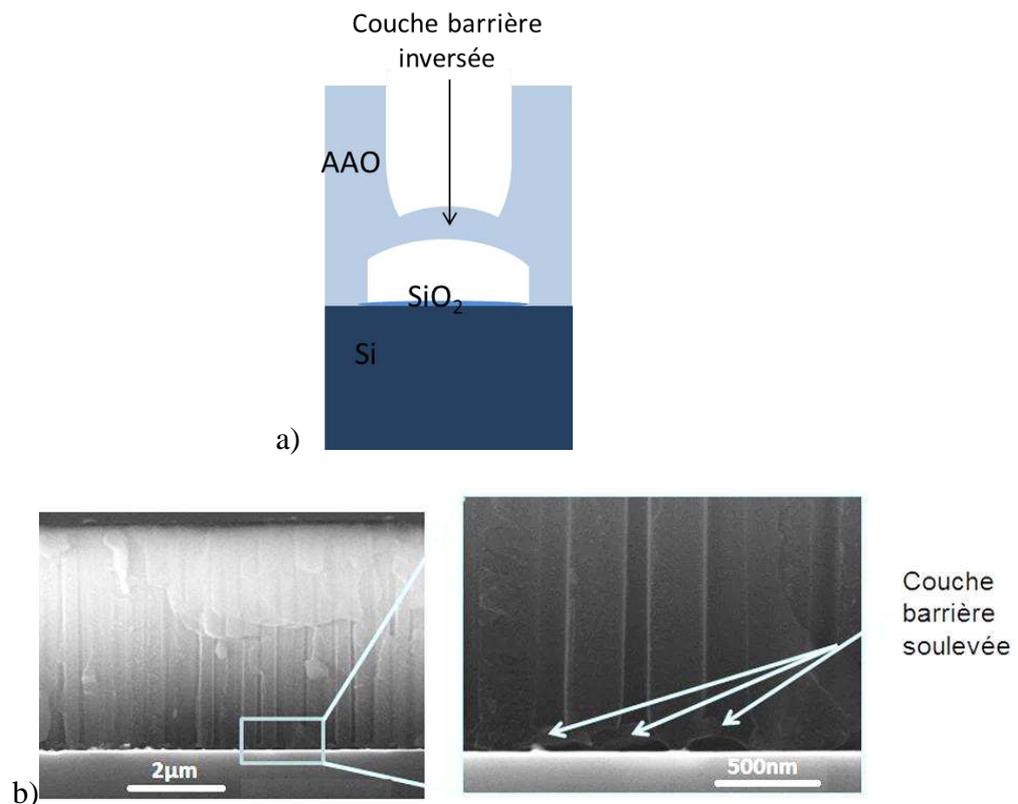
Dans ce chapitre, nous verrons comment se forme la couche barrière d'alumine nanoporeuse et comment elle peut être gravée sur substrat de silicium et sur substrat d'aluminium. Ensuite, une étude sera menée sur l'anodisation directe de la couche métallique intermédiaire avant l'étude de l'anodisation de l'aluminium sur chaque couche métallique. Puis suite au choix du titane en tant que couche métallique intermédiaire, nous axerons alors notre étude sur l'arrêt de l'anodisation sur cette fine couche de titane. Pour finir, les procédés électrochimiques mis en œuvre pour optimiser le contact en fond de pore sur titane seront présentés.

### III.1 Problématique de la couche barrière d'alumine nanoporeuse en fond de pores

#### III.1.1 Formation de la couche barrière

La couche barrière d'alumine nanoporeuse est la fine couche d'oxyde d'aluminium qui se forme dès la première phase de l'anodisation avant la création des pores. Après formation des pores, cette couche barrière d'alumine nanoporeuse sera la couche d'oxyde présente en fond de pore. Selon la littérature, l'épaisseur de la couche barrière d'alumine nanoporeuse formé est proportionnelle à la tension appliquée, elle varie de 1nm/V à 1.4nm/V [99] [100]. Dans le cas de l'anodisation à 60V avec 0.3 %wt en oxalique dihydraté, le coefficient calculé à partir de plusieurs mesures sur des images MEB est de l'ordre de  $1.1 \pm 0.1$  nm/V.

En outre, au dernier stade de l'anodisation et selon les conditions expérimentales, un soulèvement de la couche barrière d'alumine nanoporeuse se produit généralement. Ce soulèvement favorise par la suite sa suppression par gravure chimique. On parle alors de couche barrière inversée ou soulevée en raison de la présence de vide sous la couche d'alumine située en fond de pore comme observé sur l'image MEB de la *Figure III. 1* (a) et (b).

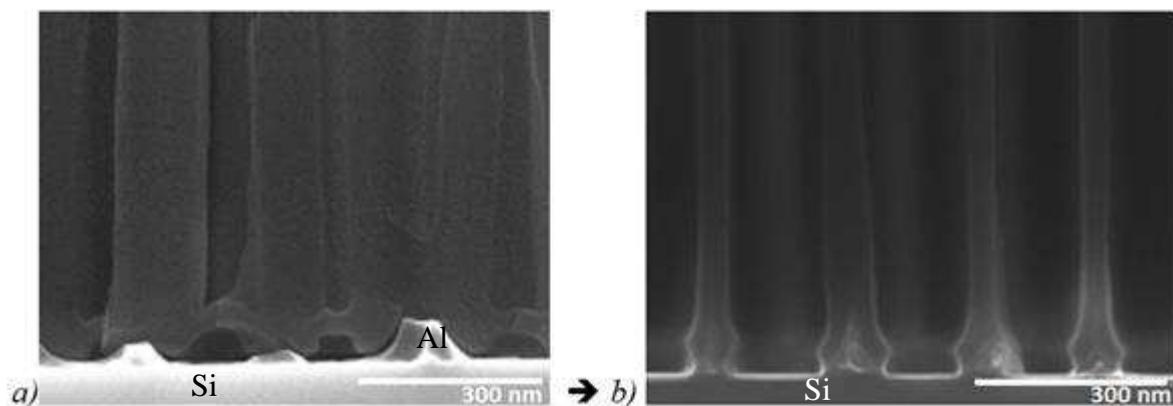


*Figure III. 1 : a) Représentation et (b) image MEB de la couche barrière inversée (ou soulevée) sur le substrat de Si*

Cette inversion de la couche barrière d'alumine suivant certains auteurs [101] serait liée à la pression mécanique exercée sur la couche barrière d'alumine par la formation de l'alumine et selon d'autres [102], serait dû à l'accumulation d'oxygène entre la couche barrière et le substrat. De plus, d'autres effets accentuent ce phénomène sur la matrice nanoporeuse tels que l'échauffement plus important en fond de pore, le stress provoqué par le champ électrique inhomogène et ainsi, la variation de volume inhérente à la microstructure de l'alumine [101]. En effet, au cours de la réaction d'anodisation (oxydation/dissolution), l'alumine se dissout à des vitesses non homogènes en raison des défauts et microrugosités en surface de l'aluminium.

### III.1.2 Gravure par élargissement sur substrat de silicium

L'ouverture en fond de pore est obtenue par gravure humide de la couche barrière dans le bain d'acide orthophosphorique à 7% pendant 7 à 9 minutes. Une observation du fond de pore a été effectuée afin de s'assurer de la suppression de la couche barrière. Le soulèvement de la couche barrière sur le substrat de silicium présenté auparavant en *Figure III. 1*, favorise ainsi cette suppression. Les images MEB présentée aux *Figure III. 2* et *Figure III. 3* montrent l'aspect du fond de pore des matrices nanoporeuses obtenues après anodisation à 80V et 60V suivi d'une gravure entre 7 et 9 minutes. Il s'agit des conditions expérimentales choisies pour les démonstrateurs obtenus au chapitre II.



*Figure III. 2: Images MEB de la couche barrière d'alumine nanoporeuse obtenue à l'acide oxalique dihydraté à 1% à une tension d'anodisation de 80V à 5°C (a) avant gravure et (b) après gravure de 9min*

Sur la *Figure III. 2*, la matrice nanoporeuse est obtenue à 80V et l'on remarque bien l'inversion de cette couche barrière et la présence de reste d'aluminium sur l'image (a) après anodisation. Après élargissement de 9 minutes, sur l'image (b), les fonds de pores se présentent sous la forme de « pattes d'éléphant ». L'image MEB de la

*Figure III. 3* présente le fond de pore avant et après gravure humide de la matrice d'alumine nanoporeuse obtenue à 60V.

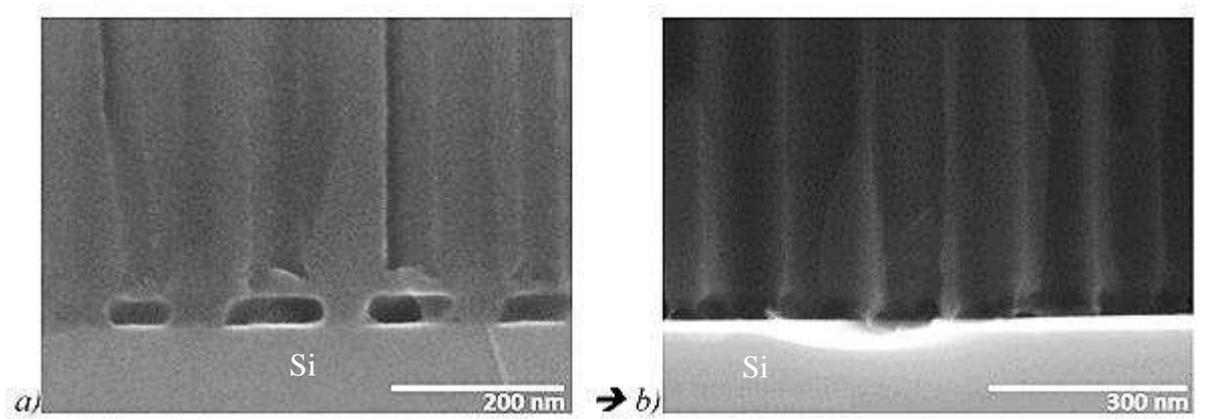


Figure III. 3: Images MEB de la couche barrière d'alumine nanoporeuse obtenue sur silicium à l'acide oxalique dihydraté à 3% à une tension d'anodisation de 60V à 8°C, (a) avant gravure et (b) après gravure de 8min

La couche barrière obtenue à 60V est plus que celle obtenue à 80V car elle dépend de la tension appliquée [99] [100]. Après gravure, nous remarquons un affinement du pilier en contact avec le substrat de silicium. Cet affinement du pilier peut alors être à l'origine du décollement de la matrice poreuse lors du dépôt ALD des différentes couches de MIM.

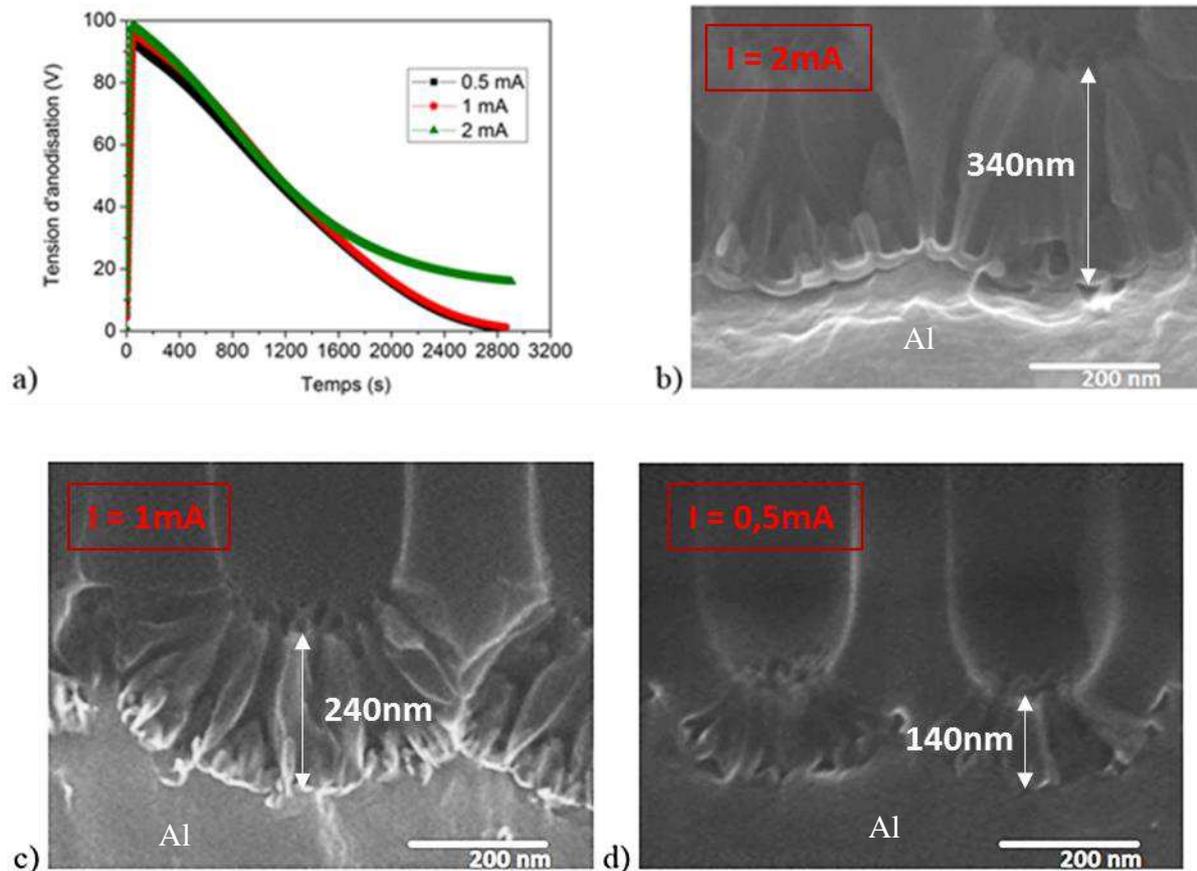
Afin de mieux contrôler la gravure de la couche barrière d'alumine nanoporeuse en fond de pore, une autre méthode permet de localiser la gravure sur cette couche barrière au moyen d'un procédé de gravure électrochimique par anodisation galvanostatique. Elle permettrait de faire abstraction des cinétiques d'anodisation différentes liées aux microrugosités de l'aluminium de départ.

### III.1.3 Gravure en fond de pores par anodisation galvanostatique sur substrat d'aluminium

Le procédé galvanostatique consiste à effectuer une anodisation à courant constant avec une diminution progressive de la tension. Le principe de l'anodisation galvanostatique réside sur un déséquilibre entre les réactions de formation et de dissolution de l'alumine lors du passage d'une anodisation à tension constante (potentiostatique) à une anodisation galvanostatique [98]. Le taux de formation de l'alumine est alors limité par le courant appliqué. Par comparaison au mode potentiostatique, le mode galvanostatique permet un taux de dissolution plus important que le taux de formation d'oxyde afin d'atteindre un équilibre entre la formation et la dissolution de l'alumine nanoporeuse.

Pour commencer, des anodisations galvanostatiques simples ont été effectuées pour différents courants statiques. Lors de la 2<sup>nd</sup>e anodisation, une épaisseur d'alumine nanoporeuse de l'ordre de 5µm est obtenue pour une quantité de charge de l'ordre de 49±1 C. Après cette 2<sup>nd</sup>e anodisation, un élargissement préalable de la matrice est réalisé dans un bain d'acide orthophosphorique à 7% afin d'affiner la couche barrière d'alumine nanoporeuse et ainsi de

réduire la tension ou le temps de l'anodisation galvanostatique. Cette anodisation galvanostatique favorise alors la formation de « mini-pores » au sein la couche barrière. En effet, la réduction de la tension entraîne une réduction de la distance interpore. Sur la *Figure III. 4*, le graphe représente l'évolution de la tension pour différents courants stabilisés à 2mA, 1mA et à 0,5mA ainsi que les images MEB correspondantes en fin d'anodisation.



*Figure III. 4 : (a) Courbes de tension d'anodisation galvanostatique aux différents courants statiques et les images MEB des couches barrières obtenues sur aluminium suites aux anodisations galvanostatiques pour des courants de (b) 2mA, (c) 1mA et (d) 0.5mA*

Sur le graphe, nous remarquons que la tension diminue progressivement jusqu'à une limite. Cette stabilisation en fin d'anodisation signifie que l'équilibre entre la formation et la dissolution de l'alumine est atteint. À cet instant, les « mini-pores » ont traversés la couche barrière d'alumine nanoporeuse comme constaté sur les images MEB. L'effet de la réduction du courant galvanostatique sur la couche barrière est ainsi observé sur le *Figure III. 4*. Ainsi, diminuer le courant revient à réduire l'épaisseur de la couche barrière et le diamètre des pores au sein de cette dernière. De plus, le fond de pilier d'alumine est moins attaqué à mesure que le courant est réduit.

Le *Tableau III. 1* récapitule les valeurs mesurées à partir des images MEB pour les différentes épaisseurs de couche barrière d'alumine. Le ratio de l'épaisseur de cette couche barrière et le diamètre des mini-pores est présenté suivant le courant utilisé lors de l'anodisation galvanostatique.

<i>Courant maintenu (mA)</i>	<i>Épaisseur de la couche barrière (nm)</i>	<i>Ratio de l'épaisseur de couche barrière sur celle du pilier</i>	<i>Diamètre des mini-pores dans la couche barrière d'alumine (nm)</i>
<b>2 mA</b>	340±34	1,9	30±3
<b>1 mA</b>	240±24	1,3	18±2
<b>0,5 mA</b>	140±14	1	13±1

Tableau III. 1 : Valeurs mesurées des épaisseurs de la couche barrière, ratio de cette épaisseur de la couche barrière d'alumine sur celle du pilier d'alumine et diamètres des mini-pores suivant le courant de maintien en anodisation galvanostatique

Les mesures montrent que le ratio d'épaisseur de la couche barrière sur celle du pilier diminue avec le courant utilisé. Ainsi, ce ratio passe de 1,9 à 1 pour des courants maintenus respectivement de 2mA à 0,5mA en anodisation galvanostatique. Nous en déduisons que pour un courant anodique constant de 2mA, les « mini-pores » accroissent davantage l'épaisseur de la couche barrière comparativement à ceux obtenus à 0,5mA. De plus, nous remarquons qu'à 0,5mA, le fond de pilier est moins attaqué qu'aux autres courants. Il est donc nécessaire de limiter le courant d'anodisation galvanostatique aux valeurs les plus faibles à commencer par 0,5mA.

Afin de limiter l'attaque du pilier en fond de pore et d'améliorer la gravure de la couche barrière d'alumine nanoporeuse, un procédé de plusieurs anodisations galvanostatiques successives sur le modèle de K. Nielsch et al. [98] a été mise en œuvre. Ce modèle consiste à pratiquer une gravure humide suivie de deux anodisations galvanostatiques successives afin de réduire significativement l'épaisseur de la couche barrière d'alumine.

Dans notre cas, le courant d'anodisation galvanostatique du premier palier est de 0,5mA, le second de 0,25mA et le dernier de 0,125mA comme observé sur le graphe de la *Figure III. 5* qui représente l'évolution de la tension suivant ces paliers de courant anodique.

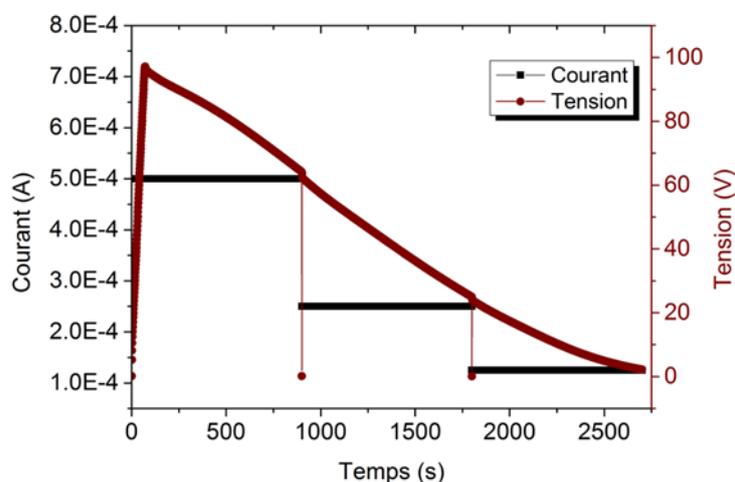


Figure III. 5 : Évolution de la tension d'anodisation suivant le temps pour chaque courant de 0,5mA, 0,25mA et 0,125mA

Nous observons une diminution de la tension d'anodisation progressive pendant chaque palier d'anodisation de 15 minutes. L'état stable est alors atteint et les pores ne croissent plus. De ce fait, la réduction du courant permet de nouveau la dissolution de l'alumine avec la formation de « mini-pores » localisés au sein de la couche barrière d'alumine nanoporeuse. Cette dissolution est favorisée par la concentration du champ électrique en fond de pore.

Ce procédé d'anodisation galvanostatique permet uniquement d'affiner la couche barrière sans pour autant la supprimer totalement. Une gravure chimique s'avère, ensuite, nécessaire comme observé sur les images MEB de la Figure III. 6 où après gravure par anodisation galvanostatique, les pores sont de nouveau élargis par ultrasons<sup>4</sup> pendant 2 et 3 minutes.

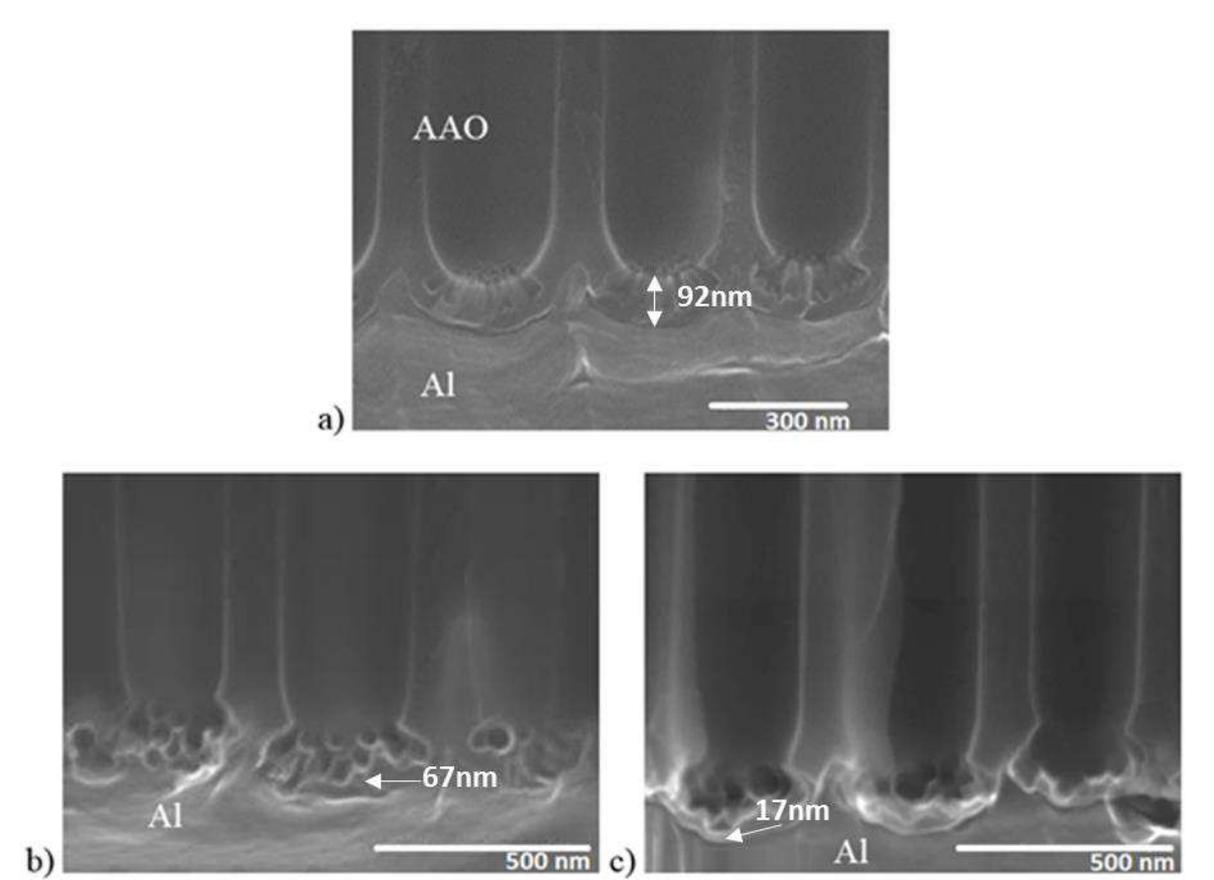
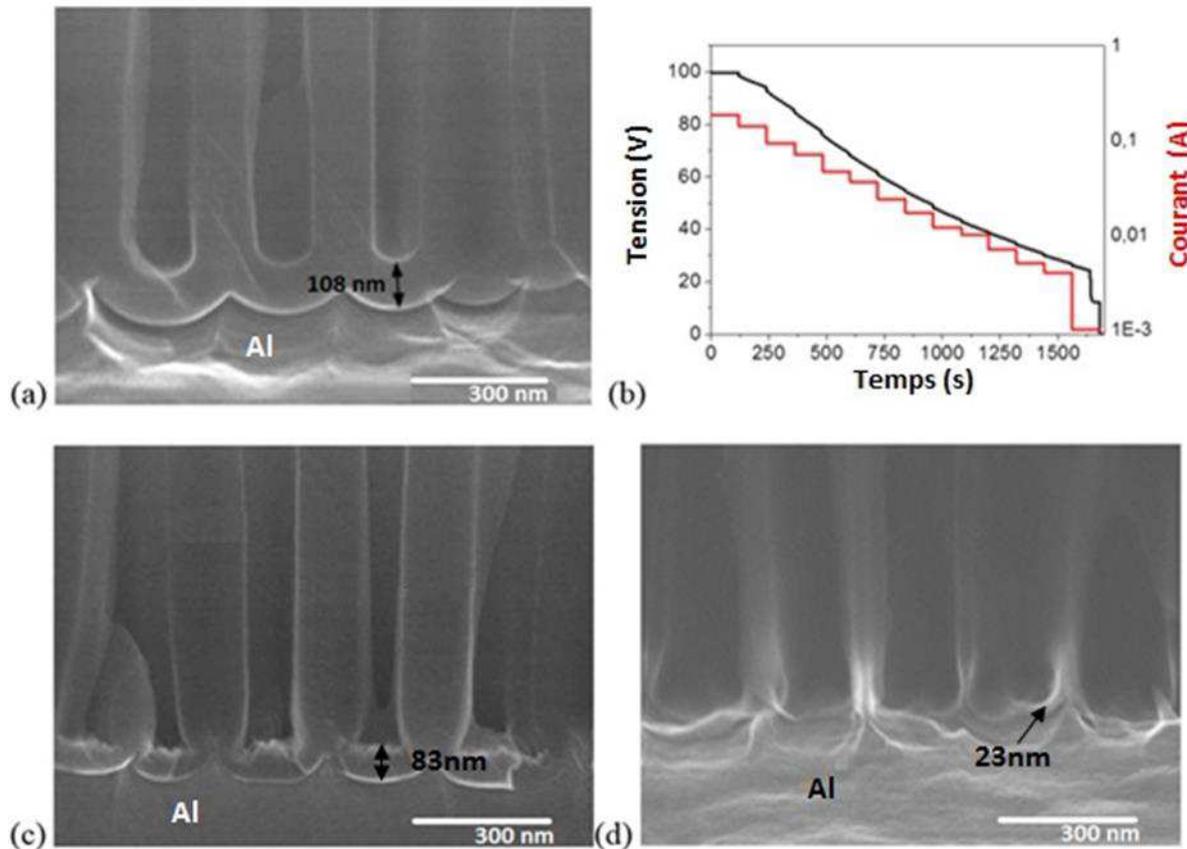


Figure III. 6 : Image MEB de la couche barrière obtenue sur aluminium après (a) anodisation galvanostatique suite aux trois paliers ( $I=0,5\text{mA}$ ,  $0,25\text{mA}$  et  $0,125\text{mA}$ ) et après (b) 2min et (c) 3min d'élargissement dans un bain d' $\text{H}_3\text{PO}_4$  7% avec ultrasons

Les parois des « mini-pores » de la couche barrière d'alumine nanoporeuse sont presque totalement gravées après 2 minutes dans le bain d'acide. Au bout de 3 minutes, il ne reste plus qu'une fine épaisseur de couche barrière de l'ordre de 20 à 30nm en fond de pore. Le contrôle de l'épaisseur du fond de pilier reste insuffisant en mode galvanostatique avec notre dispositif au laboratoire du SiNaPs. Il est alors nécessaire d'augmenter le nombre de palier de courant afin de mieux contrôler la gravure.

<sup>4</sup> Notre bain n'étant pas agité durant la gravure humide, l'utilisation d'ultrasons lors de la gravure, s'imposait afin d'homogénéiser cette gravure et de permettre l'insertion de l'acide dans les mini-pores de la couche barrière d'alumine.

D'autres essais en mode galvanostatique ont donc été effectués en salle blanche, une réduction du courant a lors été effectuée par paliers décroissants [103] comme observé sur la *Figure III. 7* sur la courbe (b) et image MEB (c) afin d'assurer la décroissance de la tension d'anodisation. Une gravure humide isotrope est, ensuite, effectuée pour supprimer totalement la couche barrière d'alumine restante (Image MEB (d)).



*Figure III. 7: (a) Image MEB du fond de pore la matrice après anodisation potentiostatique arrêtée sur l'aluminium, (b) courbe de la tension et du courant suivant le temps d'anodisation galvanostatique, images MEB (c) après anodisation galvanostatique et (d) après gravure chimique pendant 10 minutes*

La tension de départ est de 100V et permet d'obtenir une épaisseur de couche barrière de 108nm. Après anodisation galvanostatique, la couche barrière d'alumine nanoporeuse est réduite à 83nm. Suite aux dix minutes de gravure, la couche barrière est affinée jusqu'à 23nm semble totalement supprimée.

Cette réduction exponentielle de la tension permet d'affiner au maximum la couche barrière d'alumine avant sa suppression totale par gravure humide. Cependant, il est à noter que le fond de pilier de pore d'alumine reste très fin, l'adhérence de la matrice reste fragile sur l'aluminium après l'élargissement comme observé sur l'image MEB (d) de la *Figure III. 7*.

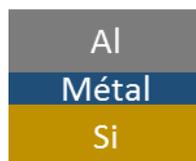
Pour résumer, le procédé de gravure par anodisation galvanostatique permet d'affiner la couche barrière sans pour autant la graver totalement. De plus, la gravure humide qui lui

succède ne peut éliminer totalement la couche barrière au risque de fragiliser la matrice nanoporeuse. Il est donc nécessaire de mieux contrôler les conditions d'anodisation ou d'essayer d'autres modes de gravure électrochimique comme le cathodique étudié plus bas.

Il est à noter que la décroissance exponentielle de la tension d'anodisation [ $U=U_0+\alpha*\exp(-\beta t)$ ] sur le modèle de Marquardt et al. 2008 [104] a été essayée. Toutefois, les résultats sur la couche barrière ont été peu concluants. Ainsi, en réduisant la pente  $\beta$ , nous sommes parvenus à réduire l'épaisseur de la couche barrière mais nous avons fragilisé davantage la matrice nanoporeuse en fond de pore car nous avons divisé la couche barrière en seulement deux mini-pores. De ce fait, nous avons affiné par deux l'épaisseur de pilier d'alumine en fond de pore. Le contrôle de cette méthode s'est avéré donc moins évident que notre mode galvanostatique se basant sur la décroissance du courant par paliers.

### III.2 Anodisation de l'aluminium sur la couche métallique intermédiaire

Cette partie aborde l'optimisation du fond de pore de la matrice sur couche métallique intermédiaire. Cette fine couche conductrice de métal est déposée entre l'aluminium et le silicium (cf. *Figure III. 8*).



*Figure III. 8 : Schéma représentatif de la couche métallique intermédiaire entre l'aluminium et le silicium*

Son rôle est d'assurer le contact électrique entre le fond de pore et l'électrode basse par la réduction la résistance série du composant. En conséquence, elle sert également de couche d'arrêt à l'anodisation tout comme le silicium. Cette couche métallique intermédiaire doit alors présenter une bonne adhérence avec la matrice nanoporeuse formée. Elle doit être suffisamment résistive par rapport à l'aluminium pour servir d'arrêt à l'anodisation lorsque l'électrolyte atteint la couche métallique. Concernant l'oxyde anodique formé à partir de l'anodisation de cette couche métallique intermédiaire, il doit être semi-conducteur afin d'éviter la présence d'une capacité parasite en fond de pore. La *Figure III. 9* représente le gap d'énergie suivant la constante diélectrique pour différents oxyde.

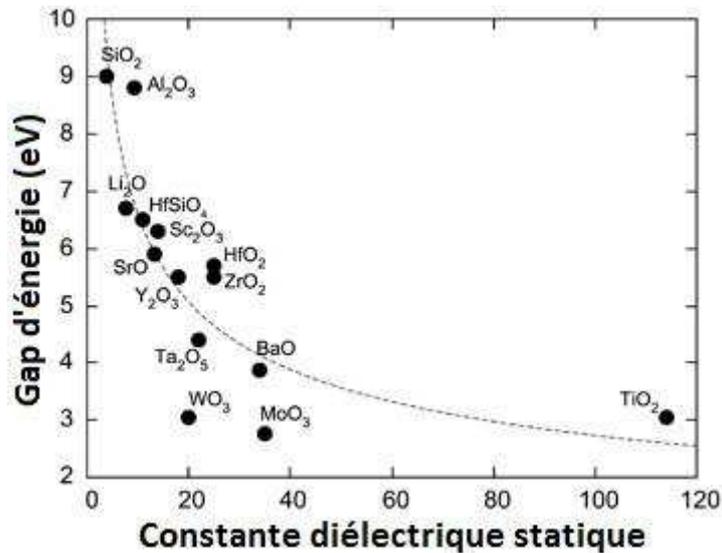


Figure III. 9 : Représentation du gap d'énergie suivant la constante diélectrique statique pour différents oxydes [57]

Le gap d'énergie et la constante diélectrique, nous permet de comparer les isolations des différents oxydes. La couche métallique choisie doit avoir un oxyde anodique suffisamment conducteur avec un faible bandgap comme les deux semi-conducteurs MoO<sub>3</sub> ( $3\pm 0,3$  eV) [57] [105] et TiO<sub>2</sub> ( $3\pm 0,2$  eV) [57] et Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ( $4\pm 0,2$  eV) [57]. Cet oxyde devrait également pouvoir se graver ou être rendu conducteur dans la mesure du possible par exemple par diffusion d'espèces ioniques lors d'un traitement thermique comme nous le verrons dans le chapitre IV. Pour toutes ces raisons, notre choix s'est porté le molybdène, le tantale et le titane pour la suite des travaux.

### III.2.1 Étude de l'anodisation directe des couches métalliques intermédiaires

L'anodisation est effectuée directement sur chaque couche métallique intermédiaire (Figure III. 10).

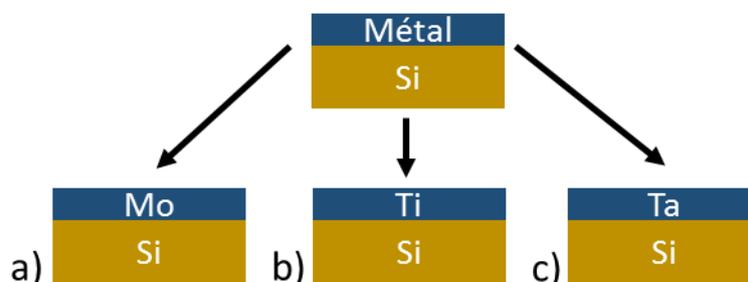
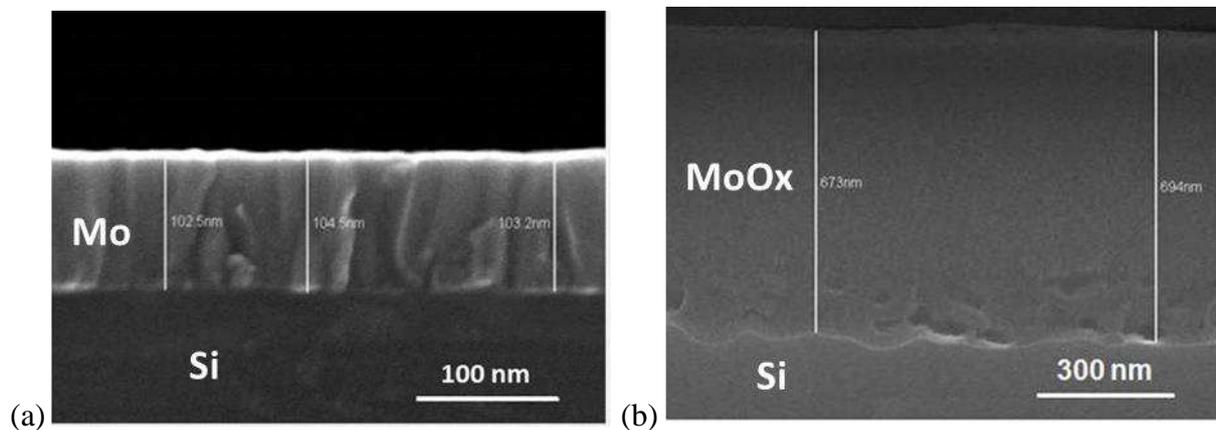


Figure III. 10 : Les différentes couches métalliques fines avec (a) le molybdène, (b) le titane et (c) le tantale

Nous noterons que pour chacune de ces couches fines, une tension constante a été appliquée au système. Toutefois, les anodisations des fines couches de molybdène (100nm) et de titane (100nm) effectuées au laboratoire du SiNaPs, sont obtenues en galvanostatique et l'anodisation de la fine couche de tantale (300nm) effectuée en salle blanche, est obtenue en potentiostatique. La raison de ces différents modes d'anodisations est liée aux puissances élevées du système d'anodisation sur ces couches aux tensions de 60V à 170V et à la limitation à 100mA pour des tensions au-delà de 20V de notre générateur Keithley au laboratoire SiNaPs contrairement au générateur en salle blanche.

**a) Fine couche de molybdène**

Des essais d'anodisation galvanostatique de la couche de molybdène ont été effectués avec de l'acide orthophosphorique à 1,7% à des tensions d'anodisation de 60V, 100V et 170V. Les images MEB de la *Figure III. 11* montrent la couche de molybdène avant et après anodisation à 170V.



*Figure III. 11 : (a) Couche fine de molybdène avant l'anodisation et (b) couche d'oxyde de molybdène formée lors anodisation à 170V dans un bain d'acide orthophosphorique 1.7%*

Nous avons relevé les épaisseurs d'oxyde de molybdène formé à plusieurs tensions d'anodisation (60V, 100V et 170V) à partir de différentes images MEB. Ces épaisseurs d'oxyde sont représentées en fonction de la tension d'anodisation sur le graphe de la *Figure III. 12*.

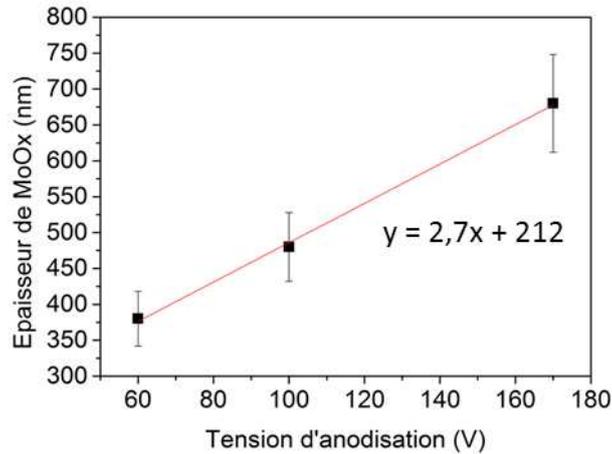


Figure III. 12 : Épaisseur d'oxyde de molybdène MoOx suivant la tension d'anodisation avec l'H3PO4 1.7%

La cinétique de formation de l'oxyde de molybdène anodique est de linéaire et de  $2,7 \pm 0,2 \text{ nm/V}$ . L'ordonnée à l'origine est de  $212 \pm 20 \text{ nm}$  et correspondrait à l'épaisseur d'oxyde formé dès l'insertion dans le bain d'acide.

Nous remarquons cependant que sur les images MEB de la Figure III. 11 qu'en partant d'une épaisseur de 100nm de molybdène, l'épaisseur d'oxyde formée après l'anodisation à la tension de 170V, est bien plus importante et atteint presque 700nm. Afin de connaître la nature de la couche d'oxyde obtenue, nous avons effectué des analyses de surface par XPS<sup>5</sup> sur le molybdène avant et après anodisation à 170V. Ces analyses sont présentées par le spectre XPS de la Figure III. 13.

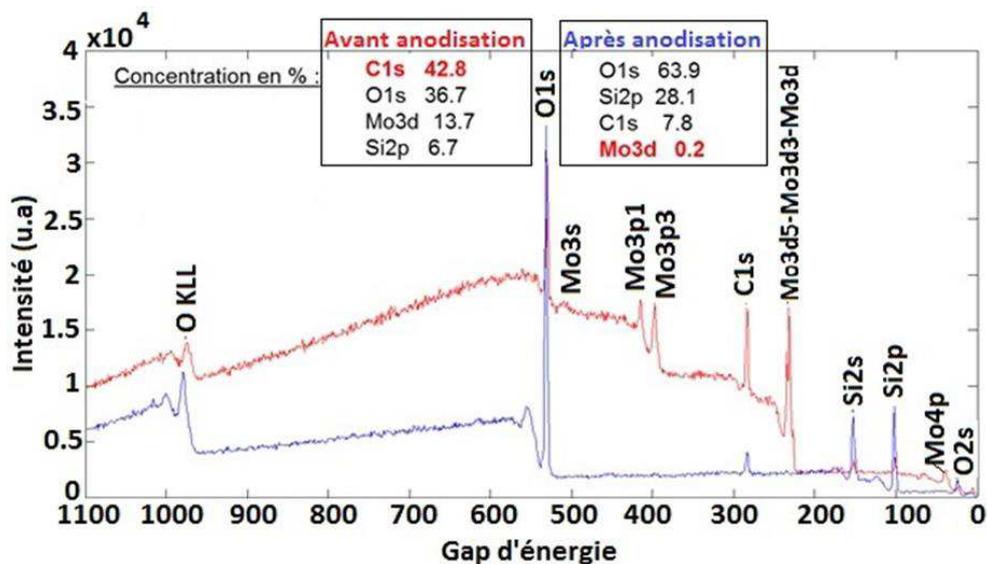


Figure III. 13 : Spectre de XPS du molybdène et de l'oxyde formé à partir de ce molybdène

Le spectre d'analyse de surface mené sur le métal de molybdène en rouge avant anodisation et l'oxyde formé après anodisation en bleu, nous montre que dans l'oxyde de molybdène, la

<sup>5</sup> XPS : X-Ray photoelectron spectrometry, en français, spectrométrie photoélectronique X.

quantité d'oxygène présent est de l'ordre de 63,9% avec du silicium (Si2p) en plus forte proportion que le molybdène (Mo3d), respectivement de l'ordre de 28,1% contre 0,2%. L'oxyde prédominant serait alors le dioxyde de silicium (SiO<sub>2</sub>). Sur les images MEB en coupe transverse de la *Figure III. 11*, la couche anodisée ne se distingue pas de la couche de molybdène restante.

