



Elaboration et caractérisation de structures métal-isolant-métal à base de TiO₂ déposé par Atomic Layer Deposition

John Pointet

► **To cite this version:**

John Pointet. Elaboration et caractérisation de structures métal-isolant-métal à base de TiO₂ déposé par Atomic Layer Deposition. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Grenoble Alpes, 2015. Français. <NNT : 2015GREAT089>. <tel-01240836>

HAL Id: tel-01240836

<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01240836>

Submitted on 9 Dec 2015

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

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

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

Spécialité : **Nano Electronique Nano Technologie**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

John POINTET

Thèse dirigée par **Ahmad BSIESY**

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

dans l'**École Doctorale EEATS**

Elaboration et caractérisation de structures Métal – Isolant – Métal à base de TiO_2 déposé par Atomic Layer Deposition

Thèse soutenue publiquement le **5 novembre 2015**
devant le jury composé de :

Mr Etienne GHEERAERT

Professeur à l'Université Joseph Fourier (Président)

Mr Antoine GOULLET

Professeur à l'Université de Nantes (Rapporteur)

Mr Brice GAUTIER

Professeur à l'INSA Lyon (Rapporteur)

Mr Ahmad BSIESY

Professeur à l'Université Joseph Fourier (Invité)



Remerciements

Je souhaite tout d'abord remercier les membres du jury, Etienne Gheeraert, Antoine Goulet et Brice Gautier, pour avoir examiné cette thèse et donner leurs appréciations concernant le travail effectué.

Je voudrais ensuite remercier tout particulièrement mon directeur de thèse, Ahmad Bsiesy, pour l'opportunité qu'il m'a donnée de travailler sur ce projet. L'encadrement régulier qu'il a assuré tout au long du travail de thèse a permis d'orienter mes travaux de recherche tout en me laissant une grande autonomie afin de mener à bien ce projet.

J'aimerais adresser de sincères remerciements à Laurence Latu-Romain, Patrice Gonon, et Christophe Vallée de l'équipe matériaux du LTM pour l'aide qu'ils m'ont apportée durant ces travaux.

Je souhaite vivement remercier le personnel technique de la PTA et du CIME Nanotech pour leur dynamisme et leur capacité à assurer des moyens technologiques indispensables à la conduite de mes travaux de recherche. Je pense à Stéphane Litaudon, Delphine Constantin, Loïc Vincent, Thierry Chevolleau, Christophe Lémonias et Frédérick Gustavo.

Je remercie aussi Corinne Perret du LTM pour son soutien sur l'équipement ALD et sa bonne humeur !

Je souhaiterais maintenant remercier des personnes extérieures au projet de recherche initial dont les noms sont les suivants : Agathe André, Stéphane Auffret et Jean-Paul Barnes. Merci à eux pour l'aide ponctuelle apportée au cours de cette aventure notamment grâce à leur expertise dans des thématiques de recherche précises.

Je tiens également à remercier l'intégralité de l'équipe du laboratoire LTM pour son accueil agréable au sein de ses membres qu'ils soient permanents ou non permanents.

Je voudrais enfin remercier mes amis et surtout ma famille qui a toujours constitué pour moi un soutien de tous les instants.

SOMMAIRE

Introduction générale	7
Chapitre 1	12
Introduction aux matériaux diélectriques en Microélectronique	
I. Les condensateurs	13
II. Les applications visées	17
1) Les diélectriques des condensateurs de mémoire DRAM	17
2) Les diélectriques pour condensateurs de découplage et de liaison	19
a) Condensateur de découplage	
b) Condensateur de liaison	
3) Diélectriques pour condensateurs MIM RF & analogiques	19
III. Les diélectriques utilisés et leurs propriétés	20

1) Les différentes catégories de diélectriques	20
a) Diélectrique à faible permittivité	
b) Diélectrique à permittivité moyenne	
c) Diélectrique à forte permittivité	
2) Propriétés électriques et physiques de ces diélectriques	25
a) Permittivité complexe et pertes diélectriques	
b) Phénomènes de relaxation diélectriques : comportement fréquentiel	
c) Effet du champ électrique	
d) Piézoélectricité et ferroélectricité	

Chapitre 2 **43**

Techniques expérimentales

I. La technique de dépôt de diélectriques par ALD	43
1) Le cycle standard ALD	44
2) Les réacteurs ALD	47
3) Conditions de dépôt en régime ALD : la fenêtre ALD	48
4) Les limites de l'ALD	50
5) Caractéristiques de l'équipement ALD utilisé	51
a) Les différents organes de l'équipement ALD	

b) Procédé utilisé dans l'élaboration de couches diélectriques par ALD

II. Techniques de caractérisation physico-chimique des couches

minces élaborées par ALD	61
1) Techniques de caractérisation par rayonnement X	61
a) La réflectométrie X ou XRR	
b) Analyse de couches minces diélectriques par diffraction des rayons X	
c) La spectroscopie de photoélectrons ou XPS	
2) Techniques de caractérisation par microscopie	75
3) La spectrométrie de masse à ionisation secondaire ou TOF – SIMS	77
4) L'ellipsométrie	78

Chapitre 3 82

Etude des propriétés physico-chimiques des structures MIM à base d'oxyde de titane

I. Présentation des structures MIM élaborées	82
1) Choix des matériaux d'électrode	83
II. La fenêtre ALD pour le dépôt de TiO ₂	87

III. Caractérisation par rayonnement X	90
1) Caractérisation par XRR	90
a) Vitesses de dépôt par ALD du TiO ₂	
b) Elaboration et mise en évidence de la couche de RuO ₂	
2) Caractérisation XPS des couches de TiO ₂	93
3) Influence du substrat sur la structure cristalline du TiO ₂ , caractérisation XRD et images TEM associées	95
IV. Analyse structurale des couches TiO₂ dopées à l'Aluminium	103
1) Etude TOF – SIMS des couches ATO avant et après traitement thermique	104
2) Rugosité des interfaces du dispositif MIM	108
V. Conclusion	115

Chapitre 4 119

Etude des caractéristiques électriques des structures MIM à base d'oxyde de titane

I. Caractéristiques électriques des structures MIM : mesures de courants de fuite et de capacité surfacique	119
1) Les différents facteurs influençant la valeur de la capacité	120
2) Les différents facteurs influençant le niveau de courants de fuite	122

3) Influence du profil de dopage sur les propriétés électriques des structures MIM	129
4) Influence du traitement par plasma O ₂ /Ar de la couche du diélectrique après déposition	133
5) Courants de conduction en fonction du temps (I(t)) pour des échantillons avec ou sans dopage	136
II. Etude des mécanismes de conduction dans les structures MIM avec couches de TiO₂ dopé aluminium	141
III. Etude des performances électriques en basses fréquences des condensateurs MIM élaborés	150
1) Variation de la capacité en fonction de la fréquence	150
2) Linéarité en tension de la structure MIM en fonction du type de diélectrique déposé	152
IV. Conclusion	156
Conclusion générale	160
Perspectives	164

Introduction générale

A partir des années 60, le développement de l'industrie microélectronique tend sans cesse vers une miniaturisation continue des composants afin d'augmenter les performances des circuits et de réduire leur coût de production. Cette miniaturisation a concerné en premier lieu les composants actifs comme les transistors MOS (Métal Oxyde Semiconducteur). Depuis le début des années 2000, cette miniaturisation touche également les composants passifs (résistances, condensateurs, inductances) dans un même but de réduire toujours plus la surface des cartes électroniques. Ces composants sont aujourd'hui intégrés dans la puce, au-dessus des circuits logiques (Front-End-Of-Line), au niveau des interconnexions métalliques (Back-End-Of-Line). Les capacités MIM (Métal/Isolant/Metal) font partie de ces composants passifs qui sont maintenant embarqués dans les puces. Elles sont utilisées dans les mémoires DRAM (Dynamic Random Access Memory), des applications de filtrage radiofréquence (découplage) ou comme convertisseurs analogique - numérique. En ce qui concerne les capacités MIM pour l'application de type DRAM, l'objectif est d'obtenir des densités capacitives toujours plus élevées afin d'occuper une surface la plus réduite possible au niveau du Back-End-Of-Line et ainsi laisser la possibilité d'intégrer d'autres fonctionnalités sur la puce. Chaque cellule DRAM est composée d'un condensateur qui mémorise la présence ou l'absence de charge ce qui définit l'état logique de la mémoire. Le terme « dynamic » signifie que ce type de mémoire nécessite un rafraîchissement régulier des cellules contenant les données car les courants de fuite des condensateurs sont à l'origine de la perte dans le temps de l'information contenue dans la cellule. Ce rafraîchissement doit être effectué avec une période de l'ordre de quelques centaines de millisecondes.

La valeur de la capacité est définie par l'expression :

$$C = \frac{\epsilon_0 \times \epsilon_r \times S}{e}$$

Avec ϵ_0 : la permittivité du vide,
 ϵ_r : la permittivité diélectrique relative de l'isolant,
S : la surface de la capacité,
e : l'épaisseur du diélectrique.

Pour augmenter la densité capacitive des structures MIM, une solution consiste à diminuer l'épaisseur du diélectrique. Cependant, l'épaisseur de diélectrique ne doit pas être trop faible pour ne pas dégrader les performances électriques de la capacité telles que la rigidité diélectrique ou les niveaux de courants de fuites, critères déterminants pour l'application DRAM. Une autre solution est d'augmenter la surface de la capacité. Des capacités avec une architecture en trois dimensions sont maintenant développées. Cette solution s'avère néanmoins insuffisante pour atteindre des densités capacitives élevées de l'ordre de la centaine de nF/mm². Pour cela, il est nécessaire de remplacer les diélectriques conventionnels SiO₂ ($\epsilon_r = 3.9$) et Si₃N₄ ($\epsilon_r = 6.9$) par des isolants à haute permittivité diélectrique dits "high-k". Des matériaux comme Al₂O₃ ($\epsilon_r = 9$), Ta₂O₅ ($\epsilon_r = 25$) ou ZrO₂ ($\epsilon_r = 40$) ont été utilisés pour fabriquer des structures MIM d'une densité capacitive allant jusqu'à la dizaine de nF/mm².

Cependant, le besoin de condensateurs présentant des densités capacitives de l'ordre de la centaine de nF/mm² pour les prochaines générations MIM requiert l'utilisation de matériaux isolants avec une permittivité encore plus élevée. Le dioxyde de titane (TiO₂) s'avère être un candidat potentiel pour les futures générations de mémoires DRAM notamment grâce à la constante diélectrique élevée de sa phase cristalline rutile. En effet, la phase rutile présente une constante diélectrique qui est la plus élevée parmi les oxydes binaires (ϵ_r variant de 90 à 170 selon l'orientation de la maille cristalline tétragonale). Cependant, malgré ses propriétés diélectriques intéressantes, sa faible largeur de bande interdite (≈ 3 eV) et les défauts intrinsèques du matériau lui conférant un dopage type N sont à l'origine d'un courant de fuite important lorsqu'il est intégré en tant qu'isolant dans les structures MIM. Une partie de la problématique de cette thèse concernera le développement de structures MIM comportant un diélectrique à base de TiO₂ respectant les critères de performances électriques (rigidité

diélectrique, courants de fuite, linéarité en tension...) fixés par l'ITRS (International Technology Roadmap for Semiconductors). De plus, la nécessité de concevoir des structures MIM en architecture 3D afin d'obtenir des densités capacitives encore plus agressives implique l'utilisation d'un procédé de dépôt conforme de type ALD (Atomic Layer Deposition). Dans notre cas, l'élaboration des structures MIM requiert le dépôt de couches très minces de 10 à 20 nm d'épaisseur. Le choix du procédé de dépôt par ALD a en plus l'avantage de permettre un contrôle très précis de l'épaisseur des couches minces déposées grâce à son mécanisme de réaction chimique autolimité à la surface du substrat. Une autre partie de la problématique de cette thèse sera donc de caractériser physico chimiquement les couches minces de TiO_2 déposées par ALD permettant l'élaboration des capacités MIM.

L'objectif de cette thèse est donc, dans un premier temps, d'optimiser les propriétés des films de TiO_2 déposés par ALD à l'aide de la caractérisation physico-chimique et, dans un deuxième temps, d'élaborer des capacités MIM à base de ce matériau satisfaisant les critères de performances électriques fixées par l'ITRS.

Ce manuscrit est divisé en quatre parties. Le premier chapitre traite de l'évolution des matériaux diélectriques en microélectronique. Une classification non exhaustive des différents matériaux diélectriques en fonction de leur permittivité est proposée. Les propriétés physiques à l'origine de la permittivité des matériaux isolants sont décrites ainsi que les différents critères de performances électriques auxquels doivent répondre les capacités MIM.