À partir de ces analyses XPS et de l'épaisseur d'oxyde mesuré après anodisation, nous pouvons faire l'hypothèse que dès l'arrivée dans le bain, le substrat de silicium sous le molybdène est attaqué au travers des joints de grain du molybdène et que la tension d'anodisation accentue ce phénomène. Cependant, il faut rester prudent car l'analyse XPS est réalisée en surface sur les 10 premiers nanomètres. Il est à noter qu'avant le dépôt de la couche de molybdène une désoxydation HF a été effectuée sur le silicium.

En outre, des mesures capacitives sur l'oxyde formé lors de l'anodisation du molybdène ont montré qu'il s'agit d'un bon oxyde avec des courants de fuite faibles (<1nA). Sachant que le *bandgap* du SiO<sub>2</sub> est de l'ordre de 9eV contre 3eV pour le trioxyde de molybdène (MoO<sub>3</sub>) [57]. Le SiO<sub>2</sub> peut être considéré comme un matériau plus isolant que le trioxyde de molybdène (MoO<sub>3</sub>) qui présente un *bandgap* de l'ordre des semi-conducteurs. Il devrait alors être relativement fuitieux.

De plus, des essais de gravure sur l'oxyde obtenu après anodisation du molybdène ont été menés dans un bain d'acide orthophosphorique 7% et des mesures de profilométrie ont confirmé la non-gravure de cet oxyde. Or, nous savons que le seul acide capable de graver le dioxyde de silicium est l'acide fluorhydrique. Ainsi, la non-gravure de cet oxyde par l'acide orthophosphorique renforce l'hypothèse d'un dioxyde de silicium majoritairement formé au contact de l'électrolyte avec le silicium au travers des joints de grain du molybdène. La conséquence pourrait être la présence d'une capacité parasite en fond de pore si ce molybdène est utilisé en tant que couche métallique intermédiaire sur le silicium.

### ***b) Couche fine de titane***

L'anodisation galvanostatique du titane a été effectuée au laboratoire SiNaPs. L'oxyde de titane obtenu à la tension choisie de 60V dans de l'acide oxalique dihydraté (H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O 3%) à 8°C. Différents temps d'anodisation ont été étudiés afin d'évaluer l'épaisseur d'oxyde de titane formé et la cinétique d'anodisation du titane jusqu'à formation de l'épaisseur de TiO<sub>x</sub> correspondant à la tension de 60V. Le but est d'analyser le comportement de la couche de titane lors de l'anodisation dans les quelques centaines secondes succédant l'arrivée de l'électrolyte sur la couche métallique.

Les courbes de courant et de tension anodiques sont présentées sur la *Figure III. 14*.

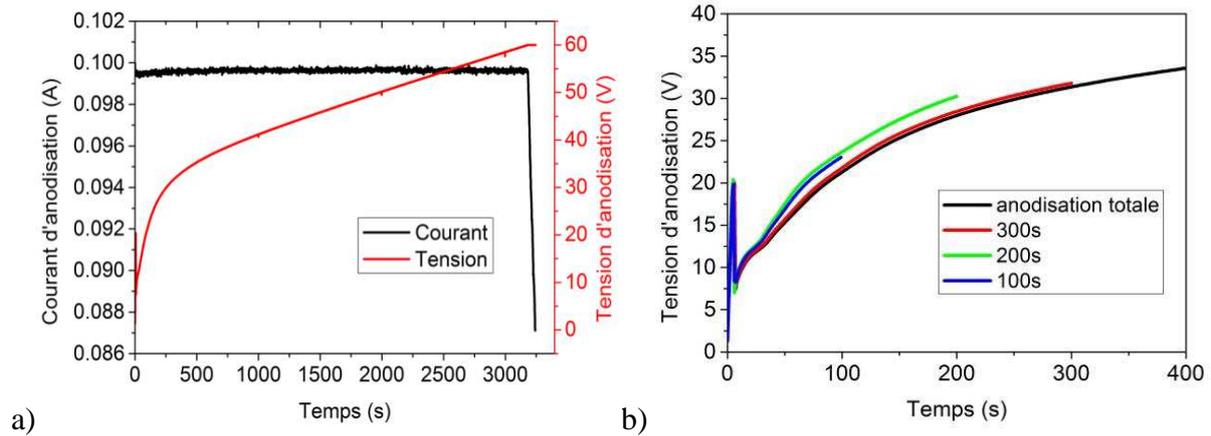


Figure III. 14 : Courant et tension d'anodisation en fonction du temps lors de (a) l'anodisation totale et (b) tension d'anodisation aux différents temps : 100s, 200s et 300s

Le clampé en courant est de 1mA pour ce banc d'anodisation au laboratoire SiNaPs comme indiqué au chapitre II et préciser en introduction de cette partie III.2.1. De ce fait, le courant stagne au clampé tant que l'épaisseur d'oxyde correspondant à la tension d'anodisation donnée n'est pas atteinte comme observé sur le graphe (a) de la Figure III. 14. En raison de la limitation en puissance du générateur en tension, la tension augmente et arrive à la valeur imposée de 60V à partir du moment où le courant décroît, l'épaisseur maximale d'oxyde anodisé à cette tension, est atteinte et cet oxyde va commencer à se densifier. Nous avons utilisé différentes plaquettes de titane pour anodiser à 60V aux différents temps, le contact électrique sur l'anode n'est pas contrôlé d'où le décalage jusqu'à 10% entre les différentes tensions d'anodisation du graphe (b) de la Figure III. 14.

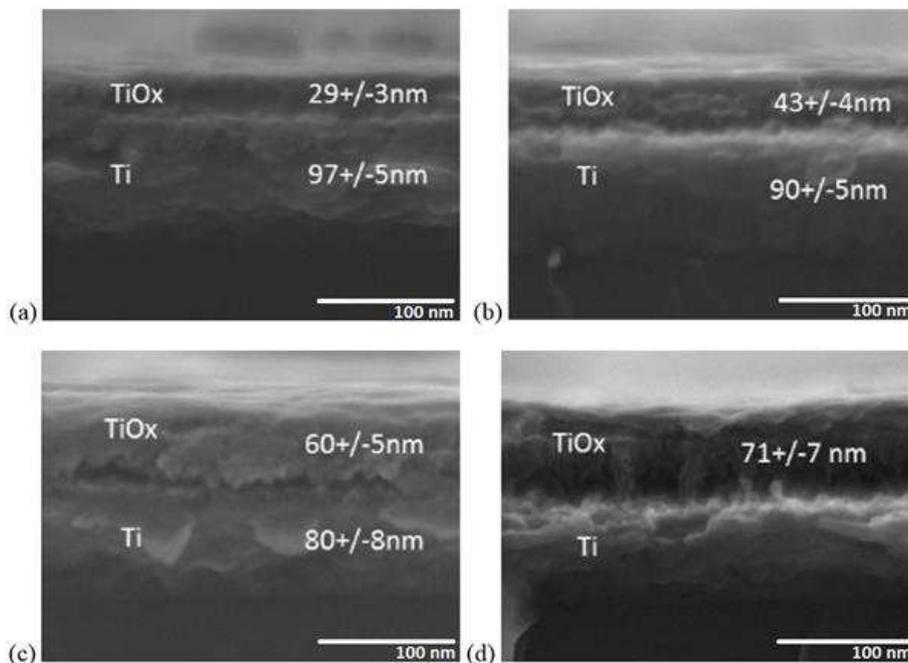
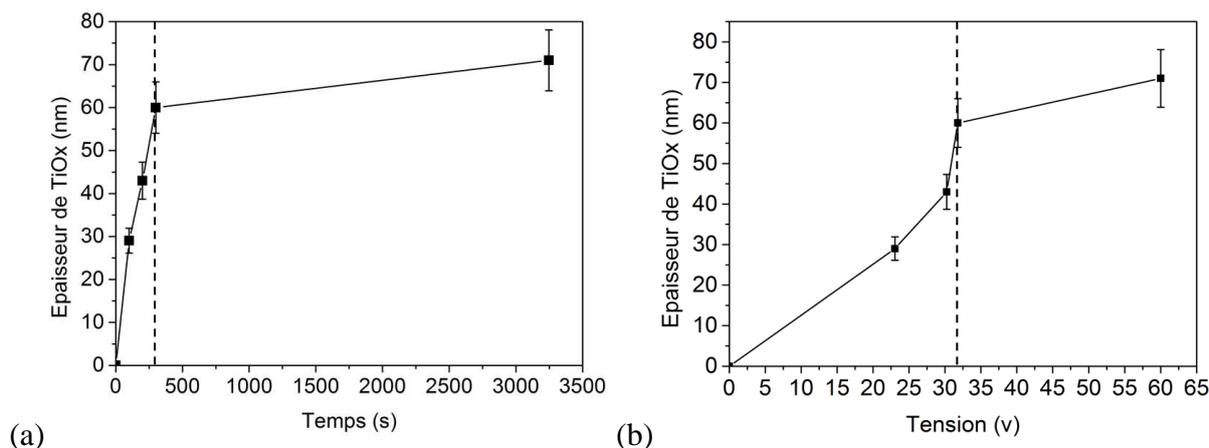


Figure III. 15 : Images MEB des différentes épaisseurs d'oxyde de titane formé au bout de (a) 100s, (b) 200s, (c) 300s et (d) à l'anodisation totale à 60V à l'acide oxalique

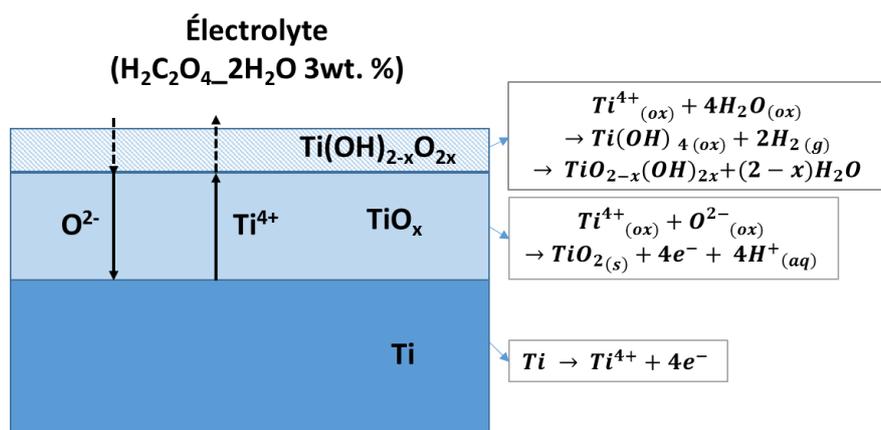
Les différentes épaisseurs d'oxyde anodique de titane formé sont représentées sur les graphes de la *Figure III. 16* en fonction du temps puis de la tension.



*Figure III. 16 : Épaisseur d'oxyde de titane formé en fonction du temps et de la tension d'anodisation*

Selon la littérature [106], l'épaisseur d'oxyde augmente avec la quantité de charge circulant au travers de la couche d'oxyde et la cinétique d'anodisation diminue quand l'épaisseur de l'oxyde croît. La décroissance de la cinétique de formation de l'oxyde serait due à l'augmentation d'oxygène et la diffusion des ions au sein des joints de grain jusqu'à la saturation de la couche d'oxyde de titane en oxygène. Ainsi, la majeure épaisseur d'oxyde de l'ordre de 60nm se forme dès les 300 premières secondes et autour d'une tension de 32V comme observé respectivement sur les graphes (a) et (b) de la *Figure III. 16*. Le changement de cinétique s'explique ainsi par ce changement de stœchiométrie de l'oxyde à partir de 32V et autour de 300s.

Le schéma de la formation de l'oxyde de titane de la *Figure III. 17*, nous montre le principe de la formation de l'oxyde de titane.



*Figure III. 17 : Formation de l'oxyde anodique sur titane avec les réactions correspondantes à l'interface entre l'électrolyte et le titane*

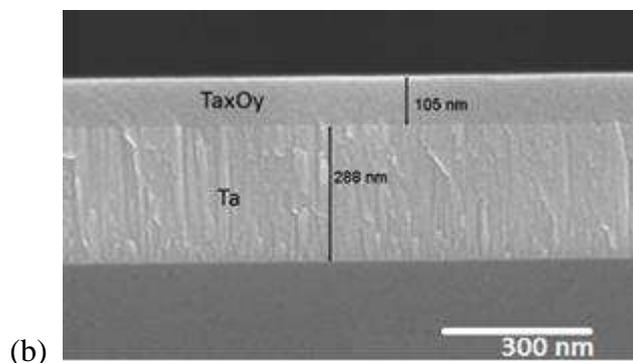
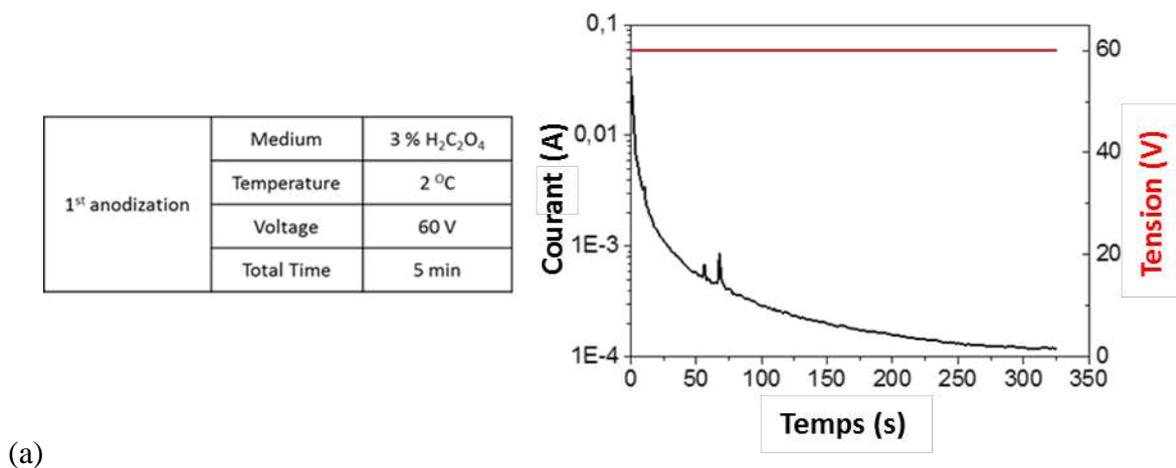
La formation de l'oxyde de titane se base sur l'anodisation de la couche de titane montrant la diffusion des cations de titane ( $\text{Ti}^{4+}$ ) vers l'électrolyte et des anions d'oxygène ( $\text{O}^{2-}$ ) vers le

métal. À l'interface entre l'électrolyte et l'oxyde, un complexe de  $Ti(OH)_{2-x}O_{2x}$  se forme à partir de l'interaction du cation de titane avec l'eau et l'oxygène réagit avec le titane formant l'oxyde  $TiO_x$  jusqu'à la réduction des charges circulant au sein de la couche et la saturation du composant en oxygène expliquant la différence de cinétique de formation de l'oxyde.

Cependant, sur les images MEB des couches en coupe de la *Figure III. 15*, nous remarquons que l'épaisseur d'oxyde de titane reste plus faible que l'oxyde formé lors de l'anodisation du molybdène pour la même tension de 60V en négligeant l'impact de l'acide utilisé sachant que l'épaisseur d'oxyde anodique est avant tout dépendante de la tension.

### c) Couche fine de tantale

Dans des conditions d'anodisation potentiostatique différente de celle du molybdène et celle du titane en raison de limitation de notre générateur keithley contrairement au générateur en salle blanche. Des essais d'anodisation ont été effectués à partir du banc d'essai d'anodisation pour wafer 200mm en salle blanche, qui s'avère mieux contrôlé. La *Figure III. 18* reprend les conditions d'anodisation de la couche de tantale, les courbes de courant et tension anodiques et l'image MEB correspondant à l'oxyde formé après anodisation du tantale.



*Figure III. 18 : (a) Courbes du courant et de la tension en fonction du temps et conditions de l'anodisation du tantale (b) Image MEB de l'oxyde de tantale formé sur le tantale après l'anodisation*

L'image MEB montre bien la distinction entre la couche d'oxyde de titane formée potentiellement du pentoxyde de tantale ( $Ta_2O_5$ ). La cinétique d'anodisation du tantale s'avère être plus rapide que celle du titane à la même tension. Comme observé sur le graphe, la tension de 60V est rapidement atteinte et le courant a été mené jusqu'à totale densification de l'oxyde de tantale.

La couche d'oxyde de tantale formée se distingue bien de la couche de tantale contrairement au dioxyde de silicium formé lors de l'anodisation du molybdène, avec une épaisseur d'oxyde de tantale formée légèrement supérieure à celle d'oxyde de titane.

### III.2.2 Choix de la couche métallique intermédiaire pour l'anodisation

La résistivité de la couche métallique intermédiaire utilisée influence la formation de l'oxyde anodique. Les résistivités de la littérature à température ambiante pour les différents matériaux utilisés sont représentées dans le *Tableau III. 2*.

Espèces	Aluminium	Molybdène	Tantale	Titane
Résistivité de la littérature ( $\mu\Omega$ cm)	2,9	5,2	13,5	47

*Tableau III. 2 : Valeurs théoriques de la littérature de résistivité [107]*

L'épaisseur d'oxyde formé suite à l'anodisation des différentes couches métalliques intermédiaires peut être liée à la résistivité du métal utilisé. L'épaisseur d'oxyde dépendant de la quantité de charge accumulée pour le former, plus la circulation des charges sera limitée et plus l'épaisseur d'oxyde sera faible. De ce fait, plus la résistivité de la couche métallique sera importante et plus l'épaisseur d'oxyde anodique formé sera faible. Ainsi, nous avons vu plutôt que l'épaisseur d'oxyde de tantale formé était plus importante que celle de titane en plus des conditions d'anodisation, nous pouvons corrélérer ce constat à la résistivité du tantale qui est plus faible que celle du titane (*Tableau III. 2*).

De plus, la résistivité de la couche peut s'avérer importante pour assurer l'arrêt de l'anodisation de l'aluminium, avec une réduction progressive des courants anodiques pour une meilleure uniformité et une meilleure adhérence de la matrice sur le substrat.

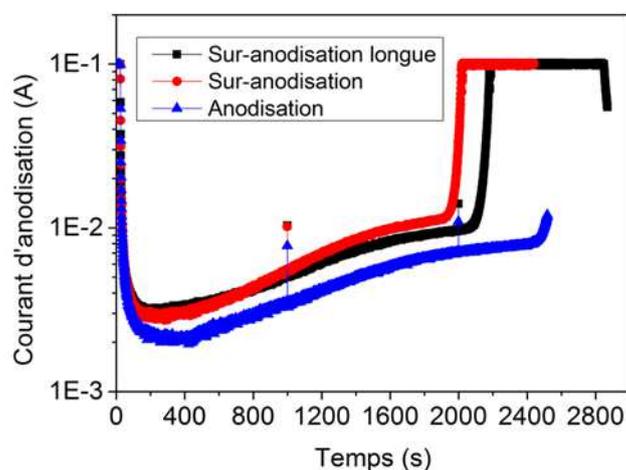
Les différents essais ci-dessous montrent ainsi l'évolution de l'anodisation de l'aluminium à l'arrivée sur les différentes couches métallique intermédiaires. Une comparaison des différentes couches d'arrêt à l'anodisation est effectuée et le choix de la couche de titane est expliqué à la suite.

#### **Abandon du Molybdène**

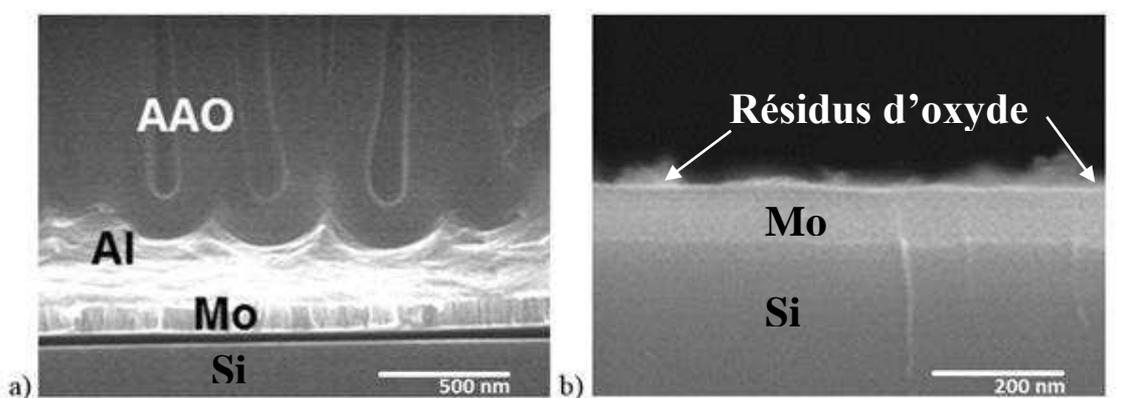
Le molybdène présente une plus faible résistivité ( $\rho=5,2\mu\Omega\text{cm}$ ), il pourrait faire une bonne couche de contact électrique et l'oxyde formé devrait être le trioxyde de molybdène ( $MoO_3$ ) qui présente une énergie de bandgap de l'ordre de celle de l'oxyde de titane ( $TiO_2$ ) formé lors

de l'anodisation. Toutefois, il semblerait que l'oxyde anodique ne soit pas du  $\text{MoO}_3$  pur et que ce soit un bon isolant à base de  $\text{SiO}_2$  comme démontré précédemment.

De plus, lors de l'anodisation lorsque l'électrolyte atteint le molybdène, le courant anodique augmente fortement jusqu'au clampe en courant, l'adhérence de la matrice nanoporeuse n'est plus assurée sur l'oxyde anodique formé. Les images de la *Figure III. 20* sont corrélées aux courbes d'anodisation et de sur-anodisation longue de la *Figure III. 19*. Avec en (a), l'image de l'anodisation correspondant à la courbe bleu où le courant commence à augmenter suite à l'arrivée sur le molybdène et en (b), après la sur-anodisation longue, un courant qui diminue dès la formation de l'oxyde de molybdène, l'alumine nanoporeuse est alors totalement décollée. Le cas intermédiaire n'est pas représenté mais il correspond à la sur-anodisation est représentée par la courbe rouge où le clampe est largement atteint et où l'ensemble de la matrice n'est pas décollée.



*Figure III. 19 : Évolution du courant suivant le temps de l'anodisation, sur-anodisation et sur-anodisation longue*



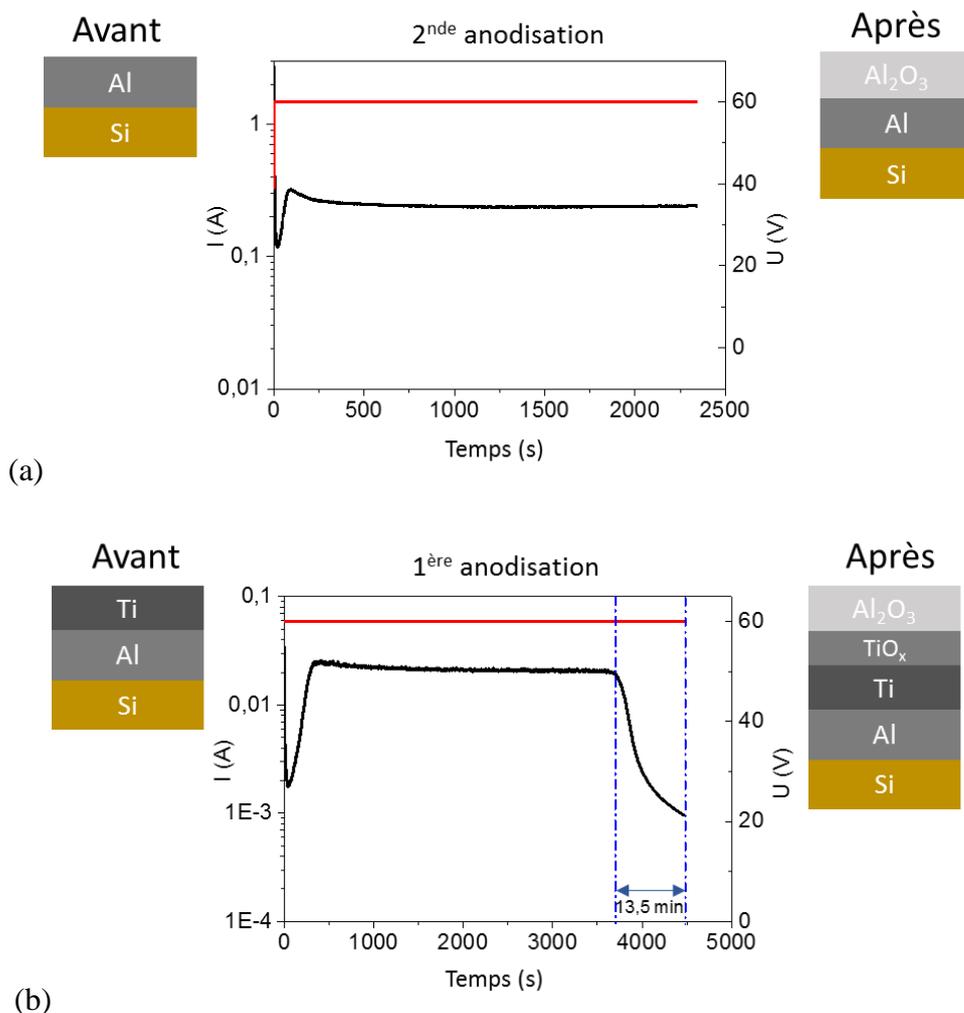
*Figure III. 20: Image MEB en coupe du fond de pore (a) après anodisation de l'aluminium sur le molybdène et (b) après sur-anodisation longue*

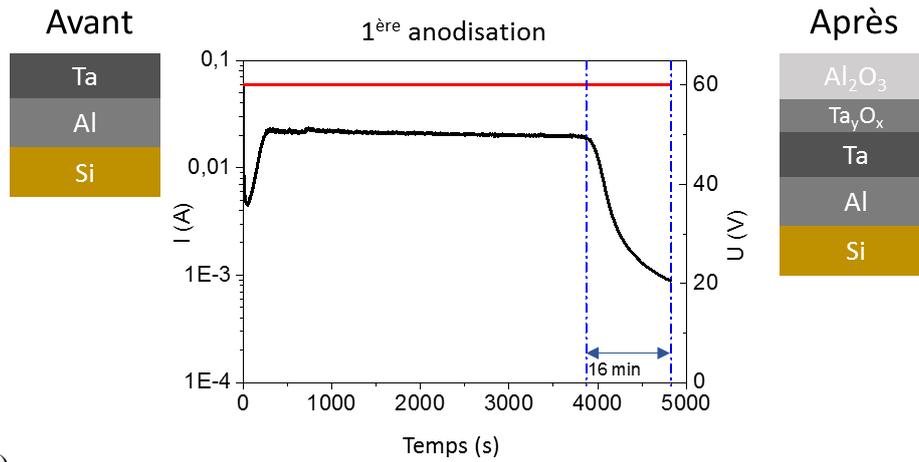
Sur les images MEB de la *Figure III. 20*, en (a), nous observons la couche barrière d'alumine nanoporeuse à l'arrivée sur le molybdène après l'anodisation. L'aluminium n'est pas totalement gravé, pourtant le courant anodique augmente fortement, ce qui est signe du fait

que l'électrolyte a atteint le molybdène à certains endroits. Concernant, l'image (b), nous remarquons que la matrice est cette fois, complètement décollée. Il ne reste plus que le molybdène et des résidus d'oxyde. Ainsi, le molybdène en l'état actuel n'est pas une bonne couche d'arrêt à l'anodisation en raison de sa faible résistivité (cf *Tableau III. 2*) qui entraîne une augmentation rapide du courant anodique à l'arrivée de l'électrolyte sur le molybdène. Les problèmes d'adhérence de la matrice d'alumine nanoporeuse sur le molybdène et l'oxyde anodique obtenu sont à l'origine du décolllement de la matrice quand le courant anodique atteint son clampe.

### Comparaison des arrêts sur Aluminium, Titane et Tantale

Une reproduction de ces essais d'anodisation de l'aluminium avec arrêt sur aluminium, titane et tantale ont également été effectués sur la paillasse d'anodisation sur plaque 200 mm en salle blanche. Les différentes courbes de courant et tension d'anodisation de l'aluminium avec arrêt sur aluminium, titane et tantale et l'empilement des différentes couches avant et après anodisation sont représentées sur la *Figure III. 21*.





(c)

Figure III. 21 : Courbes de courant et tension d'anodisation avec arrêt sur (a) aluminium, (b) titane et (c) tantale avec et l'empilement des couches avant et après anodisation

Sur ces courbes, nous observons que l'anodisation sur titane et tantale se présente de la même manière avec une réduction du courant jusqu'à une valeur de l'ordre de  $0.9\text{mA}$  au moment de la suppression progressive de l'aluminium sur ces différentes couches métalliques intermédiaires.

Afin de connaître la texture de la surface du substrat en fond de pore après anodisation, une gravure totale de la matrice nanoporeuse a été effectuée sur les différents substrats. Les images MEB de la surface d'aluminium, de titane et de tantale après retrait de la matrice nanoporeuse est présentée sur la Figure III. 22.

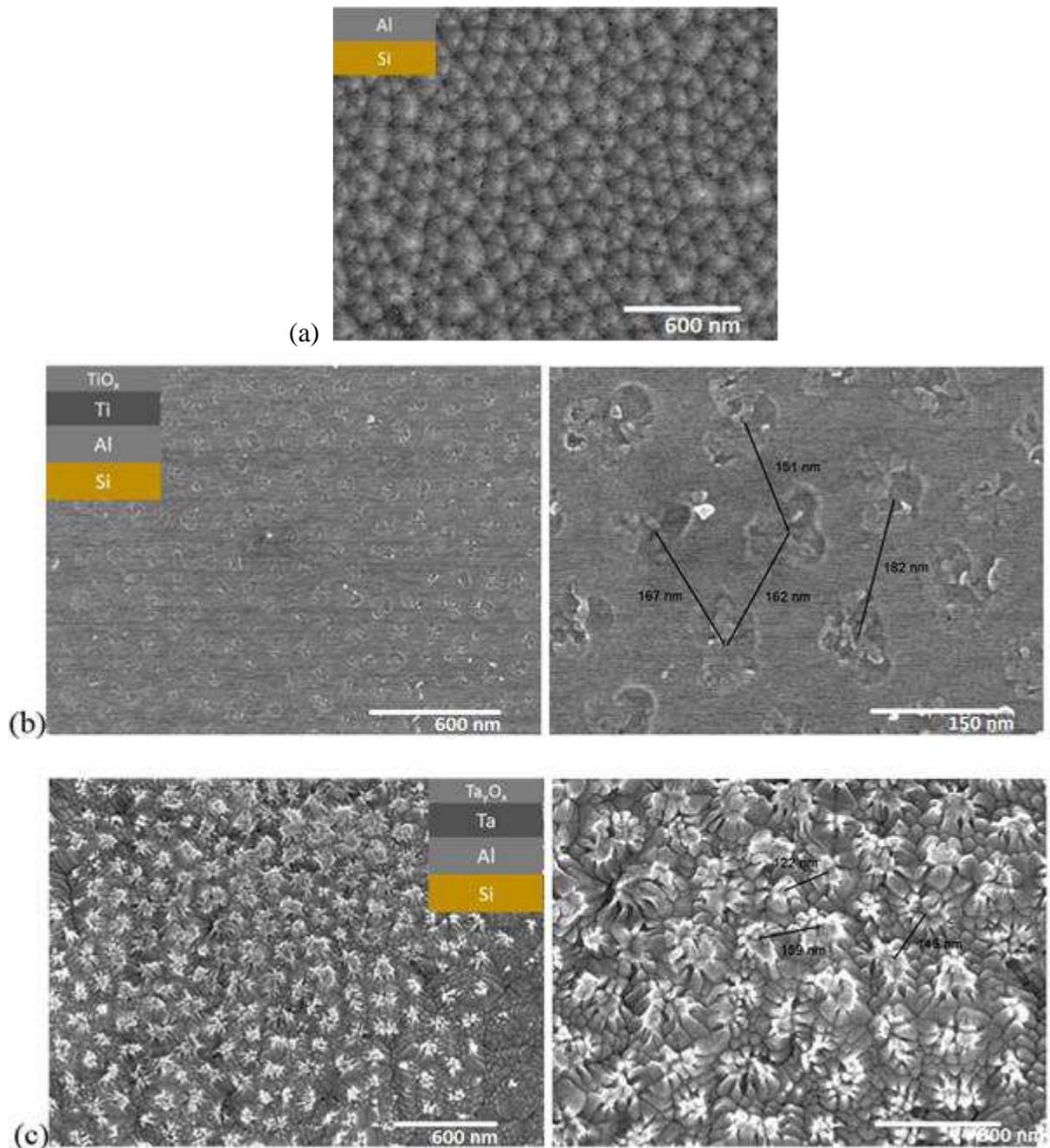


Figure III. 22 : Images MEB des surfaces oxydées (a) d'aluminium, (b) de titane et (c) de tantale après retrait de la matrice d'alumine nanoporeuse

Concernant l'aluminium, les empreintes de pore sont très prononcées, pour rappel, c'est à partir de ces empreintes que démarre la seconde anodisation pour la formation ordonnée des pores. La surface de titane semble également impactée par la présence d'empreintes. Elles correspondraient à de l'oxyde de titane présent en fond de pore car la distance entre ces empreintes est de l'ordre de  $170 \pm 10 \text{ nm}$  équivalent à l'erreur près à la distance entre les pores d'alumine. Dans le cas du tantale, lors de la sur-anodisation, une remontée de l'oxyde de tantale au sein de la couche barrière. Sur la surface de tantale, l'oxyde de tantale s'est formé et croît au travers de la couche barrière d'alumine au fond de certains pores. Ce phénomène de croissance de l'oxyde de tantale est connu dans la littérature [108] [109]. Nous avons effectué

des mesures de vérification montrant que la distance entre les différents îlots équivaut à  $140\pm 20\text{nm}$ , soit la distance interpore obtenue lors de l'anodisation de l'aluminium à 60V.

### Choix du titane comme couche métallique intermédiaire

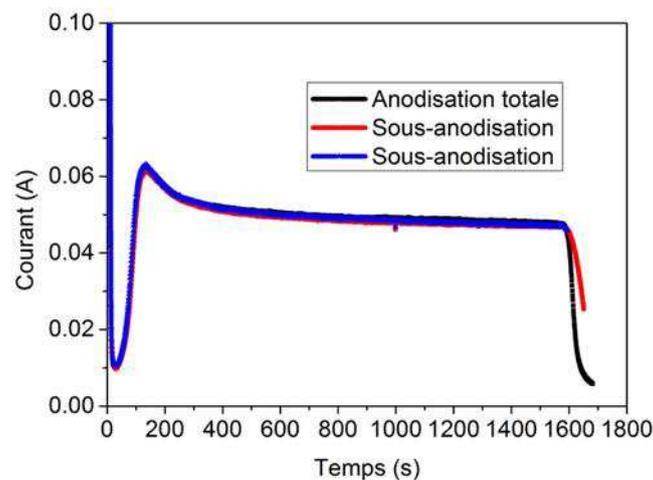
Pour la suite de l'étude, le titane est choisi en tant que couche métallique intermédiaire en raison de :

- la bonne adhérence de la matrice est assurée sur le titane et son oxyde ( $\text{TiO}_2$ ) formé lors de l'anodisation contrairement à la matrice sur le molybdène,
- sa résistivité théorique (cf Tableau III. 2) plus élevée favorise l'arrêt de l'anodisation et permet de réduire considérablement le courant anodique, nous le verrons en partie III.2.4 lors de la sur-anodisation sur couche métallique intermédiaire de titane,
- son oxyde ( $\text{TiO}_2$ ) présente un bandgap plus faible de l'oxyde de tantale ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ),
- le dioxyde de titane formé est un semi-conducteur qu'il est possible de rendre plus conducteur par traitement thermique, nous le verrons dans le chapitre IV.

Des anodisations complémentaires de l'aluminium sur la couche de titane ont donc été effectuées pour mieux comprendre la formation de la couche barrière d'alumine nanoporeuse sur titane.

### III.2.3 Optimisation de l'anodisation de l'aluminium sur le titane

Afin d'optimiser au mieux la matrice nanoporeuse en fin d'anodisation avant gravure de la couche barrière d'alumine nanoporeuse, nous avons étudié différents temps d'anodisation. Les courbes de courant obtenues lors de l'anodisation à 60V avec de l'acide oxalique dihydraté 3% à 8°C sont représentées sur la *Figure III. 23* avec les images MEB correspondant aux trois temps en *Figure III. 24*.



*Figure III. 23 : Courant d'anodisation correspondant aux différents temps*

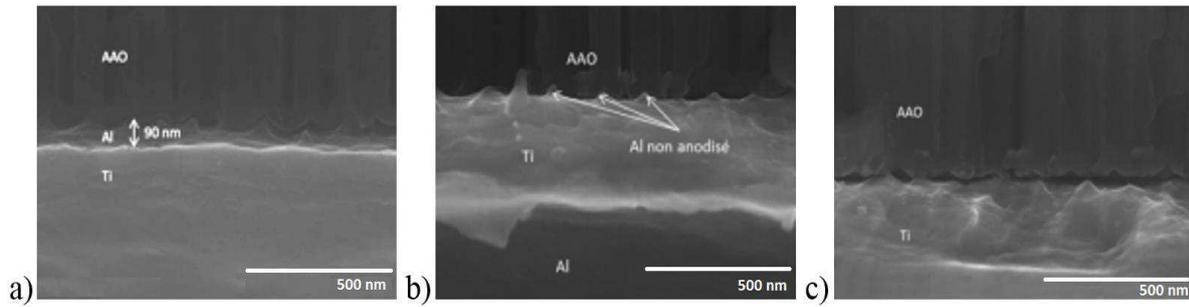


Figure III. 24 : Images MEB en sous-anodisation (a) avant la chute en courant et (b) pendant la chute en courant et (c) après anodisation totale

Avant la chute du courant d'anodisation la présence d'aluminium au-dessus du titane est notable avec une épaisseur de l'ordre de  $90 \pm 9$  nm. Durant la chute en courant, il reste des petits pics d'aluminium sous les piliers de l'alumine nanoporeuse. Après la chute, l'aluminium est totalement consommé dans la même configuration que l'anodisation arrêtée sur silicium. La différence se fait à partir de la sur-anodisation après consommation totale de l'aluminium comme nous le verrons plus tard.

### III.2.4 Intérêt de la sur-anodisation de l'aluminium sur titane

Une comparaison va être faite entre la matrice nanoporeuse obtenue sur titane et celle formée sur silicium. La Figure III. 25 montre un comparatif des courbes de courant d'anodisation lors de l'arrêt de l'anodisation sur silicium et sur titane et le schéma de la couche barrière inversée sur chaque substrat.