Le deuxième chapitre est consacré à la présentation des techniques d'élaboration et d'analyse des couches minces constituant la structure MIM. Dans un premier temps, le principe du procédé de dépôt par ALD utilisé pour l'élaboration des couches minces diélectriques lors de ce travail de thèse est présenté. Puis, les techniques d'analyses physico-chimiques telles que la caractérisation de couches minces par rayons X (XRR, XRD, XPS) ou les techniques de caractérisation par AFM, TOF – SIMS ou ellipsométrie seront brièvement exposées.

Le troisième chapitre énonce les résultats issus de la caractérisation physico-chimiques des couches minces de TiO_2 déposées par ALD. Premièrement, une caractérisation par rayons X (XRR, XRD, XPS) des films minces est effectuée avec, notamment, une étude approfondie de la

cristallinité des couches déposées par ALD en fonction du substrat de dépôt. Deuxièmement, une analyse par la technique TOF – SIMS permet de déterminer la composition chimique des couches de TiO_2 dopées à l'aluminium. Enfin, une étude de l'influence de certains paramètres sur la rugosité à l'interface métal / isolant est proposée.

Le quatrième chapitre met en exergue les résultats issus de la caractérisation électriques afin de déterminer les performances électriques des capacités MIM élaborées. Dans le but de mesurer les niveaux de courants de fuite ainsi que les densités capacitives atteintes, des mesures $I(V)$ et $C(V)$ ont été réalisées sur les différentes structures MIM élaborées en comparant les deux grands types d'isolants déposés (TiO_2 dopé aluminium et TiO_2 non dopé) ainsi que l'influence du métal d'électrode inférieure de la structure MIM sur ces performances. Ce manuscrit présente ensuite un travail démontrant l'importance de paramètres tels que le style de dopage ALD de la couche isolante ou la rugosité à l'interface métal / isolant dans la modulation des performances électriques. Il est proposé par la suite une modélisation des mécanismes de conduction à l'origine des courants de fuite présents dans les couches minces de TiO_2 déposées par ALD. Un dernier paragraphe fait état d'autres caractéristiques électriques ($I(t)$, $C(f)$, linéarité en tension) moins stratégiques au regard des critères ITRS concernant les applications de type DRAM.

Chapitre 1 - Introduction aux matériaux diélectriques en microélectronique

Les matériaux diélectriques ont toujours été présents en microélectronique depuis 1960, date à laquelle le premier transistor MOS (Métal-Oxyde-Semiconducteur) a été fabriqué par D. Kahn et M. Attala. Le diélectrique le plus massivement utilisé au cours du demi-siècle suivant et qui a été, sans conteste, un pilier pour l'essor de la microélectronique est le dioxyde de silicium (SiO_2). Le choix de ce matériau comme diélectrique fondamental en microélectronique, aussi bien pour les composants actifs que passifs, s'explique par les nombreux atouts qu'il présente :

- Elaboration du matériau à partir du silicium (élément le plus largement utilisé en microélectronique) par oxydation du substrat,
- Stabilité thermique même à très haute température avec un point de fusion à 1713°C ,
- Faible densité de défauts à l'interface Si/SiO_2 et dans le volume,
- Large valeur de bande interdite (9 eV),
- Haute résistivité électrique ($10^{15} \Omega\cdot\text{cm}$),
- Champ de claquage élevé (10 MV/cm).

Toutefois, compte tenu du très fort contexte de miniaturisation en microélectronique, il perd peu à peu son statut de diélectrique « leader » au profit d'oxydes plus agressifs en terme de permittivité diélectrique. Bien qu'il soit longtemps resté l'oxyde de grille par excellence des

transistors MOSFET jusqu'au nœud technologique 45 nm, il est maintenant remplacé par des diélectriques dits high-k tels que le HfO_2 (constante diélectrique de 19 au lieu de 3.9 pour le SiO_2) dans la microfabrication en production des transistors MOSFET de nœud technologique 22 nm. Ces nouveaux oxydes entrant en masse dans la fabrication des microprocesseurs ont popularisé la notion d'EOT (Equivalent Oxide Thickness) d'un diélectrique λ qui se définit comme le rapport de la permittivité diélectrique du SiO_2 sur celle du diélectrique λ multiplié par l'épaisseur du diélectrique λ . Il donne une indication sur l'épaisseur de SiO_2 qui aurait été nécessaire pour l'obtention de la même valeur de capacité surfacique que celle obtenue avec le diélectrique utilisé.

$$EOT = e_\lambda \times \frac{\epsilon_{\text{SiO}_2}}{\epsilon_\lambda} \quad (\text{nm})$$

Avec e_λ : l'épaisseur du diélectrique λ ,

ϵ_{SiO_2} : la permittivité diélectrique du SiO_2 ,

ϵ_λ : la permittivité diélectrique du diélectrique λ .

Concernant les composants passifs, le développement exponentiel des systèmes électroniques nomades induit une très forte demande en composants microélectroniques de plus en plus performants. Ce contexte implique une tendance à l'augmentation de la fonctionnalité des composants, la diminution de la consommation des composants et la diminution de la taille de ceux-ci (résistances, inductances et capacités). Les composants mémoires comme les DRAMs en particulier, nécessitent des densités d'intégration de plus en plus élevée qui atteignent aujourd'hui des valeurs de l'ordre de plusieurs dizaines de nF/mm².

I. Les condensateurs

Un condensateur est un composant électronique de stockage d'énergie électrique. Il est constitué d'un diélectrique de faible épaisseur placé entre deux électrodes conductrices.

Lorsqu'une différence de potentiel est appliquée aux électrodes, les propriétés physiques du diélectrique n'autorisent pas la conduction des charges électriques. Le courant de conduction est ainsi transformé en courant de déplacement qui correspond au courant de charge du condensateur. Un phénomène de stockage de charges se produit aux interfaces avec les électrodes, l'une contenant des charges positives, l'autre des charges négatives. Il existe principalement deux types de condensateurs pour les composants passifs en microélectronique : les capacités Métal/Isolant/Semi-conducteur (MIS), intégrées au niveau des transistors et les capacités

Métal/Isolant/Métal (MIM), intégrées au niveau des interconnexions. Pour les composants actifs, nous rencontrons principalement des capacités de type MOS permettant de contrôler le canal de conduction des transistors, massivement utilisées en microélectronique. Dans le travail présenté tout au long de ce manuscrit, seul les composants passifs de type MIM sont concernés. Les électrodes métalliques présentant une résistivité très inférieure à celle du silicium ou du polysilicium, les résistances d'accès par rapport aux capacités sont par conséquent plus faibles dans le cas des condensateurs MIM que dans le cas des condensateurs MIS. De plus, le condensateur MIM est empilable et peut ainsi se retrouver au-dessus des composants actifs ; deux capacités MIM peuvent être réalisées à deux niveaux de métal différents et être associées en parallèle. Ce type d'architecture permet un gain de place important. Enfin, sa position permet de diminuer les capacités parasites par rapport au substrat. Les architectures MIM sont les plus utilisées actuellement.

Les critères de performances les plus drastiques visés par l'International Technology Roadmap for Semiconductors (ITRS) pour les capacités Métal – Isolant - Métal utilisées en Radio Fréquences sont donnés dans le Tableau 1 et explicités comme suit [1] :

Prévisions ITRS pour l'année :	2015	2017	2020	2023	2025
Capacité surfacique C_s (fF. μm^{-2})	8,1	10,1	14,3	20,3	25,4
Courants de fuite à 0,8 V à 20°C (A.cm ⁻²)	< 10 ⁻⁸				
Linéarité en tension (ppm.V ⁻²)	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100
Tension de claquage (V)	> 10	> 10	> 10	> 10	> 10
Facteur de qualité Q à 5 GHz et 1 pF	> 50	> 50	> 50	> 50	> 50

Tableau 1 : Prévisions ITRS jusqu'à l'horizon 2025 concernant les performances électriques des capacités MIM RF

- la capacité surfacique C_s définie par :

$$C_s = \frac{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r}{e} \quad (\text{fF} \cdot \mu\text{m}^{-2}) \text{ ou } (\text{nF} \cdot \text{mm}^{-2})$$

Avec ϵ_0 : permittivité diélectrique du vide,

ϵ_r : permittivité diélectrique relative,

e : l'épaisseur du diélectrique.

- les courants de fuites définis par le courant continu traversant le condensateur pour une tension de 0,8 V.

- la linéarité en tension définie par :

$$\frac{\Delta C}{C_0} = \frac{C(V) - C_0}{C_0} = \alpha \cdot V^2 + \beta \cdot V \quad (\text{ppm} \cdot \text{V}^{-2})$$

Avec $C(V)$: la valeur de la capacité extraite a la tension V ,

C_0 : la valeur de la capacité à 0 V,

α et β : les coefficients quadratique et linéaire de linéarité en tension en ppm/V² et ppm/V respectivement.

- la tension de claquage,

- le facteur de qualité Q.

Les performances électriques visées sont donc une augmentation de la capacité surfacique tout en conservant d'excellentes caractéristiques électriques en termes de courants de fuite, facteur de qualité, de linéarité en tension et de rigidité diélectrique.

De nouvelles solutions technologiques ont dû être explorées afin d'assurer l'atteinte des performances recherchées, notamment en terme de capacité surfacique.

En effet, il existe trois façons d'augmenter la densité en terme de capacité surfacique. La première consiste à utiliser des matériaux à forte permittivité en tant que diélectriques afin d'augmenter la constante diélectrique et donc la valeur de la capacité pour une surface et une épaisseur du diélectrique données. La Figure 1 a) présente un certain nombre de diélectriques dits « high-k » les plus couramment étudiés dans ce domaine. La seconde manière est le passage d'une architecture en deux dimensions à une architecture en trois dimensions afin d'augmenter considérablement la surface entre électrodes tout en maintenant une empreinte constante de la capacité appelée « footprint » sur la tranche de silicium (voir Figure 1 b)). La troisième est la réduction de l'épaisseur de l'isolant. Cette dernière solution est rapidement limitée par le risque de voir apparaître de fortes valeurs de courant de fuite. Les capacités doivent être réalisées dans les derniers niveaux métalliques afin de réduire les effets parasites associés au substrat. Par conséquent, l'élaboration des capacités MIM (dépôts + traitements thermiques) doit se faire à des températures faibles (< 450 °C) afin d'être compatible avec les contraintes des procédés utilisés pour la fabrication des composants du Back End Of Line (BEOL) de la puce.

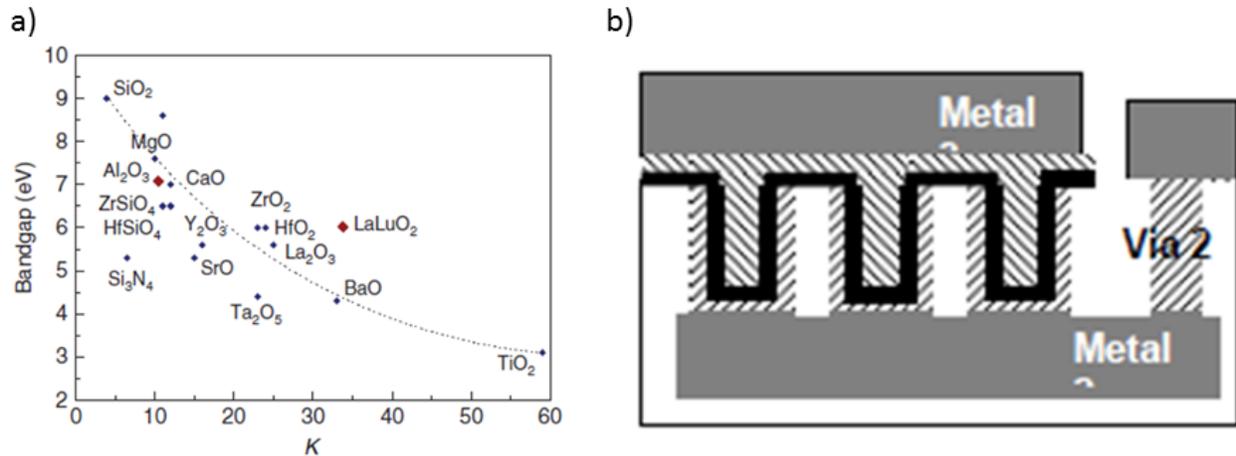


Figure 1 : Deux façons d’augmenter la capacité surfacique soit en utilisant un matériau à haute permittivité diélectrique dit high-k (a), soit en passant d’une architecture 2D à une architecture 3D (b).

II. Les applications visées

Ce travail de thèse se focalise sur les diélectriques utilisés dans des structures Métal / Isolant / Métal (MIM). Ces structures représentent un enjeu important pour les nouvelles générations de circuits intégrés, notamment dans les technologies sans fils comme la téléphonie mobile et les systèmes GPS avec l’intégration de condensateurs ou de résonateurs à ondes acoustiques. Cette partie détaille les principales utilisations de ces structures en termes d’applications visées.

1) Les diélectriques des condensateurs de mémoire DRAM

La mémoire dynamique à accès aléatoire DRAM (Dynamic Random Access Memory) a pour fonction de stocker des charges électriques. Chaque cellule est formée par un condensateur relié à un transistor qui joue le double rôle de lecture – écriture (voir Figure 2), soit pour récupérer l’information contenue dans le condensateur (lecture), soit pour en modifier l’état (écriture). Le condensateur joue le rôle d’une mémoire logique « 1 » ou « 0 » respectivement suivant la présence ou l’absence de charges aux électrodes.

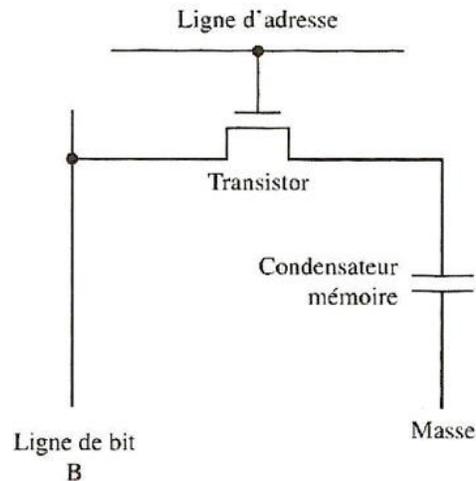


Figure 2 : Cellule élémentaire d'une mémoire DRAM comprenant un transistor d'adressage et un condensateur de stockage

La capacité de stockage d'un dispositif mémoire est déterminée par le nombre de condensateurs dans le circuit et la valeur de capacité du condensateur. Chaque cellule doit occuper le minimum de place et chaque condensateur doit avoir une densité de capacité élevée. Le condensateur doit aussi conserver la charge pour minimiser la fréquence des opérations de rafraichissements, aujourd'hui typiquement de l'ordre de 15 ns, et présenter pour cela de faibles courants de fuite.

Chronologiquement, le diélectrique utilisé dans ces capacités a été l'oxyde de silicium SiO_2 , puis l'oxynitride de silicium SiOxNy et enfin l'alumine Al_2O_3 . Initialement les électrodes de ces condensateurs étaient en polysilicium fortement dopé, c'est-à-dire des électrodes semiconductrices aux propriétés proches de celles d'un métal. On parlait de condensateurs SIS. Aujourd'hui, elles sont devenues MIM principalement pour des raisons de budget thermique. En effet, le polysilicium a été remplacé par des électrodes métalliques car les capacités DRAM sont situées « au-dessus » des transistors MOS, ce qui empêche la réalisation de recuits aux budgets thermiques trop importants que nécessite par exemple le dopage du polysilicium.

Des courants de fuite très faibles à la tension de fonctionnement (quelques volts) éviteront les pertes et minimiseront la fréquence des rafraichissements suite à une bonne conservation de la

charge. Une permittivité élevée garantira une densité de capacité élevée et une intégration poussée.

L'oxyde de silicium et le nitrure de silicium présentant des courants de fuite de plus en plus élevés au fur et à mesure de l'augmentation du niveau d'intégration, les industriels se sont alors tournés vers des matériaux « medium-k » tels que le ZrO_2 ou le HfO_2 afin de relâcher la contrainte sur l'épaisseur du diélectrique.

Cependant, les constantes diélectriques de ces matériaux n'étant pas assez élevées pour atteindre des densités capacitives plus agressives, de l'ordre de la centaine de nF/mm^2 , la recherche s'oriente à présent vers des matériaux à forte constante diélectrique appelés matériaux « high-k » tels que le TiO_2 ou le $SrTiO_3$ [2].

2) Les diélectriques pour condensateurs de découplage et de liaison

a) Condensateur de découplage

Ce condensateur a pour fonction de filtrer les signaux parasites sur les tensions d'alimentation entre deux blocs. Il est monté en parallèle du circuit d'alimentation. Les composantes sinusoïdales sont éliminées par filtrage et seule la tension continue est récupérée aux bornes du condensateur. Pour ce type de condensateur, une forte densité de capacité, une tension de claquage élevée et surtout une tenue en champ électrique très élevée sont requises.

b) Condensateur de liaison

Ces condensateurs ont un rôle inverse des condensateurs de découplage : ils sont cette fois utilisés pour éliminer la composante continue d'un signal. Il est monté en série dans le circuit. Les spécifications sont une forte densité, une très faible valeur du coefficient quadratique pour la linéarité en tension α et une bonne tenue en fréquence afin de conserver la composante spectrale du signal.

3) Diélectriques pour condensateurs MIM RF & analogiques

Ces condensateurs sont utilisés pour des applications de filtrage ou encore des systèmes oscillants comme les VCO (Voltage Controlled Oscillator). Les spécifications pour ce type de condensateurs sont très exigeantes sur les paramètres électriques des isolants, voire les plus exigeantes dans le domaine microélectronique : il faut une forte permittivité, de faibles courants de fuite, et surtout une très grande linéarité sous champ électrique et également un champ de claquage élevé. A ce jour le nitrure de silicium, Si_3N_4 , est le plus couramment utilisé mais sa faible valeur de permittivité ne permet pas une intégration optimale.

III. Les diélectriques utilisés et leurs propriétés

Nous avons vu que les caractéristiques électriques des diélectriques utilisés dans les structures Métal / Isolant / Métal sont primordiales pour les nouvelles applications visées. Cette partie présente ces diélectriques selon leur gamme de permittivité (faible, moyenne ou forte) puis les principales propriétés physiques et électriques de ces matériaux.

1) Les différentes catégories de diélectriques

Cette liste de matériaux, non exhaustive, permet de donner quelques exemples de diélectriques utilisés, étudiés, pressentis ou innovants, dont certains feront l'objet d'études plus approfondies. Une classification selon la gamme de permittivité est proposée ci-dessous (voir Figure 3).

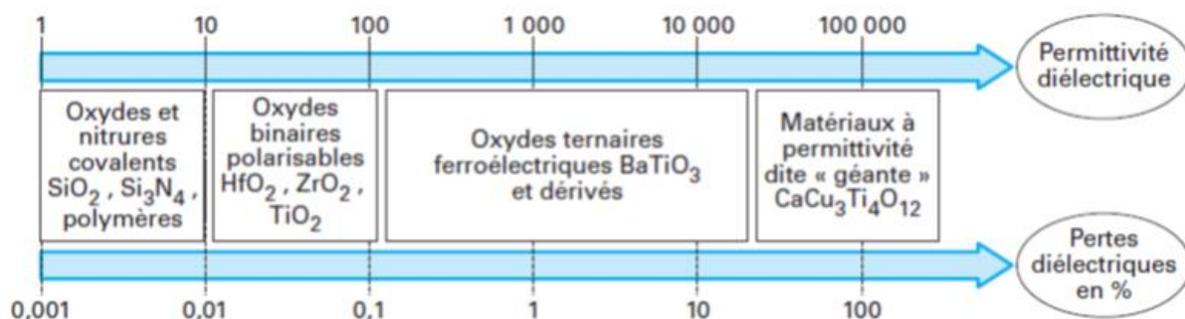


Figure 3 : Classification des matériaux diélectriques en fonction de leur permittivité, l'évolution des pertes diélectriques est également représentée.

a) Diélectrique à faible permittivité

L'oxyde de Silicium, SiO_2 , avec une permittivité relative de 3,9, a été le premier à être intégré dans les technologies silicium. Il dispose naturellement d'une bonne stabilité thermique et chimique et avec une large bande interdite (E_g), de l'ordre de 9 eV, il a de bonnes propriétés isolantes [3]. Il présente également une faible non-linéarité en tension [4]. Cette qualité et sa large bande interdite font que ce matériau a été longtemps utilisé dans les condensateurs MIM damascènes pour les applications RF avec une densité surfacique de capacité de l'ordre de 1 nF/mm². Le nitrure de Silicium, Si_3N_4 , a ensuite remplacé le SiO_2 car il permet d'atteindre de plus fortes valeurs de capacités. En effet, ce diélectrique a une permittivité relative qui varie entre 6 et 8 selon le mode de dépôt, l'interface avec l'électrode inférieure et le taux d'oxygène dans le film. Ceci permet d'atteindre des densités de capacité de l'ordre de 2 nF/mm². Son gap de 5,1 eV, plus faible que celui du SiO_2 , permet encore de conserver des courants de fuite réduits [5]. Il reste un bon diélectrique avec une faible non-linéarité en tension.

L'oxyde d'Aluminium, Al_2O_3 , avec une permittivité relative de 8, est de nos jours très largement employé comme diélectrique pour les capacités MIM, principalement dans les applications DRAM [6]. Il présente un gap important de 8,7 eV et une bonne rigidité diélectrique compte tenu de son champ de claquage (E_{bd}) élevé autour de 10 MV.cm⁻¹. Il est utile de préciser que l'utilisation croissante de l'alumine en microélectronique s'explique également par sa stabilité chimique élevée. Cependant, ce diélectrique présente une forte non-linéarité en tension, rédhibitoire pour les applications de type MIM RF et analogiques.

Les principales propriétés électriques de ces matériaux sont résumées dans le Tableau 2.

	ϵ_r	E_g [eV]	E_{bd} [MV.cm ⁻¹]
SiO_2	3.9	8.9	> 10
Si_3N_4	6 - 8	5.1	> 7
Al_2O_3	8 - 9	8.7	7 - 10

Tableau 2 : Principales propriétés électriques des matériaux à faible permittivité diélectrique

b) Diélectrique à permittivité moyenne

L'oxyde d'Hafnium, HfO_2 , est le diélectrique le plus souvent cité du fait de son rôle dans le diélectrique de grille des transistors MOS 45 nm de chez Intel [7]. Avec une permittivité de l'ordre de 20 et un gap de 5.8 eV, de remarquables performances concernant les densités surfaciques (de l'ordre de 5 nF/mm²) peuvent être obtenues pour une intégration dans des capacités MIM. Toutefois ce matériau présente une non-linéarité importante et un champ de claquage plus faible, de l'ordre de 3.7 MV.cm⁻¹. Différentes approches pour améliorer ses performances électriques en terme de constante diélectrique ont été étudiées et notamment celle du dopage au titane (Ti) au cours de son dépôt par ALD (Atomic Layer Deposition). Une constante diélectrique de l'ordre de 27 ainsi qu'un faible niveau de courants de fuite a ainsi été démontré [8]. De plus, de nombreuses études sont actuellement réalisées afin de démontrer le potentiel de ce matériau dans des applications de mémoires non-volatiles type RRAM [22].

L'oxyde de zirconium, ZrO_2 , au même titre que l' HfO_2 , présente des propriétés intéressantes. Avec une constante diélectrique relative théorique de l'ordre de 30, c'est un bon candidat pour augmenter la capacité surfacique par rapport à une capacité intégrant du dioxyde de silicium ou de l'alumine. Sa bande interdite suffisamment élevée, environ 5.8 eV, limite l'ampleur des courants de fuite [3]. Il est largement étudié pour des applications de condensateurs MIM type DRAM et comme futur diélectrique de grille MOS pour remplacer l' HfO_2 .