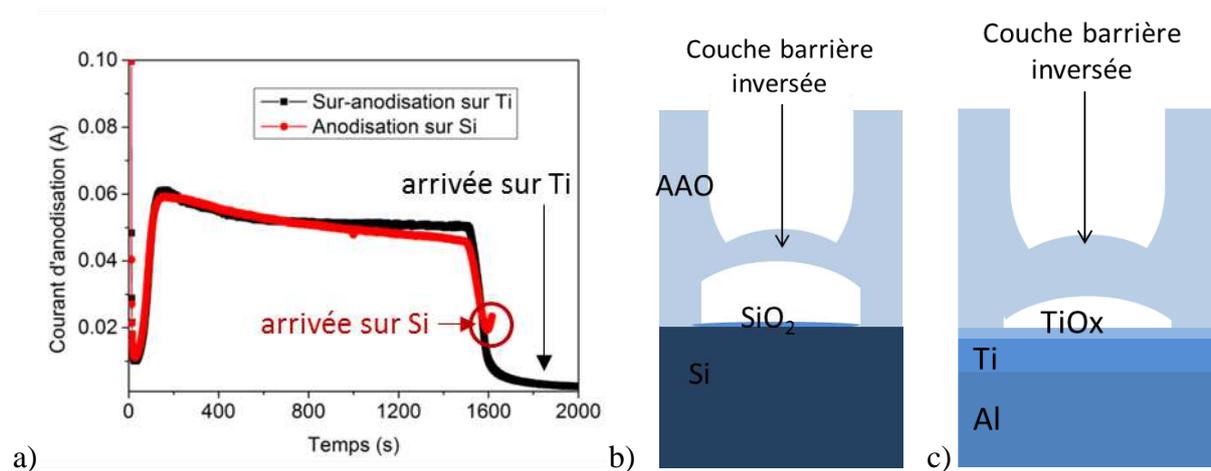
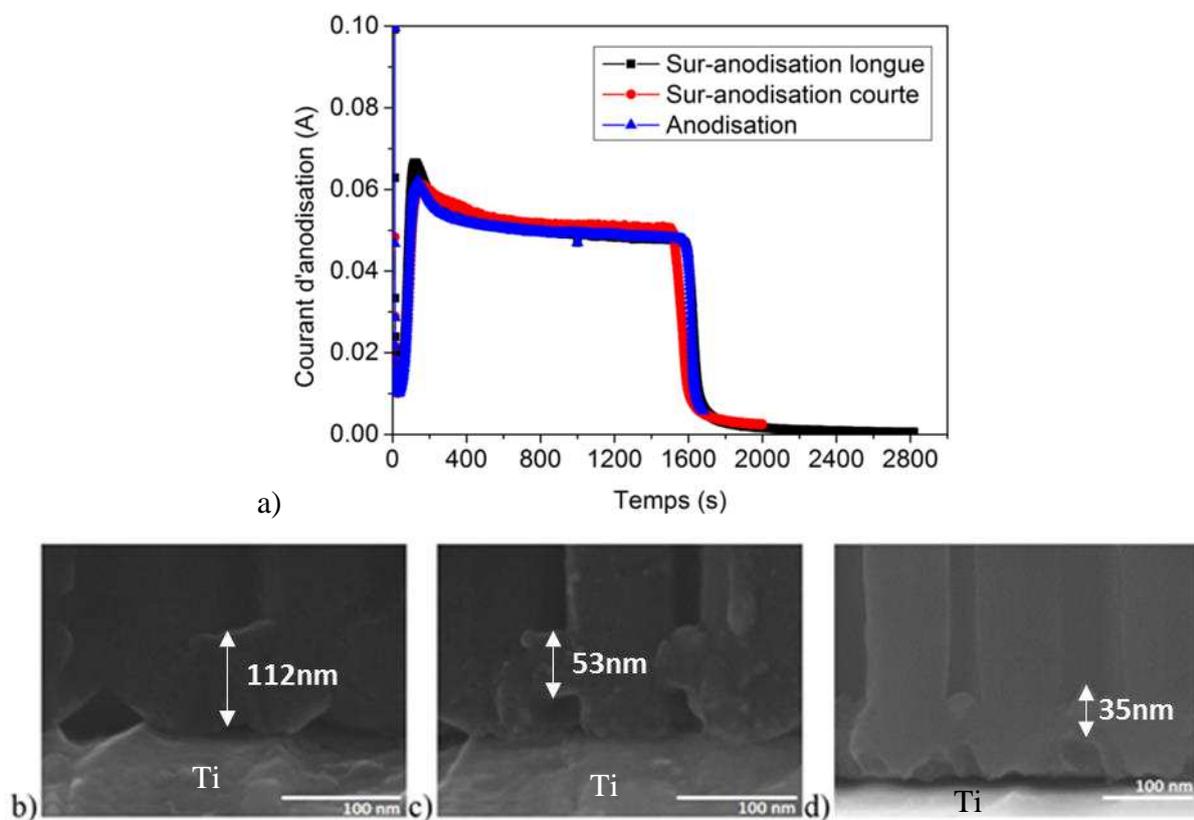


Figure III. 25 : Comparaison des courants d'anodisation lors de l'arrêt de l'anodisation sur silicium et sur titane et schéma de la couche barrière d'alumine nanoporeuse résultant de l'anodisation sur (a) silicium et sur (b) titane

Nous remarquons qu'en fin d'anodisation sur le silicium (courbe rouge), le courant va remonter après sa chute. Cette remontée de courant signifie que la couche barrière d'alumine

est percée et que l'électrolyte a atteint le silicium à certains endroits. En conséquence, suite à une gravure non-uniforme, un décollement de la matrice nanoporeuse peut avoir lieu à ces endroits. Dans le cas de l'anodisation s'arrêtant sur la couche de titane, le courant ne cesse de chuter en raison de la formation d'une très fine couche d'oxyde de titane sous la couche barrière d'alumine. Selon Holubowitch et al., 2012, cette couche d'oxyde de titane se forme au cours de la diffusion d'ions oxygène vers la couche de titane [88]. Cette couche d'oxyde de titane favoriserait l'uniformité de la matrice nanoporeuse.

Les courants de l'anodisation normale, la sur-anodisation courte (300s après l'anodisation normale) et la sur-anodisation longue (~1000s après l'anodisation normale) et les images MEB correspondant à l'état de la couche barrière d'alumine nanoporeuse lors de ces différentes anodisations sont présentés sur le graphe de la *Figure III. 26*.



*Figure III. 26 : (a) Courants aux différents temps de sur-anodisation et images MEB des couches barrières d'alumine nanoporeuse sur titane correspondantes (a) à l'anodisation, (b) à la sur-anodisation courte et (c) à la sur-anodisation longue*

Nous observons que plus l'anodisation est longue et plus la couche barrière est affinée de ( $112 \pm 10 \text{ nm}$  à  $35 \pm 4 \text{ nm}$ ) et détériorée. L'inversion de la couche barrière est également plus prononcée lors de la sur-anodisation longue. Cette inversion est favorisée par la forte concentration d'anions d'oxygène traversant la couche barrière [88].

Nous avons également étudié la résistance du système anodique lors d'une sur-anodisation longue. Le graphe de la *Figure III. 27* représente le courant et la résistance du système anodique.

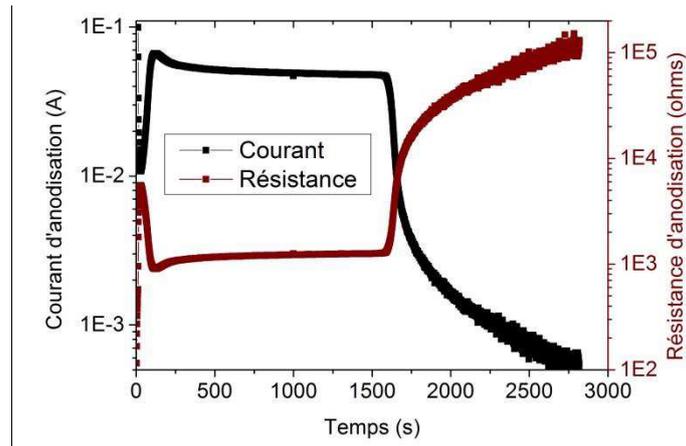


Figure III. 27 : Évolution du courant et de la résistance lors de la sur-anodisation longue

Ce graphe montre ainsi que plus le temps de sur-anodisation est long et plus la résistance augmente. Cela pourrait être le signe de la saturation des réactions anodiques et la formation d'un oxyde très résistif en fond de pore. Une sur-anodisation trop longue ne peut donc être pratiquée car elle amplifie le risque d'une résistance trop élevée au final comme observé sur le graphe de la Figure III. 27.

Par la suite, une sur-anodisation courte (~300s après anodisation totale) sera effectuée. Son avantage est la formation d'un oxyde de titane plus fin, d'une couche barrière suffisamment affinée et l'uniformisation de la matrice nanoporeuse.

### **Adhérence de la matrice nanoporeuse sur titane avec sur-anodisation**

Une mauvaise adhérence de la structure nanoporeuse a été observée sur la couche de titane sur les plaques de silicium 200 mm en salle blanche. Nous avons donc réalisé un recuit de 450°C pendant 10 minutes à l' $H_2-N_2$  sur la structure aluminium sur titane avant anodisation. Ce recuit permet la formation d'un alliage  $AlTi_3$  améliorant l'adhérence à l'interface entre l'aluminium et le titane. Afin de qualifier les espèces chimiques présentes dans la couche barrière d'alumine nanoporeuse les concentrations des différents composant (Al, O et Ti) ont été analysées par EDX-STEM<sup>6</sup> comme présenté sur la Figure III. 28.

<sup>6</sup> EDX-STEM (Energy Dispersive X-Ray Spectrometry - Scanning Transmission Electron Microscopy)

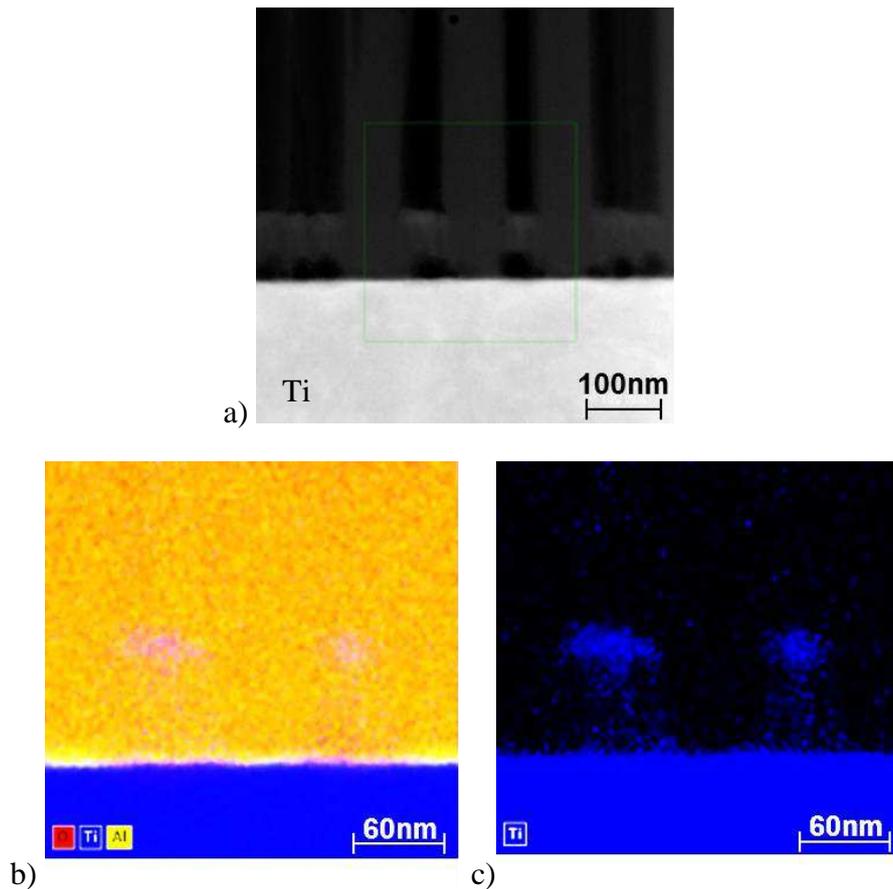


Figure III. 28 : Images (a) STEM de la couche barrière d'alumine sur titane avec la zone analysée et EDX de (b) des concentrations des différentes espèces (O, Ti et Al)

L'image (a) représente la zone de la couche barrière qui a été analysée. Sur les images obtenues par EDX, les couleurs rouge, bleu et jaune correspondent respectivement à la concentration d'oxygène, de titane et d'aluminium. Ainsi, sur l'image (b), la couleur orangée représente la concentration d'alumine nanoporeuse et la zone violacée correspond à la présence d'un oxyde de titane. L'image (c) ne représentant que la concentration de titane confirme la diffusion de titane favorisant la formation d'un oxyde de titane.

Ces images EDX-STEM de la concentration de titane montrent que le titane a diffusé en plus forte quantité dans la couche barrière. Il est fort probable qu'un alliage  $AlTi_3$  se soit formé après le recuit de l'aluminium sur le titane. Effectivement, sur les analyses EDX-STEM après anodisation normale non présentées ici, la concentration de titane est uniformément répartie dans la couche barrière.

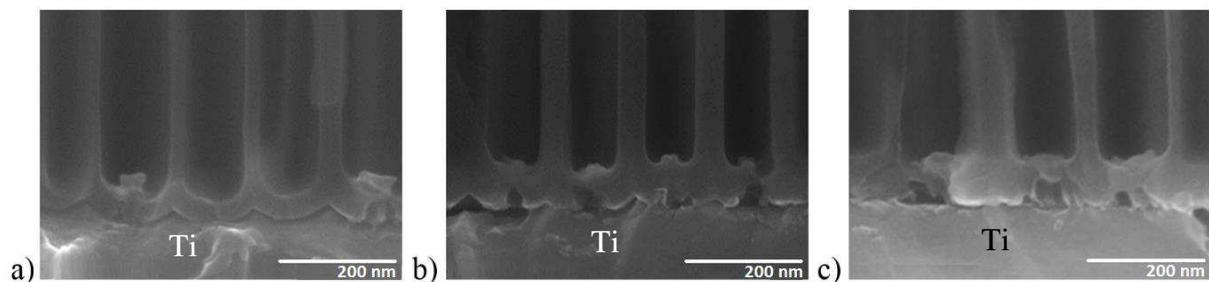
Pour conclure, une sur-anodisation est nécessaire afin d'affiner et de dégrader la couche barrière d'alumine nanoporeuse. Cependant, elle ne doit pas être trop longue pour limiter la formation d'un oxyde en fond de pore plus résistif. De plus, après sur-anodisation, une gravure chimique et/ou électrochimique de la couche barrière est nécessaire afin d'ouvrir la couche barrière d'alumine nanoporeuse en fond de pore et ainsi de supprimer la capacité parasite et de réduire la résistance en fond de pore.

### III.3 Gravure de la couche barrière sur couche métallique intermédiaire

Après anodisation, différents types de gravure de la couche barrière ont été essayés sur le banc d'anodisation du laboratoire SiNaPs. Dans un premier temps, un simple élargissement par gravure humide à l'acide orthophosphorique est testé. Ensuite, afin d'optimiser le procédé, la gravure humide s'accompagne du mode cathodique dans un acide ou dans une solution neutre.

#### III.3.1 Gravure chimique par élargissement

Les matrices obtenues avant, pendant et après anodisation prolongée, ont été élargie dans le même bain permettant l'élargissement des pores, soit de l'acide phosphorique à 7%wt chauffé à 44°C. Il est à noter que la durée de gravure de la couche barrière après anodisation a été effectuée pendant un temps de 8min30s contre 7min pour les deux autres sur-anodisées afin de limiter les possibles effets de sur-gravure pouvant entraîner le décollement de la matrice nanoporeuse. Sur la *Figure III. 29*, les images MEB (a), (b) et (c) représentent la couche barrière après gravure chimique respectivement suite à la sous-anodisation, la sur-anodisation courte et la sur-anodisation longue.

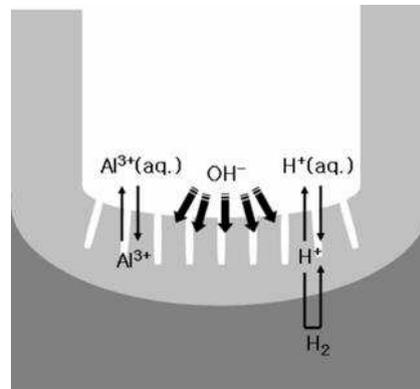


*Figure III. 29 : Couche barrière d'alumine nanoporeuse sur titane après élargissement suite à (a) la sous-anodisation, (b) la sur-anodisation courte et (c) la sur-anodisation longue*

L'épaisseur de la couche barrière d'alumine nanoporeuse reste de l'ordre de  $45\pm 4$ nm pour l'ensemble des échantillons. La gravure chimique permet uniquement d'accentuer l'effet de la détérioration de la couche barrière sur les structures sur-anodisées. Cependant, cette gravure n'est pas suffisante pour supprimer totalement la couche barrière d'alumine sur la couche métallique de titane comme sur celle de silicium. En effet, elle nécessite l'utilisation d'un procédé de gravure électrochimique additionnel afin d'ouvrir au maximum l'ensemble des pores.

### III.3.2 Gravure par polarisation cathodique

L'inversion de polarisation après l'anodisation, doit servir à graver localement la couche barrière d'alumine nanoporeuse. Le schéma de la *Figure III. 30* montre la circulation des ions au travers de la couche barrière et des chemins de conduction.



*Figure III. 30 : Principe de la polarisation cathodique sur la couche barrière d'alumine nanoporeuse [110]*

Les réactions générales et le mécanisme de gravure cathodique mis en jeu lors de la gravure cathodique sont décrits ci-dessous par X.Zhao et al., en 2007 [110]:

- Pour commencer, l'eau est décomposée à la cathode :
  - $H_2O_{(l)} \rightarrow OH^-_{(aq)} + H^+_{(aq)}$
- Les cations  $H^+$  migrent au travers de la couche barrière au niveau des chemins de conduction au sein de l'oxyde provoquant des microfissures. Ces ions  $H^+$  sont ensuite réduits à la cathode :
  - $2H^+_{(aq)} + 2e^- \rightarrow H_{2(g)}$  (ou bien  $H_3O^+_{(aq)} + 2e^- \rightarrow H_{2(aq)} + H_2O_{(l)}$ )
- Les ions hydroxyde  $OH^-$  générés sont transportés au sein des chemins de conduction à travers l'anode. Les ions  $OH^-$  en fond de pore dissolvent la couche barrière d'alumine nanoporeuse et forment le complexe  $AlO_2^-$  qui réagit avec les ions hydroxyde  $H^+$  comme suit :
  - $Al_2O_{3(s)} + 2OH^-_{(aq)} \rightarrow 2AlO_2^-_{(aq)} + H_2O_{(l)}$
  - $H^+_{(aq)} + AlO_2^-_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightarrow Al(OH)_3_{(s)}$

La formation de précipité de  $Al(OH)_3$  est alors à l'origine de « flocons blancs » que nous avons observé après réaction cathodique. La formation d'hydrogène sous la couche barrière aide à sa cassure.

Il est à noter que comme lors de l'anodisation, l'évolution du courant permet de suivre l'évolution des réactions cathodiques de gravure de la couche barrière d'alumine.

### Essais avec l'acide servant à l'anodisation

Les réactions cathodiques avec l'acide oxalique se caractérisent par un dégagement gazeux de dihydrogène ( $H_2$ ) visible à l'œil nu en surface de l'échantillon et de la cellule comme observé sur l'image de la *Figure III. 31*.



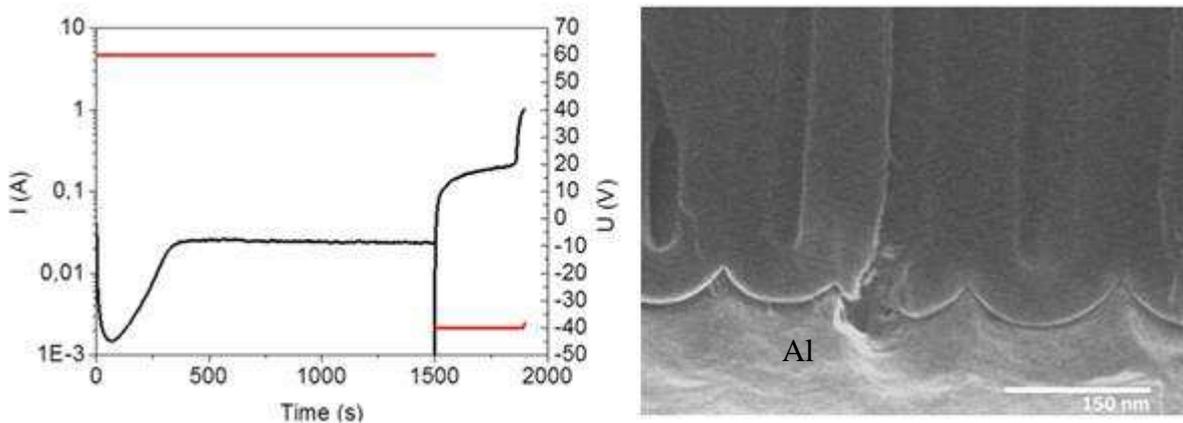
*Figure III. 31: Image du dégagement gazeux au sein de l'acide oxalique dans la cellule suite aux réactions cathodiques*

Les réactions additionnelles mises en jeu lors du mode cathodique avec l'acide oxalique sont :

- La décomposition de l'acide oxalique se traduit par :
  - $H_2C_2O_4(aq) + H_2O(l) \rightarrow HC_2O_4^-(aq) + H_3O^+(aq)$   
Où  $H_3O^+(aq) \rightarrow H^+(aq) + H_2O(l)$
- La dissolution de la couche barrière avec l'acide :
  - $Al_2O_3(s) + 6H^+(aq) \rightarrow 2Al^{3+}(aq) + 3H_2O(l)$

### Polarisation cathodique sur substrat d'aluminium

Des essais de polarisation cathodique sur une couche barrière d'alumine formée sur un substrat d'aluminium, ont été menés sur le banc d'anodisation contrôlé en salle blanche. Sur la *Figure III. 32*, les courbes de courant et de tension en fonction du temps d'anodisation et l'image MEB correspondant au résultat de cette gravure sur la couche barrière.



*Figure III. 32 : Anodisation 60V d'aluminium sur titane avec l'acide oxalique suivi d'un inversement de polarisation ou mode cathodique -40V en salle blanche et image MEB de la couche barrière d'alumine nanoporeuse sur aluminium*

L'expérience, nous montre que ce mode cathodique avec l'acide oxalique fonctionne difficilement sur la structure nanoporeuse lors de l'arrêt de l'anodisation sur aluminium. Effectivement, pour une couche barrière d'alumine nanoporeuse épaisse avant élargissement, il faut fournir une tension assez importante afin d'amorcer la réaction. Cette tension élevée peut être à l'origine du perçage de couche barrière en un seul pore comme observé sur l'image MEB de la *Figure III. 32*. Ce perçage entraîne l'augmentation accrue du courant d'anodisation lors de l'arrivée de l'électrolyte sur l'aluminium. Le graphe de la *Figure III. 32* présente l'anodisation à 60V suivie de l'inversion de polarisation à -40V représentant la gravure cathodique.

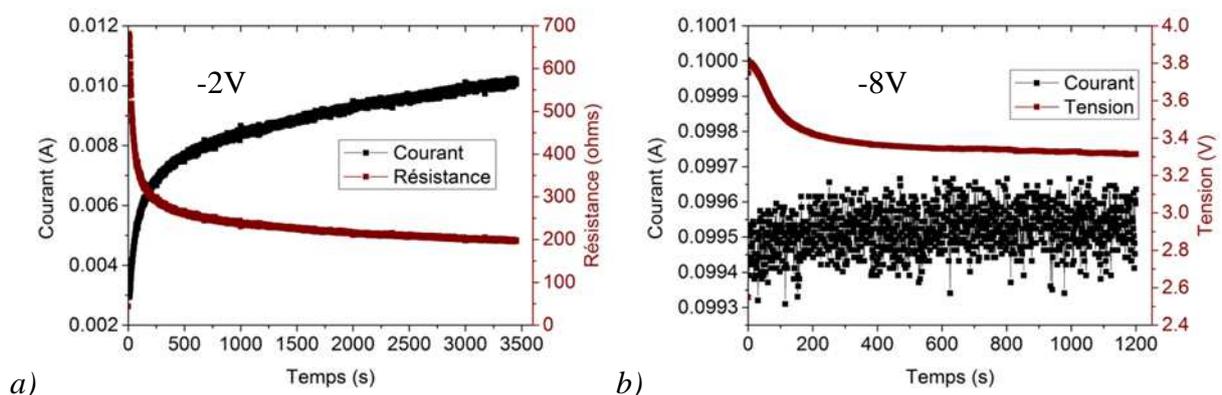
La couche barrière serait donc attaquée au sein de ses défauts. La tension cathodique facilite la formation d'un arc électrique au sein de la couche barrière la réaction s'emballe car la tension est trop élevée pour la concentration d'acide utilisé. La polarisation cathodique de la couche barrière d'alumine doit être effectuée sur une couche suffisamment résistive.

#### Polarisation cathodique sur substrat de titane

Dans le cas de l'anodisation de l'aluminium sur le titane, le courant est mieux contrôlé car la gravure cathodique s'effectue sur de l'oxyde de titane déjà formée lors de la sur-anodisation ou lors de des réactions cathodiques avec la diffusion des ions hydroxydes OH<sup>-</sup>, suivant l'équation ci-dessous :



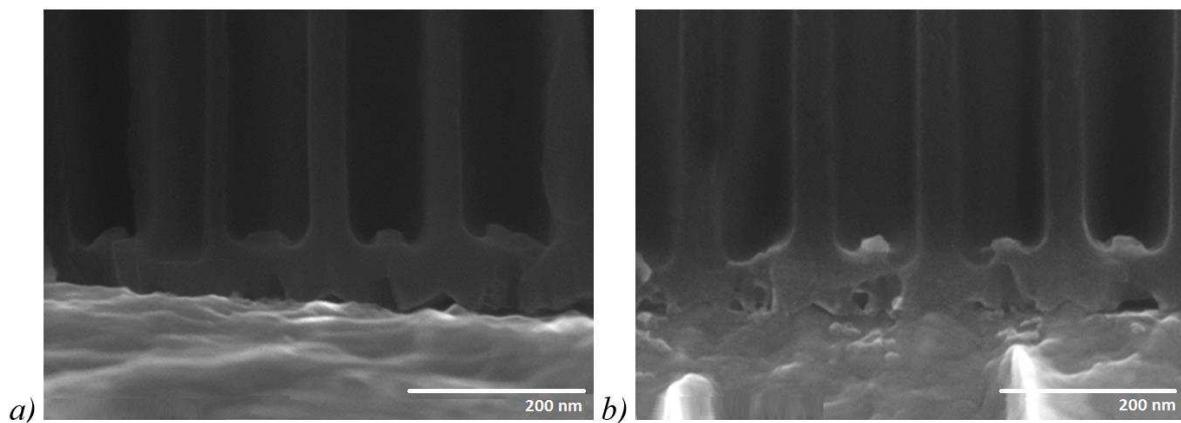
Cependant, le temps de gravure s'avère très long jusqu'à saturation du courant en fond de pore. Les pores sont alors élargis à l'acide orthophosphorique afin d'affiner la couche barrière avant la polarisation cathodique et limiter le temps de gravure. Pour la polarisation cathodique de la couche barrière sur le titane, deux tensions cathodiques ont été choisies. Il s'agit des tensions à -2V et à -8V. L'évolution du courant et de la résistance en (a) et de la tension cathodique en (b) sont présentés dans la *Figure III. 33*.



*Figure III. 33 : Courbe de courant et résistance après gravure cathodique à l'oxalique 3% à (a) -2V et courbes de courant et tension après gravure cathodique à l'acide oxalique 3% à (b) -8V à 8°C*

Lors de la gravure cathodique à 2V, le courant augmente avec le temps sur le graphe (a) de la *Figure III. 33*. Cette augmentation du courants correspond au premier stade du processus de

polarisation cathodique. L'ouverture du fond des pores serait progressive sur les premiers pores. Ce mécanisme serait possible grâce à la formation sous la couche barrière d'alumine d'hydrogène à partir des ions hydroxyde qui ont diffusé au travers de la couche barrière. Ce qui explique la réduction progressive de la résistance dans le système cathodique à la tension de -2V. La limitation en puissance du générateur Keithley est visible sur la courbe où la tension cathodique de 8V est appliquée sur le graphe (b) de la *Figure III. 33*. En effet, le courant stagne au clampe et est très bruité tandis que la tension diminue jusqu'à une tension cathodique limite favorisant la gravure de la couche barrière (par la circulation des charges). Cette tension cathodique limite est celle imposée par la puissance du générateur Keithley est de  $-3.5 \pm 0.3V$ . Les images MEB obtenues suite aux deux gravures cathodiques sont données sur la *Figure III. 34*. Les images MEB (a) et (b) représentent la couche barrière d'alumine résultante des gravures cathodiques respectivement, à -2V et à -8V.



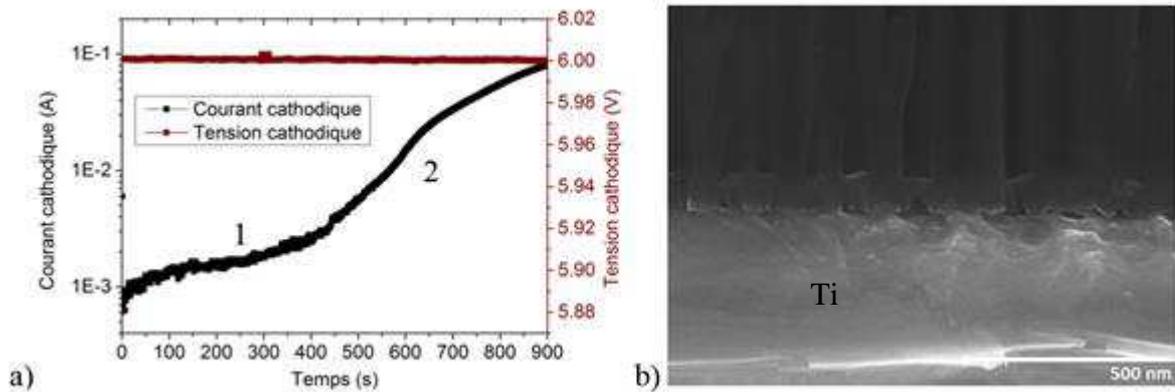
*Figure III. 34 : Image MEB de la couche barrière d'alumine nanoporeuse sur titane après gravure cathodique aux tensions de (a) -2V et (b) -8V*

La première remarque sur ces images MEB est que nous n'observons pas la couche d'oxyde de titane qui serait trop fine. L'image MEB (a) de la *Figure III. 34*, confirme que l'ensemble des pores n'est pas ouvert malgré la durée d'une heure de gravure cathodique. L'épaisseur de la couche barrière d'alumine inversée est de l'ordre de 50nm. Sur la *Figure III. 33*, la résistance du système montre qu'un effet de saturation semble se produire. Cela peut être lié à la couche d'oxyde de titane limitant la circulation des charges électriques. Le temps de réaction reste très long signifiant que la tension n'est pas suffisamment importante. Ainsi en imposant une tension cathodique à -8V, il est clairement observable sur l'image MEB (b) de la *Figure III. 34* que pour un temps plus court (1200s), la couche barrière est très attaquée voire presque poreuse. Le fait de forcer le courant au clampe permet de faire circuler davantage de charges et ainsi, de réduire la tension cathodique indiquant la détérioration progressive de la couche barrière d'alumine nanoporeuse.

Ainsi, lors de la gravure cathodique à l'aide de l'acide oxalique, aux tensions utilisées et permises par le générateur Keithley, les réactions cathodiques s'avèrent être relativement lentes avec l'acide oxalique. En dehors de ces tensions, nous n'avons plus de contrôle sur le processus de gravure cathodique. L'utilisation de la solution de chlorure de potassium (KCl) est donc nécessaire afin d'accélérer le temps de gravure et de le contrôler.

### Essais avec la solution de KCl

Suite à une anodisation longue, le mode cathodique est effectué avec la solution de KCl à 0.3M pendant 15min de l'ordre des concentrations et temps de la littérature [87] [111]. Après divers essais, la tension cathodique a été choisie à -6V, soit un dixième de la tension d'anodisation. La *Figure III. 35* montre l'évolution avec le temps du courant et de la tension cathodique et en (b) l'image MEB correspondant à la couche barrière résultante.



*Figure III. 35 : Courbe de courant et tension en mode cathodique KCl 0.3M à une tension de -6V et image MEB de la couche barrière d'alumine sur titane après gravure cathodique KCl 0.3M à -6V*

L'évolution du courant est progressive et suit deux des trois niveaux de la littérature [87] [88] lors du processus de la gravure cathodique. Effectivement, dans un premier temps, la première pente de courant, numérotée en 1 sur le graphe de la *Figure III. 35*, indiquerait une conduction des espèces ioniques au travers de la couche barrière d'alumine nanoporeuse. La seconde pente plus abrupte en 2 représenterait l'ouverture de quelques pores. Cependant, sur l'image MEB aucune ouverture du fond de pore n'est nettement observable. L'épaisseur de cette couche barrière d'alumine nanoporeuse est de l'ordre  $72 \pm 6$  nm. Il est à noter que contrairement à la gravure cathodique dans l'acide oxalique, aucune gravure chimique n'est effectuée au préalable. Ceci peut expliquer ces épaisseurs de couche barrière d'alumine plus importante.

Différents temps de polarisation cathodique ont été étudiés afin d'optimiser l'ouverture des pores sur l'ensemble de la matrice nanoporeuse. Pour les trois différents temps de 15, 20 et 30 minutes, les courbes de courant, de tension et résistance cathodiques sont données à la *Figure III. 36*.

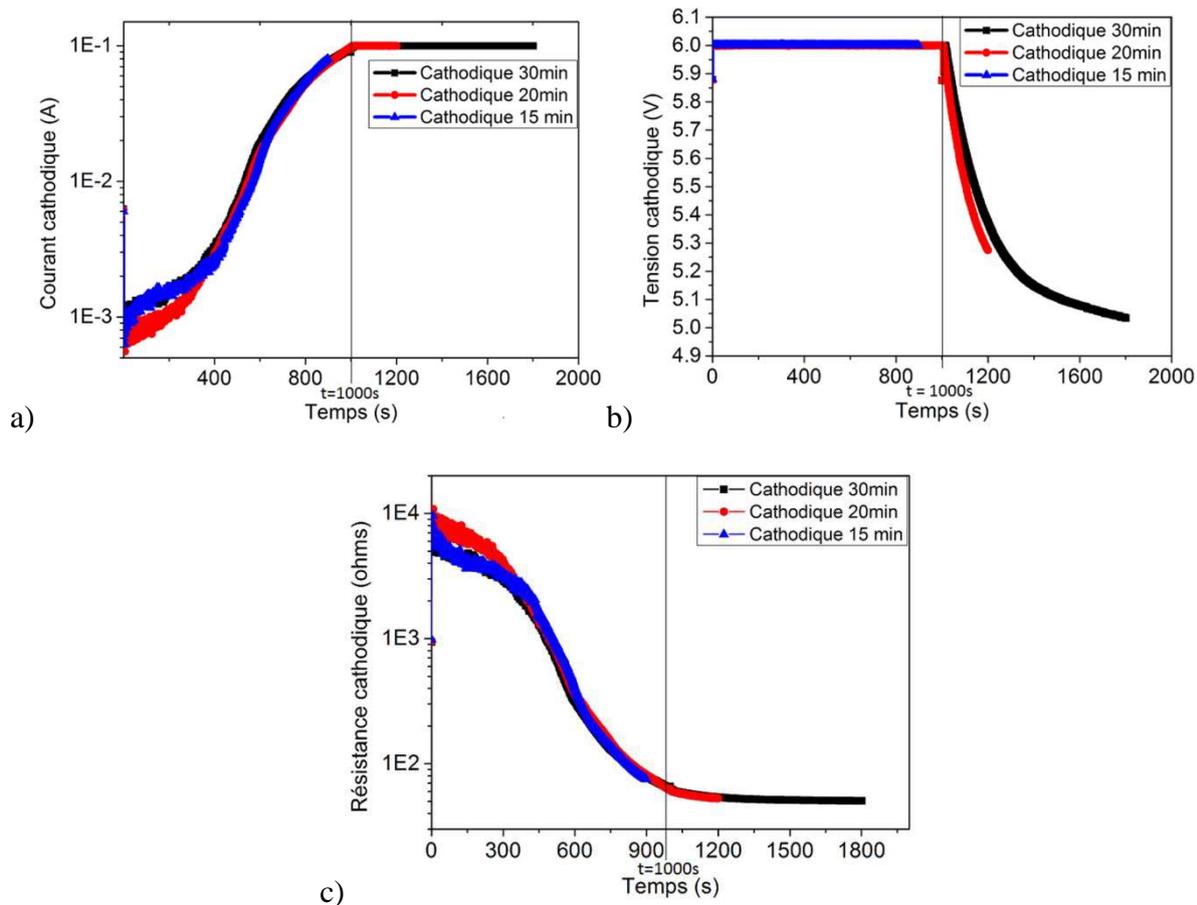


Figure III. 36: Courbes de (a) courant, de (b) tension et de (c) résistance lors de la gravure cathodique dans la solution de KCl 0.3M à une tension de 6V aux différents temps d'arrêt de la gravure cathodique

Les images MEB de la Figure III. 37 montrent l'effet sur la couche barrière d'alumine et les parois des pores de la polarisation cathodique à -6V dans la solution de KCl à 0.3M au cours du temps de 15 minutes à 20 minutes.

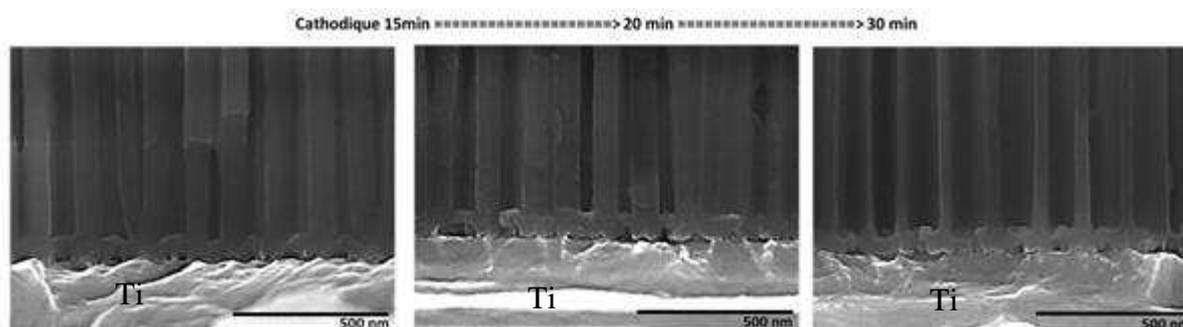


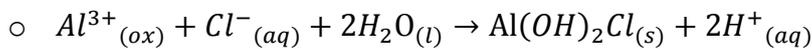
Figure III. 37 : Images MEB de l'évolution de la couche barrière d'alumine sur titane au cours du temps de gravure cathodique

Entre 15 et 30 minutes de gravure cathodique, le courant augmente jusqu'au clampe à 0.1A, puis la tension cathodique diminue jusqu'à une asymptote. Au bout de 30 minutes de gravure cathodique, un net affinement des parois des pores se produit comme observé sur les images

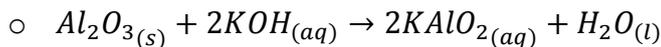
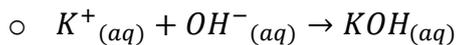
MEB de la *Figure III. 37*. Ainsi, les parois sont de l'ordre de  $85\pm 6\text{nm}$  après 15 minutes et 20 minutes de gravure cathodique contre  $43\pm 5\text{nm}$  au bout de 30 minutes. Ce phénomène montre qu'après l'attaque de la couche barrière, la solution de KCl grave également les parois. La couche barrière d'alumine de l'ensemble des pores s'affine de  $72\pm 6\text{nm}$  à  $48\pm 5\text{nm}$  entre 15 et 20 minutes. Entre 20 et 30 minutes, elle ne s'affine plus et semblerait davantage se dégrader. Il est possible que la nature chimique de la couche barrière d'alumine nanoporeuse ne soit plus la même.

Cet affinement et cette détérioration de la couche barrière peuvent être corrélés aux réactions cathodiques sur l'alumine nanoporeuse lors de l'utilisation de la solution de KCl.

Les ions  $\text{Cl}^-$  peuvent participer à la détérioration de la couche barrière d'alumine nanoporeuse. Ces ions  $\text{Cl}^-$  ont, effectivement, un rôle important dans le mécanisme de corrosion par piqûre. Ces ions chlorures sont piégés dans le réseau cristallin de l'oxyde d'aluminium hydraté. Il se forme alors un autre composé complexe :



Les cations potassium  $\text{K}^+$  réagissent avec les anions hydroxyde  $\text{OH}^-$  pour former des  $\text{KOH}$  nécessaires à la dissolution de la couche barrière d'alumine nanoporeuse :

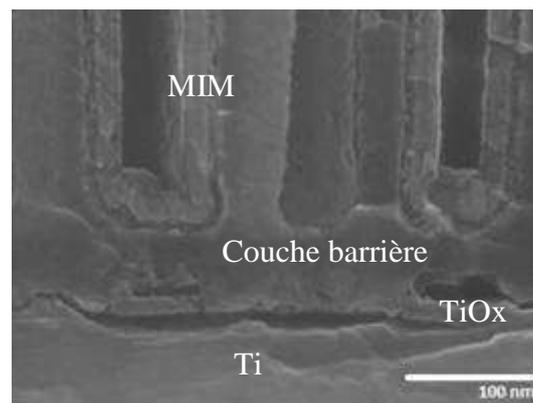


En conclusion, la gravure cathodique s'avère plus rapide par l'utilisation de la solution de KCl 0.3M à -6V et à  $T=8^\circ\text{C}$ . La couche barrière d'alumine et les parois des pores sont affinées grâce à l'hydroxyde de potassium (KOH) favorisant la dissolution de l'alumine. La détérioration de la couche barrière au cours du temps est favorisée par l'attaque des ions chlorure ( $\text{Cl}^-$ ).

### III.4 Le composant optimisé avec la couche de titane

La structure nanoporeuse sur titane a été mise en œuvre sur le banc d'anodisation en salle blanche afin d'être comparé aux composants MIM sur nanostructure sur substrat de silicium. Les résultats électriques comparatifs avec les matrices nanoporeuses sur silicium seront présentés dans le chapitre IV.

Ces composants ont été fabriqués à partir d'un aluminium recuit sur du titane à 450°C pendant 10 minutes afin d'assurer l'adhérence de la matrice après sa formation. Ensuite, ces composants ont été anodisés à l'acide oxalique 3% à 2°C en salle blanche puis une inversion de polarisation cathodique à -30V a été effectuée. L'équipement en salle blanche n'est pas limité en puissance contrairement au générateur Keithley, une tension cathodique de -30V a donc pu être utilisée avec l'acide oxalique. Cependant, des contraintes d'utilisation liées au changement de bain, ont favorisé l'utilisation de l'acide oxalique plutôt que la solution de KCl. Afin d'élargir les pores, nous avons effectué une gravure à l'acide orthophosphorique 7% à 45°C pendant 5 minutes. Les images MEB de la *Figure III. 38* montre le fond de pore d'un démonstrateur MIM dans une matrice nanoporeuse obtenue sur un substrat de titane.



*Figure III. 38 : Images MEB de la couche barrière d'alumine nanoporeuse en fond de pore sur titane*

Nous remarquons que la couche barrière d'alumine nanoporeuse est très épaisse sous la structure MIM. La couche barrière se divise en deux. La première est la couche barrière inversée de l'ordre de  $40 \pm 6$  nm. La seconde couche est plus fine de l'ordre de  $14 \pm 1$  nm sur le substrat de titane, elle correspondrait à la couche d'oxyde formée sur le substrat de titane. Il est possible que seule la composition de la couche barrière change lors de la polarisation cathodique comme nous l'avons montré précédemment. Afin d'en déterminer la composition, cette couche barrière a été analysée par STEM-EDX. La *Figure III. 39* représente cette analyse effectuée au fond d'un pore sur la couche barrière d'alumine nanoporeuse juste après la polarisation cathodique.

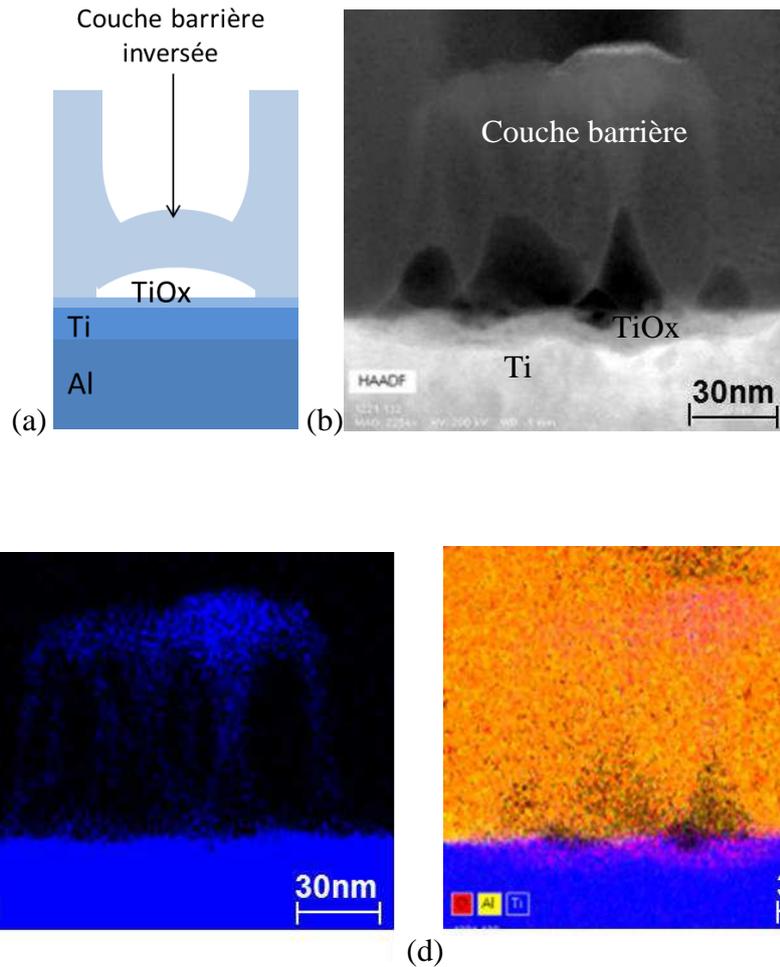


Figure III. 39 : (a) Structure de la couche barrière sur le substrat de titane et (b) images TEM et analyses EDX de la couche barrière après gravure cathodique dans l'acide oxalique avec en (c) la composition de titane et en (d) la composition en oxygène, aluminium et titane

Sur la représentation (a), nous avons représenté les deux types de couches (la couche barrière d'alumine et la couche d'oxyde de titane). L'image (b) correspond à la zone de la couche barrière d'alumine nanoporeuse analysée. L'image (c) représente l'analyse EDX de la composition en titane en bleu et l'image (d) celle prenant en compte les compositions de titane, aluminium en jaune et oxygène en rouge. Nous remarquons sur l'image (b) que le titane provenant du substrat a diffusé au sein de la couche barrière sous l'effet du champ électrique. De plus, sur l'analyse EDX en (d), nous constatons une zone de couleur violacée à l'interface entre l'alumine nanoporeuse et le titane. Cette zone correspondrait à l'oxyde de titane formé lors de la gravure cathodique.

## Conclusion du chapitre III

Dans ce chapitre, nous avons abordé différentes solutions afin d'améliorer le contact électrique en fond de pore. Différents procédés chimiques et/ou électrochimiques ont été proposés et mis œuvre. Nous avons commencé par la gravure humide afin d'élargir les pores et de supprimer la couche barrière sur substrat de silicium pour finir par la polarisation cathodique sur substrat de titane.

Pour commencer, nous avons montré qu'en raison de la non-uniformité de la matrice nanoporeuse, la couche barrière sur l'ensemble de la matrice n'était pas totalement supprimée à certains endroits lors de la gravure humide de la couche barrière simultanément à l'élargissement des pores. Ensuite, nous avons choisi d'arrêter l'anodisation directement dans l'aluminium afin de limiter ses effets de non-uniformité de la matrice à l'arrivée sur le silicium. Nous avons montré que le procédé sur le substrat d'aluminium portant sur la gravure par anodisation galvanostatique par palier suivi d'une gravure humide donnait les meilleurs résultats, était mieux contrôlé sur le banc d'essai en salle blanche mais qu'il était insuffisant en raison de la présence de la fine couche d'alumine nanoporeuse. De plus, le fond du pilier d'alumine nanoporeuse était fragilisé et pouvait potentiellement entraîner des décollements de la matrice suite au dépôt par ALD des différentes couches de la capacité MIM.

Ensuite, une étude de l'anodisation a été menée avec différentes couches métalliques d'arrêt à l'anodisation : molybdène, titane et tantale. Le titane a été choisi en raison de sa bonne adhérence avec la matrice contrairement au molybdène et son oxyde anodique ( $\text{TiO}_2$ ) est plus conducteur que l'oxyde de tantale ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ), étant donné son bandgap inférieur à celui de l'oxyde de tantale. L'évolution de l'anodisation de l'aluminium sur la couche de titane a été étudiée et il a été convenu qu'une sur-anodisation permettait de mieux uniformiser la matrice nanoporeuse sur le titane grâce à la chute du courant vers une asymptote nulle durant la formation de l'oxyde de titane sous la couche barrière d'alumine nanoporeuse. L'autre avantage de cette sur-anodisation est que la couche barrière d'alumine nanoporeuse est inversée comme sur le substrat de silicium mais moins affinée. Toutefois, la sur-anodisation ne doit pas être trop longue afin d'éviter qu'une trop forte résistance ne soit présente. Cette forte résistance peut être en lien avec la formation de l'oxyde de titane en fond de pore. Par la suite, le but étant de réduire la couche barrière d'alumine nanoporeuse ou de la rendre conductrice, une polarisation cathodique a été effectuée à l'aide premièrement, de l'acide oxalique et ensuite, d'une solution neutre de chlorure de potassium. Dans la littérature, cette inversion de polarisation cathodique permet l'ouverture de la couche barrière d'alumine nanoporeuse grâce à une saturation de dihydrogène sous la couche barrière. Certaines images MEB semblent montrer que la couche barrière est détériorée voire poreuse et ouverte. Des images STEM et EDX montrent que la polarisation cathodique permet la diffusion de titane au sein de la couche barrière donc changement de composition de la couche barrière. La couche barrière d'alumine nanoporeuse sur le substrat de titane présente une épaisseur importante mais elle n'en reste pas moins détériorée et peut être alors rendu conductrice par polarisation cathodique. Ces capacités sur substrat de titane ont été caractérisées et comparées aux structures obtenus sur silicium au chapitre IV.

## ***Chapitre IV***

# ***Chapitre IV. Etude électrique du composant nano-capacitif : Caractérisation électrique et diélectrique***

Dans ce chapitre, une étude détaillée est présentée sur les 6 démonstrateurs fabriqués au sein de la matrice d'alumine nanoporeuse sur substrat de silicium. Les caractéristiques de base d'un condensateur telles que la capacité, la tension de claquage, l'impédance diélectrique et les courants de fuite ont été déterminées. Une étude statistique de la capacité et de la tension de claquage a tout d'abord été menée sur les différents démonstrateurs afin d'évaluer la répétabilité des performances obtenues sur ces deux paramètres

Pour chaque démonstrateur, nous avons ensuite sélectionné des composants MIM dont les valeurs de capacité et de tension de claquage se retrouvaient dans la moyenne statistique. Nous avons alors mené des caractérisations permettant d'évaluer l'impédance électrique, les courants de fuite

La stabilité de la capacité en tension, en fréquence et en température. Nous mettons notamment en évidence un problème de résistance de série en fond de pore sur lequel nous avons recherché l'origine et proposé une solution pour en réduire l'effet négatif sur les performances de nos démonstrateurs.

Afin de faire le lien entre la densité d'intégration et les performances de notre condensateur, la densité de capacité surfacique équivalente à une surface 2D, la densité de capacité volumique (prenant en compte la profondeur de pore) et la densité d'énergie prenant également en compte la tension de claquage du composant ont été étudiées. Ces performances énergétiques ont été comparées à celles obtenues par le calcul théorique prenant en compte la géométrie approchée déduite d'images de microscopie de la matrice nanoporeuse.

Différentes hypothèses ont été proposées afin de comprendre les causes de l'écart de certaines valeurs expérimentales d'énergie avec celles de la théorie. Ces hypothèses portent sur la non-uniformité de la structure d'alumine nanoporeuse, sur la robustesse liée aux plots de contact et à l'impact mécanique du posé de pointe lors de la caractérisation électrique, sur la qualité du diélectrique et de son dépôt, la contribution des parasites du fond de pore.

Pour finir des solutions sont proposées pour optimiser nos démonstrateurs et atteindre ainsi les valeurs théoriques. Ces solutions sont en lien avec l'amélioration du contact en fond de pore et la formation du composant nanostructuré sur couche métallique de titane. Nous

terminons ce chapitre par une présentation des premières caractérisations d'impédance par spectroscopie du composant optimisé sur substrat de titane.

## IV.1 Évaluation électrique des démonstrateurs 3D nanométriques

L'ensemble des caractérisations électriques sont menées sur les 6 démonstrateurs dont les procédés de fabrication ont été décrits dans le chapitre II. Un comparatif des données expérimentales mesurées avec les données théoriques calculées sera ici développé pour les densités de capacités et les densités d'énergie.

### IV.1.1 Etude statistique des capacités et tensions de claquage

La distribution des capacités et des tensions de claquage a été étudiée statistiquement sur chacun des 6 démonstrateurs dont nous rappelons les caractéristiques géométriques dans le tableau IV.1. Chaque démonstrateur est constitué d'une zone anodisée de 30mm de diamètre (zone sombre sur la *Figure IV. 1*). Dans cette zone, chaque plot de contact supérieur d'aluminium représente l'emplacement d'un condensateur 3D. Le contact électrique se fait en face avant sur ce plot d'aluminium représentant l'électrode supérieure de la MIM 3D. En face arrière, le contact est assuré par le substrat de silicium et une fine couche de 150nm de titane.

Démonstrateurs	1	2	3	4	5	6
Distance interpore $D_{int}$ (nm)	406		180		138	
Densité de pore mesurée ( $cm^{-2}$ )	$(7,0\pm 1)\times 10^8$		$(3,63\pm 1)\times 10^9$		$(5,64\pm 1)\times 10^9$	
Diamètre de pore mesuré (nm)	250 $\pm$ 25	229 $\pm$ 23	117 $\pm$ 12	108 $\pm$ 11	101 $\pm$ 23	92 $\pm$ 9

Tableau IV. 1 : Récapitulatif des distances interpore, des densités et des diamètres de pore influençant la surface développée au sein de la nanostructure

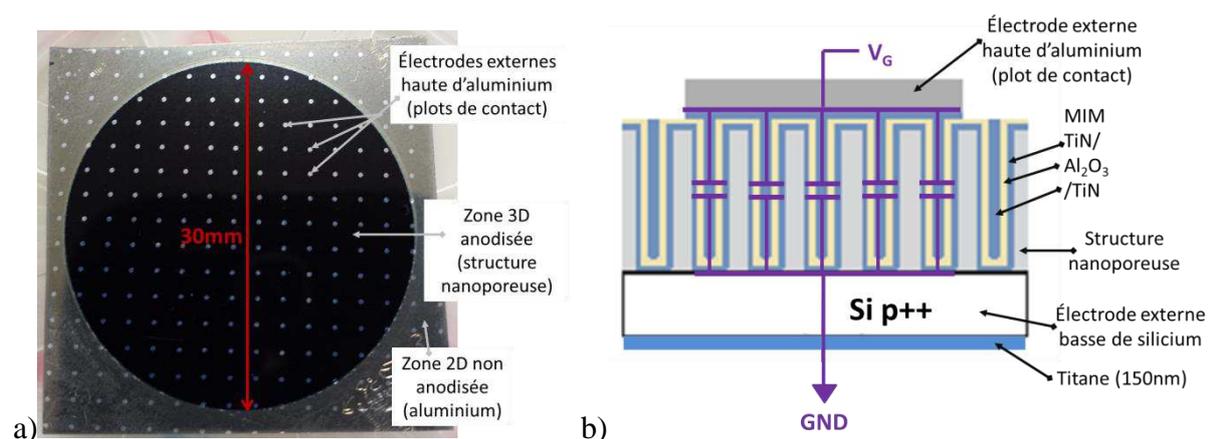
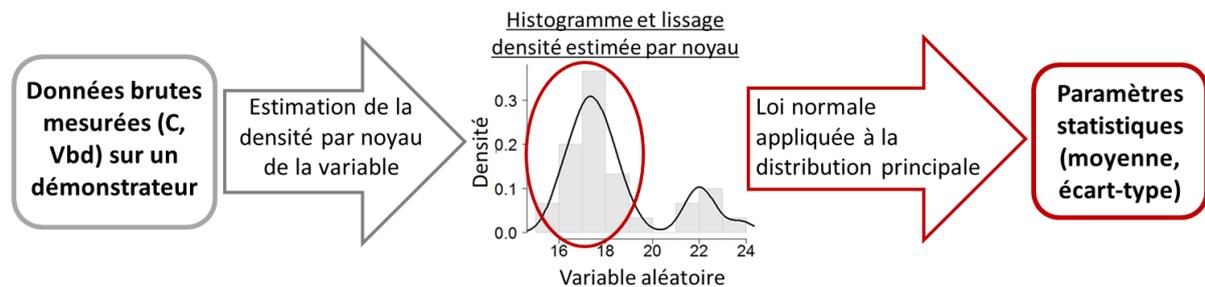


Figure IV. 1 : (a) Image d'un démonstrateur et (b) schéma en coupe de la structure du composant MIM 3D

### Méthode utilisée pour l'analyse statistique

La capacité et la tension de claquage sont les variables à déterminer statistiquement à partir des différents composants du même démonstrateur. Nous cherchons à déterminer les paramètres statistiques (moyenne et écart-type) de la distribution de cette variable aléatoire. Afin de remonter à ces paramètres, il nous faut alors utiliser une loi normale attribuée à cette distribution (de la variable présentant les caractéristiques intrinsèques au composant). Or, la population de données brutes présente plusieurs distributions comprenant une distribution principale et des distributions mineures. La distribution principale est liée aux caractéristiques intrinsèques du composant tandis les distributions mineures sont liées aux composants défectueux. Une estimation par noyau permet de trier les données de la variable en ne gardant que la distribution principale, caractéristique du composant. La méthode mise en œuvre pour l'analyse statistique de ces variables est schématisée sur la *Figure IV. 2*.



*Figure IV. 2 : Schéma de la démarche pour chacun des démonstrateurs*

Cette méthode consiste à effectuer un traitement des données brutes mesurées afin d'en déterminer les paramètres statistiques. Pour commencer, une estimation par noyau permet d'effectuer un prétraitement statistique de ces données pour chaque variable à l'aide du logiciel de statistique « R ». Cette estimation par noyau est non-paramétrique et permet le lissage des données basé sur des continuités de tendance par rapport à la méthode de l'histogramme comme nous pouvons l'observer sur la *Figure IV. 2*. Un estimateur à noyau non-paramétrique de la densité de probabilité est alors utilisé et donné par [112] :

$$\widehat{f}_{k\Delta}^n(x) = \frac{1}{n\Delta} \sum_{i=1}^n k\left(\frac{x-x_i}{\Delta}\right) \quad (\text{IV.1})$$

Avec

$(x_1, \dots, x_n)$ , un ensemble fini d'observations (données brutes) de la variable aléatoire. En d'autres termes, c'est l'ensemble des valeurs mesurées de capacité ou de tension de claquage avec une valeur mesurée par composant,

$n$ , l'effectif, le nombre totale de valeurs mesurées,

k, le noyau sommatif se définit comme la densité d'une fonction gaussienne à espérance nulle et variance unitaire :

$$k(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}x^2} \quad (\text{IV.2})$$

$\Delta (>0)$ , la fenêtre ou le paramètre de lissage de l'estimation ; elle est optimisée dans le cas de la fonction gaussienne par :

$$\Delta = \left(\frac{4\hat{\sigma}^5}{3n}\right)^{\frac{1}{5}} \approx 1.06\hat{\sigma}n^{-1/5} \quad (\text{IV.3})$$

Avec  $\hat{\sigma}$ , l'écart-type de chaque échantillon.

La précision de l'estimation par noyau est influencée par le choix du noyau sommatif et le paramètre de lissage. Le noyau gaussien est le plus souvent utilisé et il présente une fenêtre déjà optimisée comme montrée sur l'équation (3). Ainsi, la densité par noyau de chaque observation est estimée par rapport aux autres, comprises dans la fenêtre de lissage optimisée par la fonction gaussienne. L'estimation par noyau globale est la somme de l'estimation effectuée sur chaque observation. Il est à noter que pour utiliser cette estimation continue, l'hypothèse d'un effectif de composants suffisamment important ( $\geq 24$ ) est faite.

À partir de la distribution principale déterminée à l'aide de l'estimation par noyau, une loi normale est ensuite appliquée afin de déterminer la moyenne et écart-type de chaque variable (capacité et tension de claquage) à partir de la densité de probabilité normale. La fonction de la densité de probabilité de la loi normale (ou gaussienne) se définit comme :

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} \quad (\text{IV.4})$$

Avec  $\mu$ , l'espérance ou la moyenne et  $\sigma$ , l'écart-type.

Ce processus d'analyse statistique est présenté ci-dessous pour les variables aléatoires (capacité et tension de claquage) relatives à chaque démonstrateur.

### **Analyse statistique des capacités**

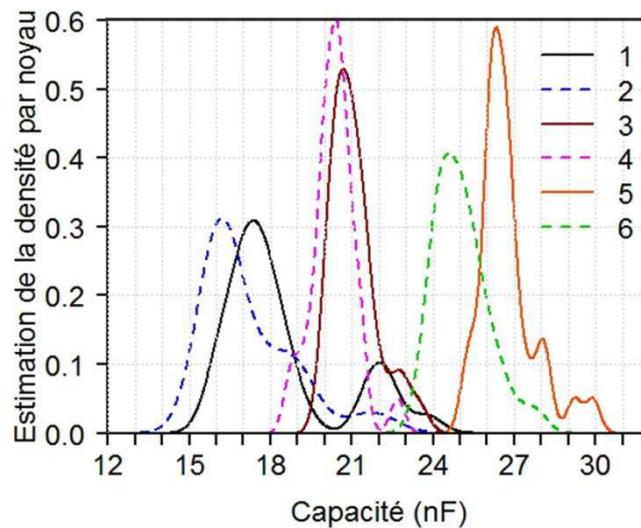
Pour chacun des 6 démonstrateurs, la capacité a été mesurée à 1kHz à 25°C sur une population de 30 composants. À partir des capacités présentes dans les distributions principales avec les plus fortes densités estimées pour chaque démonstrateur et grâce à une loi normale, les paramètres statistiques déterminés (capacité moyenne  $\pm$  écart-type, coefficients de variation), sont résumés suivant la distance interpore et le gain de surface 3D dans le *Tableau IV. 2*. Le coefficient de variation valide une tendance de la dispersion de la distribution des capacités suivant la surface développée au sein de la nanostructure de chaque pore.

<i>Démonstrateurs</i>	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>
<b>Distance interpore (nm)</b>	406	406	180	180	138	138
<b>Gain de surface 3D/2D théorique</b>	33,8	29,9	44,1	38,8	57,4	48,6
<b>C Moyen (nF)</b>	17,4±0,9	16,3±0,6	21,1±0,5	20,4±0,4	26,7±0,4	24,9±0,8
<b>Coefficient de variation (%)</b>	5,1	3,7	2,4	2	1,5	3,2

*Tableau IV. 2 : Récapitulatif des valeurs moyennes et écart type associés ainsi que le coefficient de variation des capacités de chacun des 6 démonstrateurs suivant la distance interpore et le gain de surface*

Nous remarquons que les valeurs de capacités moyennes déterminées augmentent bien avec le gain de surface 3D/2D. En prenant les gains de surface extrêmes, ces capacités passent de 17,4nF pour un gain de surface de 29,9 à une valeur de 26,7nF pour un gain de 57,4. Cependant, une dispersion plus importante des capacités intra-démonstrateur est observée pour les démonstrateurs 1 et 2, donc les moins denses. En effet, comme on peut le voir sur le *Tableau IV. 2*, le coefficient de variation est de l'ordre de 3,7 à 5,1 pour ces démonstrateurs contre des coefficients de variation compris entre 1,5 et 2,4 pour les démonstrateurs 3, 4 et 5. Le démonstrateur 6 présente une dispersion un peu plus importante que les autres démonstrateurs les plus denses mais elle reste plus faible que celle des démonstrateurs 1 et 2.

Sur la *Figure IV. 3*, la comparaison des estimations par noyau entre chaque démonstrateur vient confirmer cette tendance.



*Figure IV. 3 : Comparaison des estimations de la densité par noyau de la capacité pour les 6 démonstrateurs*

Afin de mieux distinguer les différentes distributions sur un même démonstrateur, l'estimation de la densité par noyau est représentée pour chacun des 6 démonstrateurs sur la *Figure IV. 4*.

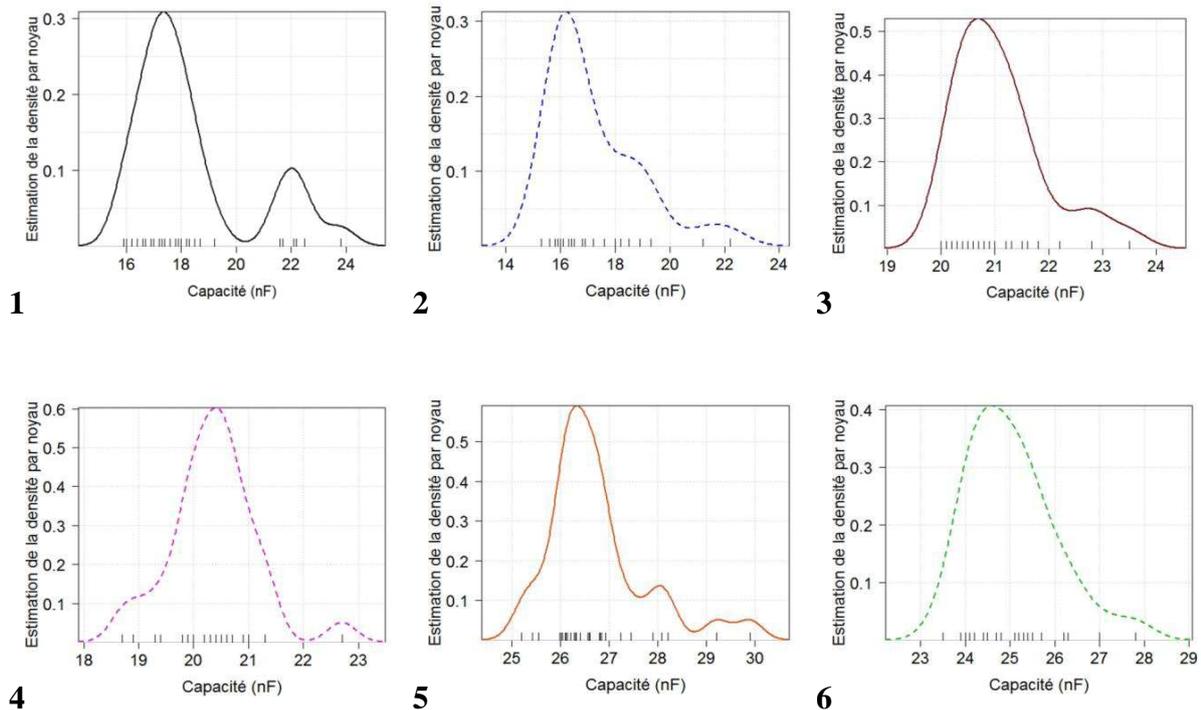


Figure IV. 4 : Estimation donnant la tendance des densités par noyau de la capacité pour chaque démonstrateur de 1 à 6

Pour chacun des 6 démonstrateurs, la tendance des estimations par noyau montre une distribution principale et au moins une distribution mineure. Il est à noter que sur chaque démonstrateur, les distributions mineures apparaissent pour des valeurs de capacité plus élevées par rapport à la distribution principale. Ces fortes valeurs de capacité sont généralement localisées sur les bords des démonstrateurs. En faisant abstraction de ces distributions mineures, la dispersion des valeurs de capacité est d'autant plus importante que la densité maximale estimée est faible et que la gaussienne est large sachant que l'effectif reste constant. Cela démontre que les démonstrateurs 1 et 2 les moins denses présentent la plus forte dispersion de données comparés aux démonstrateurs les plus denses.

### Analyse statistique des tensions de claquage

Nous avons mesuré les tensions de claquage à 25°C sur 25 composants par démonstrateur. Le *Tableau IV. 3* récapitule les paramètres statistiques (tension de claquage moyenne  $\pm$  écart-type, coefficients de variation) déterminés à partir de la méthode expliquée précédemment. Ces tensions et champ de claquage sont présentés suivant la distance interpore et le gain de surface théorique.

<i>Démonstrateurs</i>	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>
<b>Distance interpore (nm)</b>	406	406	180	180	138	138
<b>Gain de surface 3D/2D théorique</b>	33.8	29.9	44.1	38.8	57.4	48.6
<b>V<sub>bd</sub> Moyen (V)</b>	8.1±0.8	9±0.9	12.9±1.9	13.1±0.4	12.2±0.9	16.2±1.7
<b>Coefficient de variation (%)</b>	9.8	9.8	15.2	3	7.6	10
<b>E<sub>bd</sub> moyen (MV/cm)</b>	3.7±0.4	4.1±0.4	5.8±0.9	6.2±0.2	5.6±0.4	6.9±0.7

*Tableau IV. 3 : Récapitulatif des valeurs moyennes et écart type associés ainsi que le coefficient de variation des tensions de claquage et le champ de claquage de chacun des 6 démonstrateurs suivant la distance interpore et le gain de surface*

Nous remarquons que les tensions de claquage sont plus faibles de l'ordre de 8 à 9V pour les démonstrateurs 1 et 2, les moins denses avec la distance interpore de 406nm. Tandis que pour les démonstrateurs les plus denses d'une distance interpore de 180nm, ils présentent des tensions de claquage de l'ordre de 13V contre 16,2V pour le démonstrateur 6 plus dense. Ainsi, la tendance montre que plus le composant est dense et plus la tension de claquage est importante. Seul le démonstrateur 5 fait défaut avec une tension de claquage plus faible, ce qui pourrait être lié à la qualité de ce démonstrateur.

De plus, nous constatons que pour une même distance interpore, le démonstrateur présentant le gain de surface le plus important a également la tension la plus faible. Entre deux démonstrateurs de même densité de pore, seul le diamètre de pore augmente le gain de surface sachant que la hauteur reste du même ordre de grandeur. Le diamètre de pore peut alors influencer la réduction de la tension de claquage.

En outre, le champ de claquage est du même ordre de grandeur de 6,5±0.5MV/cm pour les démonstrateurs de distance interpore inférieure à 180nm contre 3,9±0,2MV/cm en moyenne. Sachant qu'ayant été effectué dans les mêmes conditions, le dépôt ALD des différentes couches de la capacité MIM devrait être de même qualité pour chaque démonstrateur. Ce comportement des tensions et champs de claquage peut être lié à une meilleure robustesse des démonstrateurs les plus denses.

Nous remarquons que la dispersion des données en termes de tension de claquage est plus importante que celle des capacités pour chacun des démonstrateurs. Le coefficient de variation est de l'ordre de 8 à 15%, excepté pour le démonstrateur 4 où, il est de 3%. Il est à noter que la tendance montre que le démonstrateur 4 présente la dispersion la moins importante en termes de capacité et de tension de claquage. Ce démonstrateur pourrait avoir une nanostructure plus uniforme intra-démonstrateur que celle des autres démonstrateurs.

La distribution des tensions de claquage sur l'ensemble des 6 démonstrateurs est présentée sur la *Figure IV. 5*.

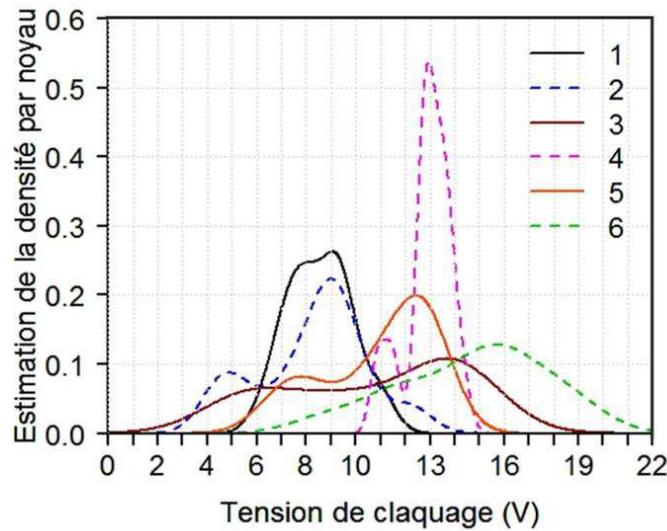


Figure IV. 5 : Comparaison des estimations de la densité par noyau de la tension de claquage pour les 6 démonstrateurs

Ce graphe confirme la dispersion de la distribution des tensions de claquage sur l'ensemble des démonstrateurs avec l'exception sur le démonstrateur 4. Concernant cette dispersion, aucune tendance ne ressort clairement suivant les paramètres de structure de chaque démonstrateur. La Figure IV. 6 montre l'estimation par noyau pour chacun des 6 démonstrateurs pris séparément afin d'apprécier la dispersion intra-démonstrateur.

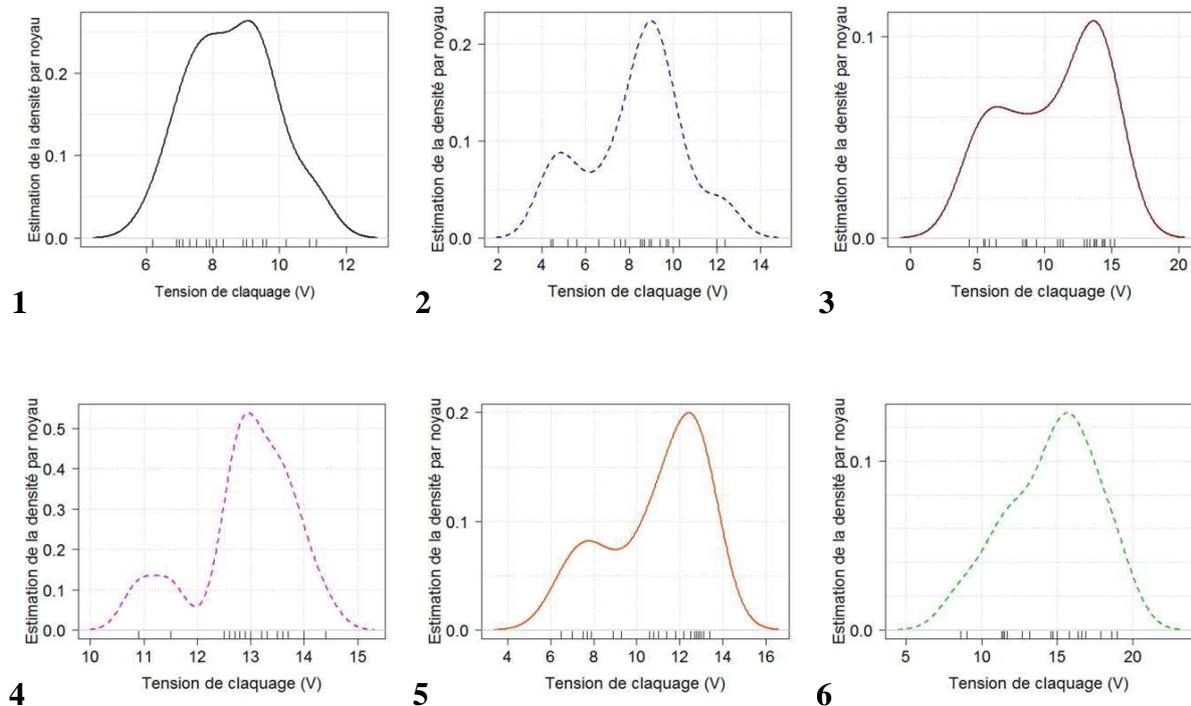


Figure IV. 6 : Estimation donnant la tendance des densités par noyau de la tension de claquage pour chaque démonstrateur de 1 à 6.

Sur les démonstrateurs présentant la dispersion des tensions de claquage la plus importante (1 et 6), nous remarquons que plusieurs distributions principales peuvent coexister. La séparation de ces distributions n'étant pas réalisable, nous les avons alors considérés comme une seule et même distribution.

Pour finir, le claquage prématuré des composants en inter-démonstrateur et intra-démonstrateur peut être le signe de défauts présents dans la nanostructure et/ou à l'instrumentation de mesure. Cela expliquerait le claquage plus dispersé des composants en inter-démonstrateur et intra-démonstrateur. Nous reviendrons sur ces aspects lors de l'étude des courants de fuite et une hypothèse sur la robustesse du composant.

Ayant évalué statistiquement nos capacités au sein de chaque démonstrateur, nous pouvons donc maintenant sélectionner de façon représentative nos composants pour approfondir notre étude.

#### IV.1.2 Analyse d'impédance des composants

Un condensateur réel, schématisé électriquement sur la Figure IV. 7, se définit par sa capacité  $C$  avec une prise en compte de ses éléments parasites : résistance série  $R_s$  (encore appelé ESR pour *Equivalent Series Resistance*) et inductance en série  $L_s$  (ou encore ESL pour *Equivalent Series Inductance*). Une résistance en parallèle avec  $C$  tient compte de la résistance d'isolement propre au diélectrique et de la résistance des courants de fuite de la capacité.

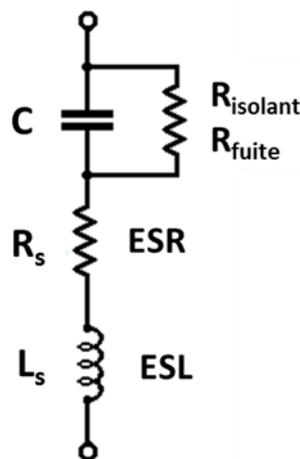


Figure IV. 7 : Schéma électrique du condensateur réel du modèle RLC à haute fréquence

Avec,

$C$ , la capacité du composant,

$R_{\text{isolant}}$ , la résistance d'isolement du diélectrique,

$R_{\text{fuite}}$ , la résistance représentant le courant de fuite de la capacité,

$R_s$ , la résistance série équivalente (ESR), soit la totalité des pertes ohmiques de la capacité,

$L_s$ , l'inductance série équivalente (ESL), soit la self-inductance effective de la capacité.

Afin d'étudier le comportement de cette capacité réelle, des mesures de spectroscopie par impédance ont dès lors été effectuées. L'impédance de la capacité se mesure en régime sinusoïdal ( $A\sin(\omega t + \varphi)$ ) de courant et de tension. L'impédance complexe se définit comme :

$$\underline{Z} = \frac{U_0}{I_0} (\cos\varphi + j\sin\varphi) \quad (\text{IV.5})$$

Où,

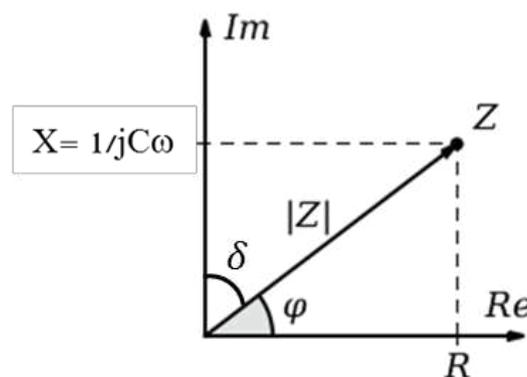
$$\frac{U_0}{I_0} = |Z| \quad (\text{IV.6})$$

$$\varphi = \arg(\underline{Z}) = \varphi_u - \varphi_i \quad (\text{IV.7})$$

avec  $|Z|$  le module de l'impédance (homogène à une résistance). La phase  $\varphi$  est le déphasage entre la tension et le courant et est équivalente à l'argument de l'impédance.

Ainsi de la représentation graphique de l'impédance (*Figure IV. 8*), il faut retenir que lorsque l'angle de la phase  $\varphi \rightarrow 0$ , l'impédance est résistive et quand la phase  $\varphi \rightarrow 90^\circ$ , l'impédance est capacitive.  $\delta$  est l'angle de perte diélectrique.

A noter que  $|Z|$  peut permettre d'évaluer la résistance du condensateur.



*Figure IV. 8: Représentation graphique de l'impédance  $\underline{Z}$  dans le plan complexe avec le module  $|Z|$  et la phase  $\varphi$*

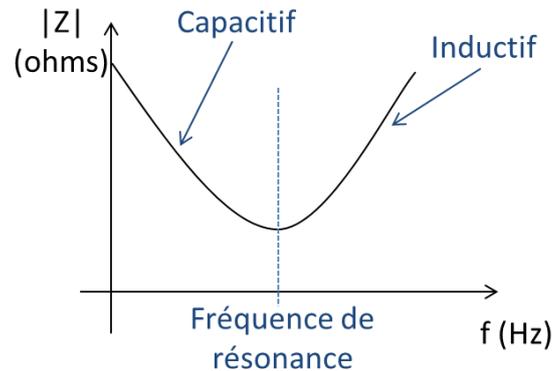
A haute fréquence, l'impédance du modèle RLC s'écrit comme :

$$\underline{Z} = R + j \left( L\omega - \frac{1}{C\omega} \right) \quad (\text{IV.8})$$

Le module de l'impédance  $|Z|$  se définit comme :

$$|Z| = \sqrt{R^2 + \left( L\omega - \frac{1}{C\omega} \right)^2} \quad (\text{IV.9})$$

Les différents comportements (capacitif et inductif) de  $|Z|$  sont représentés sur la *Figure IV. 9*.



*Figure IV. 9 : Représentation des différents comportements de  $|Z|$  en fréquence*

La fréquence de résonance est la fréquence pour laquelle  $|Z|$  est le plus faible comme nous pouvons le voir sur la *Figure IV. 9*. Ainsi, en considérant le modèle RLC, aux fréquences inférieures à la fréquence de résonance du système, le composant est capacitif ; par contre, il devient inductif au-delà de cette fréquence de résonance. Ainsi, aux fréquences inférieures à la résonance, le comportement capacitif peut être affecté par la résistance série. En effet, seule la capacité et la résistance sont mesurées aux fréquences inférieures à la résonance. Or, plus la fréquence va augmenter et plus le terme  $\frac{1}{C\omega}$  de l'équation IV.9 sera faible devant R qui ne varie pas suivant avec la fréquence. Cette résistance modélise la perte de puissance au sein du condensateur lors de sa charge et décharge. Cette perte d'énergie sous forme de chaleur est communément appelée perte par effet Joule liée à la résistance des connexions.

A haute fréquence, la résistance série est déterminée à partir de  $|Z|$  à la fréquence de résonance lorsque les parties imaginaire de la capacité et de l'inductance se soustraient.  $|Z|$  tracé suivant la fréquence donne une idée sur la fréquence de résonance des composants qui s'exprime comme :

$$\omega_0 = \frac{1}{2\pi\sqrt{LC}} \quad (\text{IV.10})$$

Les mesures d'impédance ont été effectuées sur un composant caractéristique de la distribution de chaque démonstrateur (*Figure IV. 10*).

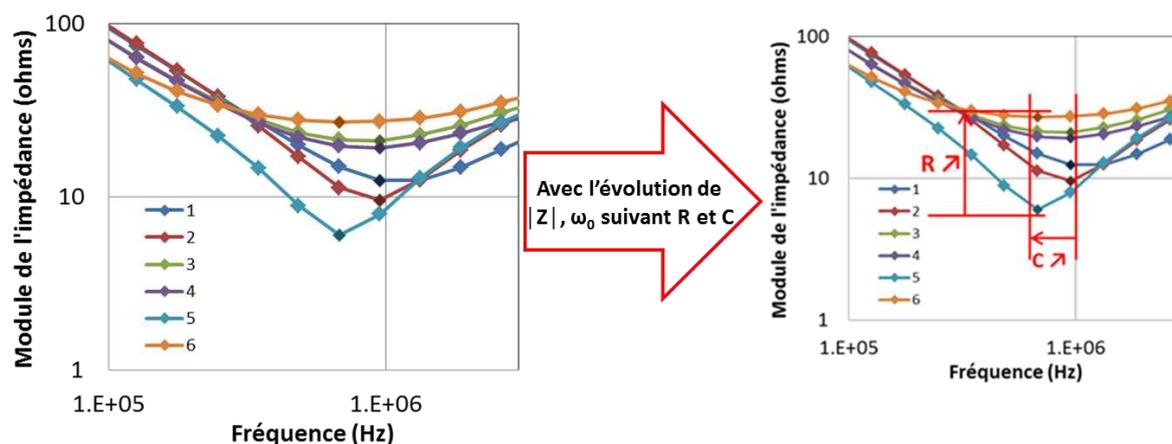


Figure IV. 10 : Module de l'impédance suivant la fréquence et la fréquence de résonance des différents démonstrateurs

Concernant la valeur de capacité, plus elle est élevée et plus la fréquence de résonance tend vers les basses fréquences pour l'ensemble du démonstrateur 6 au démonstrateur 2 (avec le gain de surface le plus faible). Seul le démonstrateur 5 qui a la capacité la plus élevée et le gain de surface le plus élevé, présente une fréquence de résonance plus faible que les démonstrateurs 1 et 2. A la fréquence de résonance,  $|Z|$  équivaut à la résistance série et nous remarquons que cette résistance série est la plus faible pour le démonstrateur 5 et la plus élevée pour le démonstrateur 6.

Les résistances séries déduites à partir des mesures d'impédances sont résumés dans le *Tableau IV. 4* pour les différents démonstrateurs suivant leur gain de surface développée.

Démonstrateurs	1	2	3	4	5	6
Gain de surface 3D/2D théorique	33.8	29.9	44.1	38.8	57.4	48.6
$C$ (nF)	17.2	16.4	20.6	20.6	26	27.8
$R_s$ ( $\Omega$ )	12.4	9.6	21.1	19.1	6.0	27

Tableau IV. 4 : Récapitulatif de la résistance série mesurée par impédance en fonction de la capacité mesurée pour chaque démonstrateur suivant son gain de surface 3D par rapport à une surface 2D

La tendance montre une résistance plus élevée à mesure que le gain de surface augmente comme observé sur *Tableau IV. 4*. Cette résistance varie de 9.6 à 27 ohms pour les démonstrateurs 1 et 6, présentant respectivement le gain de surface 3D de 29.9 à 48.6. Seul le démonstrateur 5 fait exception à cette règle pour des raisons sans doute relatives aux électrodes de ce composant MIM.

Pour résumer, les trois informations que nous pouvons déduire des mesures d'impédance, sont :

- La valeur de capacité influence la valeur de la fréquence de résonance. Plus la valeur de capacité est faible et plus la fréquence de résonance est élevée.
- La linéarité en fréquence est d'autant plus limitée que la résistance série est importante. Cette résistance série limiterait la capacité mesurée avant la fréquence de résonance, la faisant considérablement chuter. Les pertes par dissipation d'énergie liées à la résistance série sont alors en cause dans cette chute de la capacité.
- Nous avons montré que la résistance série augmente avec le gain de surface de la structure pour l'ensemble des démonstrateurs excepté pour le démonstrateur 5. La résistance série est la résistance de l'ensemble des connexions électriques (des électrodes). Ainsi, elle dépend de :
  - l'ensemble de la surface développée par les électrodes TiN de la capacité MIM au sein de la nanostructure du composant
  - du contact de l'électrode basse de TiN en fond de structure nanoporeuse sur l'électrode externe basse de silicium.