L'oxyde de titane, TiO_2 , quant à lui, est l'oxyde binaire présentant la permittivité diélectrique la plus élevée. Celle-ci varie de 31 à 173 selon la phase et l'orientation cristalline du matériau [9] [10] [11]. C'est à partir du matériau TiO_2 que sont élaborés la plupart des isolants destinés à la fabrication des capacités MIM étudiées dans ce travail de thèse. Les phases cristallines les plus connues du dioxyde de titane sont l'anatase, le rutile et la brookite. Le rutile et l'anatase cristallisent dans un système de maille tétragonal. L'anatase présente des valeurs de permittivité théoriques plus faible de 31 pour une maille orientée perpendiculairement à l'axe c à 48 pour une maille orientée parallèlement à l'axe c. Les valeurs moyennes de permittivité obtenues pour l'anatase sont en général de l'ordre de 35 – 40 [12] [13]. En ce qui concerne le rutile, les valeurs

moyennes de permittivité peuvent sensiblement varier selon la texturation du film déposé puisque les permittivités théoriques s'échelonnent de 89 pour une maille perpendiculaire à l'axe c à 173 pour une orientation parallèle à l'axe c [14]. La brookite constitue une autre phase cristalline présentant une maille à structure orthorombique. La valeur moyenne de permittivité de la brookite est de 80. La phase cristalline la plus souvent rencontrée en microélectronique pour des dépôts à faible température (< 400°C) est l'anatase. L'obtention de la phase rutile est généralement observée pour des températures supérieures à 700°C [15]. Toutefois, le TiO₂ est un matériau que l'on peut appeler isolant faible gap ou semi-conducteur grand gap étant donné sa faible largeur de bande interdite d'une valeur de 3 eV pour le rutile et de 3.45 pour l'anatase [16] [17]. Les valeurs de champ de claquage pour ce matériau s'échelonnent de 3 à 5 MV.cm⁻¹. Étant donné que toutes les structures cristallines présentent des défauts, le défaut ponctuel le plus souvent rencontré dans les organisations cristallines de TiO₂ est la lacune d'oxygène ou la présence d'atomes de Ti interstitiels. Ces défauts ponctuels contribuent à la conductivité électrique du matériau selon deux phénomènes. Ils peuvent soit fournir des porteurs de charges mobiles (transport électronique par saut ou « hopping ») soit se déplacer en réponse à un champ électrique appliqué et ainsi produire un courant ionique.

Les principales propriétés électriques des matériaux à permittivité moyenne présentées ci-dessus sont résumées dans le Tableau 3.

	ϵ_r	E_g [eV]	E_{bd} [MV.cm ⁻¹]
HfO ₂	20	5,8	3,7
ZrO ₂	25 - 40	5,8	3 - 4
TiO ₂	30 - 180	3 - 3,5	3 - 5

Tableau 3 : Principales propriétés électriques des matériaux à permittivité diélectrique moyenne

c) Diélectrique à forte permittivité

La permittivité relative des matériaux « high-k », en comparaison aux « medium-k » présentés précédemment, peut atteindre des valeurs très élevées variant de quelques centaines à plusieurs milliers. Parmi eux, beaucoup font partie de la famille des pérovskites correspondant à une structure cristalline commune à de nombreux oxydes dont la composition typique est ABO_3 où A et B sont des éléments métalliques. Les problèmes communs à tous ces matériaux pérovskites sont un courant de fuite relativement important, un champ de claquage relativement faible qui de surcroît diminue quand la permittivité réelle augmente [18]. De plus, outre le fait que ces matériaux pérovskites possèdent une permittivité réelle extrêmement élevée, ils présentent une très grande variété de propriétés physiques intéressantes selon la nature des éléments A et B comme la ferroélectricité, le ferromagnétisme, la piézoélectricité, la pyroélectricité, etc. Cet éventail de propriétés rend ces matériaux très étudiés et fortement convoités pour de très nombreuses applications notamment dans la fabrication des MEMS (Microsystèmes ElectroMécaniques).

Le Titanate de Strontium, $SrTiO_3$ ou STO, fait partie de la famille des pérovskites et sa permittivité relative se situe dans la gamme de 100 à 6000, selon la technique d'élaboration [19]. Sa bande interdite étroite de 3,3 eV engendre des courants de fuite non négligeables [3]. Le champ de claquage du STO est environ $1,5 \text{ MV.cm}^{-1}$ pour une valeur de permittivité de 100. A température ambiante, le STO est dans sa phase paraélectrique, cela signifie que sa polarisation ne présente pas de cycle hystérésis en fonction d'un champ électrique appliqué. Cet état permet d'envisager l'intégration du STO pour la réalisation de condensateurs MIM accordables [20]. Du fait de sa forte valeur de permittivité, d'autres applications sont visées avec le STO tels que les condensateurs MIM destinés à la réalisation de mémoires de type DRAM [2].

Le Titano-Zirconate de Plomb, $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ ou PZT, possède une valeur de permittivité relative située entre 300 et 4000 selon les procédés de fabrication. Elaboré pour la première fois en 1954, il est surtout connu pour ses propriétés piézoélectriques. Aujourd'hui, il est l'un des matériaux diélectriques les plus prisés dans l'industrie, grâce à sa piézoélectricité et à de très bonnes propriétés ferroélectriques. L'indice x représente le rapport entre le titane et le zirconium. Ce dernier peut être modifié pour ajuster les propriétés physiques du PZT, selon l'application envisagée [19]. Le champ de claquage du PZT pour une valeur de permittivité réelle

de 300 est d'environ 1 MV.cm^{-1} . Le PZT est utilisé dans des domaines très variés, chacun privilégiant une de ses caractéristiques. Pour les mémoires DRAM et les condensateurs de découplage, sa grande valeur de permittivité est déterminante [21]. On utilise également ses propriétés ferroélectriques pour les mémoires FeRAM représentant une récente génération de mémoires non-volatiles avec une faible consommation de puissance et une grande vitesse d'opération [23]. Mais le domaine d'utilisation massive du PZT reste les MEMS du fait de ses remarquables propriétés piézoélectriques pour des applications RF type filtres ou résonateurs à ondes de volume (BAW) [24] [25] [26].

Les principales propriétés électriques des matériaux à forte permittivité présentées ci-dessus sont résumées dans le Tableau 4.

	ϵ_r	E_g [eV]	E_{bd} [MV.cm^{-1}]
SrTiO_3	100 - 6000	3,3	1
$\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$	300 - 4000	3 - 4	3

Tableau 4 : Principales propriétés électriques des matériaux à forte permittivité diélectrique

2) Propriétés électriques et physiques de ces diélectriques

Les principales propriétés électriques et physiques des oxydes diélectriques sont décrites dans les paragraphes suivants.

a) Permittivité complexe et pertes diélectriques

La permittivité ϵ représente la relation entre le vecteur de déplacement électrique \vec{D} et le champ électrique appliqué au matériau noté \vec{E} . Dans le cas général d'un milieu inhomogène et anisotrope, c'est un tenseur d'ordre trois qui se réduit à un scalaire, généralement complexe, noté ϵ dans le cas d'un milieu homogène et isotrope. A partir des définitions des vecteurs

déplacement \vec{D} et polarisation \vec{P} en fonction du champ électrique \vec{E} dans un milieu homogène et isotrope, on obtient les relations suivantes :

$$\begin{aligned}\vec{D} &= \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \\ &= \varepsilon_0 \vec{E} + \varepsilon_0 \cdot \chi_r \vec{E} \\ &= \varepsilon_0 (1 + \chi_r) \vec{E} \\ &= \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r \vec{E} = \varepsilon \vec{E}\end{aligned}$$

Avec ε_0 : la permittivité du vide,

χ_r : la susceptibilité relative du diélectrique,

ε_r : la permittivité relative du diélectrique.

Les diélectriques réels sont imparfaits et présentent une conductivité non nulle due à différents mécanismes microscopiques, notamment liés aux défauts cristallins dans le matériau. Pour prendre en considération les différents phénomènes engendrant des pertes lorsque les diélectriques sont soumis à des champs électriques alternatifs, deux termes imaginaires sont introduits dans la définition de la permittivité. Ils représentent les pertes d'origines diélectrique et les pertes par conduction.

Ces phénomènes sont décrits selon l'équation suivante :

$$\varepsilon_r = \varepsilon_r' - j\varepsilon_r'' = \varepsilon_r' - j\left(\varepsilon_d + \frac{\sigma}{\varepsilon_0\omega}\right)$$

Avec ε_r' : la permittivité relative réelle,

ε_r'' : la permittivité relative imaginaire,

ε_d : la permittivité relative due aux pertes d'origine diélectrique,

σ : la conductivité du matériau,

ω : la pulsation du champ électrique auquel est soumis le matériau.

Un diélectrique est également fréquemment caractérisé par sa tangente de pertes, $\tan \delta$, qui représente les pertes dans un diélectrique et qui est définie comme le rapport entre les parties imaginaire et réelle de la permittivité diélectrique :

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon_r''}{\varepsilon_r'}$$

b) Phénomènes de relaxation diélectriques : comportement fréquentiel

La relaxation diélectrique caractérise la difficulté qu'ont les dipôles, liés aux différents ensembles de charges positives et négatives modélisant le diélectrique, à suivre les variations du champ électrique appliqué. Ce phénomène est à l'origine de la diminution de la valeur de la permittivité des matériaux diélectriques avec l'augmentation de la fréquence du champ électrique alternatif appliqué. Sous l'action d'un champ électrique, les atomes, les molécules et les ions se polarisent : les charges positives se déplacent dans le sens du champ et les charges négatives en sens inverse. Les barycentres des charges positives et négatives ne coïncident plus et il en résulte un dipôle induit. La polarisation totale se décompose en trois parties :

- la polarisation électronique : elle résulte de la déformation des nuages électroniques des atomes sous l'action d'un champ électrique ;
- la polarisation ionique : elle résulte du déplacement des ions positifs et négatifs en sens inverse qui induit un moment dipolaire ;
- la polarisation dipolaire : elle est liée à l'orientation des dipôles moléculaires sous l'action du champ électrique.

Il en résulte une variation en fréquence de la permittivité du diélectrique donnée par l'équation suivante [27]:

$$\varepsilon_r = \varepsilon_r' - j\varepsilon_r'' = 1 + \frac{\chi_{d0}}{1 + j\tau\omega} + \frac{\chi_{i0}}{\left(1 - \frac{\omega^2}{\omega_{i0}^2}\right) + j\frac{\omega}{\omega_{i1}}} + \frac{\chi_{e0}}{\left(1 - \frac{\omega^2}{\omega_{e0}^2}\right) + j\frac{\omega}{\omega_{e1}}}$$

Avec χ_{d0} : la susceptibilité dipolaire,

χ_{i0} : la susceptibilité ionique,

χ_{e0} : la susceptibilité électronique,

τ : le temps de relaxation,

ω_{i0} : la pulsation de résonance ionique,

ω_{e0} : la pulsation de résonance électronique.

Ces variations en fréquence des permittivités réelle et imaginaire d'un matériau sont décrites par les courbes de la Figure 4. On distingue clairement les contributions ioniques et dipolaires à la valeur de permittivité du matériau en fonction de la fréquence du champ électrique appliqué. On retrouve sur cette figure le fait que la permittivité dans les fréquences supérieures aux fréquences optiques est égale à 1 (contribution du vide). Puis en suivant les fréquences décroissantes, on distingue respectivement les contributions à la permittivité suivantes : les polarisations électroniques et atomiques qui sont des phénomènes de résonance et les polarisations dipolaires et charges d'espace qui sont des phénomènes de relaxation.

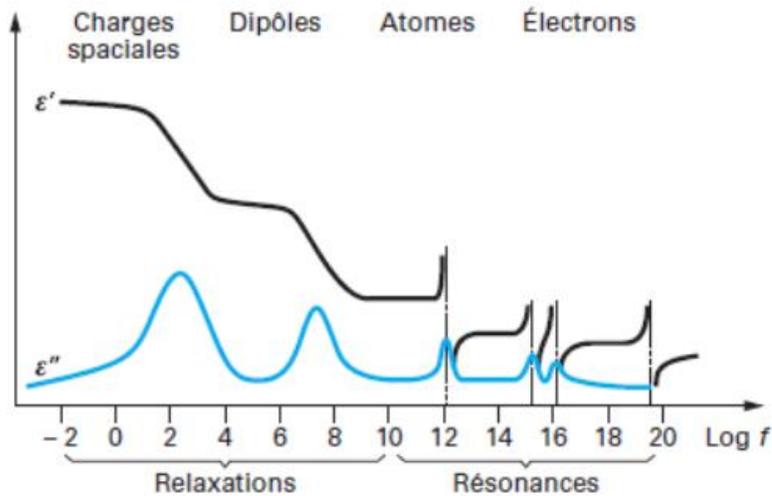


Figure 4 : Variations théoriques en fréquence des parties réelle et imaginaire de la permittivité d'un matériau diélectrique

c) Effet du champ électrique

Lorsque la structure Métal/Isolant/Métal est soumise à un champ électrique, les phénomènes suivants se produisent comme l'évolution de la valeur de la capacité en fonction de la tension électrique appliquée qui constitue la non-linéarité de la structure et l'apparition de courants de fuites. Lorsque ce champ électrique devient trop élevé, l'isolant de la structure MIM se dégrade fortement pour devenir conducteur, on parle alors de claquage du matériau isolant (rigidité diélectrique).

i. Linéarité en tension

Lorsqu'une tension alternative est appliquée à un diélectrique, la permittivité de ce dernier présente des variations en fonction de la tension, entraînant une évolution de la valeur de la capacité de la structure MIM dans laquelle il se trouve. Cette variation de la capacité suit généralement une loi polynomiale du second degré donnée par la relation définie plus haut (voir § I) dans laquelle apparaissent deux coefficients α et β appelés VCC. Les origines physiques de ces coefficients VCC sont assez mal connues. La concavité de la courbe $C(V)$ sera positive ou négative selon l'importance de chacune de ces contributions. Des exemples de caractéristiques

C(V) sont présentés dans la Figure 5 avec des courbures différentes selon le diélectrique employé dans la structure MIM. La courbe $\Delta C/C_0$ de l'oxyde d'yttrium présente une courbure positive alors que celle du titanate de strontium présente une courbure négative.