Il est donc possible que pour le démonstrateur 5, seule la résistance développée par les électrodes TiN au sein de la structure 3D soit en cause et que le contact en fond de pore soit meilleur que pour les autres démonstrateurs. Nous étudierons alors cette résistance série de contact sur l'électrode externe basse de silicium dans la partie IV.2.5.

### **IV.1.3 Etude des performances du composant MIM 3D**

Les performances de la capacité MIM se décrivent par la densité des courants de fuite, sa densité de capacité et d'énergie ainsi que la linéarité de la capacité en fréquence, tension et température. Il est à noter que les densités de capacité et d'énergie sont déduites de la statistique des capacités mesurées sur chaque démonstrateur. Les densités de courant de fuite et la linéarité de la capacité sont étudiées à partir de composants représentatifs de la distribution principale pour chacun des démonstrateurs.

#### ***IV.1.3.1 Densités de courants de fuite***

La densité des courants de fuite des différents démonstrateurs est présentée sur la *Figure IV.11* en fonction du champ électrique (jusqu'au claquage) appliqué au condensateur. Une rampe en tension est appliquée afin de déterminer les densités de courant de fuite et la tension de claquage. Concernant le champ électrique, l'épaisseur de diélectrique prise en compte est celle déterminée statistiquement dans le chapitre II.

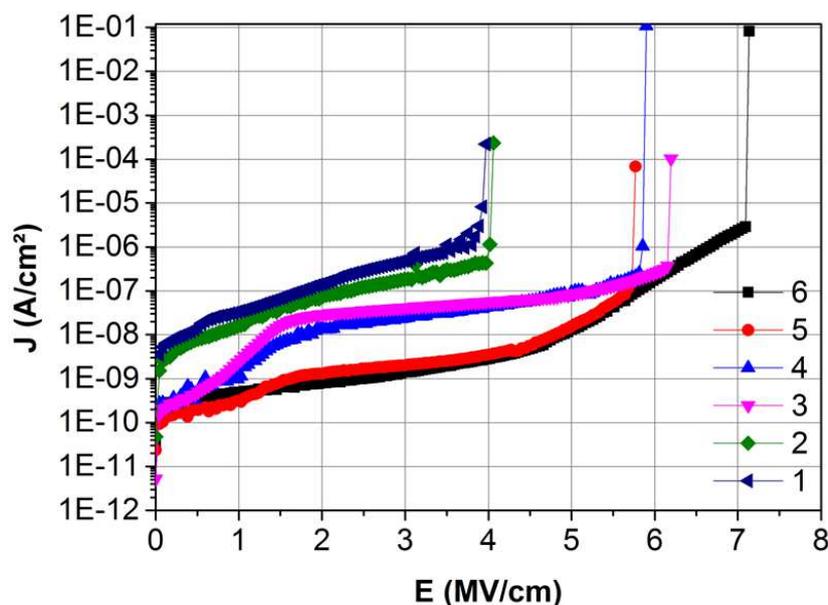


Figure IV. 11 : Densité des courants de fuite ( $J(\text{A}/\text{cm}^2)$ ) suivant le champ électrique ( $E(\text{MV}/\text{cm})$ ) de chacun des démonstrateurs

Pour commencer, nous n'avons pas réussi à décorréler de façon claire le mécanisme de conduction électrique prépondérant pour ces démonstrateurs car ces courants de fuite proviennent probablement de l'accumulation de plusieurs mécanismes de conduction.

Toutefois, les mécanismes de conduction au sein des différents composants MIM paraissent liés à la distance inter-pore de chaque démonstrateur. En effet, nous remarquons que les densités de courant de fuite et champs de claquage sont appariées suivant la densité de pore de chacun des composants. Ces densités de courant de fuite sont du même ordre de grandeur pour les démonstrateurs 1 et 2 avec une distance interpore de 406nm, les démonstrateurs 3 et 4 avec une distance interpore de 180nm et les démonstrateurs 5 et 6 avec une distance interpore de 138nm.

Ces densités de courant de fuite restent faibles et de l'ordre de  $\sim 3$  à  $5 \cdot 10^{-10}$  A/cm<sup>2</sup> à 1MV/cm et  $\sim 2 \cdot 10^{-9}$  A/cm<sup>2</sup> à 3MV/cm pour les composants 5 et 6 présentant les meilleures densités de courant de fuite. Ces courants de fuite s'avèrent être du même ordre que ceux de la littérature. En effet, les courants de fuite atteignent  $5 \cdot 10^{-9}$  A/cm<sup>2</sup> à 3MV/cm après élargissement des pores et ajout d'une couche barrière et de passivation d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  sur une structure nanoporeuse [27]. Les auteurs ont rapporté que des effets de pointe en surface de la structure nanoporeuse influent sur le champ électrique en provoquant un claquage prématuré suite à des courants de fuite trop élevés. Cependant, L.Haspert et al., montré que suite à un traitement de surface de la structure nanoporeuse par lissage du sommet des pores, les courants de fuite sont réduits par 10. Ainsi, à 1MV/cm, les courants de fuite sont de  $10^{-9}$  A/cm<sup>2</sup> puis de l'ordre de  $10^{-10}$  A/cm<sup>2</sup> après ajout d'une barrière de diffusion d'impureté dans le diélectrique provenant de la structure d'alumine nanoporeuse (structure dans laquelle est modélisée la capacité MIM) [35].

Il est à noter que dans notre cas, la structure d'alumine nanoporeuse est élargie à l' $\text{H}_3\text{PO}_4$ , ce qui limite la rugosité des parois [27] et que la couche barrière de diffusion des impuretés est

l'électrode basse de TiN. Cependant, aucun lissage de la surface de la matrice nanoporeuse n'a été effectué.

Les courants de fuite plus élevés pour certains démonstrateurs (1 à 4) pourraient s'expliquer par :

- des effets de pointe sur le diélectrique en haut et en fond de pore lié à une sur-gravure de la structure nanoporeuse,
- une robustesse du composant limitée par la rugosité du plot supérieur de contact entraînant une fragilisation du composant la mesure électrique lors du pose de pointe mécanique directement sur le plot d'aluminium servant d'électrode externe haute.

Une investigation sera menée sur les causes des courants de fuites élevées entraînant un claquage prématuré des composants dans la partie IV.2.3.

#### ***IV.1.3.2 Densités de capacité et densités d'énergie***

La densité de capacité surfacique équivalente, la densité de capacité volumique et la densité d'énergie volumique ont été mesurée pour l'ensemble des 6 démonstrateurs ainsi qu'un septième démonstrateur optimisé avec une épaisseur de l'ordre de 15nm contre 22nm pour les 6 démonstrateurs et avec un gain de surface 3D par rapport à la surface 3D de l'ordre de 59 contre 57 pour le démonstrateur 5. Ce septième démonstrateur a été fabriqué sur une matrice nanoporeuse dont la couche barrière d'alumine nanoporeuse a été optimisée sur la couche métallique intermédiaire de titane (voire chapitre III). Nous reviendrons sur ce composant dans la partie IV.3.2.

#### **Densité de capacité**

Une comparaison des densités de capacité expérimentales avec celles déterminées théoriquement à partir des équations de capacité du chapitre II est effectuée. Les densités de capacité expérimentales sont obtenues par le rapport de la capacité moyenne mesurée sur la surface 2D du plot de contact de 0,137mm<sup>2</sup> de surface moyenne, servant d'électrode supérieure. Pour les densités de capacité théoriques, une épaisseur de 22±2nm d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est prise en compte (suivant l'incertitude des épaisseurs d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mesurées à l'aide d'images MEB pour chacun des démonstrateurs (cf chapitre II)) avec une permittivité diélectrique de 9. Ces densités de capacité planaire équivalente expérimentales et théoriques sont exprimées en fonction du gain théorique de surface 3D développée par le diélectrique sur la surface 2D du plot de contact sur la *Figure IV. 12*. Le numéro de chacun des 6 démonstrateurs est rappelé en dessous de chacune des densités de capacité

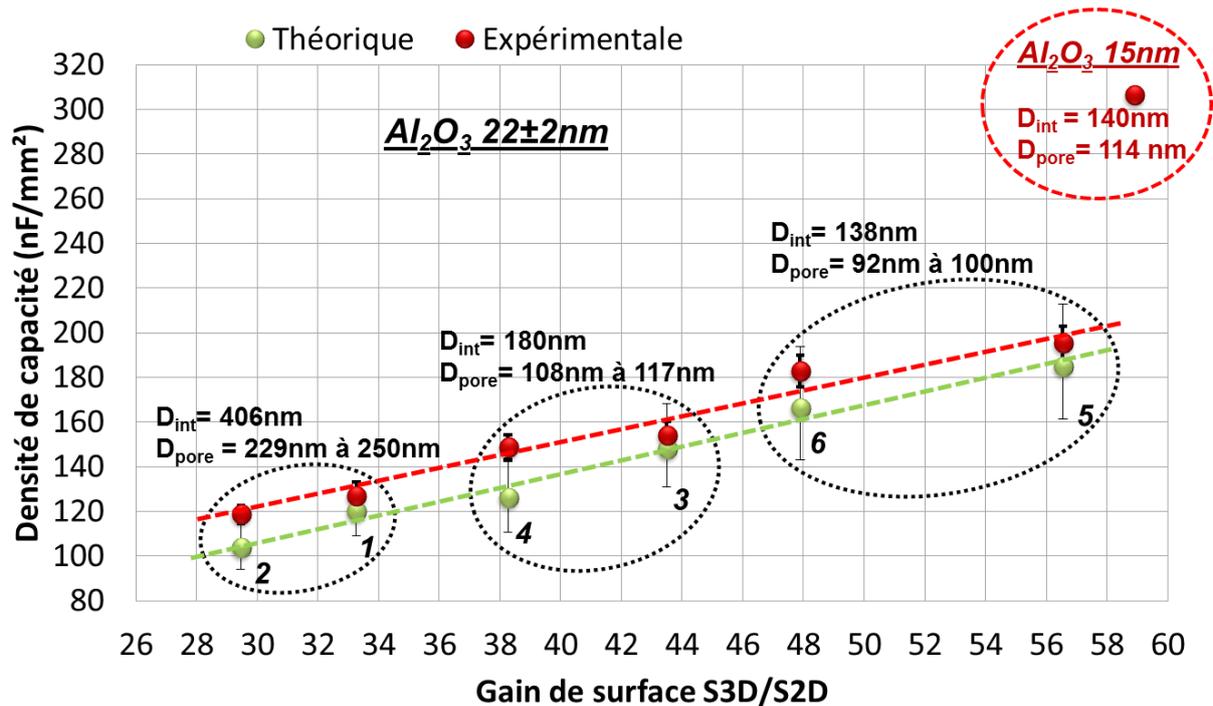


Figure IV. 12 : Comparaison des densités de capacité théoriques et expérimentales en fonction du gain de surface théorique et suivant le diamètre de pore et la distance interpore

En se limitant aux 6 démonstrateurs avec une alumine d'épaisseur 20 nm, ce graphe nous permet de faire les constats suivant :

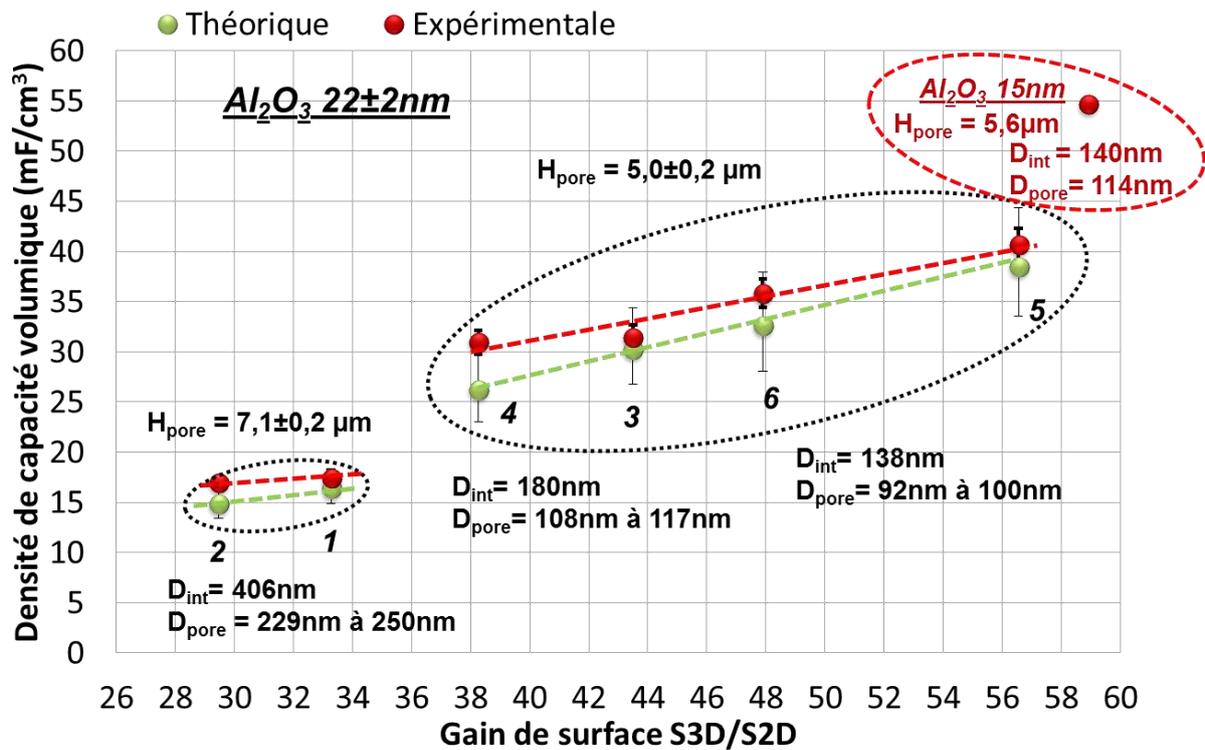
- La densité de capacité surfacique équivalente s'accroît de façon linéaire avec le gain de surface 3D par rapport à la surface 2D. Ce gain de surface 3D/2D augmente avec la réduction de la distance interpore (ou densité de pore) et le diamètre de pore. La caractéristique linéaire expérimentale  $y = 2,97x + 31,05$  peut être tracée avec un coefficient de linéarité de 96%. La caractéristique linéaire théorique est  $y = 3,03x + 15,44$  avec un coefficient de linéarité de 98%.
- La distance interpore de 138nm, la plus faible et le diamètre de 100nm, le plus élevé pour cette même distance interpore, nous permettent d'obtenir la densité de capacité surfacique équivalente expérimentale la plus forte, de l'ordre de  $195 \pm 6 \text{ nF/mm}^2$  (démonstrateur 5).
- La tendance théorique de la densité de capacité surfacique est plus faible que la tendance expérimentale. De plus, pour une distance interpore donnée, nous remarquons que plus le diamètre augmente et plus la densité de capacité surfacique équivalente expérimentale se rapproche de la densité de capacité théorique. Nous reviendrons plus tard sur l'explication de cet écart.

Nous considérons maintenant le composant obtenu avec la couche intermédiaire de titane. Ce composant présente une épaisseur de diélectrique de l'ordre de  $15 \pm 1 \text{ nm}$ , plus faible que les 6 autres démonstrateurs. Nous remarquons que la densité de capacité équivalente est bien supérieure à la tendance linéaire des 6 démonstrateurs. Elle est plus élevée de l'ordre de 45% par rapport au démonstrateur 5 présentant la densité de capacité surfacique la plus importante. Les raisons expliquant ce résultat, sont :

- en premier lieu, l'épaisseur de diélectrique est 32% plus faible ce qui augmente naturellement considérablement la densité de capacité surfacique équivalente.
- le diamètre de pore influence également cette augmentation, il est de l'ordre de 114nm contre 100nm pour le démonstrateur 5 pour une distance interpore du même ordre de grandeur. Ainsi, pour une distance interpore de 140nm pour ce démonstrateur contre 138nm pour le démonstrateur 5, le diamètre plus important et permet d'augmenter le gain de surface et de ce fait, la densité de capacité surfacique équivalente.

### Densité de capacité volumique

La densité de capacité volumique prend en compte la hauteur de pore et donc le volume de la matrice nanoporeuse contrairement à la densité de capacité surfacique équivalente. La *Figure IV. 13* représente la comparaison des densités de capacité volumiques expérimentalement mesurées et théoriques pour les 6 démonstrateurs et le démonstrateur optimisé.



*Figure IV. 13 : Comparaisons des densités de capacité volumique théoriques et expérimentales en fonction du gain de surface théorique et suivant le diamètre de pore, la distance interpore et la hauteur de pore  $H_{pore}$  de la structure nanoporeuse*

En se limitant aux 6 démonstrateurs, nous observons sur le graphe de la *Figure IV. 13*, deux tendances linéaires liées aux différentes hauteurs des pores de la structure nanoporeuse de  $7,1 \pm 0,2 \mu m$  pour les structures les plus larges contre  $5,0 \pm 0,2 \mu m$  pour les plus denses :

- la première tendance liée à la hauteur de pore de  $7,1 \pm 0,2 \mu m$  peut être donnée par l'équation théorique  $y = 0,42x + 2,39$  et l'équation expérimentale  $y = 0,12x + 13,55$  pour la distance interpore,  $D_{int}$ , de 406nm.

- la seconde tendance linéaire pour l'épaisseur de  $5,0 \pm 0,2 \mu\text{m}$ , est donnée théoriquement par  $y = 0,66x + 1,06$  et expérimentalement par  $y = 0,57x + 8,22$  pour les distances interpore entre 138nm et 180nm. Le coefficient directeur de l'équation linéaire étant plus important dans ce cas par rapport au point précédent, il apparaît ainsi plus intéressant de travailler sur ce type de structure si on souhaite optimiser la densité de capacité volumique.

La seule différence avec la densité de capacité étant la hauteur des pores de la structure nanoporeuse, les mêmes commentaires sur la différence entre les données expérimentales et théoriques restent valables pour les 6 démonstrateurs.

Nous remarquons à nouveau que pour chaque distance interpore, plus le diamètre des pores est faible et plus la densité de capacité expérimentale s'éloigne de la densité théorique. Les valeurs théoriques de la densité de capacité volumique restent plus faibles que les valeurs expérimentales. La cause peut être une sous-estimation du volume calculée théoriquement par rapport au volume réel occupé au sein de la structure nanoporeuse présentant des défauts en volume comme nous le verrons plus tard. Ces défauts se présentent comme des dendrites en fond de pore et des pores subdivisés. Ainsi, élargir davantage la structure permettrait de réduire ces défauts de volume au sein de la structure et de se rapprocher alors de la théorie.

Concernant le septième démonstrateur, la même remarque que pour les densités de capacité surfacique équivalente peut être faite. D'autant plus que sa hauteur de pore est de l'ordre de  $5,6 \mu\text{m}$ .

### Densité d'énergie volumique

La densité d'énergie volumique permet de prendre en compte la tension de claquage en plus de la densité de capacité volumique. Cette densité d'énergie  $E$ , en  $\text{Wh}/\text{cm}^3$ , se définit comme :

$$E = \frac{1}{2} \frac{C}{V} V_{bd}^2 = \frac{1}{2} \frac{C}{S \cdot H} V_{bd}^2 \quad (\text{IV.11})$$

Avec  $C$ , la capacité en  $\text{F}$ ,  $V$ , le volume en  $\text{cm}^3$  équivalent à la surface du plot en surface par la hauteur et  $V_{bd}$ , la tension de claquage.

La Figure IV. 14 représente la densité d'énergie en fonction du gain de surface 3D/2D.

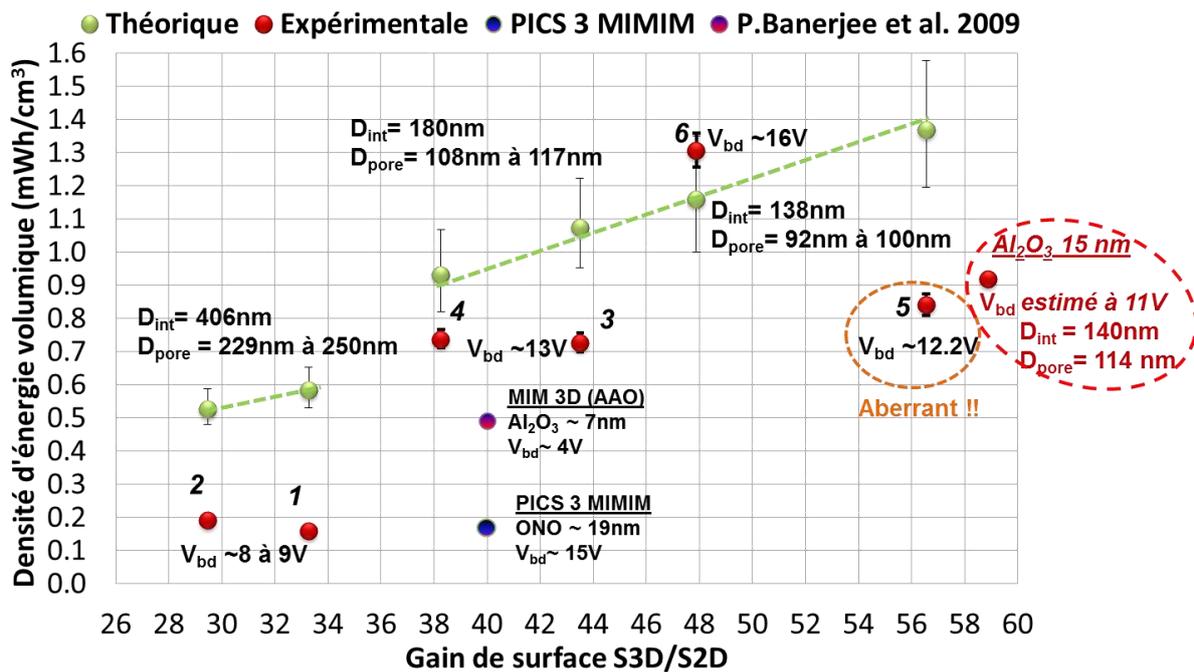


Figure IV. 14 : Comparaisons des densités d'énergie volumique théoriques et expérimentales en fonction du gain de surface théorique et suivant le diamètre de pore et la distance interpore

Plusieurs comparaisons sur la densité d'énergie volumique peuvent être faites à partir de ce graphe.

- La première comparaison est faite entre les six démonstrateurs :
  - Expérimentalement, les deux comportements linéaires observés précédemment ont cette fois disparus à la différence du comportement sur les valeurs théoriques qui, elles, continuent à suivre ces tendances linéaires (une tension 16V est considérée pour le calcul théorique des densités d'énergie. Il s'agit de celle du démonstrateur 6 présentant la tension de claquage la plus importante).
  - Concernant la comparaison entre les densités d'énergie expérimentales et théoriques des densités d'énergie volumique, nous remarquons que plus la structure du démonstrateur est dense et moins l'écart entre les valeurs expérimentales de densité d'énergie volumique s'écarte des valeurs théoriques, excepté pour le démonstrateur 5.

Pour la distance interpore de 406nm et le diamètre de pore de l'ordre de 229nm à 250nm, la densité d'énergie volumique expérimentale est un peu plus de 3 fois plus faible que la valeur théorique (de 0,16mWh/cm<sup>3</sup> et 0,19mWh/cm<sup>3</sup> contre 0,53mWh/cm<sup>3</sup> et 0,59mWh/cm<sup>3</sup>). Pour la distance interpore de 180nm, les valeurs théoriques sont comprises entre 0,93mWh/cm<sup>3</sup> et 1,37mWh/cm<sup>3</sup> contre 0,74mWh/cm<sup>3</sup> et 1,3mWh/cm<sup>3</sup> pour les valeurs expérimentales. L'écart est donc moindre.

- Seules les valeurs expérimentales de la densité d'énergie du démonstrateur 6 se rapprochent de la théorie (compris dans la barre d'erreur théorique). Avec la meilleure tension de claquage et la distance interpore et le diamètre de pore les plus faibles, sa densité d'énergie est de l'ordre de 1,3mWh/cm<sup>3</sup>.

Nous pouvons expliquer les écarts à la théorie de ces densités d'énergie par les tensions de claquage. Ces tensions de claquage devraient être de même valeur. Cependant, nous avons constaté précédemment que les tensions de claquage diminuaient avec l'augmentation de la distance interpore. De fait, pour les distances interpores de 406nm, 180nm et 138nm, les valeurs de tensions de claquage sont de l'ordre respectivement, de 8V à 9V, de 13V et de 16V. Il y a une exception sur le démonstrateur 5 qui présente une tension de claquage plus faible (de l'ordre de 12V) ce qui n'est pas dans la logique de l'évolution géométrique car elle est beaucoup plus faible que celle mesurée dans le démonstrateur 6 par exemple.

Nous analyserons les causes de ces écarts plus tard à partir de la robustesse du composant influant également sur les courants de fuite et tensions de claquage.

- La seconde comparaison porte sur la densité d'énergie des 6 démonstrateurs avec celle du composant optimisé de 15nm de diélectrique Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Du fait de problèmes de résistances obtenues sur ce composant, lors de la mesure de courants de fuite, il ne nous a pas été possible de déterminer expérimentalement la tension de claquage. Pour arriver à en donner une estimation, nous avons simplement fait une règle de trois à partir de la valeur de la tension de claquage de 16V obtenue sur les démonstrateurs avec une épaisseur de diélectrique Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 22±2nm. Nous avons alors estimé une tension de claquage de l'ordre de 11V pour une épaisseur d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de l'ordre de 15nm. Pour une telle valeur de la tension de claquage, la densité d'énergie volumique atteint une valeur de 0,92mWh/cm<sup>3</sup>. Cette valeur est bien plus faible que celle obtenue pour le démonstrateur 6.

Nous en concluons qu'en réduisant l'épaisseur de diélectrique, on dégrade la densité d'énergie volumique stockée mais également la quantité maximale de charges stockées au sein du composant malgré une densité de capacité plus importante. De ce fait, le champ de claquage dépendant de l'épaisseur de diélectrique, influe davantage que le gain de surface 3D.

- La dernière comparaison des densités d'énergie volumique expérimentales peut être faite avec celle de l'état de l'art actuel reporté également sur la *Figure IV. 14* :
  - par rapport à la double MIM 3D PICS<sup>7</sup> microstructurée d'IPDIA. Il s'agit du composant de référence d'IPDIA obtenu par gravure du silicium et il est constitué d'un diélectrique multi-couche oxyde-nitride (ONO) de 19nm d'épaisseur. Pour un gain de surface de l'ordre de 40, une densité d'énergie volumique de l'ordre de 0,17mWh/cm<sup>3</sup> est obtenue pour ce composant. Cette valeur est du même ordre de grandeur que celle obtenue pour nos démonstrateurs (1 et 2) présentant les plus faibles densités d'énergie avec une simple MIM. Ces démonstrateurs 1 et 2 présentent un gain de surface (~30) plus faible. Notre meilleure densité d'énergie volumique (obtenue pour le démonstrateur 6) est de près de 8 fois supérieure à celle de ce composant double MIM. Le gain de surface de la structure nanoporeuse par rapport à la microstructure de silicium en est la cause.
  - par rapport à la littérature avec la MIM 3D dans une structure d'alumine nanoporeuse avec une épaisseur d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de l'ordre de 7nm [27]. Pour un gain de surface de 38 avec le démonstrateur 4, nous atteignons une densité d'énergie de l'ordre de 0,7mWh/cm<sup>3</sup> contre 0,5mWh/cm<sup>3</sup> pour la MIM 3D nanostructurée de Banerjee et al avec le gain de surface de 40. Nous dépassons la densité d'énergie de Banerjee et al. en paramétrant différemment les composants de nos démonstrateurs. Ainsi, une densité de pore plus faible est utilisée de l'ordre de 6.10<sup>9</sup>cm<sup>-2</sup> contre 10<sup>9</sup>cm<sup>-2</sup> dans la littérature et une épaisseur diélectrique plus élevée est déposée, de l'ordre de 15 à 22nm contre 7 à 10nm dans la littérature. Nous avons donc davantage opté pour la fiabilité du composant (tension de claquage plus élevée) que pour le gain de surface. Les densités d'énergie expérimentales obtenues restent dans la gamme de celles données à l'état de l'art dans la littérature avec des valeurs comprises entre 0,5mWh/cm<sup>3</sup> et 1,4mWh/cm<sup>3</sup> [27] [36].

Le démonstrateur 6 présentant le meilleur compromis sur l'ensemble des performances et des facteurs géométriques des structures d'alumine constituées d'une épaisseur de 22±2nm, il a été choisi pour mener une étude plus exhaustive de la linéarité de nos structures capacitatives nanoporeuses.

#### ***IV.1.3.3 Linéarité de la capacité MIM 3D en tension, en fréquence et en température***

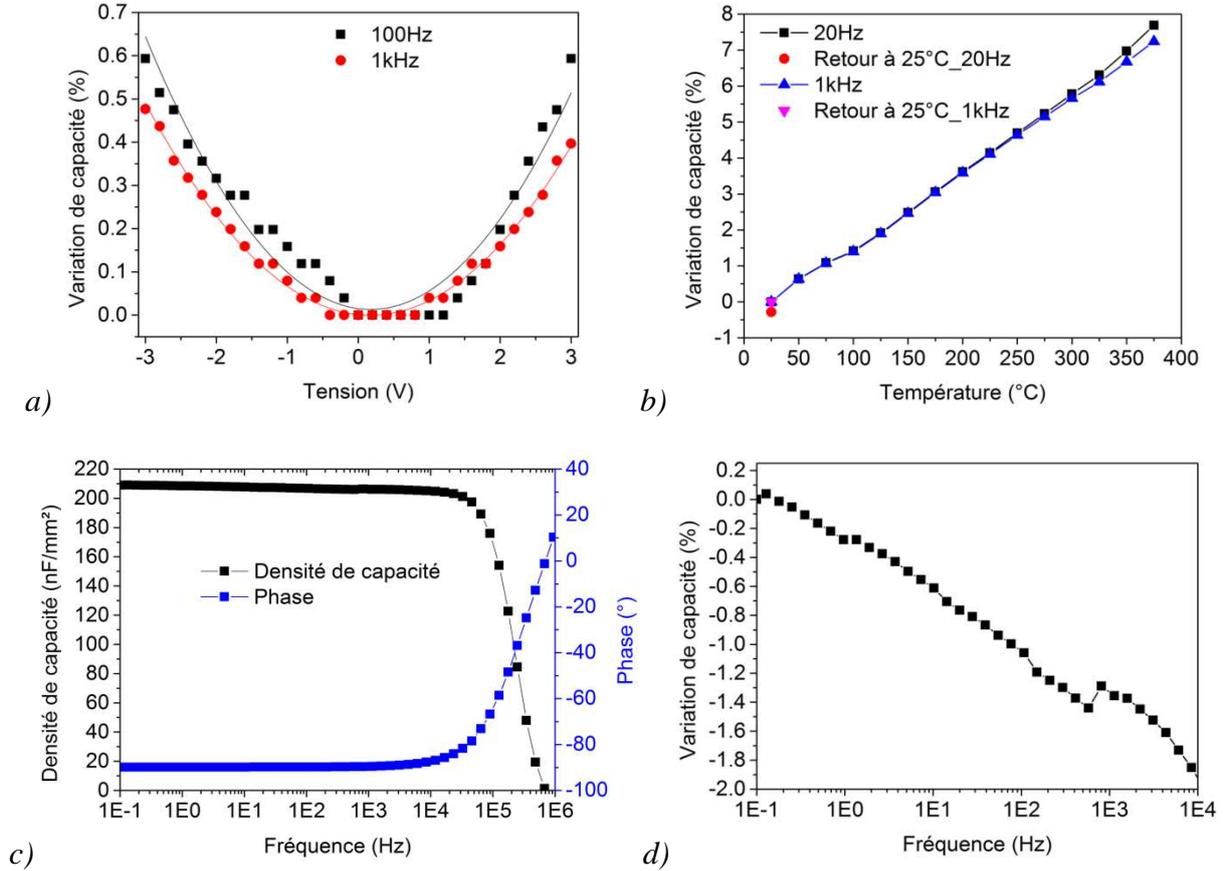
La stabilité en tension continue (superposée à une tension alternative), en fréquence et en température d'une capacité dépend principalement du diélectrique utilisé. Le choix de cette capacité est lié à plusieurs facteurs : tout d'abord ce démonstrateur présente le meilleur potentiel en termes de performances énergétiques et mérite donc qu'on s'y attarde. Ensuite, les performances théoriques et mesurées sont très proches (cf.*Figure IV. 14*). Enfin, ce démonstrateur appartient aux familles contenant la plus grande densité de capacités, ce qui en fait là encore un élément de choix pour une future intégration dans les applications. Le

---

<sup>7</sup> Passive Integrated Connecting Substrate

diélectrique  $\text{Al}_2\text{O}_3$  constituant cette capacité a une épaisseur mesurée expérimentalement de l'ordre de  $22 \pm 2 \text{ nm}$ .

La *Figure IV. 15* représente la stabilité en tension, température et fréquence de notre composant MIM au travers de la variation de la capacité.



*Figure IV. 15: Variation de la capacité suivant (a) la tension, (b) la température et (c) la fréquence et (d) la densité de capacité et phase suivant la fréquence*

La non-linéarité en tension de la capacité déterminée à partir des courbes C-V entre -3V et 3V à 100Hz et 1kHz est présentée sur la *Figure IV. 15* (a). Cette non-linéarité en  $C(V)$  [113] bien connue dans les oxydes [5] [6] est classiquement représentée à travers l'équation :

$$C(V) = C_0(\alpha V^2 + \beta V + 1) \quad (\text{IV.12.a})$$

ou encore

$$\frac{\Delta C}{C_0} = \frac{C(V) - C_0}{C_0} = \alpha V^2 + \beta V \quad (\text{IV.12.b})$$

avec  $C_0$  la capacité obtenue à une tension continue nulle et les coefficients  $\alpha$  et  $\beta$  qui sont respectivement les coefficients linéaires et quadratiques de la capacité.

La variation de la capacité est principalement influencée par le coefficient de tension quadratique  $\alpha$ . Ce coefficient de tension est déterminé à l'aide de l'équation (IV.12.b) et des

approximations polynomiales représentées sur la *Figure IV. 15 (a)*. Le coefficient de tension quadratique  $\alpha$  est d'environ 627 ppm/V<sup>2</sup> à 100Hz contre 489 ppm/V<sup>2</sup> à 1 kHz.

Ce coefficient est connu pour diminuer avec l'augmentation de la fréquence et augmenter avec l'épaisseur de diélectrique [114]. Dans la littérature [114], pour une épaisseur de 20nm d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> déposée par ALD, le coefficient de tension quadratique  $\alpha$  est de 681 ppm/V<sup>2</sup> à 1MHz. De fait, le coefficient de tension quadratique expérimental peut être considéré meilleur dans notre cas. Ces résultats sur le diélectrique Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> peuvent être comparés à un oxyde de référence, l'oxyde nitrure. Ce dernier possède un coefficient de tension quadratique de 247ppm/V<sup>2</sup> à 1kHz pour une épaisseur de diélectrique de 30nm [5]. Sachant que les courants de fuite plus importants dans les diélectriques fins ont un impact considérable sur la variation en tension de la capacité [114] [115], nos résultats apparaissent comme légèrement moins favorables que ceux du nitrure. Cependant, la variation de capacité reste faible avec 0,6% à 100Hz contre 0,4% à 1 kHz à 3V (20% de la tension de claquage V<sub>bd</sub>). Ceci est le signe d'une bonne stabilité de la capacité en tension avec notamment de faibles courants de fuite de l'ordre de 5.10<sup>-10</sup>A/cm<sup>2</sup> à 1MV/cm (cf.*Figure IV. 11*).

La dérive en température de la capacité MIM est présentée dans la *Figure IV. 15(b)* à 20Hz et 1kHz. On peut relever une très bonne stabilité en température avec une capacité qui revient à sa valeur initiale à 25°C après une montée à 375°C.

Déterminons le coefficient de température,  $\alpha_2$ , à partir de l'équation linéaire (IV.13.a) :

$$C = C_0(1 + \alpha_2 \Delta T) \quad (\text{IV.13.a})$$

Avec C, la capacité à la température maximale, T<sub>max</sub>, que nous prendrons à 375°C

C<sub>0</sub>, la capacité à la température initiale, 25°C,

$\Delta T$ , la différence de température entre 25°C et 375°C.

Le coefficient de température est donc donné par :

$$\alpha_2 = \frac{C_{375^\circ\text{C}} - C_{25^\circ\text{C}}}{C_{25^\circ\text{C}}(375 - 25)} \quad (\text{IV.13.b})$$

Le coefficient thermique déterminé par l'équation (IV.13.b) est de l'ordre de 220 ppm/°C à 20Hz contre 193ppm/°C à 1 kHz. Ce coefficient est proche de celui observé dans des condensateurs à base de nitrure à 187ppm/°C à 1 kHz. De plus, nous remarquons que notre capacité présente une bonne robustesse en température, car elle tient jusqu'à 375°C avec une dérive de l'ordre de 8% par rapport à sa valeur à température ambiante.

La linéarité en fréquence de la capacité MIM 3D est présentée par la densité de capacité suivant la fréquence en dessous de 20kHz et la variation de la capacité en fréquence, respectivement dans la *Figure IV. 15 (c)* et (d) à 1V. La densité de capacité est stable en dessous de 20kHz avec une phase supérieure à 89,5 qui confirme la mesure réelle de la capacité sans l'impact des parasites (résistance série) à ces faibles fréquences. La diminution de capacité est liée aux phénomènes de relaxation dans le diélectrique en relation avec la

dépendance en fréquence de la permittivité en raison de la constante de temps des dipôles électriques. Ce démonstrateur MIM a une variation de capacité en dessous  $|-2\%$  montrant une bonne linéarité en fréquence et des phénomènes de relaxation limités en dessous de 20 kHz.

Pour résumer, ce démonstrateur MIM nanostructuré présente de bonnes performances pour des fréquences inférieures à 20 kHz. En effet, la stabilité thermique est excellente, le coefficient quadratique de la courbe  $C(V)$  est modéré et la densité de capacité s'avère relativement stable avec une phase proche de  $90^\circ$ . Enfin, le diélectrique  $Al_2O_3$  présente peu à pas de phénomènes de relaxation à basse fréquence.

On a vu dans le chapitre III qu'un traitement thermique permettait d'améliorer la linéarité en fréquence du composant. Il serait ainsi intéressant de reprendre l'étude menée dans ce paragraphe pour des échantillons ayant subi un traitement thermique. La disponibilité de temps nous a empêchés de mener cette étude mais on peut être naturellement optimiste sur le fait qu'on pourra facilement étendre la gamme de fréquence disponible avec ces nanostructures à l'issue de ces traitements.

## IV.2 Écarts à la théorie et erreurs de mesure identifiés

Les travaux présentés dans ce chapitre ont été réalisés alors que les démonstrateurs n'étaient pas encore totalement optimisés puisque cette optimisation a constitué une préoccupation tout au long de cette thèse. La robustesse du composant et le contact mécanique des pointes de mesure influent sur les résultats électriques. Les problèmes ou anomalies constatés par rapport aux estimations théoriques de par les caractérisations électriques peuvent être :

- Une répétabilité limitée du nanocondensateur sur un même démonstrateur. Une dispersion des données expérimentales en termes de capacité et de courant de fuite statistiques sur un même échantillon est observée.
- Une répétabilité limitée du champ de claquage entre chaque échantillon. Une dispersion des données expérimentales en termes de courant de fuite statistique est constatée entre les échantillons avec claquage précoce des structures les plus larges.
- Un écart entre les données expérimentales et théoriques en termes de densité de capacité et de densité d'énergie volumique.
- Le problème de non-linéarité en fréquence lié au contact en fond de pore avec la présence d'une résistance série élevée et la présence d'une capacité parasite.

L'ensemble de ces problématiques et leurs causes hypothétiques sont résumées dans le diagramme ci-après (*Figure IV. 16*) :

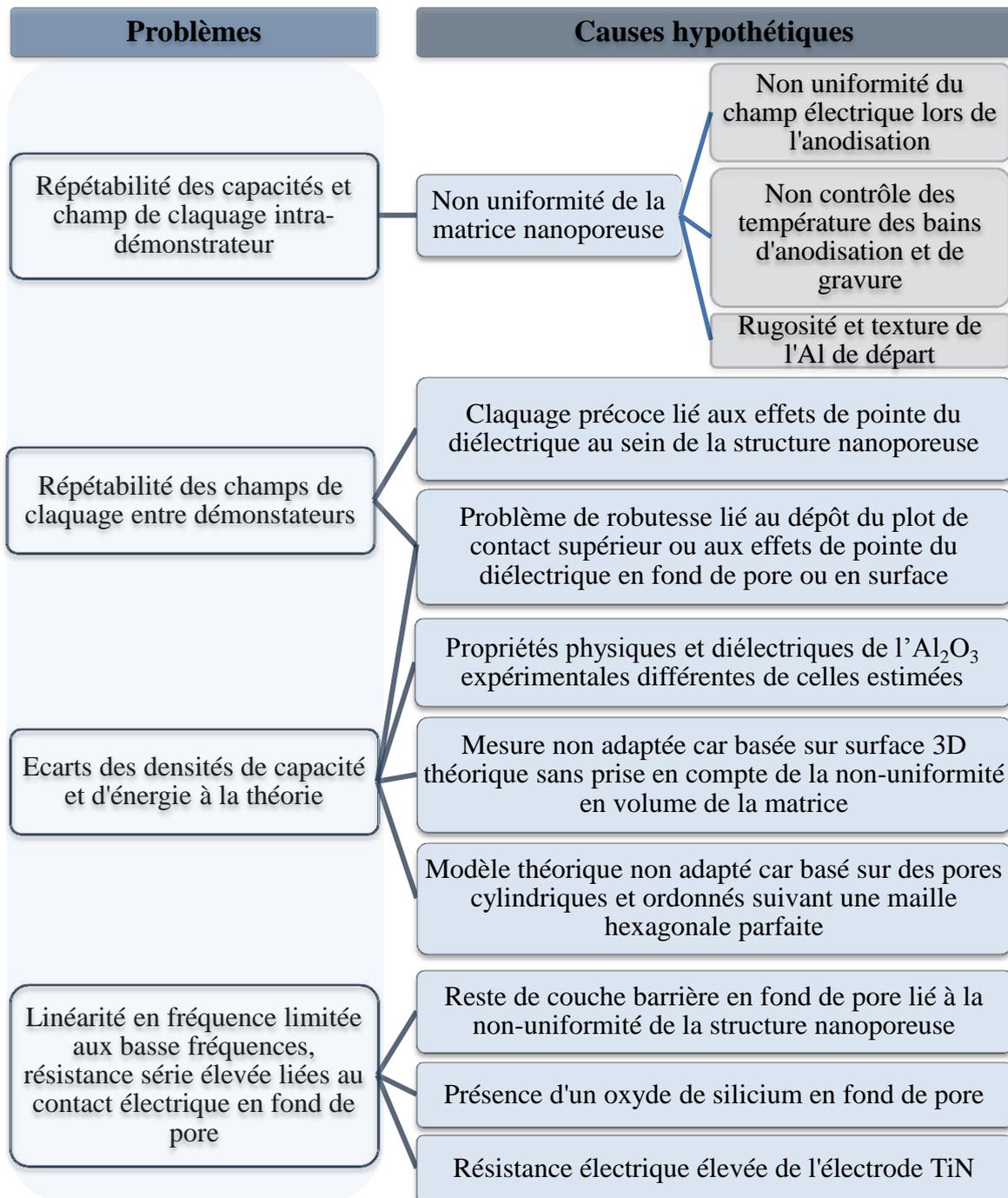


Figure IV. 16 : Diagramme récapitulatif des problèmes et causes hypothétiques à l'origine des écarts à la théorie

### IV.2.1 Les principales causes hypothétiques à analyser

L'écart des mesures expérimentales à l'estimation théorique des densités de capacité et densité énergétique est lié à une capacité plus faible qu'estimée et des claquages précoces du composant. Ces faibles capacités et champ de claquage mesurés, leur dispersion sur et entre chaque échantillons peuvent être en lien avec :

- La non-uniformité locale de la structure nanoporeuse du fait de la rugosité et à de la texture de l'aluminium de départ et les non-uniformités du champ électrique local en relation avec le mode de contact en face arrière durant l'anodisation. Elle peut être à l'origine de défauts de dépôt ALD au sein de la structure avec des courants de fuite élevés et un claquage prématuré. La non-uniformité globale de la structure nanoporeuse serait liée aux variations de température et à l'agitation non contrôlée dans le bain d'anodisation avec des variations de couleurs, visible à l'œil nu, en surface de la structure anodisée. Elle pourrait entraîner une dispersion en termes de champ de claquage sur un même échantillon.
- Les problèmes de robustesse du composant peuvent avoir deux origines. D'un côté, les effets de pointe du diélectrique en fond de pore avec notamment, une sur-anodisation ou sur-gravure à certains endroits d'un même échantillon liées aux non-uniformités locales de la matrice. D'un autre côté, les défauts du plot de l'électrode supérieure d'aluminium moins dense sur les nanostructures les plus larges. Le mode de dépôt par évaporation du plot de contact d'aluminium n'est pas adapté à la nanostructure. Ces défauts entraînent la fragilisation de la capacité 3D lors du posé de pointe mais favorisent également les courants de fuite plus élevés.
- Les propriétés physique et diélectrique de l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  au sein de la structure nanoporeuse telles que sa conformité, sa permittivité relative, ses pertes diélectrique. Elles peuvent faire varier les valeurs de capacité mais également celles du claquage du composant.
- La mesure de surface et de porosité n'est pas adaptée car elle réside sur des images en vue de dessus des pores qui ne tiennent pas compte des défauts de volume de la matrice nanoporeuse. La mesure de la surface 3D et de la porosité s'effectue à l'aide d'image MEB et avec le logiciel de traitement d'image *ImageJ*. De plus, le modèle théorique de surface est basé sur des pores cylindriques et ordonnés selon une maille hexagonale parfaite alors qu'en pratique, la structure d'alumine nanoporeuse comprend des défauts de volume (pores divisés en 2, pores mal formés avec des zones dendritiques).
- La contribution du fond de pore avec les possibles absences de contact du diélectrique avec l'électrode de TiN ou encore des parasites en fond de pore tels que la résistance série et la capacité parasite. Ces parasites sont liés à la présence de reste de couche barrière d'alumine non totalement gravé en fond de pore et à la possible présence

d'oxyde de silicium toujours en fond de pore en raison des non-uniformités de la matrice d'alumine nanoporeuse. La résistance élevée de l'électrode de TiN peut aussi être en cause.

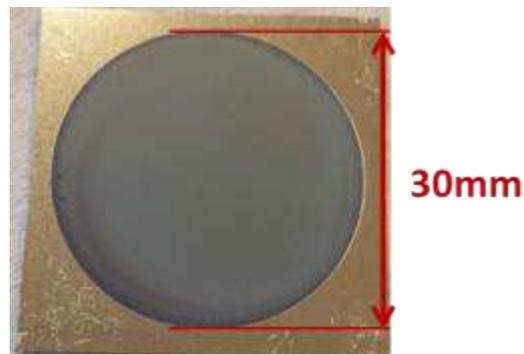
Évaluons maintenant un peu plus en détail ces différentes causes.

#### IV.2.2 Non-uniformité de la structure nanoporeuse ?

Les non-uniformités de la matrice nanoporeuse sont sensibles aux conditions expérimentales de l'anodisation comme un champ électrique non uniforme, des variations de température dans le bain d'anodisation ou encore la rugosité et la texture de l'aluminium de base à l'anodisation.

##### Non-uniformité globale de la structure nanoporeuse

La non-uniformité globale de la structure nanoporeuse peut être visible à l'œil nu sur un démonstrateur à travers la différence de coloration de l'échantillon. Comme observé sur le démonstrateur de la *Figure IV. 17*, après 2<sup>nde</sup> anodisation et élargissement, la coloration n'est pas uniforme sur l'ensemble de la zone anodisée.

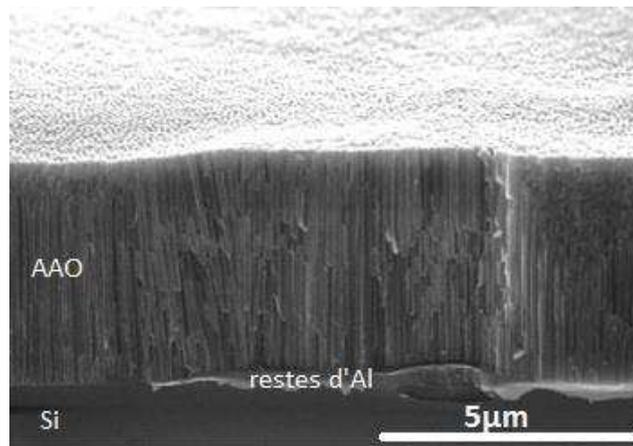


*Figure IV. 17 : Démonstrateur juste après 2<sup>nde</sup> anodisation et élargissement*

Cette différence de coloration est peut être due à l'agitation au sein du bain ainsi qu'aux variations de la température qui ne sont pas suffisamment contrôlées au sein de la cellule. En effet, les variations de température dans le bain entre la surface de l'anode et le serpentin de refroidissement sont contrôlées par un agitateur. Sachant que le démonstrateur est disposé perpendiculairement dans le cristallisateur, il perçoit différentes strates de température. De plus, la non-agitation du bain de gravure humide favorise ces irrégularités globales de la matrice.

### Non-uniformité liée à la rugosité et la texture de l'aluminium de base

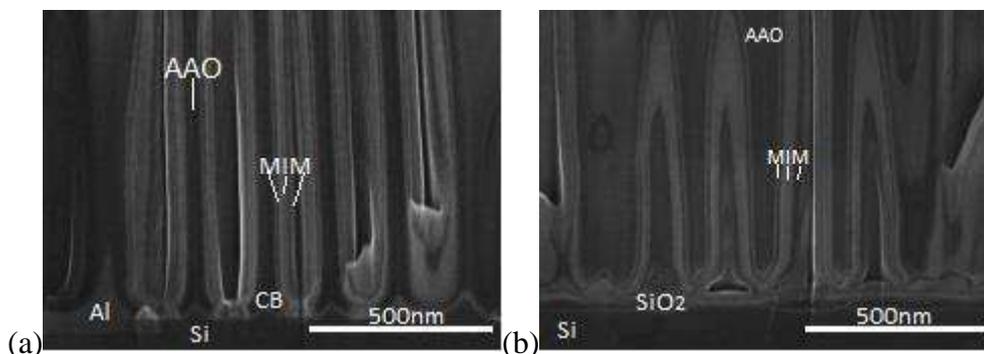
Des problèmes de rugosité et de texture de l'aluminium de départ peuvent également avoir un impact sur la structure finale. La conséquence est par exemple la présence d'aluminium en fond de pore et des pores qui croissent en biais comme clairement observé par MEB sur la *Figure IV. 18*. Ce phénomène est plus remarquable dans les zones de défauts (joint de grain, creux). De plus, les non-uniformités de volume de la structure ne sont pas prises en compte lors de la mesure surfacique en vue de dessus de la porosité à l'aide du logiciel *ImageJ*.



*Figure IV. 18 : Non uniformité locale de la matrice d'alumine nanoporeuse (AAO (Anodic Aluminium Oxide)) avec les restes d'aluminium en fond de pore et la matrice déformée liée à la rugosité de l'aluminium de départ*

### Non-uniformité du champ électrique local

L'aspect de la matrice nanoporeuse initiale peut avoir un impact sur la robustesse et les performances du composant final après dépôt des différents matériaux de la capacité MIM. Lors de l'anodisation, les non-uniformités du champ électrique local engendrent une croissance non-uniforme de la matrice nanoporeuse avec des zones de sous-anodisation et de sur-anodisation sur un même composant (*Figure IV. 19*).



*Figure IV. 19 : Non uniformité locale sur une même matrice avec sous-anodisation (avec CB (couche barrière d'AAO) encore présente et des restes d'aluminium) en (a) et sur-anodisation (avec présence de SiO<sub>2</sub> au-dessus du silicium) en (b)*

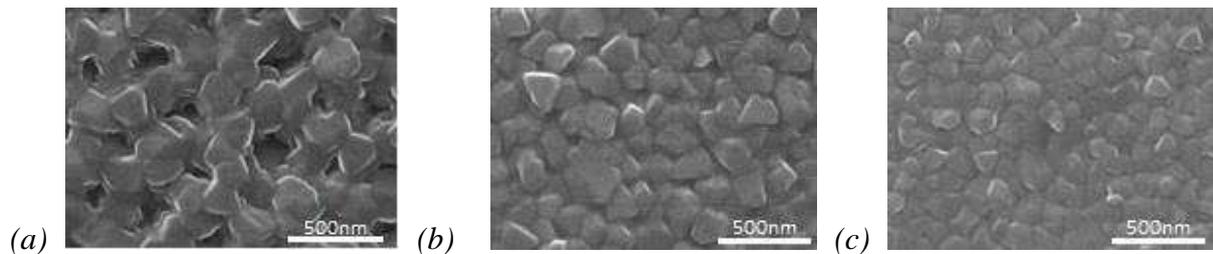
Le phénomène de sous-anodisation entraîne la présence d'aluminium et d'une couche barrière non totalement gravée en fond de pore comme observé sur la *Figure IV. 19 a*. Le phénomène de sur-anodisation (*Figure IV. 19 (b)*) entraîne la présence d'un oxyde de silicium ( $\text{SiO}_2$ ) en fond de pore et des piliers trop étroits de certaines zones surexposées au champ électrique lors de l'anodisation. Cette dernière conséquence peut être accentuée par un élargissement trop important des pores. Les piliers d'alumine nanoporeuse trop étroits peuvent alors se décoller partiellement en fond de pore en raison de leur faible résistance aux contraintes mécaniques générées lors du dépôt des couches de la MIM. Ces différentes couches se déposent alors sous le pilier favorisant une continuité des couches sous les pores. Des pores en forme de « patte d'éléphant » apparaissent et provoquent des effets de pointe dans le diélectrique favorisant la concentration du champ électrique dans ces zones. Un claquage prématuré du composant est alors favorisé par ces effets de pointe dans les zones de pincement du diélectrique. Dans la littérature, un claquage prématuré du composant était également lié à des effets de pointe mais au sommet des pores [27] [51]. Un lissage des sommets de pore est proposé pour limiter ces phénomènes [35]. Dans notre cas, cette solution n'est cependant pas possible du fait de la localisation des pores.

Un oxyde de silicium peut aussi se former en sur-anodisation à l'arrivée de l'électrolyte sur le silicium. Cet oxyde peut favoriser l'apparition d'une capacité parasite. Cette dernière, peut également être liée aux restes de couche barrière d'alumine nanoporeuse après sous-anodisation.

Pour récapituler, ces non-uniformités observées sur la matrice nanoporeuse peuvent expliquer les variations de capacité et de tension de claquage intra-plaque. Elles sont notamment liées aux conditions d'anodisation pas suffisamment contrôlées telles que la température du bain d'anodisation ou le champ électrique mais également la rugosité de l'aluminium de départ. Leur conséquence est une sur-gravure et une sous-gravure de la couche barrière d'alumine nanoporeuse sur une même zone de la matrice. De ce fait, dans les zones sous-gravées, les restes de couche barrière d'alumine donnent lieu à l'apparition de capacités parasites tandis que dans les zones de sur-gravure, le pilier très affiné entraîne l'apparition d'effets de pointe du diélectrique en fond de pore favorisant le claquage prématuré du composant.

### IV.2.3 Problèmes de robustesse liés aux défauts de dépôt ?

Des défauts du plot d'aluminium servant d'électrode supérieure peuvent être évoqués pour expliquer les courants de fuite plus élevés et le claquage prématuré de certaines structures. L'analyse de cette hypothèse est mise en évidence sur la *Figure IV. 20* qui montre une vue de dessus du plot d'aluminium servant d'électrode supérieure pour les composants de 3 démonstrateurs de distances interpores différentes avec (a) 406nm, (b) 180nm et (c) 138nm.



*Figure IV. 20 : Images MEB en vue de dessus du plot d'aluminium servant d'électrode supérieure des démonstrateurs présentant la distance interpore de (a) 406nm, (b) 180nm et (c) 138nm*

Nous observons que suivant la porosité de la structure nanoporeuse, le plot d'aluminium déposé par évaporation est plus ou moins dense. Comme expliqué dans le chapitre II, la taille des grains d'aluminium de  $150 \pm 50$  nm de diamètre est plus faible que le diamètre des pores dans le cas des structures les moins denses (distance interpore de 406nm) aux pores les plus larges de  $240 \pm 10$  nm. Sur les structures les plus denses avec des diamètres inférieurs à  $105 \pm 15$  nm, le recouvrement par les grains d'aluminium est plus dense. La structure serait alors plus robuste sur les densités de pore les plus importantes et les diamètres les plus restreints, donc moins agressée mécaniquement par le posé de pointe durant les caractérisations électriques. De ce fait, ces composants plus denses (avec la distance interpore de 138nm) présentent une meilleure rigidité diélectrique.

De plus, certains plots d'aluminium présentent des défauts qui impactent la mesure en courant du composant. En effet, le composant est parfois fragilisé par la présence d'une corrosion en surface du plot de contact d'aluminium (*Figure IV. 21*); ainsi le posé de pointe peut détériorer le composant et le courant aura tendance à se concentrer dans ces zones de défauts, ce qui provoquera un claquage prématuré du composant comparé aux plots d'aluminium non altérés.

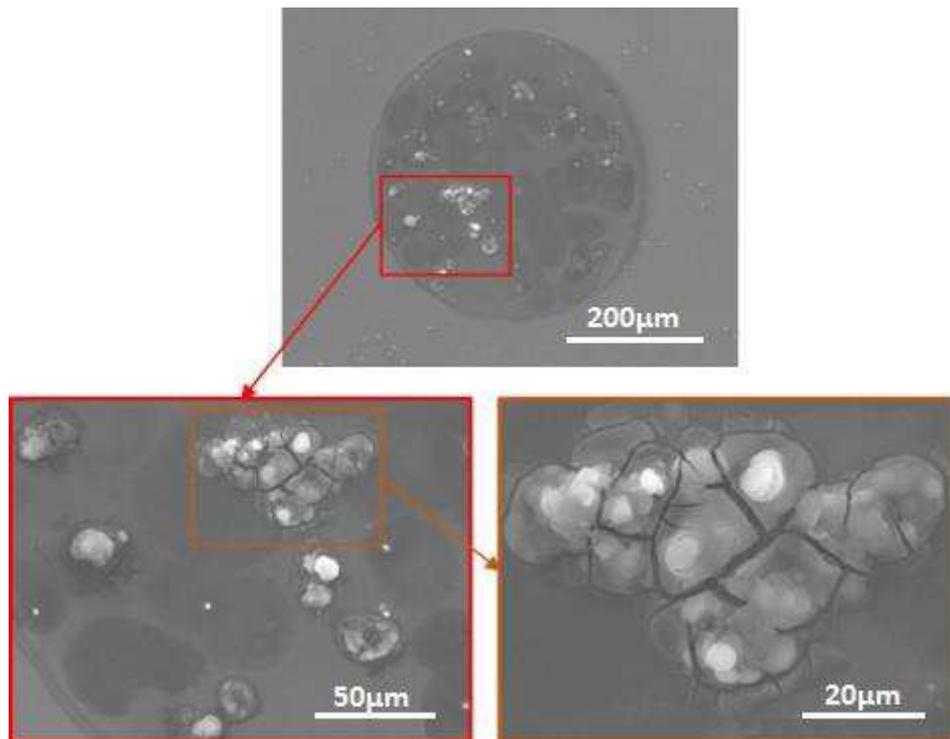


Figure IV. 21 : Images MEB du plot d'aluminium et de ses zones de corrosion

Nous remarquons ainsi des défauts sur le plot d'aluminium se présentant sous la forme de fissure et de dépôts blanchâtres comme observé sur les images MEB de la Figure IV. 21. Ces défauts ont été analysés par EDX, le spectre d'analyse est présentée sur la Figure IV. 22.

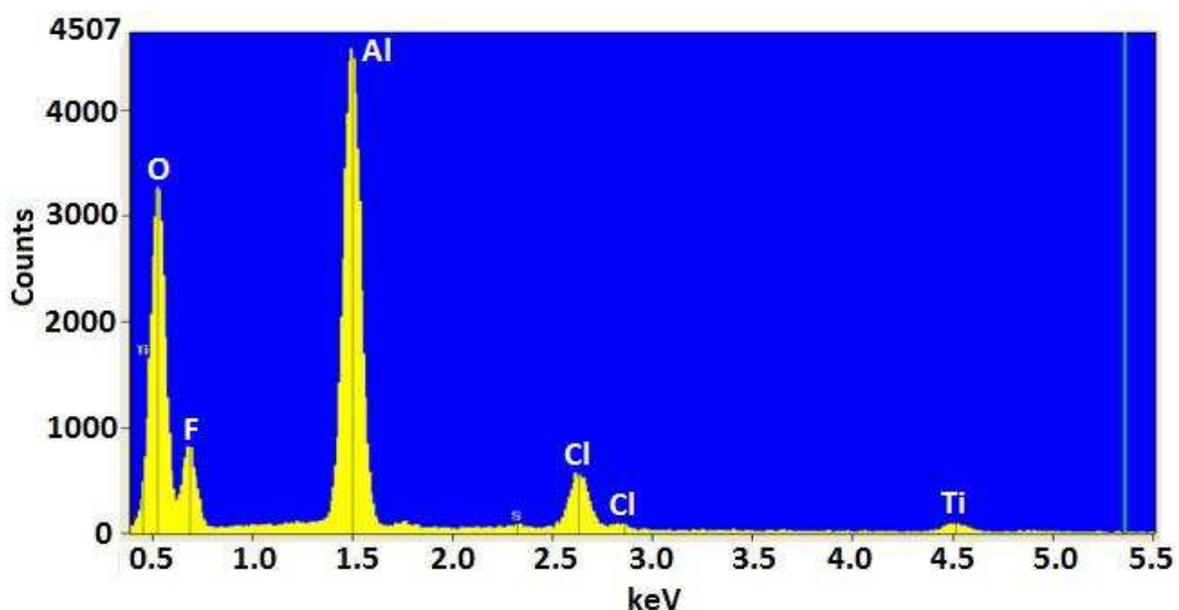


Figure IV. 22 : EDX sur la zone de défauts et de fissuration du plot d'aluminium

Sur cette analyse du plot d'aluminium, nous constatons la présence d'aluminium, d'oxygène, de titane, de chlore et de fluor. La présence d'oxygène est liée à l'oxydation du plot d'aluminium. Le fluor présent est dû à la gravure du TiN pour isoler chaque plot de contact. Le chlore présent peut être lié aux sous-produits ( $TiCl_4$ ) de réaction du dépôt ALD de TiN.

Ces ions chlores peuvent corroder l'aluminium sous l'effet de l'oxygène. Les fissures observées sur le plot de contact sont très probablement liées à cette corrosion de l'aluminium.

Si la distribution des capacités sur l'échantillon reste uniforme, la distribution des tensions de claquage est moins uniforme car dépendante de ces défauts dans le composant, comme on l'a déjà évoqué. Ainsi, pour synthétiser, les disparités de claquage intra et inter-plaque, ainsi que les courants de fuite variant suivant la densité de pore de la matrice nanoporeuse, peuvent être attribués à la densification du plot de contact supérieur. De ce fait, le claquage précoce des composants les moins denses serait lié à la densification moins importante du plot de contact d'aluminium qui sont alors moins robustes et fragilisées lors du posé de pointe. Concernant, les disparités de claquage intra-plaque, elles peuvent être liées à la corrosion du plot de contact lors de la fabrication du composant.

#### IV.2.4 Propriétés physiques du diélectrique Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et dissipation d'énergie ?

Les propriétés diélectriques étudiées sont la conformité du diélectrique et la dissipation d'énergie dans le diélectrique.

Concernant la conformité du dépôt ALD d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, elle a été étudiée dans le chapitre II. Les mesures statistiques moyennes de l'épaisseur de diélectrique et de la conformité sont données suivant *l'aspect ratio* et le gain de surface pour les 6 démonstrateurs (Tableau IV. 5).

Démonstrateurs	1	2	3	4	5	6
Aspect ratio	29	30.5	41.6	44.5	47.7	55.7
Conformité (%)	98.4	96.9	98.4	97.4	99.8	91
Épaisseur d'Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (nm)	22.1±1.3	21.7±0.8	22.3±0.9	21.2±1.2	21.8±0.7	23.4±3

Tableau IV. 5 : Propriétés diélectriques de l'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour les différents démonstrateurs suivant leur aspect ratio

L'épaisseur de diélectrique est représentée par sa moyenne statistique et l'écart-type des épaisseurs de diélectrique mesurées en haut, en milieu et en bas de chaque nanopore. La conformité de l'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> déposée par ALD dans les matrices nanoporeuses est supérieure à 90% pour l'ensemble des démonstrateurs. Cependant, pour le démonstrateur dont l'aspect ratio est le plus important à 55,7, l'épaisseur d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> au fond du pore est significative pour ces nanopores les plus étroits. Toutefois, la contribution du fond de pore étant limitée par rapport à celle des parois des nanopores, son influence est réduite.

Le facteur de dissipation d'énergie dans le diélectrique est également étudié pour expliquer les possibles pertes diélectriques au sein du composant. Les pertes diélectriques définies par l'angle de perte  $\delta$  et le facteur de dissipation  $\tan(\delta)$  s'expriment comme suit :

$$\tan(\delta) = R_s C \omega \quad (\text{IV.14})$$

Nous nous intéressons à la dissipation d'énergie du diélectrique ( $\tan\delta$ ) liée à la partie imaginaire de la permittivité (Figure IV. 23).

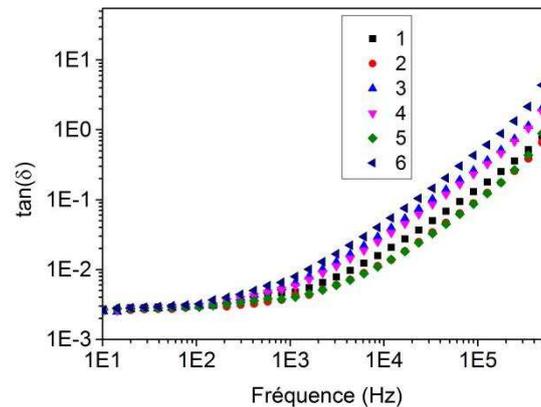


Figure IV. 23 : Facteur de dissipation d'énergie mesuré pour les 6 démonstrateurs à 25°C

À basse fréquence (<100Hz), les pertes diélectriques sont similaires pour l'ensemble des 6 démonstrateurs et l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  présente une bonne isolation car ces pertes sont autour de  $2,5 \cdot 10^{-3}$  à 25°C. Pour des fréquences plus élevées (>1 kHz), ces pertes diélectriques sont impactées par la résistance série dominante. Cependant, comme déjà évoqué, il est possible de réduire la résistance série par un traitement thermique.

Pour récapituler, le diélectrique présente globalement une bonne conformité ( $\geq 91\%$ ). Le facteur de dissipation  $\tan(\delta)$  est très faible aux basses fréquences (<1kHz) mais s'avère impacté par la résistance à plus haute fréquence.

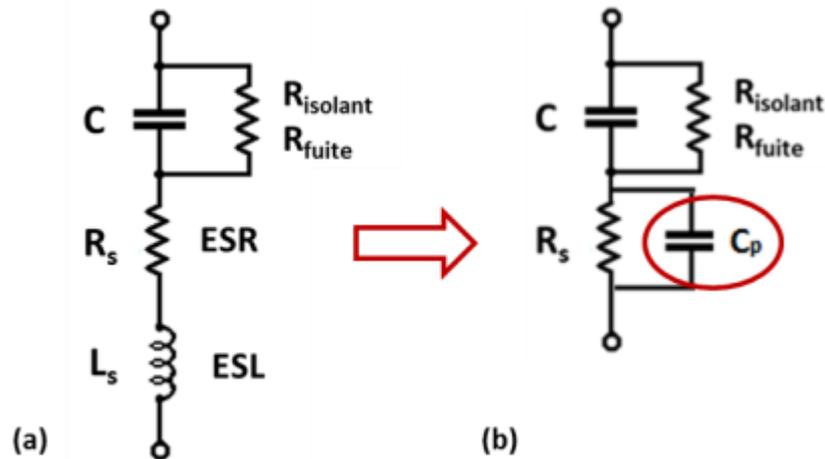
Le diélectrique ne s'avère pas être en cause dans l'écart à la théorie des densités de capacité. En effet, à basse fréquence (<100Hz), la dissipation d'énergie est très faible et l'augmentation de la dissipation est liée à la résistance à haute fréquence. Sachant qu'à basse fréquence, la partie imaginaire de la capacité est supérieure à la partie imaginaire de la résistance (cf. équation 8, partie IV.1.2), nous en concluons qu'à basse fréquence la dissipation d'énergie correspond aux pertes dans le diélectrique  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (très faible) et qu'à haute fréquence, ces pertes sont ohmiques. La contribution de la résistance est à étudier.

#### IV.2.5 Contribution des parasites du fond de pore ?

La résistance série et la capacité parasite en fond de pore sont également passés en revue. Un modèle RLC est considéré à haute fréquence pour étudier le composant réel présentant des pertes électriques et diélectriques.

Des mesures par spectroscopie diélectrique ont été effectuées afin de déterminer l'impédance suivant la fréquence afin d'étudier la capacité réelle et ses parasites. À haute fréquence, la partie réelle de l'impédance traduit la résistance série de la capacité et de son environnement.

Le schéma électrique à haute fréquence suivant le modèle RLC et à basse fréquence suivant le modèle RC est présenté sur la *Figure IV. 24*.



*Figure IV. 24* : Schéma électrique du condensateur réel (a) à haute fréquence avec un modèle RLC et (b) à basse fréquence (<kHz) avec un modèle RC

Avec,

**C**, la capacité du composant,

**R<sub>isolant</sub>**, la résistance d'isolement du diélectrique,

**R<sub>fuite</sub>**, la résistance représentant le courant de fuite de la capacité,

**R<sub>s</sub>**, la résistance série équivalente (ESR), soit la totalité des pertes ohmiques de la capacité,

**L<sub>s</sub>**, l'inductance série équivalente (ESL), soit la self-inductance effective de la capacité

**C<sub>p</sub>**, la capacité parasite, obtenue à très basse fréquence.

Afin de réduire l'impact de ces parasites (résistance série, capacité parasite et l'inductance série) dont le rôle direct pour l'application, sera principalement une limitation en fréquence, un traitement thermique a été appliqué sur les structures les plus denses avec les diamètres les plus restreints et présentant les meilleures performances ainsi que la plus forte résistance série (démonstrateur 6). Ce traitement thermique consiste à appliquer une rampe en température jusqu'à 375°C par paliers de 10 minutes entre chaque température avec un  $\Delta T=25^\circ\text{C}$ . La durée du protocole est de près de 4 heures. L'impact du traitement thermique sur la linéarité de la capacité en fréquence est montré sur la *Figure IV. 25*.

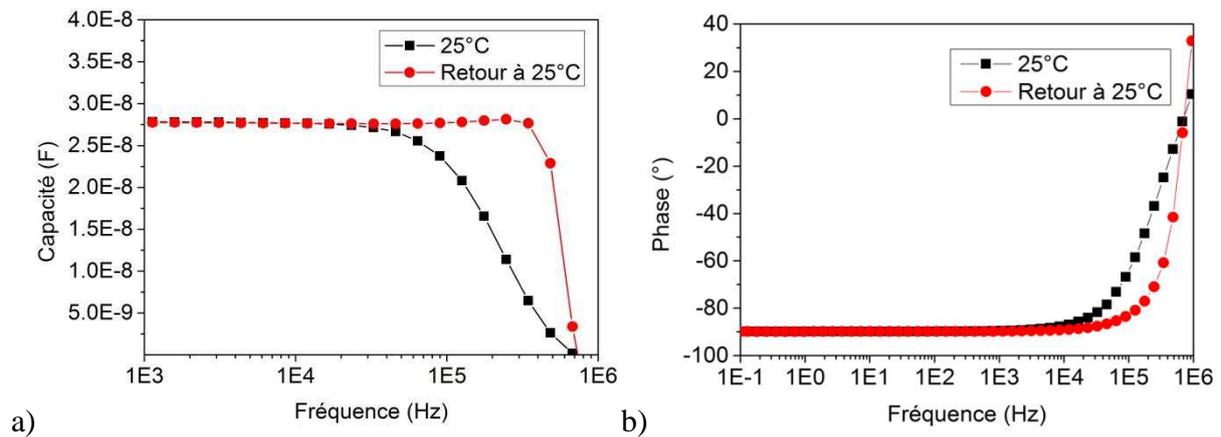


Figure IV. 25 : (a) Capacité et (b) phase en fonction de la fréquence avant et après traitement thermique

Nous remarquons que suite au traitement thermique, la capacité n'a pas été impactée dans sa valeur (de l'ordre de 27nF) de retour à 25°C. Cependant à l'issue de ce traitement thermique, l'amélioration de la stabilité de la capacité en fréquence est nettement visible et est maintenant étendue à la plage de fréquence 20kHz - 350kHz (Figure IV. 25(a)). De plus, la phase, caractéristique de la mesure de la capacité quand elle tend vers  $-90^\circ$ , est de l'ordre  $89,7^\circ$  et comme pour la valeur de la capacité, le recuit améliore maintenant une bonne phase entre 20kHz et 350kHz (Figure IV. 25 (b)). On peut remarquer que la phase à 1MHz, est de l'ordre de  $33^\circ$  après traitement thermique contre  $10^\circ$  avant traitement. Dans ces gammes de fréquence élevées, la valeur de la phase est la conséquence de l'inductance parasite  $L_p$ . Le traitement thermique augmente donc l'inductance à haute fréquence au-delà de 800MHz. Son effet reste cependant limité pour les fréquences avec lesquelles nous travaillons.

Cette amélioration avec le traitement thermique est principalement liée à l'impact du recuit sur la résistance série. En effet, une amélioration de pratiquement un facteur quatre de la résistance série est obtenue avec une valeur au final de  $7 \Omega$  à l'issue de ce recuit comme on peut le voir sur la Figure IV. 26 (a). A noter que la réduction de  $R_s$  est progressive avec la température jusqu'à atteindre une asymptote à  $3\Omega$  à partir de  $300^\circ\text{C}$  (Figure IV. 26 (a)).

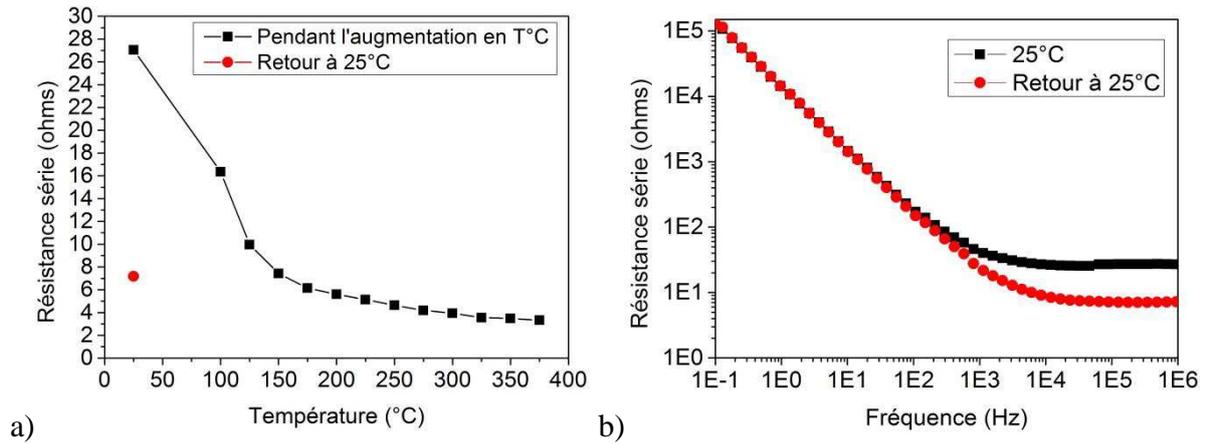


Figure IV. 26 : (a) Évolution de la résistance série avec la température et après traitement thermique et (b) Résistance série avec la capacité parasite associée à basse fréquence en fonction de la fréquence avant et après traitement thermique

La résistance série étant une valeur constante, on peut s'étonner qu'elle augmente fortement aux fréquences inférieures au kHz (Figure IV. 26 (b)). En réalité, cette augmentation est la conséquence de la capacité parasite  $C_p$  qui lui est associée en parallèle (Figure IV. 26 (b)). Cette capacité parasite peut être liée à des résidus de couche barrière d'alumine nanoporeuse ou de dioxyde de silicium au fond des pores de la nanostructure d'alumine nanoporeuse.  $C_p$  n'a aucune influence sur la stabilité en fréquence de la capacité qui reste très faible comme nous l'avons montré précédemment.

L'impact du traitement thermique sur le facteur de dissipation d'énergie diélectrique  $\tan(\delta)$  est présenté sur la Figure IV. 27.

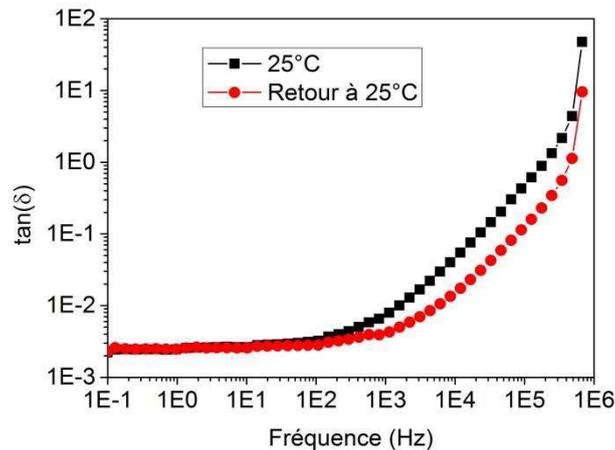


Figure IV. 27 : Facteur de dissipation  $\tan(\delta)$  suivant la fréquence avant et après traitement thermique

Ainsi, on voit que ces faibles pertes seront fortement conditionnées par l'obtention d'une faible résistance série. D'après la Figure IV. 27 et comme évoqué plus haut, on voit bien l'effet négligeable à basse fréquence et l'effet néfaste à haute fréquence de  $R_s$  sur les performances de nos nanostructures. Le traitement thermique montre également tout son

intérêt dans la diminution de la dégradation des pertes à haute fréquence et un gain sur la fréquence de fonctionnement avec des pertes acceptable. Enfin, comme déjà évoqué, on peut relever une valeur de  $\tan\delta$  excellente de  $2,5 \cdot 10^{-3}$  des plus basses fréquences et jusqu'à 100 Hz traduisant la qualité de nos nanostructures capacitatives.

Pour terminer sur ce paragraphe et l'impact d'éléments parasites de nos structures nanocapactives sur la réponse en fréquence et l'apport du traitement thermique, intéressons-nous au module de l'impédance,  $|Z|$  (Figure IV. 28).

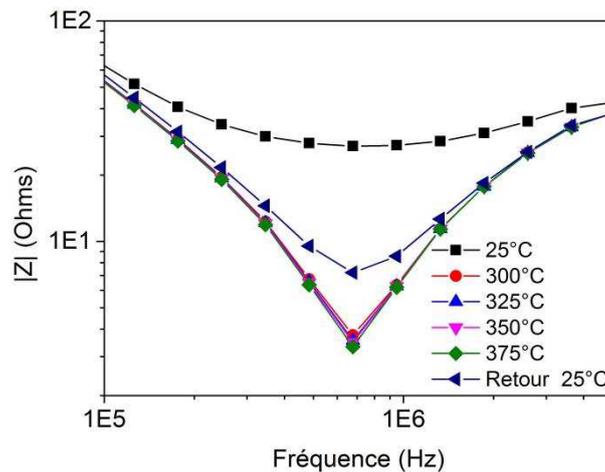


Figure IV. 28 : Module de l'impédance suivant la fréquence lors de l'augmentation en température et le retour à 25°C

On remarque que la valeur de la fréquence de résonance n'est pas influencée par le traitement thermique avec une valeur de 680 kHz mesurée avant, pendant et après la descente en température. Ce constat est tout à fait logique étant donné que cette fréquence de résonance ne varie pas avec la résistance série mais avec la valeur de la capacité comme expliqué en II.3. Toutefois, l'évolution de  $|Z|$  avec la température et après le traitement thermique montre également l'évolution de la résistance série avec la température. La valeur de  $|Z|$  est ainsi plus faible à la résonance après traitement thermique traduisant une amélioration de nos nanostructures après traitement thermique.

Pour synthétiser, une réduction de la résistance série par traitement thermique influence:

- La valeur de  $|Z|$  qui devient plus faible.
- La dissipation d'énergie dans le diélectrique représentée par  $\tan(\delta)$  qui devient plus faible à plus haute fréquence.
- La linéarité de la capacité en fréquence du composant qui s'en trouve améliorée aux plus fortes fréquences entre 40kHz et 350kHz.

Cependant, il n'y a aucune incidence sur la valeur de la capacité utile qui reste constante et il n'y a pas non plus d'influence sur la fréquence de résonance. De plus, à basse fréquence, la capacité parasite n'a pas d'impact sur la capacité utile du composant. À haute fréquence, l'inductance augmente suite au traitement thermique mais son incidence reste secondaire car l'effet limitatif prioritaire en fréquence est donné par la résistance série qui empêche nos capacités de fonctionner au-delà de 350 kHz.

Le rôle majeur de la résistance série est ainsi démontré et constitue un des paramètres phares prioritaire sur lequel il faut travailler et qu'il faut minimiser dans l'élaboration de nos structures pour en accroître les performances.

Pour finir, une bonne tenue en température du composant avec le diélectrique  $\text{Al}_2\text{O}_3$  est également démontrée après un traitement thermique jusqu'à  $375^\circ\text{C}$ . Cette température s'avère supérieure à la température de dépôt du diélectrique à  $300^\circ\text{C}$  mais reste inférieure à celle du dépôt de l'électrode supérieure de TiN à  $400^\circ\text{C}$ , température vue également par le diélectrique lors du dépôt de l'électrode haute de TiN. Une cause probable du fait que le traitement thermique à  $375^\circ\text{C}$  réduit la résistance par rapport au traitement thermique du dépôt ALD, serait liée à l'oxydation à l'air de l'électrode supérieure de TiN avant le dépôt de l'électrode haute externe d'aluminium. La réduction de la résistance série est donc probablement le signe d'une électrode de TiN de meilleure qualité ainsi qu'une meilleure interface avec le diélectrique et l'électrode haute externe d'aluminium. La contribution de l'oxyde TiN et du contact avec l'électrode haute externe d'aluminium dans la résistance série serait plus important que la contribution de la résistance du fond de pore, laquelle serait annihilée pendant le dépôt ALD des différentes couches de la MIM.

#### **IV.2.6 Défauts de volume de matrice nanoporeuse et méthode de mesure non adaptée ?**

Nous allons essayer de comprendre la raisons de l'écart entre les tendances expérimentales et théoriques des densités de capacité surfaciques équivalentes et volumiques pour les différents démonstrateurs (en partie IV.1.3.2). Notre méthode de mesure de surface est basée sur la mesure de l'épaisseur de la matrice à l'aide d'une image MEB en coupe transverse de la structure et la mesure de la densité et du diamètre des pores par un traitement d'images MEB avec le logiciel *ImageJ*. Cette méthode n'est pas sensible aux défauts de volume de la matrice nanoporeuse comme on vient de le voir. En effet, notre méthode fait l'approximation de pores ordonnés dans le volume de la matrice comme en sa surface. Cela pourrait ainsi expliquer des densités de capacité surfaciques équivalentes et volumiques expérimentales supérieures aux densités théoriques pour les différents démonstrateurs.