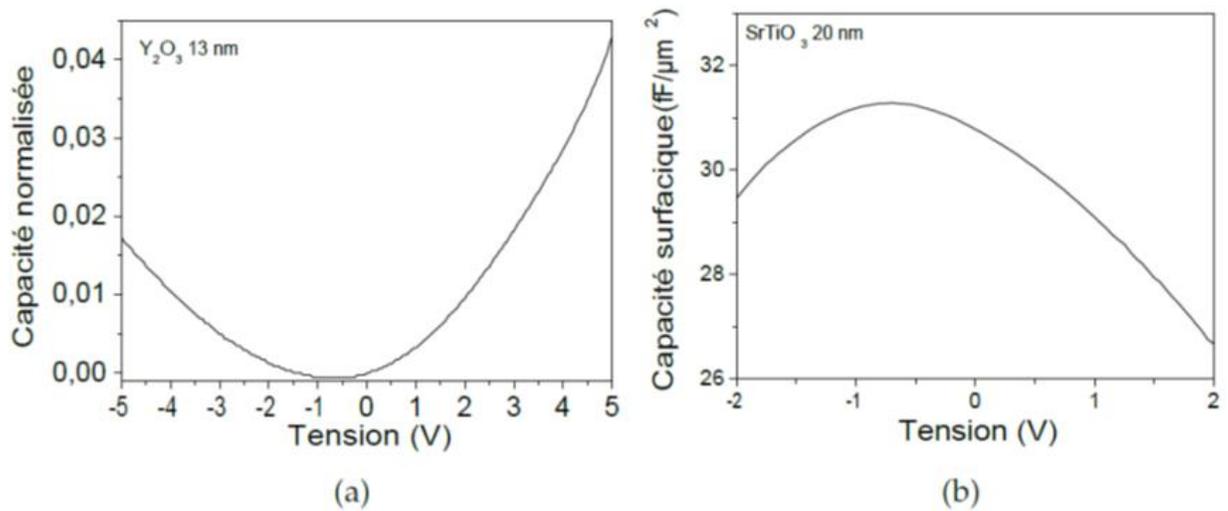


Figure 5 : Caractéristique de la capacité surfacique normalisée par rapport à la capacité à 0V en fonction de la tension pour un oxyde d'yttrium qui montre une courbure positive (a) et un oxyde de titanate de strontium qui montre une courbure négative (b) [34].

ii. Courants de fuite

Lorsqu'une tension continue est appliquée aux bornes d'un condensateur MIM, des courants de fuite apparaissent dans l'isolant. Ces courants de fuite sont causés par différents types de défauts liés au diélectrique lui-même ou à la nature des interfaces métal/diélectrique. Les courants de fuite dans un condensateur sont principalement liés aux phénomènes de conduction limités soit par les électrodes (interfaces) soit par le volume du diélectrique.

Pour exposer la théorie liée aux phénomènes de conduction, il est important d'introduire la notion de diagramme de bandes d'énergie des structures MIM. Le diagramme de bandes d'énergie d'une capacité MIM idéale est représenté sur la Figure 6.

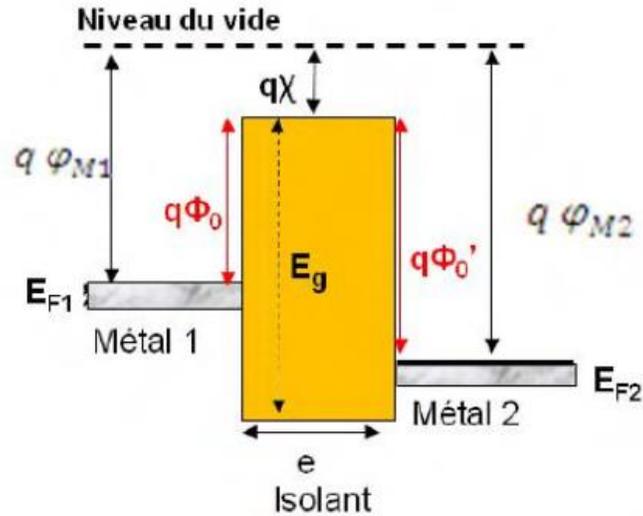


Figure 6 : Diagramme de bandes d'énergie de la capacité MIM

Avec χ : L'affinité électronique du diélectrique,

φ_{M1} : Le travail de sortie du métal de l'électrode 1,

φ_{M2} : Le travail de sortie du métal de l'électrode 2,

E_{F1} : L'énergie de Fermi du métal 1,

E_{F2} : L'énergie de Fermi du métal 2,

ϕ_0 : La hauteur de barrière de potentiel entre le métal 1 et le diélectrique,

ϕ_0' : La hauteur de barrière de potentiel entre le métal 2 et le diélectrique.

Les hauteurs de barrière de potentiel ϕ_0 , ϕ_0' vue par les électrons sont définies par les relations suivantes.

$$\phi_0 = \varphi_{M1} - \chi$$

$$\phi_0' = \varphi_{M2} - \chi$$

- **Conduction limitée par les électrodes :**

Plusieurs mécanismes de conduction limitée par les électrodes peuvent être observés en fonction des paramètres électriques et physiques. Dans le mécanisme d'émission thermoélectronique, ou effet Schottky, des porteurs sont injectés depuis l'électrode métallique dans le diélectrique en passant au-dessus de la barrière de potentiel ϕ_0 formée à l'interface entre le métal et l'isolant (voir Figure 7). Ce mode de conduction est généralement observé pour des champs électriques faibles ($E < 0.5 \text{ MV.cm}^{-1}$) et des températures relativement élevées ($T > 200 \text{ °C}$) [28].

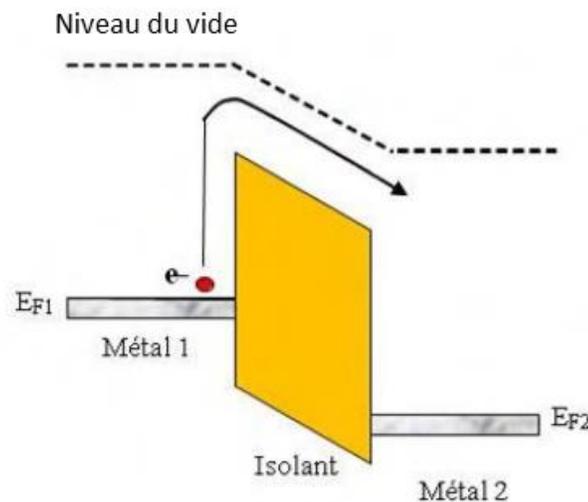


Figure 7 : Diagramme de bande dans le cas d'une conduction par effet Schottky/émission thermoïonique

Les mécanismes de conduction par effet tunnel direct ou Fowler-Nordheim sont liés au fait qu'une particule quantique peut franchir une barrière de potentiel en la traversant à condition que l'épaisseur de cette dernière soit suffisamment faible (voir Figure 8). Ce phénomène tunnel peut être décrit par la notion d'évanescence de la fonction d'onde de la particule (électron) dans la barrière de potentiel. Compte tenu de cette évanescence et en fonction de l'épaisseur de la barrière, la particule possède une probabilité de présence en sortie de barrière (fonction d'onde non-nulle) auquel cas cette particule est susceptible de traverser cette barrière de potentiel. Pour des diélectriques ultraminces ($< 3 \text{ nm}$), l'effet tunnel peut se produire pour des champs relativement faible (quelques volts par mètres). Ce mécanisme est dit effet tunnel

direct car les électrons traversent le diélectrique en passant de la bande de conduction du métal 1 vers celle du métal 2. Pour des diélectriques plus épais, l'effet tunnel n'est observable que si un fort champ électrique est appliqué ($>10^9$ V/m) qui aura pour effet de modifier la forme de la barrière de potentiel permettant ainsi à la particule de franchir la barrière en traversant par effet tunnel la partie triangulaire de la barrière déformée. Ce mécanisme de transport est appelé Fowler-Nordheim et est représenté par la Figure 8 b).

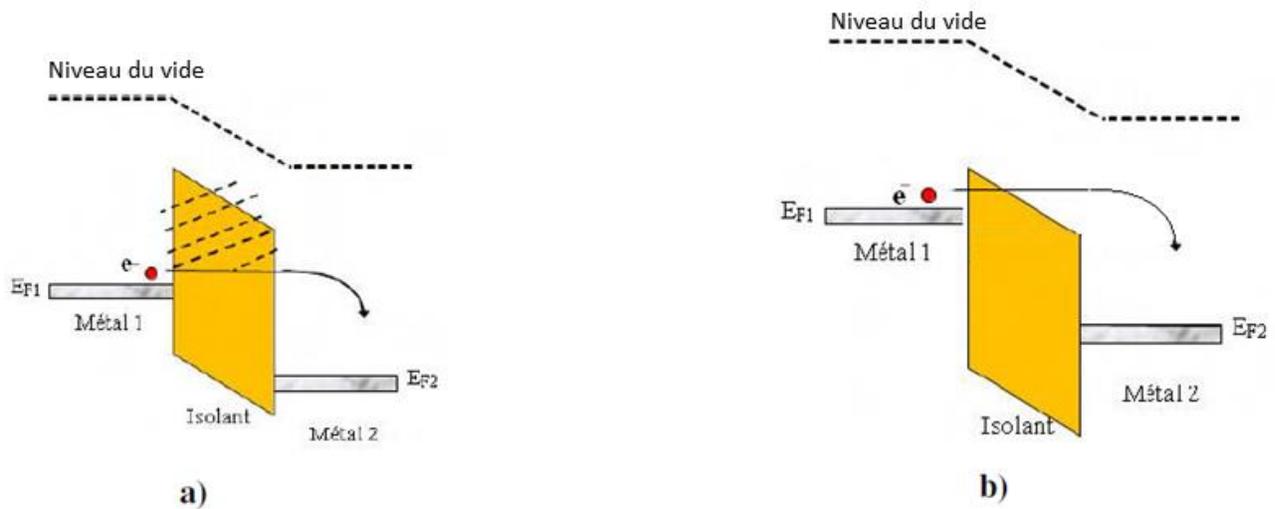


Figure 8 : Diagramme de bande dans le cas d'une conduction de type tunnel direct (a) ou de type Fowler - Nordheim (b)

- **Conduction limitée par le volume du diélectrique :**

L'effet Poole-Frenkel est un mécanisme de conduction assisté par la présence de défauts (pièges) dans le diélectrique (voir Figure 9). Les électrons se déplacent par sauts entre des états localisés dans la bande interdite du diélectrique qui sont supposés être des centres ionisés (donneurs d'électrons). Cet effet résulte de l'abaissement de l'énergie d'ionisation de ces centres avec l'application d'un champ électrique [29].

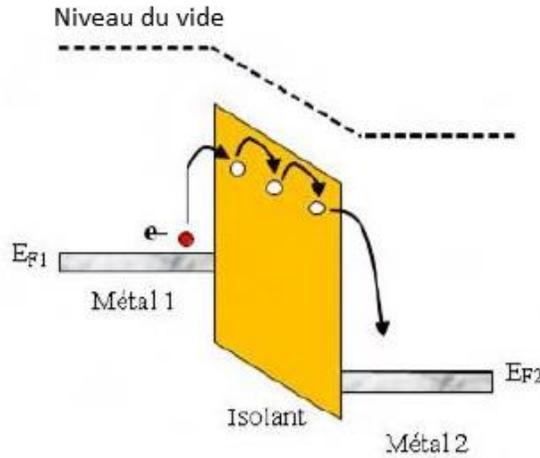


Figure 9 : Diagramme de bande dans le cas d'une conduction de type Poole - Frenkel

La conduction limitée par charges d'espace intervient lorsque le taux d'injection des porteurs à l'interface entre le métal et l'isolant est supérieur au taux minimum de transfert de ces charges dans le diélectrique (condition hors équilibre thermodynamique). Il y a alors création d'une zone de charge d'espace qui s'oppose à l'injection de nouveaux porteurs.

Le tableau suivant résume les différents types de mécanismes de transport explicités précédemment avec les lois donnant la densité de courant associée (voir Tableau 5).

Mécanisme de transport	Loi de densité de courant
Effet Schottky	$J_S = \frac{4\pi m_{0x}^* q (k_B T)^2}{h^3} \exp\left[-\frac{q}{k_B T} \cdot \left(\phi_0 - \sqrt{\frac{q}{4\pi\epsilon_r} \cdot E}\right)\right]$
Effet Fowler-Nordheim	$J_{FN} = \frac{q^2}{8\pi h \phi_0} \cdot E^2 \exp\left(-\frac{8\pi\sqrt{2m_{0x}^* q} \cdot \phi_0^{3/2}}{3h} \cdot \frac{1}{E}\right)$
Effet Poole-Frenkel	$J_{PF} = J_0 \exp\left(-\frac{q\phi_0}{k_B T}\right) \cdot \exp\left[\frac{1}{k_B T} \left(\frac{q^3 E}{\epsilon_0 \epsilon_r}\right)^{1/2}\right]$
Limitation par charge d'espace	$J_{SCL} = \frac{9}{8} \epsilon_0 \epsilon_r \mu \frac{E^2}{d}$

Tableau 5 : Lois de densité de courant en fonction du mécanisme de transport associé [30]

Avec k_B : la constante de Boltzmann,

m^*_{ox} : la masse effective de l'électron dans l'isolant,

h : la constante de Planck,

ϕ_0 : la hauteur de barrière,

ϵ_r : la constante diélectrique de l'isolant considéré,

q : la charge de l'électron,

E : le champ électrique dans l'isolant,

μ : la mobilité des porteurs de charge,

d : l'épaisseur de l'isolant.

iii. Tension de claquage

Le phénomène de claquage électrique est lié à la rupture diélectrique qui est une caractéristique intrinsèque des isolants électriques. On l'associe au champ de claquage obtenu en divisant la tension de claquage par l'épaisseur du diélectrique. Cette tension de claquage définit la différence de potentiel maximale qui peut être appliquée à un matériau avant qu'il ne devienne conducteur. En ce qui concerne les diélectriques solides utilisés dans les circuits en microélectronique, l'ordre de grandeur des champs de claquage est de 1 à une dizaine de $MV.cm^{-1}$. La compréhension actuelle des mécanismes de défaillance entraînant le passage du diélectrique de l'état isolant à l'état conducteur repose sur le processus de création de défauts. La génération de ces défauts sous l'action du champ électrique crée à terme un chemin conducteur à travers l'isolant. La valeur exacte de la tension de claquage d'un matériau n'est pas parfaitement définie car il s'agit d'une rupture dont l'apparition à une tension donnée est régie par une probabilité. Par ailleurs, il a été montré par McPherson *et al.* que ce champ de

claquage est inversement proportionnel à la constante diélectrique [31]. Cette loi empirique est décrite par l'équation suivante :

$$E_{\text{claquage}} = 29.9 \times \epsilon_r^{-0.65}$$

En reportant sur un graphique cette équation pour plusieurs diélectriques aux permittivités différentes, on obtient le graphique ci-dessous (voir Figure 10).

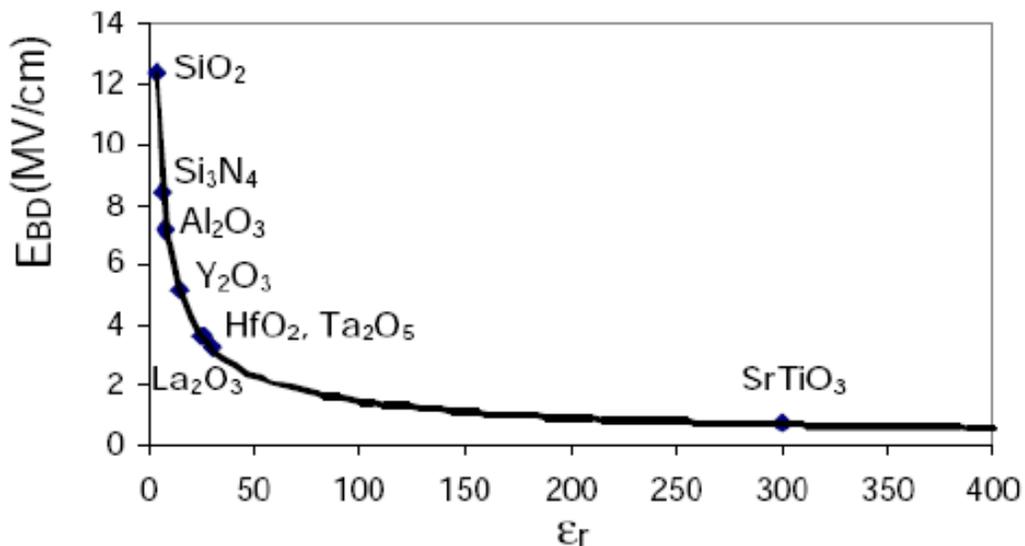


Figure 10 : Courbe représentant le champ de claquage d'un matériau diélectrique en fonction de sa permittivité

d) Piézoélectricité et ferroélectricité

i. Piézoélectricité

La piézoélectricité est une propriété que possèdent certains matériaux diélectriques qui possède la facilité de se polariser électriquement sous l'action d'une contrainte mécanique. C'est l'effet piézoélectrique direct. L'effet piézoélectrique inverse, encore appelé effet réciproque, se caractérise par l'application d'un champ électrique externe provoquant une déformation mécanique du matériau. Cette propriété a pour origine un déplacement du barycentre des charges positives et négatives au sein des molécules qui composent la matière.

Lors de l'application d'une contrainte mécanique, il y a séparation du centre de gravité des charges positives et négatives, ceci crée une différence de potentiel aux extrémités de chaque cristal du matériau polycristallin. La différence de potentiel macroscopique retrouvée aux bornes du matériau polycristallin est alors la somme de toutes les différences de potentiel microscopiques aux bornes des grains du matériau. La piézoélectricité est mise à profit dans de nombreuses applications grâce à sa propriété de transformer l'énergie mécanique en énergie électrique (transducteur réciproque électrique-mécanique) [32].

ii. Ferroélectricité

Certains diélectriques possèdent la propriété de ferroélectricité. Il s'agit de matériaux possédant une polarisation électrique « spontanée » même en l'absence de champ électrique appliqué. De plus, cette polarisation peut varier avec l'application d'un champ extérieur. Le sens de la polarisation peut même être inversé si le champ électrique est suffisamment intense. Un matériau ferroélectrique est subdivisé en domaines électriques dont l'interface est appelée « paroi de domaines ». Sous l'effet d'un champ appliqué, les domaines disposant des polarisations différentes peuvent fusionner pour former un nouveau domaine. Cette évolution de la polarisation spontanée P en fonction du champ E est décrite par un cycle d'hystérésis dépendant du matériau ferroélectrique et schématisé dans la figure suivante [32][33].

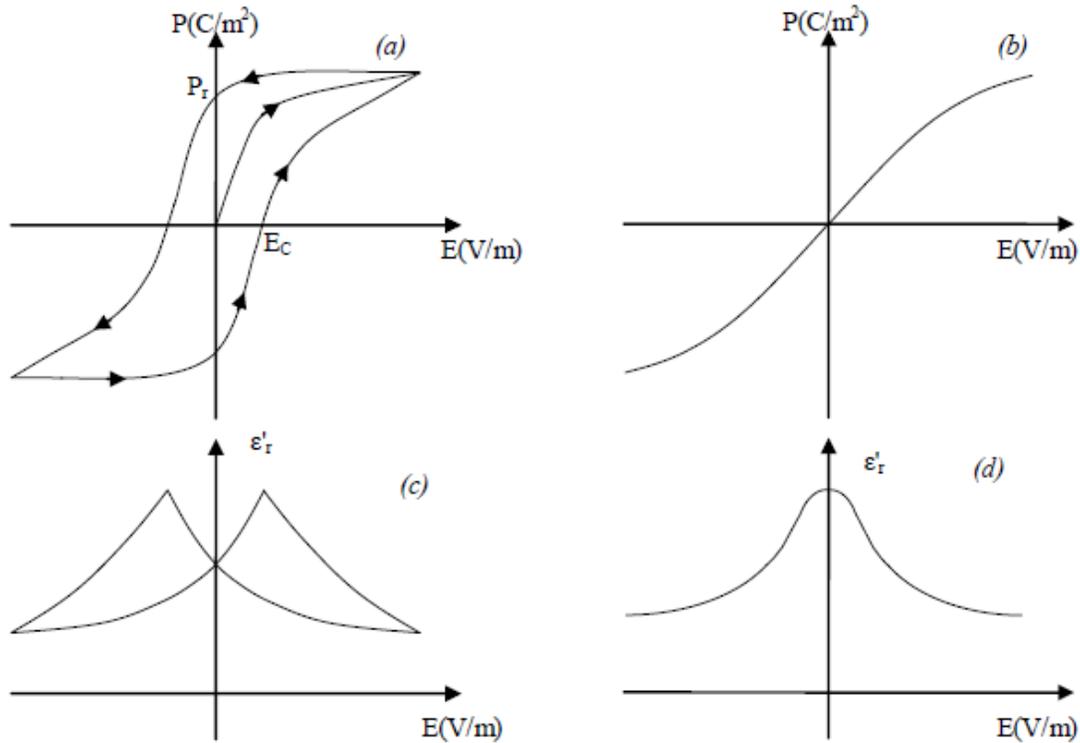


Figure 11 : Polarisation P en fonction du champ électrique E d'un matériau ferroélectrique (a) et paraélectrique (b) ; Permittivité réelle en fonction du champ E d'un matériau ferroélectrique (c) et paraélectrique (d).

La polarisation rémanente P_r est la valeur de polarisation à champ nul. La valeur du champ à polarisation nulle est le champ coercitif noté E_c . Lorsque le matériau ferroélectrique atteint une température nommée température de Curie T_c , un changement de phase structural se produit, ce qui a pour conséquence de supprimer la polarisation rémanente. Le matériau n'est alors plus dans sa phase ferroélectrique mais passe dans une phase paraélectrique et la permittivité atteint sa valeur maximale.

[Références]

- [1] Site internet de l'International Technology Roadmap for Semiconductors (ITRS) – 2013
- [2] S. K. Kim, S. W. Lee, J. H. Han, B. Lee, S. Han, and C. S. Hwang, *Adv. Funct. Mater.* 20, 18 p. 2989 (2010)
- [3] J. Robertson, *J Vac. Sci. Technol. B* 18, 3, p. 1785 (2000)
- [4] K. Machida, K. Miura, Y. Ozaki, and E. Arai, *J Vac. Sci. Technol. B* 13, 5, p. 2013 (1995)
- [5] H. Sato, H. Kato, Y. Ohki, K. S. Seol, and T. Noma, *Proceedings of International Symposium on Environment Identities and Mediterranean Area* (2001)
- [6] S. W. Do, C. Y. Jang, D. G. Lee, S. H. Choi, and Y. H. Lee, *School of Electrical Engineering and Computer Science*, p. 272 (2005)
- [7] R. Kasim, C. Connor, J. Hicks, J. Jopling, and C. Litteken, *IEEE International Reliability Physics Symposium* p. 350 (2009)
- [8] M. Werner, P. J. King, S. Hindley, S. Romani, S. Mather, P. R. Chalker, P. A. Williams, and J. A. van den Berg, *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films* 31, 1, p. 01A102 (2013)
- [9] A. Eucken, and A. Büchner, *Zeitschrift für physikalische Chemie B* 27, 321 (1935)
- [10] S. Roberts, *Phys. Rev.* 76, 1215 (1949)
- [11] J. D'Ans, A. Eucken, G. Joos, and W. A. Roth, Springer Verlag, 483, Berlin (1959)
- [12] S. K. Kim, G. W. Hwang, W.-D. Kim, and C. S. Hwang, *Electrochem. Solid-State Lett.* 9, 1, p. F5 (2006)
- [13] M. Popovici, M.-S. Kim, K. Tomida, J. Swerts, H. Tielens, A. Moussa, O. Richard, H. Bender, A. Franquet, T. Conard, L. Altimime, S. V. Elshocht, and J. A. Kittl, *Microelectron. Eng.* 88, 7, p. 1517 (2011).