Pour essayer de comprendre cet écart entre théorie et expérience, intéressons-nous à l'image MEB de la *Figure IV. 29*. On peut y voir des défauts de structure et en particulier la division d'un pore en plusieurs pores ou encore la présence de dendrites au sein d'un pore. Ces défauts peuvent expliquer la réduction de la densité de capacité pour les structures les plus denses présentant les pores les plus élargis (démonstrateurs 3 et 5 (en partie IV.1.3.2)). En effet, en élargissant les pores à l'aide de l'acide orthophosphorique, la gravure des parois dendritiques de pore ou des parois entre deux pores se chevauchant peut entraîner une perte de surface et se rapproche de la théorie

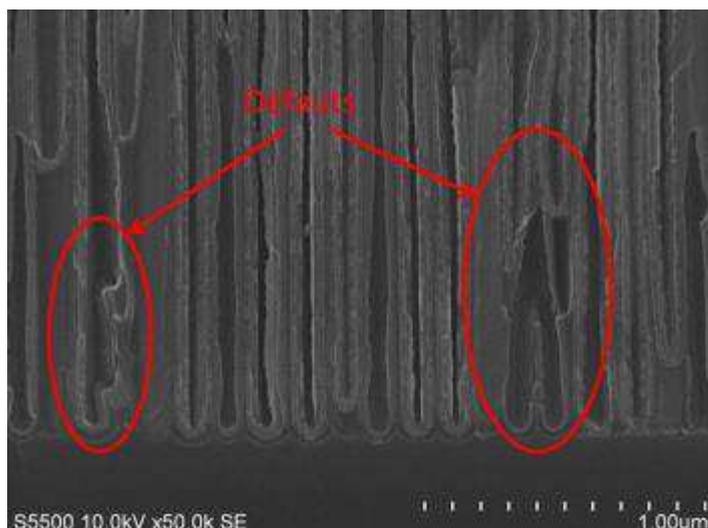


Figure IV. 29 : Matrice d'alumine nanoporeuse sur le démonstrateur 5 après dépôt ALD des couches MIM. Mise en évidence de défauts ponctuels

L'estimation de la densité des pores étant délicate et, comme on vient de le voir, notre méthode par imagerie présentant certaines limites, nous avons cherché une technique de mesure plus expérimentale pour mieux approcher la valeur réelle de la densité de pores présente dans nos nanostructures. Pour cela, nous avons fait appel à la technique de mesure basée sur la porosimétrie par intrusion au mercure. Le but est donc d'estimer la précision de notre mesure de densité des pores en surfacique par rapport à une méthode basée sur le volume de la matrice et considérée plus précise. Une étude de porosité avec différentes rugosités d'aluminium a ainsi été menée par la société IPDIA qui a fait appel à la société Delft Solids Solutions basé en Hollande pour les mesures de porosimétrie.

Nous comparons alors nos données obtenues à partir des images MEB de surface avec les données obtenues par la mesure de porosité par intrusion de mercure. Nous effectuons cette comparaison sur une nanostructure présentant un écart de surfaces 3D expérimentales mesurées sur image MEB très important avec la théorie obtenue à partir d'un aluminium avec :

- une faible rugosité avec une  $D_{int} = 140 \pm 7 \text{ nm}$  et un  $D_p = 114 \pm 18 \text{ nm}$ ,
- une forte rugosité avec un  $D_{int} = 132 \pm 7 \text{ nm}$  et un  $D_p = 105 \pm 18 \text{ nm}$ .

Pour ces mêmes structures, la variation de volume par masse de structure nanoporeuse est présentée suivant les diamètres moyens obtenus à partir des mesures de porosimétrie sur la Figure IV. 30.

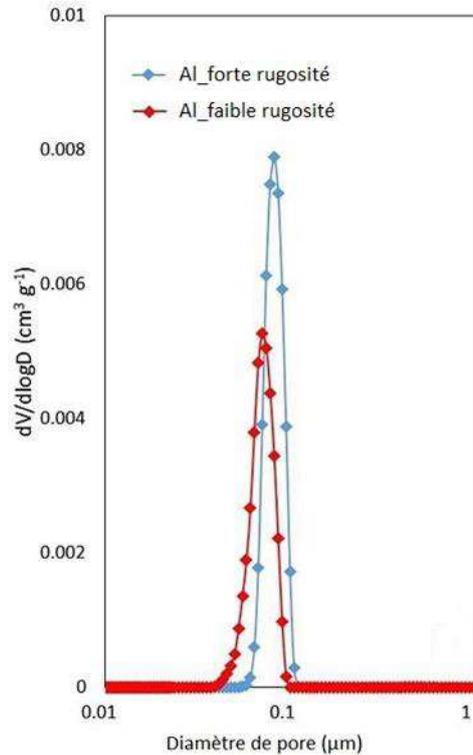


Figure IV. 30 : Représentation de la variation de volume massique de la matrice nanoporeuse suivant le diamètre de pore mesuré par porosimétrie par intrusion de mercure sur les matrices d'alumine nanoporeuse obtenues à partir des aluminiums de faible et de forte rugosité

En premier lieu, nous traitons la comparaison des données de porosimétrie avec celles obtenue à partir des images MEB. À partir de l'aluminium de large grain, le diamètre obtenu est de l'ordre de 95nm contre 85 nm pour les structures obtenues à partir d'un aluminium de forte rugosité. En reprenant les données mesurées au MEB en termes de diamètres, nous remarquons que les diamètres de pores mesurés au MEB sont plus importants que ceux mesurés par porosimétrie par intrusion au mercure.

En second lieu, nous comparons les données de porosimétrie pour les structures obtenues à partir des différentes rugosités d'aluminium. La tendance est inversée car il semblerait que lorsque le volume est pris en compte par porosimétrie par intrusion au mercure, les diamètres soient plus importants pour une matrice formée à partir de petits grains d'aluminium. De plus, le volume occupé au sein de cette matrice obtenue à partir de la forte rugosité d'aluminium est plus important que celle obtenue à partir d'un aluminium à plus faible rugosité.

La première explication sur la surestimation des diamètres par notre méthode par le traitement d'images MEB avec le logiciel *ImageJ* est que la structure apparaît toujours un peu plus ouverte en surface. La seconde explication sur le volume plus important sur les structures obtenues à partir d'un aluminium de forte rugosité est qu'il semblerait que l'on ait davantage de volume au sein de la structure nanoporeuse en raison des dendrites qui doivent être plus importantes sur les structures de plus forte rugosité car le plus souvent elles se forment aux joints de grain.

En conclusion, la tendance plus élevée des densités de capacité expérimentales par rapport aux théoriques est liée à ses défauts de volume augmentant le volume au sein de la matrice nanoporeuse. Par un élargissement de la nanostructure, la réduction de la densité de capacité est liée à la réduction des défauts et de ce fait, la densité de capacité expérimentale se rapproche alors de la théorie. De plus, plus la rugosité de l'aluminium de départ est forte et plus nos densités de capacité expérimentales s'éloigneront de la théorie.

#### **IV.2.7 Récapitulatif des causes réelles liées à l'écart à la théorie des densités de capacité et d'énergie**

L'ensemble des causes réelles liées aux problèmes de répétabilité des valeurs de claquage d'écart à la théorie des densités de capacité et d'énergie sont cités ci-dessous :

1. La non-uniformité de la matrice nanoporeuse est à l'origine d'effets de pointe du diélectrique en fond de pore dans les zones sur-anodisées et d'une dispersion des valeurs de claquage intra-plaque.
2. Les problèmes de robustesse liés à la densification du plot de contact supérieur entraînant un posé de pointe direct sur le plot lors de la mesure électrique à l'origine d'un claquage prématuré des composants les moins denses aux pores les plus larges et de la dispersion des claquages sur les composants d'un même démonstrateur.
3. La résistance série à haute fréquence impacte la linéarité de la capacité en tension. La stabilité de la capacité est améliorée lorsque la résistance série est diminuée grâce à un traitement thermique.
4. Les défauts de volume de la matrice nanoporeuse ne sont pas pris en compte lors de la détermination de la densité et du diamètre des pores basés sur des images MEB de surface. Les valeurs théoriques déterminées peuvent être biaisées.

### **IV.3 Optimisations implémentées**

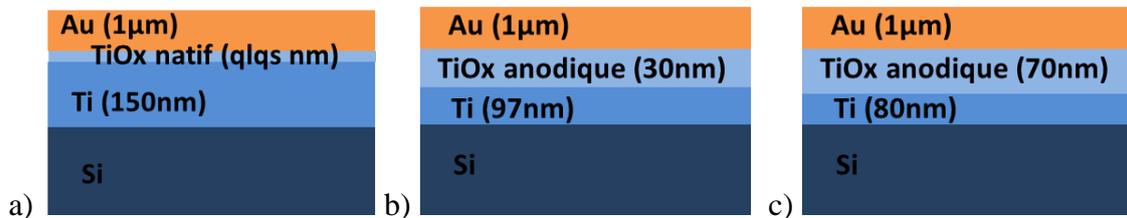
Suites aux causes déterminées pour les différents problèmes de répétabilité des densités de capacité et d'énergie et afin d'améliorer le contact électrique en fond de pore, nous allons maintenant présenter les optimisations implémentées pour optimiser le contact électrique en fond de pore. Le but est de favoriser la réduction de la résistance série parasite en optimisant la couche barrière d'alumine nanoporeuse à l'aide de traitements électrochimique et thermique sur une couche de titane intermédiaire entre la matrice nanoporeuse et le silicium. Nous allons montrer l'impact sur la résistance série de ces traitements sur la couche barrière sur titane. Nous finirons par la caractérisation du septième composant dont la couche barrière d'alumine nanoporeuse a subi un traitement électrochimique (cf. chapitre III).

### IV.3.1 Amélioration du contact de fond de pore

Nous présentons les caractérisations de la résistance série et de la phase à partir d'échantillons de titane seul anodisé et les autres dont la couche barrière a été optimisée sur titane au chapitre III. La couche de titane doit être insérée entre l'alumine nanoporeuse et le substrat de silicium. Elle doit permettre d'uniformiser la structure nanoporeuse, permettant également de réduire la résistance série en fond de pore.

#### Mesure des résistances série après anodisation du titane en 2D

La mesure en température de la résistance série de l'oxyde de titane anodique s'effectue grâce à un empilement Au/TiO<sub>x</sub>/Ti/Si. Deux zones ont été étudiées : la zone non anodisée de référence montrée sur la *Figure IV. 31* (a) et des zones où le titane a été anodisé à 60V à l'acide oxalique à deux temps différents et représentée sur la *Figure IV. 31* (b) et (c).



*Figure IV. 31 : Schémas représentatifs (non à l'échelle) de l'empilement capacitif ayant servi à la mesure avec (a) le titane non anodisé et avec le titane anodisé à 60V au bout de (b) 100s et (c) 300s*

Deux temps d'anodisation ont été pris en compte entre 100s et 300s (où l'anodisation est totale) qui sont de l'ordre des temps d'arrivée de l'électrolyte sur le titane lors de l'anodisation de l'aluminium sur la couche de titane. Nous avons donc pu faire notre étude sur deux épaisseurs différentes d'oxyde anodique de titane de 30nm et 70nm obtenues respectivement au bout de 100s et 300s. La mesure en température a été effectuée sur les zones anodiques afin de voir l'évolution de la résistance de l'oxyde de titane anodique obtenu (*Figure IV. 32*). Dans la zone de titane non anodisée de référence, la résistance série est mesurée à 25°C avant et après le traitement thermique jusqu'à 375°C (*Figure IV. 32*). Elle est presque sensiblement la même au vu des quelques nanomètres d'oxyde de titane natif.

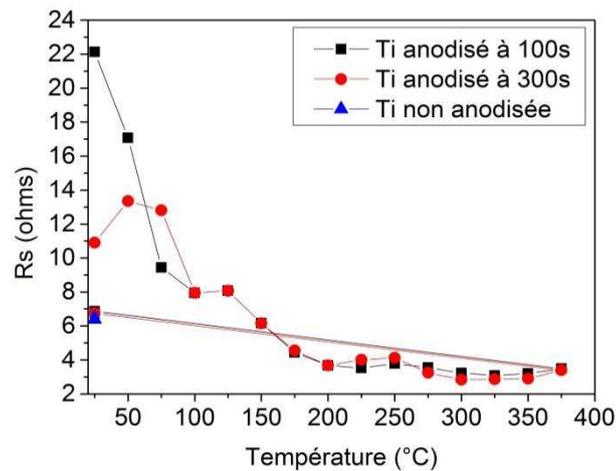


Figure IV. 32 : Évolution de résistance série de l'oxyde de titane anodique suivant la température aux fréquences inférieures à 100kHz

Concernant la zone anodisée, nous remarquons que l'empilement avec l'oxyde de titane anodique obtenu au bout de 100s est plus résistif que celui obtenu après anodisation totale à la température de départ à 25°C. Ce n'est qu'à partir de 100°C que la résistance varie de la même manière avec la température. Ainsi, la résistance série de l'oxyde de titane anodique diminue avec la température lors du processus de mesure par spectroscopie diélectrique. Cette résistance reste stable autour de 3Ω à partir de 200°C (contre 300°C pour la structure MIM sur silicium). Nous remarquons qu'après traitement thermique, de retour à 25°C, la résistance de l'oxyde de titane anodisée à 100s et 300s est de l'ordre de 6.5Ω soit du même ordre de grandeur que la résistance de la zone non anodisée de référence. La couche d'oxyde serait devenue aussi conductrice que la zone de référence en raison de la migration d'espèces ioniques réduisant la concentration d'oxygène dans sur le titane.

Ainsi, la réduction de la résistance série peut s'expliquer par la diffusion de certaines espèces ioniques dans l'oxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) provenant du titane non anodisé. De plus, une phase nulle a été mesurée en dessous de 100kHz montrant ainsi que l'on mesure bien une résistance avant et après traitement thermique.

L'oxyde de titane obtenu est donc conducteur avec une résistance de l'ordre de 22Ω au maximum qui peut être réduite par 7 à partir de 200°C. De plus, la phase étant nulle en dessous de 30kHz confirme le fait qu'il s'agit davantage d'un conducteur que d'un isolant.

### Mesure des résistances série après anodisation et gravure cathodique de l'aluminium sur titane

Les effets sur la résistance série de fond de pore de la sur-anodisation et de la gravure cathodique de la couche barrière d'alumine nanoporeuse sur le titane, vont être ici étudiés. Les aspects électrochimiques de la sur-anodisation et de l'inversion de polarisation cathodique, ont été expliqués dans le chapitre III. Pour rappel l'inversion de polarisation cathodique intervient suite à la sur-anodisation.

Deux échantillons d'aluminium sur titane ont été préparés : un témoin obtenu après sur-anodisation et l'autre sur-anodisé suivi par une inversion de polarisation cathodique dans une solution de KCl à 8°C durant 20min. Une couche fine de TiN a été déposée par ALD sur la zone anodisée AAO (*Anodized Aluminum Oxide*) et le procédé s'est poursuivi par le dépôt du plot de contact d'aluminium et de la gravure des 20nm de TiN au plasma SF6 (250W pendant 4min).

Les empilements caractérisés dans la zone anodisée 3D sont composés de Al/TiN/AAO/Ti/Si.

Figure IV. 33 représente une comparaison de la résistance série et de la phase mesurées pour l'empilement résultant de la sur-anodisation et pour celui résultant de l'inversion de polarisation cathodique succédant à la sur-anodisation. Nous pouvons ainsi visualiser l'impact de l'inversion de polarisation cathodique sur la résistance série et la phase de l'empilement en fréquence.

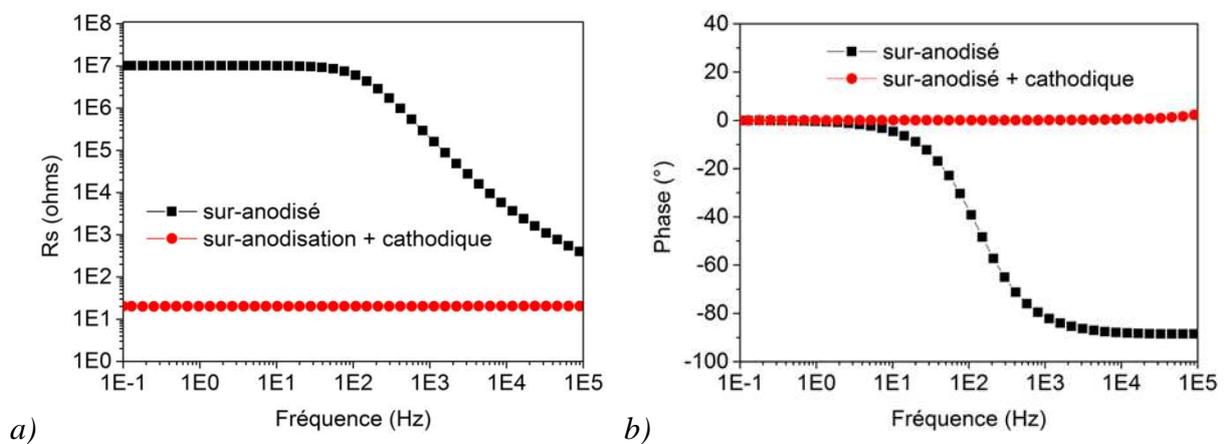


Figure IV. 33 : Comparaison des (a) résistances série et (b) phases suivant la fréquence de l'empilement 3D après sur-anodisation et après l'inversion de polarisation cathodique suite à la sur-anodisation

Sur le graphe (a), la valeur de  $R_s$  de l'échantillon sur-anodisé tend vers le  $M\Omega$  à basse fréquence ( $<100\text{Hz}$ ) puis atteint les  $500\Omega$  à  $100\text{kHz}$ . Sur le graphe (b), la phase est de  $0^\circ$  en dessous de  $100\text{Hz}$  et à partir de  $1\text{kHz}$ , elle tend vers  $-90^\circ$ . Ce comportement est le signe que l'on passe d'un effet résistif à basse fréquence à un effet capacitif à haute fréquence. À plus haute fréquence, la résistance est donc cachée par une capacité. Il peut s'agir d'une capacité d'un réseau parallèle (avec le réseau résistif de la couche barrière) signe de défektivité au sein de la structure d'alumine nanoporeuse. Cette capacité n'est visible qu'à plus haute fréquence ( $1\text{kHz}$ ). Suite à la polarisation cathodique, nous avons constaté que la phase reste nulle sur l'ensemble de la gamme de fréquence (entre  $0,1\text{Hz}$  et  $100\text{kHz}$ ). La capacité observée à haute fréquence s'annule alors.

Afin de mieux comprendre l'effet de la polarisation cathodique sur la résistance série et la capacité à haute fréquence, nous avons alors observé la couche barrière d'alumine nanoporeuse après sur-anodisation et après polarisation cathodique. Ensuite, nous nous sommes intéressés à la résistance série après traitement thermique dans les deux cas.

Les images MEB des fonds de pores recouverts de la couche de TiN des deux échantillons sont montrées sur la Figure IV. 34.

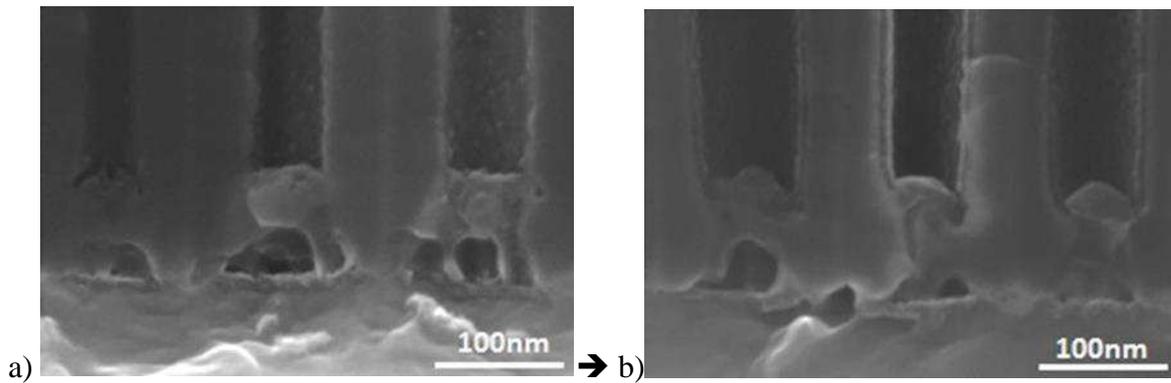


Figure IV. 34 : Image MEB après (a) sur-anodisation et (b) sur-anodisation suivie d'une polarisation cathodique. De ces images MEB, nous tirons les informations suivantes :

- Pour l'échantillon ayant subi une sur-anodisation, cette couche barrière est inversée sur le substrat de titane en raison de la pression mécanique exercée sur la couche barrière d'alumine par la formation de l'alumine et/ou de l'accumulation d'oxygène entre la couche barrière et le substrat (cf chapitre III). L'épaisseur de la couche barrière est de l'ordre de 51nm.
- Après polarisation cathodique, la couche barrière d'alumine nanoporeuse reste de la même épaisseur.
- Avant et après inversion par polarisation cathodique, une fine couche se retrouve en fond de pore, comme nous pouvons le remarquer sur les images MEB de la Figure IV. 34. Il s'agit de l'oxyde de titane formé suite à la sur-anodisation comme vu au chapitre III.

La couche barrière n'étant pas gravée, il est donc plus favorable d'effectuer une sur-anodisation suivie d'une gravure cathodique pour réduire l'effet de la résistance série ainsi que l'effet capacitif à haute fréquence lié à la présence de la couche barrière compacte.

Nous cherchons maintenant à analyser l'impact d'un traitement thermique sur  $R_s$ .

$R_s$  et la phase de chacune des structures 3D ont été mesurées et comparées à celles des structures 2D de base dans la zone non anodisée (le témoin 2D servant à connaître la résistance de base de l'empilement Al/TiN/Al/Ti/Si). Les graphes de la Figure IV. 35 donnent l'évolution respective de  $R_s$  et de la phase en (a) et (b) après sur-anodisation et en (c) et (d), après sur-anodisation et gravure cathodique durant la montée en température et le retour à 25°C.

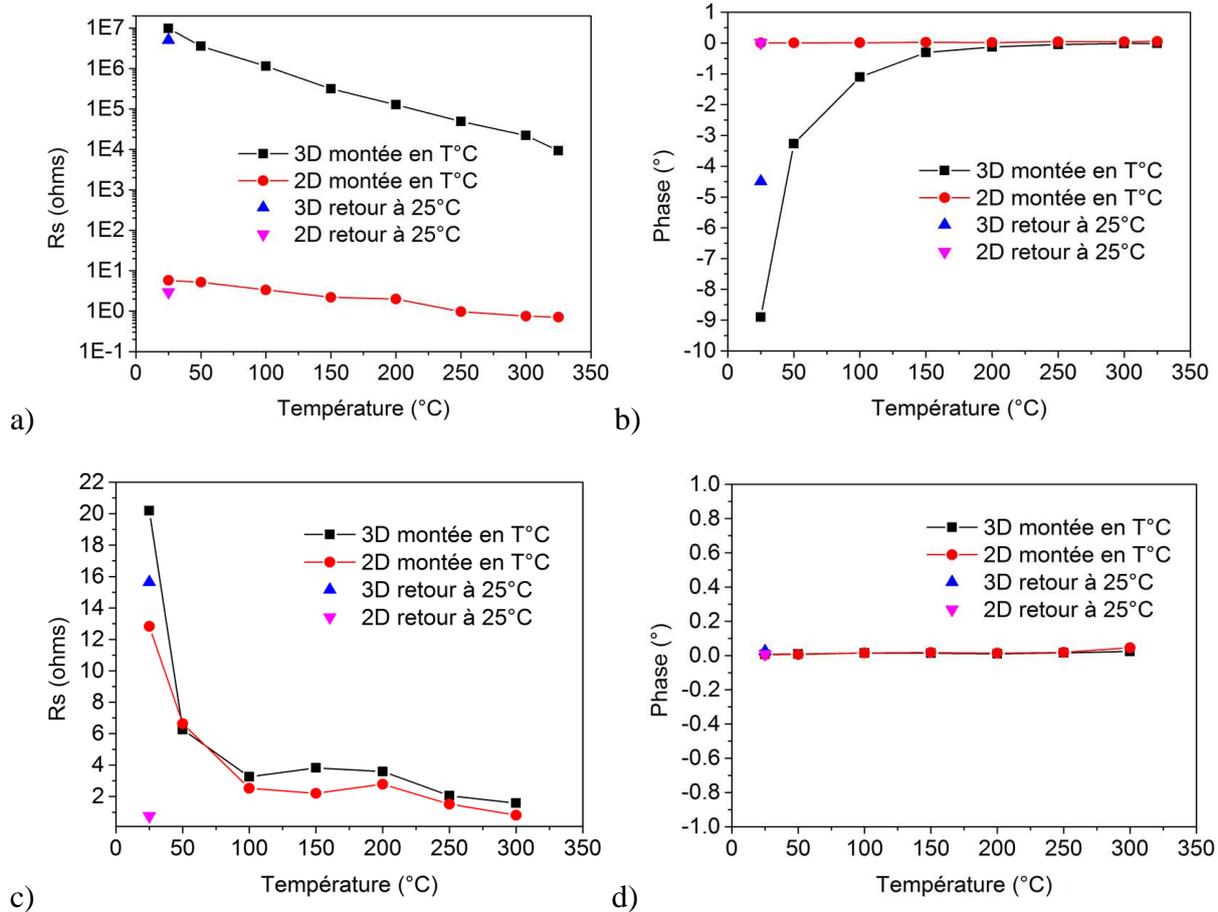


Figure IV. 35 : Comparaison des évolutions sur les empilements 2D et 3D des résistances série et des phases respectivement (a) et (b) après sur-anodisation et respectivement (c) et (d) inversion par polarisation cathodique à 20Hz

Nous observons sur le graphe (a) un écart significatif entre la valeur de  $R_s$  de l'empilement 3D et celle de la structure 2D.  $R_s$ , bien qu'améliorée par le traitement thermique, reste élevée (~ 6MΩ) au retour à 25°C. De plus, sur le graphe (b), la phase reste à une valeur négative signifiant que la capacité parasite est encore présente.

A contrario, sur l'empilement 3D ayant subi un traitement électrochimique par polarisation cathodique, la phase reste nulle avant et après traitement thermique. La résistance tend vers celle de l'empilement 2D de référence (graphe (c)) et évolue de la même manière avec la température.  $R_s$  de l'empilement 3D passe de 20Ω à 16Ω tandis que, la valeur de  $R_s$  de l'empilement 2D est très fortement réduite de 13Ω à 0,5Ω. La réduction de  $R_s$  sur l'empilement 2D peut s'expliquer par l'amélioration de contact de l'électrode supérieure avec le TiN de par la suppression de la couche d'oxyde native.

Pour conclure, le traitement thermique après la polarisation cathodique permet d'obtenir une réduction de la résistance série avec la température similaire pour les structures 3D et 2D.

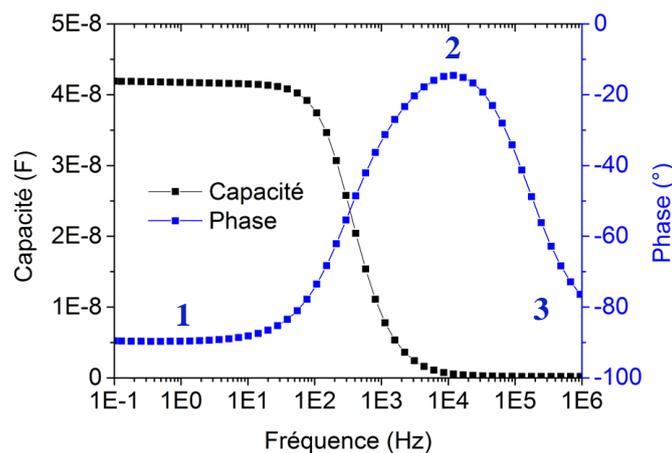
Précédemment, nous avons montré que notre composant MIM 3D sur substrat de silicium présentait une non-linéarité de la capacité à partir de 20kHz. De ce fait, nous pourrions envisager d'améliorer le contact du fond de pore par l'optimisation de la couche barrière par

la polarisation cathodique sur un substrat de titane. La résistance provenant de l'électrode de TiN serait réduite par un traitement thermique du composant MIM 3D, ce qui améliorerait grandement la linéarité en fréquence du composant.

### IV.3.2 Le composant optimisé sur couche métallique de titane

Des mesures par impédance ont été menées sur les premiers composants obtenus sur substrat de titane. L'aspect électrochimique des optimisations effectuées sur la couche barrière d'alumine sur titane concernant ce composant, a été présenté en fin de chapitre III. L'épaisseur d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  a été réduite à  $15\pm 1\text{nm}$ . Les densités de capacité et d'énergie de ce composant ont été comparées en partie IV.1.3.2 à celle de nos 6 démonstrateurs.

L'évolution de la capacité et de la phase associée est représentée sur la *Figure IV. 36* pour ce composant MIM 3D obtenu sur substrat de titane.



*Figure IV. 36 : Évolution en fréquence de la capacité et de la phase du composant sur substrat de titane*

Nous remarquons que la capacité est stable en dessous de 20Hz. La valeur de la capacité est de 41,3nF à 20Hz et avec une variation de l'ordre de  $|-2\%|$  sur cette plage de fréquence.. La phase, est bien en accord avec cette stabilité de la capacité et présente logiquement une valeur de  $-90^\circ$  en dessous de 20Hz. Au-delà de 20Hz, la capacité chute pour tendre vers une asymptote nulle à partir de 20 kHz. Dans le même temps, la phase croît jusqu'à  $-15^\circ$ , puis passe par un pic au voisinage de 10kHz pour ensuite diminuer et atteindre  $-80^\circ$  à 1MHz.

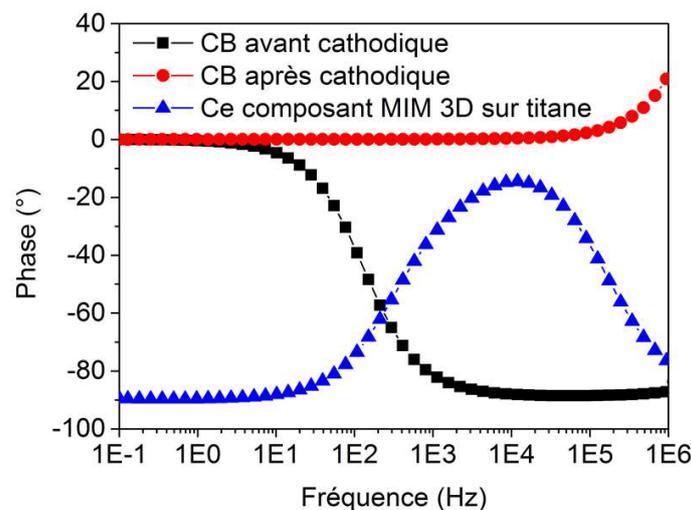
Ainsi, la courbe d'évolution de la phase avec la fréquence montre 3 effets successifs :

1. Le premier effet est capacitif à basse fréquence ( $< 20\text{Hz}$ ). Il est caractéristique de la capacité réelle du composant MIM 3D.
2. Le second effet est résistif autour de 10kHz propre à la capacité de MIM 3D. Cette résistance intervenant à partir de 100Hz pour ce composant sur substrat de titane contre 20kHz pour le composant MIM sur silicium. Ce phénomène peut être caractéristique de la

forte capacité ici de l'ordre de 42nF contre 27nF pour les différents démonstrateurs étudiés dans les paragraphes antérieurs.

Le troisième effet tend vers un comportement capacitif à haute fréquence (>20kHz). Il semblerait être celui de la couche barrière en fond de pore comme nous l'avons vu précédemment sur la *Figure IV. 33 (b)*, d'autant plus que cette couche barrière est encore massive après polarisation cathodique (*Figure IV. 34 (b)*).

Ainsi, pour tenter d'expliquer plus précisément ce troisième effet, la *Figure IV. 37* montre une comparaison de la phase obtenue pour ce composant MIM 3D sur substrat de titane avec celle de l'empilement Al/TiN/AAO/Ti comportant uniquement la couche barrière après sur-anodisation avant et après polarisation cathodique sur titane présentée auparavant sur la *Figure IV. 33 (b)*.



*Figure IV. 37 : Comparaison de la phase obtenue pour ce composant MIM 3D sur titane avec celle de l'empilement TiN/AAO/Ti de la couche barrière (CB) d'alumine seule sur titane avant et après polarisation cathodique*

A partir de ce graphe, nous pouvons observer qu'en dessous de 20Hz, la couche barrière (CB) est résistive avant et après polarisation cathodique. Au-delà de 20Hz, après polarisation cathodique, la couche barrière reste résistive alors qu'avant traitement cathodique, l'effet était capacitif (phase = 90°). Sur notre composant MIM 3D, nous voyons ainsi ces deux effets à haute fréquence. La capacité et la résistance parasites observées représentent ainsi un réseau parallèle « perturbatif » à la capacité utile de la MIM 3D.

Ce réseau est le signe de la présence d'une défektivité au sein de notre composant 3D. Ces défauts peuvent être présent au sein de la couche barrière d'alumine nanoporeuse massive et dégradée et/ou au sein des différentes couches de la capacité MIM.

Analysons ces deux possibilités.

- *Ce réseau parallèle peut être dû à des défauts au sein de la structure d'alumine nanoporeuse.* Dans ce cas, l'effet de la polarisation cathodique peut être considéré comme insuffisant car, suite à la polarisation cathodique, à haute fréquence, nous devrions mesurer une résistance plutôt qu'une capacité (*Figure IV. 37*). Ainsi, la

présence de cette capacité parasite pourrait être due à un temps de polarisation cathodique insuffisant. Dans ce cas, un traitement thermique additif s'avèrerait nécessaire. Il permettrait la diffusion du titane au sein de la couche barrière tout comme le traitement cathodique (cf chapitre III). Ce traitement thermique rendrait la couche barrière d'alumine plus conductrice favorisant un effet plus résistif que capacitif. Le contact en fond de pore de la matrice nanoporeuse sur titane serait alors amélioré.

- *Ce réseau parallèle peut être dû à de la défektivité au sein du composant MIM.* En effet, nous avons montré précédemment en IV.2.3, la présence de chlore au sein de la MIM 3D. Ce chlore provient du sous-produit de réaction,  $TiCl_4$ , lors du dépôt ALD de TiN. Il corrode le plot de contact d'aluminium (électrode externe supérieure du composant). La cause de sa présence peut être liée à une mauvaise dissociation du  $TiCl_4$  avec un surplus d'ions chlorure et/ou une réaction de ce dernier avec des substances résiduelles d'acide présentes après un rinçage insuffisant de la structure nanoporeuse. La structure MIM pourrait être composée de défauts liés à ces résidus de Cl. Il s'agirait de mieux maîtriser le dépôt ALD des différentes couches mais également de mieux rincer notre structure.

Des optimisations sont donc encore à prévoir.

#### IV.4 Récapitulatif des problèmes, causes réelles et optimisations implémentées

Le *Tableau IV. 6* récapitule les optimisations à faire côté composant afin d'assurer des performances optimisées et une meilleure reproductibilité des composants.

<i>Problèmes observés</i>	<i>Causes réelles</i>	<i>Optimisations implémentées</i>
Répétabilité des capacités et tensions de claquage intra-plaque.	Non uniformités de la matrice nanoporeuse liées aux conditions d'anodisation, à la rugosité de l'aluminium => effet de pointe du diélectrique en sur-anodisation.	Pré-industrialisation du procédé d'anodisation avec meilleur contrôle des conditions expérimentales.
Répétabilité des tensions de claquage inter-plaque.	Robustesse du composant liée à la densification du plot de contact supérieur d'Al dépendant de la densité de pore de la matrice, => fragilisation lors du posé de pointe directement sur le plot d'aluminium.	Pré-industrialisation de la MIM 3D sur wafer 200mm avec utilisation d'un masque et de plots de contact déportés permettant la mesure sans risque de fragilisation.
Linéarité en fréquence limitée aux basses fréquences, résistance série élevée liée au contact en fond de pore.	Forte résistance série liée aux non-uniformités de la matrice nanoporeuse liée à la rugosité de l'aluminium avec : <ul style="list-style-type: none"> <li>• reste de couche barrière d'alumine nanoporeuse en zone sous-anodisée,</li> <li>• l'oxyde de silicium en zone sur-anodisée.</li> </ul>	Réduction de la résistance série et amélioration de la linéarité en fréquence : <ul style="list-style-type: none"> <li>• Couche métallique intermédiaire,</li> <li>• Gravure cathodique,</li> <li>• Traitement thermique.</li> </ul>

*Tableau IV. 6 : Récapitulatif des problèmes constatés, de leurs causes réelles et des optimisations implémentées*

Concernant la pré-industrialisation de ce composant, elle est en cours avec la mise en place de l'équipement pour plaque de silicium 200mm présenté au chapitre II.

Les capacités nanostructurées formées sur wafer présentent plusieurs avantages dont un meilleur contrôle des conditions d'anodisation et de dépôt des électrodes avec des plots de contact déportés afin de caractériser électriquement le composant grâce à l'utilisation d'un masque et de cinq niveaux de lithographie. Les plaques étant en cours de fabrication, aucun résultat électrique ne peut être montré.

## Conclusion du chapitre IV

La densité d'intégration et les performances de notre condensateur 3D nanostructuré dans une matrice d'alumine nanoporeuse sur un substrat de silicium avec un diélectrique  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ont été étudiées. Les principaux résultats obtenus sont :

- une densité de capacité surfacique équivalente de l'ordre de  $200\text{nF}/\text{mm}^2$  maximum au sein de matrice nanoporeuse sur silicium avec une épaisseur de  $22\pm 2\text{nm}$  d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  pour les structures les plus denses,
- une densité de capacité volumique de  $41\text{mF}/\text{cm}^3$  pour les structures les plus denses avec une distance interpore de l'ordre de  $138\text{nm}$  et une densité de pore de l'ordre de  $6.10^9\text{cm}^{-2}$ . Le calcul de cette densité prend en compte la profondeur de la matrice nanoporeuse.
- une densité d'énergie volumique de  $1.3\text{mWh}/\text{cm}^3$  pour les structures les plus denses ( $6.10^9\text{cm}^{-2}$ ) ayant une épaisseur d'alumine de  $20\text{nm}$ . Cette densité tient compte de la profondeur de la matrice et de la tension de claquage réelle du composant. Ces résultats sont à l'état de l'art lorsqu'on compare avec la littérature où des valeurs de  $0.49$  à  $1.4\text{mWh}/\text{cm}^3$  sont obtenues pour des structures ayant des épaisseurs d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  de  $7$  à  $10\text{nm}$  et une densité de pore de l'ordre de  $10^{10}\text{cm}^{-2}$ .

La stabilité de la capacité en température, en tension et en fréquence a été analysée. Cette stabilité est liée au diélectrique utilisé, l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  qui est un diélectrique paraélectrique permettant d'obtenir à  $1\text{kHz}$  un bon coefficient thermique de l'ordre de  $193\text{ppm}/^\circ\text{C}$  jusqu'à  $375^\circ\text{C}$  comparable à l'oxyde de nitrure, une bonne linéarité en tension de  $489\text{ppm}/\text{V}^2$  et une bonne linéarité en fréquence jusqu'à  $20\text{kHz}$ . Ces résultats s'avèrent bien meilleurs que ceux observés dans les céraliques multicouches (MLCC) où la linéarité de capacité est supérieure à  $10\%$  en fonction de la fréquence, de la tension ou de la température. Sur substrat de silicium un traitement thermique a pour effet de réduire la résistance série, une diminution des pertes diélectriques et une amélioration de la linéarité en fréquence du composant jusqu'à  $300\text{kHz}$ .

Les performances du composant obtenu sur silicium sont données par la statistique des capacités et des tensions de claquage sur chacun des six démonstrateurs. Les densités de capacité et d'énergie ont été comparées aux calculs théoriques. Les écarts à la théorie et les erreurs sur la mesure ont été discutés suivant plusieurs hypothèses :

1. Une non-uniformité de la matrice nanoporeuse : Elle serait à l'origine d'effets de pointe du diélectrique en fond de pore dans les zones sur-anodisée et d'une dispersion des valeurs de claquage intra-plaque. Cette non-uniformité est liée à la rugosité de l'aluminium de base.
2. Un problème de robustesse liée à la densification du plot de contact supérieur et à l'absence de PAD déportés. Ce problème serait à l'origine de l'impact mécanique du posé de pointe direct sur le plot lors de la mesure électrique qui induirait alors un claquage prématuré des composants les moins denses aux pores les plus larges ainsi qu'une dispersion des valeurs de claquage sur les composants d'un même démonstrateur. Ce problème expliquerait également les courants de fuite plus élevés dans ces structures.

3. Une influence prépondérante négative de la résistance série à haute fréquence : Cette résistance série impacte la linéarité de la capacité en tension. Un traitement thermique réduit la valeur de cette résistance série et améliore grandement la stabilité de la capacité. Sans toutefois complètement guérir ce problème si on veut accroître encore plus l'utilisation de nos dispositifs vers des fréquences plus élevées pour l'industrie.
4. Des défauts de volume de la matrice nanoporeuse qui ne sont pas pris en compte lors de la détermination de la densité et du diamètre des pores : En effet, la densité et le diamètre des pores est pour l'instant estimé à partir d'images MEB de surface. Les valeurs théoriques déterminées peuvent être biaisées. De plus, par la méthode de porosimétrie par intrusion de mercure, nous avons montré que les défauts de volume augmentent le volume développé au sein de la matrice nanoporeuse. Ces défauts sont d'autant plus considérables que la rugosité de l'aluminium de départ est forte.

Parmi les solutions mises en œuvre, l'optimisation du contact a été le plus étudié, les aspects procédés chimique et électrochimique ont été donnés au chapitre III. Dans ce chapitre, nous avons montré l'influence sur la résistance série de la polarisation cathodique et du traitement thermique de la couche intermédiaire de titane et de la couche barrière d'alumine sur titane. Enfin, nous avons montré que la résistance en fond de pore peut être améliorée par la diffusion d'espèce ionique de titane favorisant un meilleur contact électrique en fond de pore. Un condensateur 3D nanométrique a été optimisé par un traitement de la couche barrière d'alumine nanoporeuse par polarisation cathodique. Il a montré la présence d'une capacité à haute fréquence signe de défektivité au sein de notre condensateur 3D nanostructuré.

# Conclusion générale

## Contexte et objectif de la thèse

Le travail présenté dans ce manuscrit s'inscrit dans un contexte de miniaturisation des circuits intégrés, et plus spécifiquement à l'augmentation de la densité spécifique de composants capacitifs co-intégrés sur un substrat de silicium. L'élaboration de ces composants repose sur la structuration du substrat permettant d'augmenter sa surface apparente, et ainsi de maximiser la densité capacitive des composants réalisés par rapport à son empreinte de surface sur le circuit électrique. La société IPDIA fabrique déjà des structures capacitives micrométriques sur silicium nommées PICS (*Passive Integrated Component System*) dont le PICS3 est le composant de référence.