- [14] J. H. Han, S. Han, W. Lee, S. W. Lee, S. K. Kim, J. Gatineau, C. Dussarrat, and C. S. Hwang, *Appl. Phys. Lett.* 99, 2, p. 022901 (2011)
- [15] J. Arbiol, J. Cerdà, G. Dezanneau, A. Cirera, F. Peiró, A. Cornet, and J. R. Morante, *J. Appl. Phys.* 92, 2, p. 853 (2002)
- [16] H. Tang, “Electronic properties of anatase TiO₂ investigated by electrical and optical measurements on single crystals and thin films”, Thèse de doctorat EPFL N° 1311, Lausanne (1994)
- [17] M. Grätzel, and F. P. Rotzinger, *Chem. Phys. Lett.* 118, 474 (1985)
- [18] J. McPherson, J. Y. Kim, A. Shanware, and H. Mogul, *Appl. Phys. Lett.* 82, 13, p. 2121 (2003)
- [19] E. Defay, “Elaboration et caractérisation de couches minces piézoélectriques de Pb(Zr;Ti)O₃ sur silicium pour applications aux microsystèmes”, Thèse de doctorat, Laboratoire de Physique de la Matière, INSA Lyon, (1999)
- [20] B. Guigues, J. Guilan, E. Defaÿ, P. Garrec, D. Wolozan, B. André, F. Laugier, R. Pantel, X. Gagnard, and M. Aïd, *J. Eur. Ceram. Soc.* 27, 13, p. 3851 (2007)
- [21] R. Moazzami, C. Hu, and W. H. Shepherd, *IEEE T. Electron Dev.* 39, 9, p. 2044 (1992)
- [22] H.-L. Chang, H.-C. Li, C. W. Liu, F. Chen, and M.-J. Tsai, *International Symposium on VLSI Technology Systems and Applications*, p. 1 – 2 (2011)
- [23] Z. Jia, T. L. Ren, T. Z. Liu, H. Hu, Z. G. Zhang, D. Xie, and L. T. Liu, *Mater. Sci. Eng. B* 138, 3, p. 219 (2007)
- [24] E. Defay, C. Millon, C. Malhaire, and D. Barbier, *Sensor. Actuat. A-Phys.* 99, 1-2, p. 64 (2002)
- [25] C. Zinck, D. Pinceau, E. Defay, E. Delevoye, and D. Barbier, *Sensor. Actuat. A-Phys.* 115, 2-3, p. 483 (2004)
- [26] J. Conde, “High Coupling Materials for Thin Film Bulk Acoustic Wave Resonators”, Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (2009)

- [27] S. Becu, "Etudes des non linéarités de permittivité de diélectriques utilisés en microélectronique, application aux capacités MIM", Thèse de doctorat, Université de Provence (2006)
- [28] F. C. Chui, J. J. Wand, J. Y. Lee, and S. C. Wu, *J. Appl. Phys.* 81, p. 6911 (1997)
- [29] J. Frenkel, *Phys. Rev.* 54, p. 657 (1938)
- [30] N. Gaillard, "Etude des propriétés morphologiques, électriques et chimiques de l'interface Métal/Isolant et de leur impact sur les performances de la capacité TiN/Ta₂O₅/TiN", Thèse de doctorat, Département de Recherche Fondamentale sur la Matière Condense (DRFMC), Université Joseph Fourier (2006)
- [31] J. McPherson, J. Y. Kim, A. Shanware, and H. Mogul, *Appl. Phys. Lett.* 82, 13, p. 2121 (2003)
- [32] C. Millon, "Contribution à l'étude de procédés de réalisation de structures métal/PZT/métal sur silicium pour microsystèmes piézoélectriques", Thèse de doctorat, Laboratoire de Physique de la Matière, INSA de Lyon (2003)
- [33] J. Guilan, "Etude de capacités en couches minces à base d'oxydes métalliques a très forte constante diélectrique, BaTiO₃, SrTiO₃ et SrTiO₃/BaTiO₃ déposées par pulvérisation par faisceau d'ions", Thèse de doctorat, Laboratoire des Composants Radio Fréquence (CEA/LETI), Université Joseph Fourier (2005)
- [34] M. Kahn, « Élaboration par PE-MOCVD à injection pulsée et caractérisation de matériaux à forte permittivité de type multicouches ou alliées pour des applications capacités MIM », Thèse de doctorat, Laboratoire des Technologies de la Microélectronique, Université Joseph Fourier (2010)

Chapitre 2 – Techniques expérimentales

I. La technique de dépôt de diélectriques par ALD

L'ALD (Atomic Layer Deposition) est une technique de dépôt de plus en plus utilisée comme procédé de fabrication en microélectronique dans l'élaboration de couches minces. Elle dérive historiquement de la technique de dépôt CVD (Chemical Vapor Deposition) mais comporte, à la différence de celle-ci, deux étapes de réaction chimique distinctes et autolimitées. Les épaisseurs de couches communément déposées par voie ALD varie de 10 Å à 2000 Å [1].

Ce procédé de dépôt par voie chimique se distingue du procédé CVD classique par le fait que le substrat est successivement exposé à deux précurseurs gazeux différents. Ainsi, le mécanisme de dépôt est composé d'une première étape correspondant à la saturation du substrat par condensation de l'espèce chimique A formant une monocouche atomique. La deuxième étape est la réaction de l'espèce chimique B avec la monocouche de l'espèce A jusqu'à ce que tous les sites actifs chimiquement soient comblés par l'espèce A ce qui provoque l'arrêt de la réaction. La surface de l'échantillon est alors prête à recevoir une nouvelle couche monoatomique d'espèce A et ainsi de suite...

L'ALD est donc une méthode de dépôt par voie chimique en phase gazeuse basée sur l'alternance de réactions de surface auto-limitantes ou saturantes. Elle se distingue de la technique CVD (voir Figure 12) par une injection alternative et séparée (« pulse » en anglais) des précurseurs chimiques dans la chambre de dépôt. Chaque nouvelle injection de précurseur est précédée d'un temps de purge permettant l'évacuation des produits de réaction et des réactifs

en excès présents dans la chambre, résidus de la réaction précédente. Chaque exposition du substrat à un précurseur aboutit à la formation d'une couche monoatomique de ce précurseur. Il en résulte un mécanisme de dépôt autolimitant unique présentant d'énormes avantages tels qu'une excellente conformalité ainsi qu'un contrôle simple et très précis de l'épaisseur de la couche déposée [2].

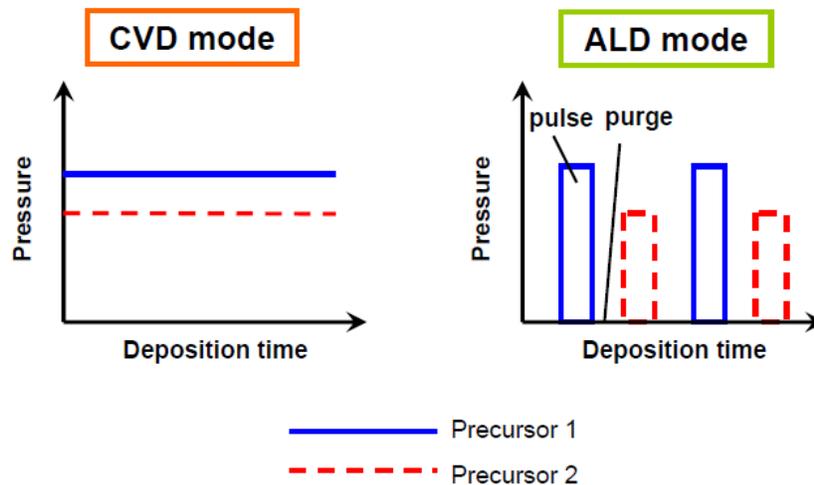


Figure 12 : Comparaison schématique entre le procédé de dépôt ALD et CVD mettant en évidence la présence concomitante des réactifs dans la chambre de dépôt par CVD et l'alternance de la présence des deux réactifs pour le procédé de dépôt par ALD.

1) Le cycle standard ALD

Dans la technique de dépôt par ALD, la croissance du film se déroule de manière cyclique. Dans le cas standard, un cycle est composé de 4 étapes :

- i. exposition du substrat au précurseur A
- ii. purge des espèces chimiques en excès par flux de gaz
- iii. exposition du substrat au précurseur B
- iv. nouvelle purge pour évacuer les produits de réaction

Ce cycle est répété autant de fois que nécessaire pour obtenir l'épaisseur de couche mince désirée.

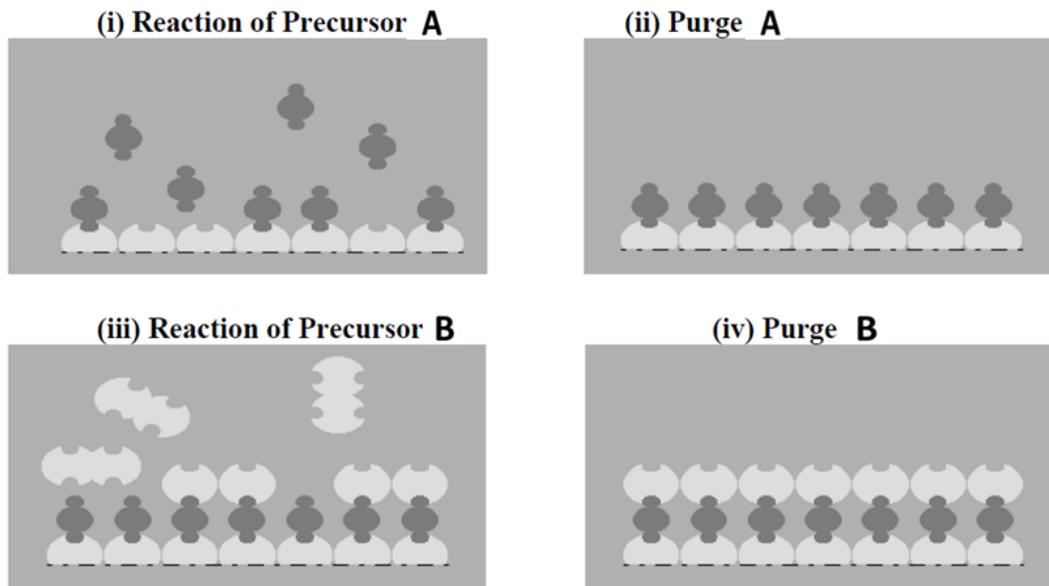
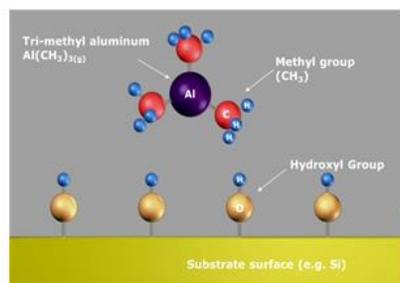


Figure 13 : Cycle standard d'un procédé de dépôt par ALD [3].

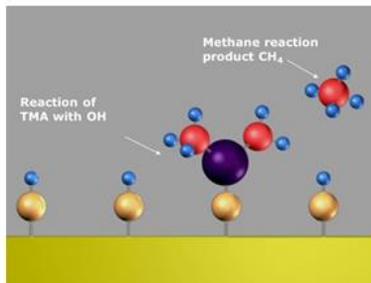
La Figure 13 présente le principe de base d'un cycle standard avec tout d'abord l'exposition au précurseur A en phase vapeur (i). Il y a alors chimisorption d'une seule couche monoatomique de ce précurseur réagissant de façon autolimitée. Une fois la couche saturée en précurseur A, plus aucune molécule n'est adsorbée chimiquement, la réaction est stoppée. Le précurseur en excès est alors évacué par les gaz inertes de purge présents dans la chambre (ii). Lors de l'exposition au précurseur B (iii), les espèces chimiques en phase gazeuse réagissent de manière autolimitée avec les molécules du précurseur A chimisorbés. Une nouvelle couche monoatomique est alors fixée sur la précédente. La seconde réaction doit également permettre le retour de la surface du substrat dans un état permettant une nouvelle chimisorption avec le précurseur A. Les produits de réaction indésirables sont ensuite évacués lors de la seconde phase de purge (iv). Ce cycle de réactions peut être répété jusqu'à obtenir l'épaisseur de film désirée.

Une célèbre illustration pédagogique d'un cycle de dépôt ALD thermique pour la croissance de films d'alumine est présentée dans la figure suivante (voir Figure 14).