L'objectif de cette thèse était de démontrer une structure innovante permettant d'améliorer la densité d'intégration par rapport aux technologies PICS pre-existantes. Celles-ci présentent une densité de capacité de  $250\text{nF}/\text{mm}^2$  et une densité d'énergie de l'ordre de  $0,2\text{ mWh}/\text{cm}^3$ . Pour cette nouvelle structure, nous avons fait le choix de combiner une nanostructure 3D et un diélectrique de type alumine mis en œuvre par ALD (*Atomic Layer Deposition*).

## Originalités de la thèse

Le composant capacitif est réalisé au sein d'une nanostructure d'alumine poreuse. Les techniques de nano-structuration anodique de l'aluminium, ainsi que la réalisation de capacités dans ces structures sont connues de l'art antérieur. Toutefois, une nouvelle approche a été mise en œuvre, elle permet une reprise directe de contact entre l'électrode basse de notre structure MIM 3D nanostructurée et le collecteur de courant associé. Cette approche permet une réduction théorique des parasites, et facilite l'empilement de structures capacitives en réseaux parallèles.

Dans la littérature, peu d'études ont été menées sur les éléments parasites associés à la capacité réelle et les valeurs de capacités sont généralement extraites à basse fréquence (20Hz à 40Hz) [27] [36]. Une étude poussée a donc été effectuée sur les techniques de réduction de la résistance série afin d'améliorer les performances électriques du composant capacitif par l'augmentation de la fréquence de coupure et la réduction des pertes résistives. Plusieurs techniques permettant la réduction de la couche barrière de fond de pore ont été évaluées, ainsi que leur impact sur les performances du composant réalisé.

En outre, pour augmenter la densité d'énergie par rapport à la littérature, et pour garantir la fiabilité du composant, nous avons choisi un diélectrique plus épais de 15 et 22nm contre 7 et 10nm dans la littérature par rapport au gain de surface avec une densité de pore de l'ordre de  $6.10^9\text{cm}^{-2}$  pour notre structure la plus dense contre  $1,05.10^9\text{cm}^{-2}$  dans la littérature [27].

Pour finir, durant cette thèse, un transfert technologique à l'échelle pré-industrielle a été effectué au sein des installations du LETI (BHT). Les procédés de nano-structuration et de réduction de la couche barrière, initialement développés sur des échantillons de taille réduite, ont été mis en œuvre sur des plaques de silicium 200mm. Certains des résultats obtenus dans cette configuration sont présentés dans ce manuscrit. En particulier, le dernier composant obtenu (sur couche métallique intermédiaire de titane sur silicium), et dont les performances ont été présentées dans le chapitre IV a été réalisé sur cette installation.

### **Résumés, résultats et faits marquants des différents chapitres**

Dans le premier chapitre, nous avons présenté l'état de l'art des technologies de condensateurs discrets et intégrés. Nous avons ensuite décrit notre structure capacitive innovante, ainsi que son procédé de réalisation, y compris l'optimisation du contact électrique entre l'électrode basse de la structure MIM et le collecteur de courant. Les paramètres de performance des condensateurs tels que la capacité spécifique, la linéarité de la capacité (tension, température, fréquence), ainsi que les critères de fiabilité (courant de fuite et champ de claquage) ont été présentés. Nous avons montré l'intérêt des structures nanométriques en termes de capacité spécifique et de densité énergétique. L'utilisation d'un diélectrique  $Al_2O_3$  déposé par ALD a permis d'obtenir d'excellents résultats en termes de linéarité.

Le second chapitre présente le processus de réalisation des six démonstrateurs étudiés au cours de cette thèse. Une étude corrélant les paramètres géométriques de la matrice nanoporeuse aux performances électriques (en particulier capacité spécifique) est détaillée. Ces paramètres correspondent au diamètre des nano-pores (de 92nm à 250nm), aux distances interpore (de 138nm à 406nm) et à leur hauteur (de 5 $\mu$ m à 7 $\mu$ m). Le démonstrateur présentant la capacité spécifique la plus élevée, obtenue avec une profondeur de l'ordre de 5 $\mu$ m et un diamètre moyen de 92,3nm, permet d'atteindre un gain de surface spécifique de l'ordre de 57, supérieur à ceux observés en PICS 3. Une étude morphologique a été menée sur la conformité des dépôts ALD (MIM) au sein de la nanostructure d'alumine poreuse pour chacun des 6 démonstrateurs. Nous avons relevé une conformité des dépôts supérieure à 91%. Nous avons également évalué l'impact de la variation de la rugosité de l'anode d'aluminium sacrificielle, et constaté que la réduction de la taille des grains permet une augmentation de la densité de pores de l'ordre de 13%.

Le troisième chapitre a porté sur les optimisations du contact électrique entre l'électrode basse de la MIM et le collecteur de courant externe. Ces optimisations mettent en œuvre des traitements chimiques et électrochimiques visant à réduire la couche barrière en fond de pore. Toutefois, la non-uniformité de la matrice nanoporeuse conduit à la présence de résidus d'alumine, d'oxyde de silicium ou d'aluminium métallique à l'origine de fortes variations de l'impédance parasite, dégradant les performances électriques du composant (fréquence de coupure et pertes). Afin de contrôler cette impédance, nous avons mis en œuvre différents types de substrats (aluminium et titane) et évalué leur impact sur la formation et les procédés de réduction de la couche barrière. Un traitement électrochimique par polarisation cathodique combiné à un substrat de titane a été retenu.

Pour finir, le chapitre IV a récapitulé les caractéristiques électriques des démonstrateurs présentés au chapitre II. Une caractérisation électrique fine a été menée sur le composant le plus dense ( $6.10^9$  pores/cm<sup>2</sup>) et le plus performant. Les densités de capacité ont été mesurées de l'ordre de 210nF/mm<sup>2</sup> à 305 nF/mm<sup>2</sup> pour une épaisseur de diélectrique respectivement, de 22nm d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et de 15nm d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> combinée aux structures nanoporeuses les plus denses (Dint = 138nm à 140nm). La densité énergétique la plus élevée, de l'ordre de 1,3mWh/cm<sup>3</sup> est obtenue avec 22nm d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> au sein des structures les plus denses ( $6.10^9$  pores/cm<sup>2</sup>). La linéarité en tension, en température et en fréquence de cette capacité a été analysée. Un coefficient thermique de l'ordre de 193 ppm/°C à 1kHz, comparable à l'oxy-nitruure actuellement utilisé en PICS3. Une bonne robustesse en température du composant a également été constatée jusqu'à 375°C ainsi qu'une bonne linéarité en tension de 489 ppm/V<sup>2</sup> favorisée par de faibles courants de fuite ( $6.10^{10}$  A/cm<sup>2</sup> à 3V). Finalement, une bonne linéarité de la capacité avec moins de 2% de variation en fréquence jusqu'à 20kHz a été atteinte. Les densités énergétiques obtenues sont dans la gamme 0,5mWh/cm<sup>3</sup> - 1,4mWh/cm<sup>3</sup> reportées dans la littérature (qui ne précise pas le gain de surface) respectivement avec 7nm d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> par P.Banerjee et al. 2009 [27] et L.Iglésias et al. 2015 [36].

Des problèmes technologiques ont été rencontrés lors de l'élaboration de nos structures. Les causes ont été analysées et corrélées aux effets:

<b>Problèmes technologiques</b>	<b>Effets</b>	<b>Causes</b>
<b>Non répétabilité des claquages</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Non-uniformités de la matrice</li> <li>• Effets de pointe sur le diélectrique</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Rugosité de l'anode d'aluminium</li> </ul>
<b>Claquages prématurés</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Problèmes de robustesse</li> <li>• Posé mécanique de pointe directement sur l'électrode</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Électrode haute externe peu dense sur les structures larges</li> </ul>
<b>Écart des densités de capacité et d'énergie à la théorie</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Sous-estimation du volume de la matrice nanoporeuse</li> <li>• Claquages prématurés</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Non prise en compte des défauts de volume augmentant avec la rugosité de l'anode d'aluminium</li> </ul>
<b>Stabilité de la capacité limitée à basse fréquence (Fréquence de coupure limitée à 20kHz)</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Résistance série réduisant la fréquence de coupure et augmentant la variation de la capacité en fréquence</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Parasites en fond de pore</li> <li>• Qualité des électrodes internes de TiN (oxydation)</li> <li>• Contact de la MIM 3D avec les collecteurs de courant</li> </ul>

Des solutions ont été implémentées sur le contact électrique de fond de pore grâce à une analyse sur :

- la couche barrière optimisée sur titane (chapitre III). L'effet bénéfique de la polarisation cathodique a été démontré à travers la réduction ou la suppression de la capacité parasite à

haute fréquence de la couche barrière. Cette dernière serait liée à de la défektivité au sein de la couche barrière détériorée après sur-anodisation.

- le composant MIM sur substrat de titane :

Problème technologique	Effet	Causes possibles
<b>Stabilité de la capacité limitée et basse fréquence de coupure (30Hz)</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Réseau parallèle avec une capacité parasite à haute fréquence</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Défauts de la couche barrière d'alumine nanoporeuse non suffisamment traitée</li> <li>• Défauts au sein des couches la MIM (oxydation du TiN)</li> </ul>

En conclusion, la nanostructure développée dans ce travail a permis d'augmenter la densité énergétique d'un facteur 6 (soit de  $1,3\text{mWh/cm}^3$  contre  $0,2\text{mWh/cm}^3$ ) par rapport au PICS3 qui intègre une double MIM dans une microstructure 10 fois plus profonde.

### Perspectives et applications

A court termes, les solutions aux problèmes décrits précédemment devront être implémentées comme :

- la réduction de la rugosité de l'aluminium sacrificiel servant à fabriquer la nanostructure d'alumine nanoporeuse. Des travaux en cours montrent qu'augmenter la rugosité de l'aluminium de départ permettrait d'accroître la densité de volume au sein de la matrice nanoporeuse résultante.

A plus long terme, afin d'accroître davantage les densités d'intégration et d'énergie, il est envisagé :

- une augmentation de l'épaisseur de l'alumine nanoporeuse. Plusieurs optimisations seront alors à prévoir :
  - o celle du dépôt par PVD des  $10\mu\text{m}$  d'aluminium servant à fabriquer la matrice nanoporeuse.
  - o celle du dépôt ALD au sein de ces structures plus profondes sera nécessaire. Il faudra s'assurer de la conformité des dépôts pour les différentes couches.
- une superposition de plusieurs étages de nanostructures capacitatives interconnectées en réseau parallèle.

Pour finir, les performances sur les prototypes réalisés au cours de ce travail, permettent d'envisager un large domaine d'applications, incluant des applications de stockage, de filtrage de rails d'alimentation, de mise en forme de signaux analogiques et de puissance. Le niveau de maturité atteint sur les premiers démonstrateurs permet d'envisager un transfert industriel dans les mois à venir.

## Références

- [1] S. M. Sze et K. N. Kwok , Physics of semiconductor devices, New Jersey: Wiley Interscience, 2006.
- [2] B. E. Deal, «Standardized Terminology for Oxide Charges Associated,» *IEEE Transactions on electron devices*, vol. 27, pp. 606-608, 1980.
- [3] F. Gamiz, J. A. Lopez-Villanueva, J. Banqueri et J. E. Carceller, «Influence of the Oxide-Charge Distribution Profile on Electron Mobility in MOSFET's,» *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 42, pp. 999-1004, 1995.
- [4] S. A. St Onge, S. G. Franz, A. F. Puttlitz, A. Kalinoski, B. E. Johnson et B. El-Kareh, «Design of Precision Capacitors for Analog Applications,» *IEEE Transactions on components, hybrids and manufacturing technology*, vol. 15, pp. 1064-1071, 1992.
- [5] J. A. Babcock, S. G. Balster, A. Pinto, C. Dirnecker, P. Steinmann, R. Jumpertz and B. El-Kareh, "Analog Characteristics of Metal–Insulator–Metal Capacitors Using PECVD Nitride Dielectrics," *IEEE Electron Device Letters*, vol. 22, pp. 230-232, 2001.
- [6] H. Hu, C. Zhu, Y. F. Lu, M. F. Li, B. J. Cho et W. K. Choi, «A High Performance MIM Capacitor Using HfO<sub>2</sub> Dielectrics,» *IEEE Electron Device Letters*, vol. 23, pp. 514-516, 2002.
- [7] S. Van Huylenbroeck, S. Decoutere, R. Venegas, S. Jenei et G. Winderickx, «Investigation of PECVD Dielectrics for Nondispersive Metal–Insulator–Metal Capacitors,» *IEEE Electron Device Letters*, vol. 23, pp. 191-193, 2002.
- [8] M. B. Yu, Y. Z. Xiong, S.-J. Kim, S. Balakumar, C. Zhu, M.-F. Li, B.-J. Cho, G. Q. Lo, N. Balasubramanian et D.-L. Kwong, «Integrated High-k (k~19) MIM Capacitor With Cu/Low-k Interconnects for RF Application,» *IEEE Electron Device Letters*, vol. 26, pp. 793-795, 2005.
- [9] Y. Segui, «Diélectriques - Courants de conduction,» *Techniques de l'Ingénieur*, pp. D2301\_1-12, 2000.
- [10] F.-C. Chiu, «A Review on Conduction Mechanisms in Dielectric Films,» *Advances in Materials Science and Engineering*, pp. 1-18, 2014.
- [11] S. Gieraltowska, Ł. Wachnicki, B. S. Witkowski, M. Godlewski et E. Guziewicz, «Properties of thin films of high-k oxides grown by atomic layer deposition at low temperature for electronic applications,» *Optica Applicata*, vol. XLIII, pp. 17-25, 2013.

- [12] J. J. O'Dwyer, «Theory of Dielectric Breakdown in Solids,» *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 116, pp. 239-242, 1969.
- [13] P. JEDEC, «Foundry Process Qualification Guidelines (Wafer Fabrication Manufacturing Sites),» *JEDEC Solid State Technology Association*, n° %1JP001.01, pp. 1-41, Mai 2004.
- [14] R. Degraeve, G. Groeseneken, R. Bellens, M. Depas et H. E. Maes, «A consistent model for the thickness dependence of intrinsic breakdown in ultra-thin oxides,» *IEEE*, vol. 34, pp. 1-4, 1995.
- [15] G. D. Wilk, R. M. Wallace et J. M. Anthony, «High- $\kappa$  gate dielectrics: Current status and materials properties considerations,» *Journal of Applied Physics*, vol. 89, pp. 5243-5276, 2001.
- [16] F. Roozeboom, R. Elfrink, J. Verhoeven, J. van den Meerakker et F. Holthuysen, «High-value MOS capacitor arrays in ultradeep trenches in silicon,» *Microelectronic Engineering*, vol. 53, pp. 581-584, 2000.
- [17] F. Roozeboom, H. J. Bergveld, K. Nowak, F. L. Cornec, L. Guiraud, C. Bunel, S. Iochem, J. Ferreira, S. Ledain, E. Pieraerts et M. Pommier, «Ultrahigh-Density Trench Capacitors in Silicon and their Application to Integrated DC-DC Conversion,» *Procedia Chemistry*, vol. 1, pp. 1435-1438, 2009.
- [18] H. Johari et F. Ayazi, «High-Density Embedded Deep Trench Capacitors in Silicon With Enhanced Breakdown Voltage,» *IEEE Transactions on Components and Packaging Technology*, vol. 32, pp. 808-815, 2009.
- [19] V. Lehmann, W. HiSnlein, H. Reisinger, A. Spitzer, H. Wendt et J. Wilier, «A novel capacitor technology based on porous silicon,» *Thin Solid Films*, vol. 276, pp. 138-142, 1996.
- [20] V. Lehmann et U. Grüning, «The limits of macropore array fabrication,» *Thin Solid Films*, vol. 297, pp. 13-17, 1997.
- [21] F. Roozeboom, R. J. G. Elfrink, T. G. S. M. Rijks, J. F. C. M. Verhoeven, A. Kemmeren et J. E. A. M. v. d. Meerakker, «High-density, low-loss MOS capacitors for integrated RF decoupling,» *The International Journal of Microcircuits and Electronic Packaging*, vol. 24, pp. 182-196, 2001.
- [22] V. Lehmann, «The Physics of Macropore Formation in Low Doped n-Type Silicon,» *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 140, pp. 2836-2843, 1993.
- [23] F. Lärmer et A. Schilp, «Method of anisotropically etching silicon,» *US Patent 5*, pp. 501,893, Mars 1996.

- [24] F. Roozeboom, A. L. A. M. Kemmeren, J. F. C. Verhoeven, F. C. van den Heuvel, J. Klootwijk, H. Kretschman, T. Fric, E. C. E. v. Grunsvan, S. Bardy, C. Bunel, D. Chevie, F. LeCornec, S. Ledain, F. Murray et P. Philippe, «Passive and heterogeneous integration towards a Si-based System-in-Package concept,» *Thin Solid Films*, vol. 504, pp. 391-396, 2006.
- [25] F. Roozeboom, W. Dekkers, K. Jinesh, W. Besling, Y. Lamy, J. Klootwijk, M. Verheijen, H.-D. Kim et D. Blin, «Ultrahigh-density ( $> 0.4 \mu\text{F}/\text{mm}^2$ ) trench capacitors in silicon,» chez *First Int. Workshop on Power Supply On Chip*, Cork, Ireland, 2008.
- [26] M. Brunet, «Composants passifs intégrés dédiés à la conversion et au stockage de l'énergie,» p. 37, 2013.
- [27] P. Banerjee, I. Perez, L. Henn-Lecordier, S. B. Lee et G. W. Rubloff, «Nanotubular Metal–Insulator–Metal Capacitor Arrays for Energy Storage,» *Nature Nanotechnology*, vol. 37, pp. 1-5, 2009.
- [28] J. I. Sohn, Y.-S. Kim, C. Nam, B. K. Cho, T.-Y. Seong et S. Lee, «Fabrication of high-density arrays of individually isolated nanocapacitors using anodic aluminum oxide templates and carbon nanotubes,» *Applied Physics Letter*, vol. 87, pp. 123115-(1-3), 2005.
- [29] M. Budnik, A. Raychowdhury, A. Bansal et K. Roy, «A High Density, Carbon Nanotube Capacitor for Decoupling Applications,» chez *2006 43rd ACM/IEEE Design Automation Conference*, San Francisco, 2006.
- [30] H. Pan, J. Li et Y. P. Feng, «Carbon Nanotubes for Supercapacitor,» *Nanoscale Research Letters*, vol. 5, pp. 654-668, 2010.
- [31] J. R. McDonough, J. W. Choi, Y. Yang, F. L. Mantia, Y. Zhang et Y. Cui, «Carbon nanofiber supercapacitors with large areal capacitances,» *Applied Physics Letters*, vol. 95, pp. 243109\_1-3, 2009.
- [32] S. Roddaro, K. Nilsson, G. Astromskas, L. Samuelson, L.-E. Wernersson, O. Karlström et A. Wacker, «InAs nanowire metal-oxide-semiconductor capacitors,» *Applied Physics Letters*, vol. 92, pp. 253509\_1-3, 2008.
- [33] S. M. Mirvakili, M. N. Mirvakili, P. Englezos, J. D. W. Madden et I. W. Hunter, «High-Performance Supercapacitors from Niobium Nanowire Yarns,» *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 7, pp. 13882-13888, 2015.
- [34] D. S. Gardner, C. W. Holzwarth, Y. Liu, S. B. Clendenning, W. Jin, B. K. Moon, C. Pint, Z. Chen, E. Hannah, R. Chen, C. P. Wang, C. Chen, E. Mäkilä et J. L. Gustafson, «Integrated On-Chip Energy Storage Using Porous-Silicon Electrochemical Capacitors,» chez *IEEE International Electron Devices Meeting*, San Francisco, CA,

2014.

- [35] L. C. Haspert, S. B. Lee et G. W. Rubloff, «Nanoengineering Strategies for Metal-Insulator-Metal Electrostatic Nanocapacitors,» *American Chemical Society*, vol. 6, pp. 3528-3536, 2012.
- [36] L. Iglesias, V. Vega, J. García, B. Hernando et V. M. Prida, «Development of Electrostatic Supercapacitors by Atomic Layer Deposition on Nanoporous Anodic Aluminum Oxides for Energy Harvesting Applications,» *Frontier in Physics*, vol. 3, pp. 1-10, 2015.
- [37] C. Niu, E. K. Sichel, R. Hoch, D. Moy et H. Tennent, «High power electrochemical capacitors based on carbon nanotube electrodes,» *Applied Physics Letters*, vol. 70, pp. 1480-1482, 1997.
- [38] T. W. Odom, J.-L. Huang, P. Kim et C. M. Lieber, «Atomic structure and electronic properties of single-walled carbon nanotubes,» *Nature*, vol. 391, pp. 62-64, 1998.
- [39] S. Iijima, «Helical microtubules of graphitic,» *Nature*, vol. 354, pp. 56-58, 1991.
- [40] J.-P. Tessonier et D. S. Su, «Recent Progress on the Growth Mechanism of Carbon Nanotubes: A Review,» *ChemSusChem*, vol. 4, pp. 824-847, 2011.
- [41] R. Vidu, M. Rahman, M. Mahmoudi, M. Enachescu, T. D. Opris et I. Poteca, «Nanostructures: a platform for brain repair and augmentation,» *Frontiers in Systems Neuroscience*, vol. 8, p. 3, 2014.
- [42] C.-W. Huang, Y.-T. Wu, C.-C. Hu et Y.-Y. Li, «Textural and electrochemical characterization of porous carbon nanofibers as electrodes for supercapacitors,» *Journal of Power Sources*, vol. 172, p. 460–467, 2007.
- [43] J. Li, X. Cheng, A. Shashurin et M. Keidar, «Review of Electrochemical Capacitors Based on Carbon Nanotubes and Graphene,» *Scientific Research\_Graphene*, vol. 1, pp. 1-13, 2012.
- [44] B. E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*, New-York: Kluwer-Plenum Press, 1999.
- [45] C. Zhou, «Carbon Nanotube Based Electrochemical Supercapacitors, thèse de Doctorat,» Georgia Institute of Technology, Georgia, 2006.
- [46] F. Thissandier, A. L. Comte, O. Crosnier, P. Gentile, G. Bidan, E. Hadji, T. Brousse et S. Sadki, «Highly doped silicon nanowires based electrodes for micro-electrochemical capacitor applications,» *Electrochemistry Communications*, vol. 25, pp. 109-111, 2012.

- [47] Q. Li, H. D. Xiong, X. Liang, X. Zhu, D. Gu, D. E. Ioannou, H. Richter et C. A. Baumgart, «Self-assembled nanowire array capacitors : capacitance and interface state profile,» *IOP Publishing Nanotechnology*, vol. 25, pp. 1-6, 2014.
- [48] M. Shao, D. D. D. Lee et S.-T. Ma, «Silicon Nanowires – Synthesis, Properties, and Applications,» *European Journal Inorganique Chemistry*, pp. 4264-4278, 2010.
- [49] M. Hasan, M. F. Huq et Z. H. Mahmood, «A review on electronic and optical properties of silicon nanowire and its different growth techniques,» *SpringerPlus*, vol. 2, pp. 1-9, 2013.
- [50] J. P. Alper, M. Vincent, C. Carraro et R. Maboudian, «Silicon carbide coated silicon nanowires as robust electrode material for aqueous micro-supercapacitor,» *Applied Physics Letters*, vol. 100, pp. 163901\_1-4, 2012.
- [51] L. C. Haspert, P. Banerjee, I. Perez, S. B. Lee et G. W. Rubloff, «Electrostatic Nano-Supercapacitors for Energy Storage,» *PowerMEMS*, pp. 133-136, 2009.
- [52] W. J. Stepniowski, M. Norek, W. Florkiewicz et Z. Bojar, «Nanostructured Anodic Oxides: Fabrication, Applications & Future Trends,» chez *Anodizing Conference*, San Diego, Californie, 2015.
- [53] J. Li, C. Papadopoulos, J. M. Xu et M. Moskovits, «Highly-ordered carbon nanotube arrays for electronics applications,» *Applied Physic Letter* , vol. 75, pp. 367-9, 1999.
- [54] S. Wen, S.-i. Mhoa et I.-H. Yeob, «Improved Electrochemical Capacitive Characteristics of the Carbon Nanotubes Grown on the Alumina Templates with High Pore Density,» *Journal of Power Sources* , vol. 163, p. 304–308, 2006.
- [55] T. Shimizu, T. Xie, J. Nishikawa, S. Shingubara, S. Senz et U. Gösele, «Synthesis of Vertical High-Density Epitaxial Si(100) Nanowire Arrays on a Si(100) Substrate Using an Anodic Aluminum Oxide Template,» *Advanced materials* , vol. 19, pp. 917-920, 2007.
- [56] C. Lu et Z. Chen, «Anodic Aluminum Oxide-Base Nanostructures and Devices,» *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 11, pp. 235-259, 2011.
- [57] K. Yim, Y. Yong, J. Lee, K. Lee, H.-H. Nahm, J. Yoo, C. Lee, C. S. Han et S. Hwang, «Novel high- $\kappa$  dielectrics for next-generation electronic devices screened by automated ab initio calculations,» *NPG Asia Materials*, vol. 7, pp. 1-6, 2015.
- [58] H. Kim, «Atomic Layer Deposition of Metal And Nitride Thin Films: Current Research Efforts and Applications for Semiconductor Device Processing,» *Journal Vacuum Science and Technology B*, vol. 21, p. 2232, 2003.

- [59] C. H. Ahn, S. G. Cho, H. J. Lee, K. H. Park et S. H. Jeong, «Characteristics of TiN thin films grown by ALD using TiCl<sub>4</sub> and NH<sub>3</sub>,» *Metals and Materials International*, vol. 7, pp. 621-625, 2001.
- [60] M. Wittmer, «TiN and TaN as diffusion barriers in metallizations to silicon semiconductor devices,» *Applied Physics Letters*, vol. 36, pp. 456-458, 1980.
- [61] C. Y. Ting, «TiN formed by evaporation as a diffusion barrier between Al and Si,» *Journal of Vacuum Science & Technology*, vol. 21, pp. 14-18, 1982.
- [62] G. E. Thompson et G. C. Wood, «Porous anodic film formation,» *Nature*, vol. 290, pp. 230-232, 1981.
- [63] S. Wolf et R. N. Tauber, *Silicon Processing for the VLSI Era*, vol. 1, Sunset Beach, CA: Process Technology, Lattice Press, 1986.
- [64] M. Verghese et F. Lee, «Atomic Layer Deposition : Enabling Advanced High-k and Metal Films,» chez *ASM America*, 2008.
- [65] S. M. Georges, «Atomic Layer Deposition : An Overview,» *Chemical Review*, vol. 110, pp. 111-131, 2010.
- [66] cinam.univ-mrs. [En ligne]. Available: <http://www.cinam.univ-mrs.fr/santinacci/perso/research.html>.
- [67] K. B. Jinesh, J. L. v. Hemmen, M. C. M. v. d. Sanden, F. Roozeboom, J. H. Klootwijk et W. F. A. B. a. W. M. M. Kessels, «Dielectric Properties of Thermal and Plasma-Assisted Atomic Layer Deposited Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Thin Films,» *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 158, pp. G21-G26, 2011.
- [68] P. Solomon, «High-field electron trapping in SiO<sub>2</sub>,» *Journal of Applied Physics*, vol. 48, pp. 3843-3849, 1977.
- [69] K. Peng, B. Wang, D. Xiao, S. Qiu, D. C. Lin, P. Yang et S. F. Wu, «TDDB Improvement by Optimized Processes on Metal-Insulator-Silicon Capacitors with Atomic Layer Deposition of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Multi Layers of TiN Film Structure,» *Journal of Semiconductors*, vol. 30, pp. 082005\_1-5, 2009.
- [70] J. H. Klootwijk, K. B. Jinesh, W. Dekkers, J. F. Verhoeven, F. C. v. d. Heuvel, H.-D. Kim, D. Blin, M. A. Verheijen, R. G. R. Weemaes, M. Kaiser, J. J. M. Ruigrok et F. Roozeboom, «Ultrahigh Capacitance Density for Multiple ALD-Grown MIM Capacitor Stacks in 3-D Silicon,» *EEE Electron Device letters*, vol. 29, pp. 740 - 742, 2008.
- [71] G. E. Thompson, R. C. Furneaux, G. C. Wood, J. A. Richardson et J. S. Goode, «Nucleation and Growth of Porous Anodic Films on Aluminum,» *Nature*, vol. 272, pp.

433-435, 1978.

- [72] F. Keller, M. S. Robinson et D. L. Hunter, «Structural Features of Oxide Coatings on Aluminum,» *Journal of the Electronical Society*, vol. 100, pp. 411-419, 1953.
- [73] H. Masuda et M. Satoh, «Fabrication of Gold Nanodot Array Using Anodic Porous Alumina as an Evaporation Mask,» *Journal of Applied Physics*, vol. 35, pp. L126-L129, 1996.
- [74] A. P. Li, F. Müller, A. Birner, U. Gösele et N. K., «Hexagonal Pore Arrays with a 50–420 nm Interpore Distance formed by Self-Organization in Anodic Alumina,» *Journal of Applied Physics*, vol. 84, pp. 6023-6026, 1998.
- [75] A. P. Li, F. Müller, A. Birner, U. Gösele et K. Nielsch, «Polycrystalline Nanopore Arrays with Hexagonal Ordering on Aluminum,» *Journal of Vacuum Science and Technology A*, vol. 17, pp. 1428-1431, 1999.
- [76] Y. C. Sui et J. M. Saniger, «Characterization of Anodic Porous Alumina by AFM,» *Materials Letters*, vol. 48, pp. 127-136, 2001.
- [77] X. Wang, J. Zhao, X. Zhou et J. Wang, «Influence of Mass and Heat Transfer on Morphologies of Metal Oxide Nanochannel Arrays Prepared by Anodization Method,» *ISRN Nanotechnology*, vol. 2011, pp. 1-5, 2011.
- [78] D. H. Choi, P. S. Lee, W. Hwang, K. H. Lee et H. C. Park, «Measurement of the Pore Sizes for Anodic Aluminum Oxide (AAO),» *Current Applied Physics*, vol. 651, p. e125–e129, 2006.
- [79] C. Kim, J. B. Park, H. G. Jee, S. B. Lee, J. H. Boo, S. K. Kim, J. B. Yoo, J. S. Lee et H. Lee, «Formation of Au Nanostructures through an Alumina Mask by Laser-Assisted Deposition,» *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 5, p. 306–312, 2005.
- [80] O. Jessenky, F. Müller et U. Gösele, «Self-organized Formation of Hexagonal Pore Arrays in Anodic Alumina,» *Applied Physics Letters*, vol. 72, pp. 1173-1175, 1998.
- [81] H. Masuda et K. Fukuda, «Ordered Metal Nanohole Arrays Made by a Two-Step Replication of Honeycomb Structures of Anodic Alumina,» *Science*, vol. 268, pp. 1466-1468, 1995.
- [82] X. Wang et G.-R. Han, «Fabrication and Characterization of Anodic Aluminum Oxide Template,» *Microelectronic Engineering*, vol. 66, pp. 166-170, 2003.
- [83] G. E. Thompson, «Porous anodic alumina: fabrication, characterization and applications,» *Thin Solid Films*, vol. 297, p. 192–201, 1997.

- [84] W. Lee et S.-J. Park, «Porous Anodic Aluminum Oxide: Anodization and Templated Synthesis of Functional Nanostructures,» *American Chemical Society*, vol. 114, p. 7487–7556, 2014.
- [85] O. Rabin, P. R. Herz, Y.-M. Lin, A. I. Akinwande, S. B. Cronin et M. S. Dresselhaus, «Formation of Thick Porous Anodic Alumina Films and Nanowire Arrays on Silicon Wafers and Glass,» *Advanced Functional Materials*, vol. 13, pp. 631-638, 2003.
- [86] M. Tian, S. Xu, J. Wang, N. Kumar, E. Wertz, Q. Li, P. M. Campbell, M. H. W. Chan et T. E. Mallouk, «Penetrating the Oxide Barrier in Situ and Separating Freestanding Porous Anodic Alumina Films in One Step,» *American Chemical Society*, vol. 5, pp. 697-703, 2005.
- [87] N. Tasaltin, S. Öztürk, N. Kiliç, H. Yüzer et Z. Z. Öztürk, «Simple fabrication of hexagonally well-ordered AAO template on silicon substrate in two dimensions,» *Applied Physic A*, vol. 95, p. 781–787, 2009.
- [88] N. Holubowitch, L. C. Nagle et J. F. Rohan, «Porous alumina thin films on conductive substrates for templated 1-dimensional nanostructuring,» *Solid State Ionics*, vol. 216, p. 110–113, 2012.
- [89] «www.icmm.csic.es,» 2010. [En ligne]. Available: <http://www.icmm.csic.es/gnmp/wp-content/uploads/2010/04/membranesketch.jpg>.
- [90] J. P. O'Sullivan et G. C. Wood, «The Morphology and Mechanism of Formation of Porous Anodic Films on Aluminium,» *Proceeding of the Royal Society of London A*, vol. 317, p. 511–543, 1970.
- [91] K. Nielsch, J. Choi, K. Schwirn, R. B. Wehrspohn et U. Gösele, «Self-ordering Regimes of Porous Alumina: The 10% Porosity Rule,» *NanoLetters American Chemical Society*, vol. 2, pp. 677-680, 2002.
- [92] C. T. Sousa, D. C. Leitao, M. P. Proenca, J. Ventura, A. M. Pereira et J. P. Araujo, «Nanoporous alumina as templates for multifunctional applications,» *Applied Physics Reviews*, pp. 031102\_1-22, 2014.
- [93] V. P. Parkhutik et V. I. Shershulsky, «Theoretical Modelling of Porous Oxide Growth on Aluminium», *Journal of Applied Physics*,» *Journal of Applied Physics*, vol. 25, pp. 1258-1263, 1992.
- [94] F. Li, L. Zhang et R. M. Metzger, «On the Growth of Highly Ordered Pores in Anodized Aluminum Oxide,» *Chemical Materials*, vol. 10, pp. 2470-2480, 1998.
- [95] L. Dupré, Croissance confinée de nanofils de silicium à application solaire photovoltaïque, Thèse de doctorat de physique, spécialité Nanotechnologie, Université

de Grenoble, 2013.

- [96] T. Gorisse, Silicon nanowires in a matrix of nanoporous alumina assisted by nanoimprint lithography, Thèse de Physique Spécialité nano-physique Université de Grenoble, 2014.
- [97] D. Marchal et B. Demé, «Small-angle neutron scattering by porous alumina membranes made of aligned cylindrical channels,» *Journal of Applied Crystallography*, vol. 36, pp. 713-717, 2003.
- [98] K. Nielsch, F. Müller, A.-P. Li et U. Gösele, «Uniform Nickel Deposition into Ordered Alumina Pores by Pulsed Electrodeposition,» *Advanced Materials*, vol. 12, pp. 582-586, 2000.
- [99] D. A. Brevnov, G. V. R. Rao, G. P. López et P. B. Atanassov, «[1] D.A. Brevenov et al., “Dynamics and Temperature Dependence of Etching Processes of Porous and Barrier Aluminum Oxide Layers,» *Electrochemical Acta*, vol. 49, pp. 2487-2494, 2004.
- [100] A. Jagminas, A. Cesuniene, I. Vrublevsky, V. Jasulaitiene et R. Ragalevicius, «Behavior of Alumina Barrier Layer in The Supporting Electrolytes for Deposition of Nanowired Materials,» *Electrochemical Acta*, vol. 55, pp. 3361-3367, 2010.
- [101] H.-S. Seo, S.-W. Jee et J.-H. Lee, «Formation Principle of Interfacial Voids in a Porous Anodic Alumina Template on a Si Wafer,» *Journal of the Korean Physical Society*, pp. L1863-L1866, 2007.
- [102] P. Liu, V. Singh et S. Rajaputra, «Barrier Layer Non-Uniformity Effects in Anodized Aluminum Oxide Nanopores on ITO Substrates,» *Nanotechnology*, vol. 21, pp. 1-8, 2010.
- [103] A. Santos, L. Vojkuvka, J. Pallarés, J. Ferré-Borrull et L. Marsal, «In situ electrochemical dissolution of the oxide barrier layer of porous anodic alumina fabricated by hard anodization,» *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 632, p. 139–142, 2009.
- [104] B. Marquardt, L. Eude, M. Gowtham, G. Cho, H. J. Jeong, M. Châtelet, S. Cojocar, S. Kim et D. Pribat, «Density control of electrodeposited Ni nanoparticles/nanowires inside porous anodic alumina templates by an exponential anodization voltage decrease,» *Nanotechnology 19*, vol. 19, pp. 1-6, 2008.
- [105] C. Battaglia, X. Yin, M. Zheng, I. D. Sharp, T. Chen, S. McDonnell, C. C. A Azcat, B. Ma, R. Maboudian, R. M. Wallace et A. Javey, «Hole Selective MoOx Contact for Silicon Solar Cells,» *Nano Letters*, vol. 14, p. 967–971, 2014.
- [106] Y.-T. Sul, C. B. Johansson, Y. Jeong et T. Albrektsson, «The electrochemical oxide

- growth behaviour on titanium in acid and alkaline electrolytes,» *Medical Engineering & Physics*, p. 329–346, 2001.
- [107] R. N. Wright, *Wire technology : process engineering and metallurgy*. Second Edition, Elsevier Inc., 2011.
- [108] A. Mozalev, A. J. Smith, S. Borodin, A. Plihaika, A. W. Hassel, M. S. et H. Takahashi, «Growth of Multioxide Planar Film with the Nanoscale Inner Structure via Anodizing Al/Ta Layers on Si,» *Electrochimica Acta*, vol. 54, p. 935–945, 2009.
- [109] A. Mozalev, M. Sakairi, H. Takahashi, H. Habazaki et J. Hubálek, «Nanostructured Anodic-Alumina-Based Dielectrics for High Frequency Integral Capacitors,» *Thin Solid Films*, vol. 550, p. 486–494, 2014.
- [110] X. Zhao, S.-K. Seo, U.-J. Lee et K.-H. Lee, «Controlled Electrochemical Dissolution of Anodic Aluminum Oxide for Preparation of Open-Through Pore Structures,» *Journal of The Electrochemical Society*, pp. C553-C557, 2007.
- [111] M. Shaban, H. Hamdy, F. Shahin, J. Park et S.-W. Ryu, «Uniform and Reproducible Barrier Layer Removal of Porous Anodic Alumina Membrane,» *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, p. 3380–3384, 2010.
- [112] B. Nehme, *Techniques non-additives d'estimation de la densité de probabilité*, Université de Montpellier II: Thèse en Génie informatique, automatique et traitement du signal, 2010.
- [113] R. K. Hester, K.-S. Tan, M. d. Wit, J. M. Fattaruso, S. Kiriaki et J. R. Hellums, «Fully Differential ADC with Rail-to-Rail Common-Mode Range and Nonlinear Capacitor Compensation,» *IEEE Journal of Solid-State Circuits*, vol. 25, pp. 173-183, 1990.
- [114] Z. Jiahui, C. Hudong, L. Honggang, L. Guiming, X. Wenjun, L. Qi et L. Simin, «MIM Capacitors with Various Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Thicknesses for GaAs RFIC Application,» *Journal of Semiconductors*, vol. 36, pp. 1-4, 2015.
- [115] Y. Kim, Y. G. Lee, M. Kim, C. G. Kang, U. Jung, J. J. Kim, S. C. Song, J. Blatchford, B. Kirkpatrick, H. Niimi, K. Y. Lim et B. H. Lee, «Capacitance Analysis of Highly Leaky Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> MIM Capacitors Using Time Domain Reflectometry,» *IEEE Electron Device Letters*, vol. 33, pp. 1303-1305, 2012.

## ANNEXE 1

### Récapitulatif des réalisations électrochimiques d'optimisation du contact électrique en fond de pore

<i>Type de substrat d'arrêt à l'anodisation</i>	<i>Méthode de gravure de la couche barrière</i>	<i>Résultats marquants</i>	<i>Solutions préconisées</i>
<b>Silicium</b>	Gravure humide à l' $H_3PO_4$ 7%	À cause des non-uniformités de la matrice nanoporeuse : - présence de la couche barrière et d'aluminium liée à la sous-gravure - présence de $SiO_2$ liée à la sur-gravure	Traitement thermique / Masque pour éviter le décollement de la matrice sur wafer 200mm / Changement de substrat
<b>Aluminium</b>	Anodisation galvanostatique à l' $H_3PO_4$ 1.7% ou l' $H_2C_2O_4$ 3% + Gravure humide à l' $H_3PO_4$ 7%	Reste de couche barrière d'alumine nanoporeuse + Affinement du fond de pilier => décollement de la matrice après dépôt ALD	Plusieurs pas de courants pour améliorer l'effet par anodisation galvanostatique => plus facilement contrôlée sur le banc d'anodisation pour wafer 200mm
	Polarisation cathodique à l'acide oxalique 3%	Problème d'arc électrique au niveau de la couche barrière d'un pore	Réduire la tension cathodique ou utiliser une couche d'arrêt plus résistive
<b>Titane</b>	Gravure humide à l' $H_3PO_4$ 7%	Détérioration de la couche barrière plus simple après une sur-anodisation	Gravure électrochimique additionnelle nécessaire
	Polarisation cathodique à l'acide oxalique 3% + Gravure humide à l' $H_3PO_4$ 7%	Temps trop long de polarisation cathodique + Augmentation de la tension pour la détérioration de la couche barrière	Réalisation sur le banc d'essai en salle blanche sur wafer 200mm / Utilisation de KCl => temps de réaction plus rapide
	Polarisation cathodique avec la solution de KCl 0.3M (seulement sur le banc d'essais du SiNaPs)	Affinement de la couche barrière lors de la sur-anodisation facilité l'ouverture de la couche barrière +	Traitement thermique pour améliorer le contact électrique

		Changement de la composition de la couche barrière	
--	--	--	--

## ANNEXE 2 : Contribution scientifique

### Communication à une conférence internationale :

- S. Madassamy, F. Voiron, A. P. Nguyen, A. Lefèvre, G. Parat, D. Buttard, A. Sylvestre, **“Leakage Current and Reliability on Planar High-k Capacitor with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Dielectric Deposited by Thermal-ALD”**, *Materials Research Society (MRS) Spring Meeting*, Apr 2015

### Posters :

- S. Madassamy, F. Voiron, A. Lefèvre, A. Sylvestre, D. Buttard, G. Parat **“Nanostructured 3D capacitor with a high-k dielectric”**, *colloque GDR Oxyfun, Autrans, France* (2014)
- S. Madassamy, F. Voiron, A. P. Nguyen, A. Lefèvre, G. Parat, D. Buttard, A. Sylvestre, **“Leakage Current and Reliability on Planar High-k Capacitor with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Dielectric Deposited by Thermal-ALD”**, *Materials Research Society (MRS) Spring Meeting*, Apr 2015