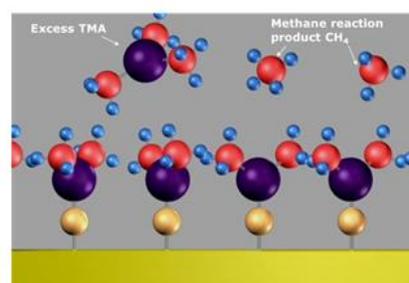
Injection du premier précurseur TMA (triméthylaluminium) dans la chambre



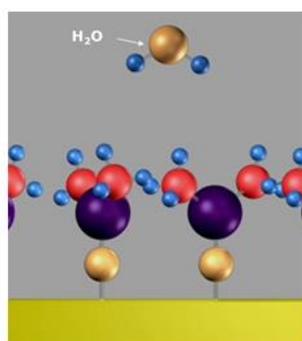
Réaction (chimisorption) autolimitée du TMA avec les groupements hydroxyles pendants à la surface de l'échantillon



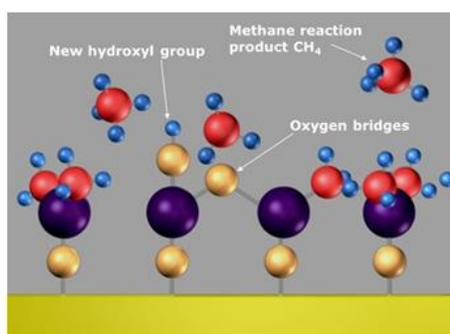
Evacuation des produits de réaction (CH_4) et du précurseur en excès (TMA) pendant la phase de purge



Injection du second précurseur (H_2O) dans la chambre



Réaction (chimisorption) autolimitée de H_2O avec les groupements méthyles du premier précurseur TMA



Après évacuation des produits de réaction (CH_4) et du second précurseur (H_2O) en excès, la surface est à nouveau fonctionnelle pour autre cycle ALD

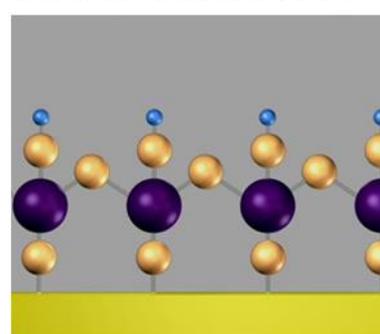


Figure 14 : Cycle ALD standard en mode thermique pour le dépôt d'alumine (Al_2O_3) [4].

Cette technique de dépôt autorise la croissance de couches minces composées d'éléments binaires, ternaires ou dopés. Elle rend aussi possible la croissance de films en structures de nanolaminates ou avec un « dopage » variable le long de l'épaisseur. Les couches ainsi déposées présentent des propriétés impressionnantes rendues possible principalement par le mécanisme de croissance autolimité :

- contrôle simple et précis de l'épaisseur ;
- excellente conformalité ;
- bonne reproductibilité ;
- possibilité de construire des structures avec des « interfaces abruptes » ;

- obtention de films de haute qualité même à basse température ;
- absence d'influence des temps de vaporisation de précurseurs sur la qualité des films déposés.

2) Les réacteurs ALD

Tout comme les autres techniques de dépôt (CVD, PVD, MBE...), l'ALD peut s'effectuer dans différents types de réacteurs. On retrouve néanmoins toujours certaines grandes caractéristiques propres aux réacteurs ALD que l'on peut diviser en plusieurs parties :

- Approvisionnement de la chambre en gaz porteurs (généralement des gaz inertes tels que Ar ou N₂) ;
- Sources en espèces chimiques réactives (gaz précurseurs, O₂, H₂, H₂O...) ;
- Éléments permettant de contrôler et séquencer les flux d'espèces chimiques introduits dans la chambre de réaction (collecteurs de précurseurs, valves, contrôleurs de flux...) ;
- Chambre de réaction ;
- Contrôle précis des températures des sources d'espèces chimiques et de la chambre de réaction ;
- Système de pompage (primaire et secondaire) et d'évacuation associé.

Le réacteur de flux est le plus utilisé en ce qui concerne la technique de dépôt par ALD. Il permet la réalisation de cycles rapides tout en conservant une qualité de films déposés remarquable. La Figure 15 présente le schéma standard d'un réacteur de flux.

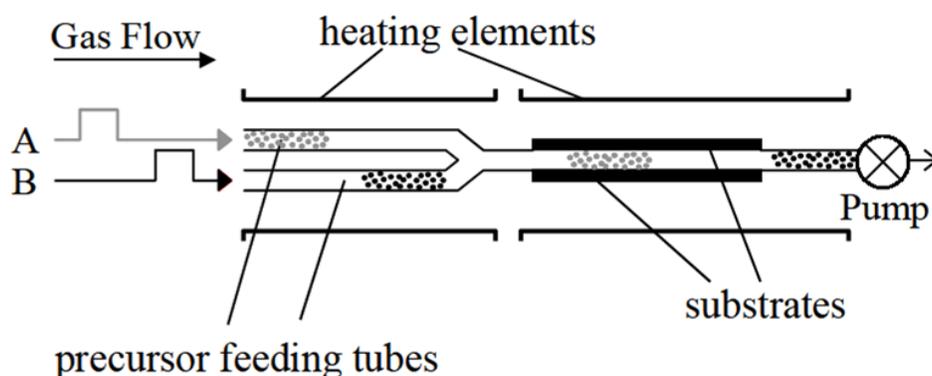


Figure 15 : Schéma du réacteur de flux pour le dépôt ALD [5].

Les réactants sont amenés sur la zone de réaction par un flux principal de gaz inerte (Ar). Chaque réactant est successivement injecté dans le flux principal pour permettre le séquençage du procédé. La vitesse de flux, les durées de pulses composant le cycle ALD ainsi que la pression au sein de la chambre sont déterminés afin que toutes les étapes du cycle puissent se dérouler indépendamment les unes des autres et que les purges soient suffisantes en termes d'évacuation des espèces chimiques indésirables.

Le contrôle en température est garanti par plusieurs éléments chauffant situés autour des lignes d'amené des précurseurs d'une part et autour de la chambre de réaction d'autre part assurant une stabilité thermique indispensable au déroulement du procédé dans les conditions de « fenêtre ALD » (voir paragraphe suivant).

3) Conditions de dépôt en régime ALD : la fenêtre ALD

La fenêtre ALD désigne la plage de températures qui permet le dépôt de la couche de matière dans les meilleures conditions. Son existence est liée au fait que les précurseurs chimiques sont très sensibles à la température. La Figure 16 présente schématiquement cette notion de fenêtre ALD et montre la vitesse de dépôt par cycle ALD (injection du précurseur) en fonction de la température de dépôt. La fenêtre ALD varie en fonction de la nature du précurseur.

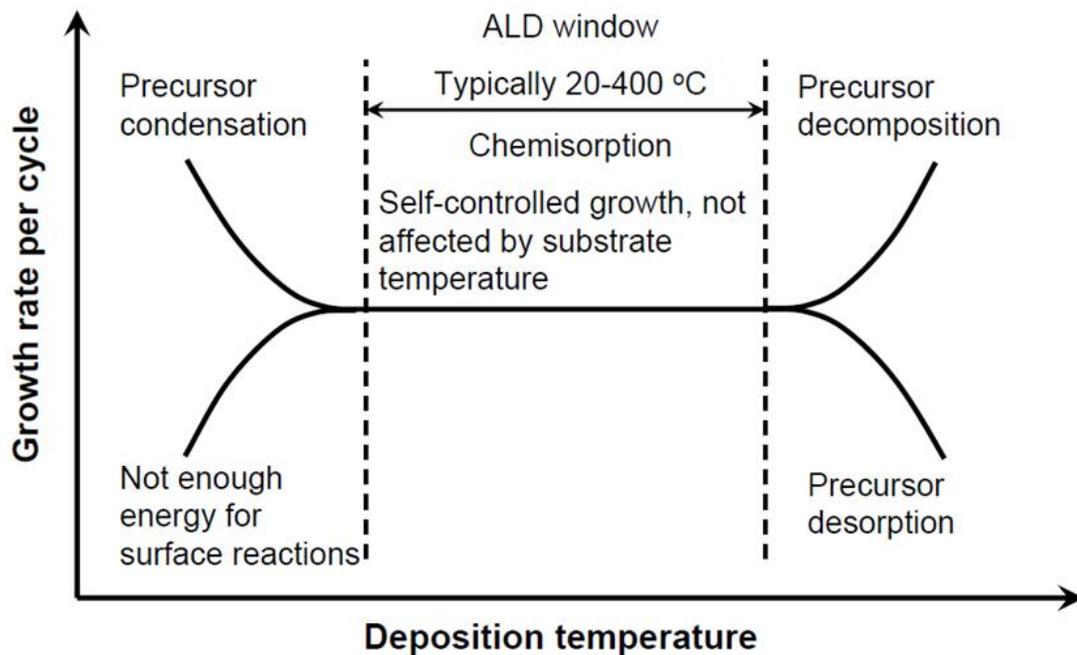


Figure 16 : Fenêtre ALD standard pour un précurseur donné.

La Figure 16 montre que si la température est plus basse que la limite inférieure de la fenêtre ALD, il peut y avoir un phénomène de condensation du précurseur à la surface du substrat. Au lieu d'être chimisorbé, plusieurs couches monoatomiques de précurseur sont alors physisorbées à la fois sur le substrat et il en résulte une vitesse de dépôt plus élevée dans le cas où l'énergie disponible pour cette réaction est suffisante. En revanche, si cette énergie n'est pas suffisante (l'énergie dépend de la nature du précurseur et de celle du substrat) alors les réactions de surface ne peuvent avoir lieu et le précurseur ne réagit pas avec le substrat et aucune croissance de film n'est observée. Une température de substrat plus élevée que la limite supérieure de la fenêtre ALD peut entraîner une décomposition du précurseur et la possibilité

de passer à un mode de dépôt type CVD (on parle alors de pseudo-CVD) avec des croissances de film beaucoup plus rapides et la perte du caractère autolimitée du dépôt. Dans cette zone on peut également assister à la désorption du précurseur initialement chimisorbé et donc à une chute dans la vitesse de dépôt par cycle. Il est à noter que les phénomènes aux températures hors fenêtre ALD décrits précédemment peuvent se produire concomitamment et devenir concurrentiels. Il est alors possible d'obtenir des vitesses de dépôt typique de celle de l'ALD (0.5 – 1 Å/cycle) mais avec des procédés de réaction totalement différents du cycle standard ALD, d'où la nécessité d'une attention particulière dans l'étendue du régime de dépôt ALD qui ne doit pas être basé uniquement sur la vitesse de dépôt.

Le choix du précurseur se révèle aussi être très important dans l'élaboration de couches minces par ALD. Il doit être assez volatile sans se décomposer trop rapidement aux températures typiques de fenêtre ALD (80 – 300°C). Les réactions doivent être complètes et posséder une cinétique élevée. La décomposition des précurseurs doit donner des produits de réaction volatiles afin de rendre possible leur évacuation lors des phases de purge du cycle.

4) Les limites de l'ALD

L'inconvénient majeur de la technique de dépôt par ALD se situe dans sa faible vitesse inhérente au mécanisme de dépôt donnant une couche monoatomique par cycle. Le temps d'un cycle ALD étant typiquement compris entre quelques secondes et une minute, les vitesses moyennes de dépôt atteintes s'échelonnent de 6 nm/h à 50 nm/h. Il est alors à priori difficile d'envisager son utilisation à large échelle dans les applications industrielles. Cependant, cette difficulté peut être contournée en augmentant les surfaces effectives de substrat notamment en construisant des chambres de réaction permettant de dispenser un flux ALD sur un lot de plusieurs substrats permettant alors de rétablir un débit raisonnable de substrats traités.

Une autre limite de cette technique est sa sélectivité. La chimisorption du précurseur s'effectue de manière générale avec les liaisons pendantes hydroxyles présentes sur la surface de la plupart des substrats indépendamment de la nature du matériau. Il est donc très difficile d'obtenir une quelconque sélectivité bien que certains travaux actuels envisagent des procédés

ALD particuliers permettant l'obtention de motifs lors du dépôt sans avoir recours aux étapes de photolithographies habituelles [6] [7].

5) Caractéristiques de l'équipement ALD utilisé

La machine utilisée pour travailler lors de la thèse est composée d'un réacteur ALD assisté par plasma, une PEALD (Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition) de marque Ultratech, modèle Fiji. La Figure 17 présente une photographie de l'équipement avec les principaux modules.

a) Les différents organes de l'équipement ALD

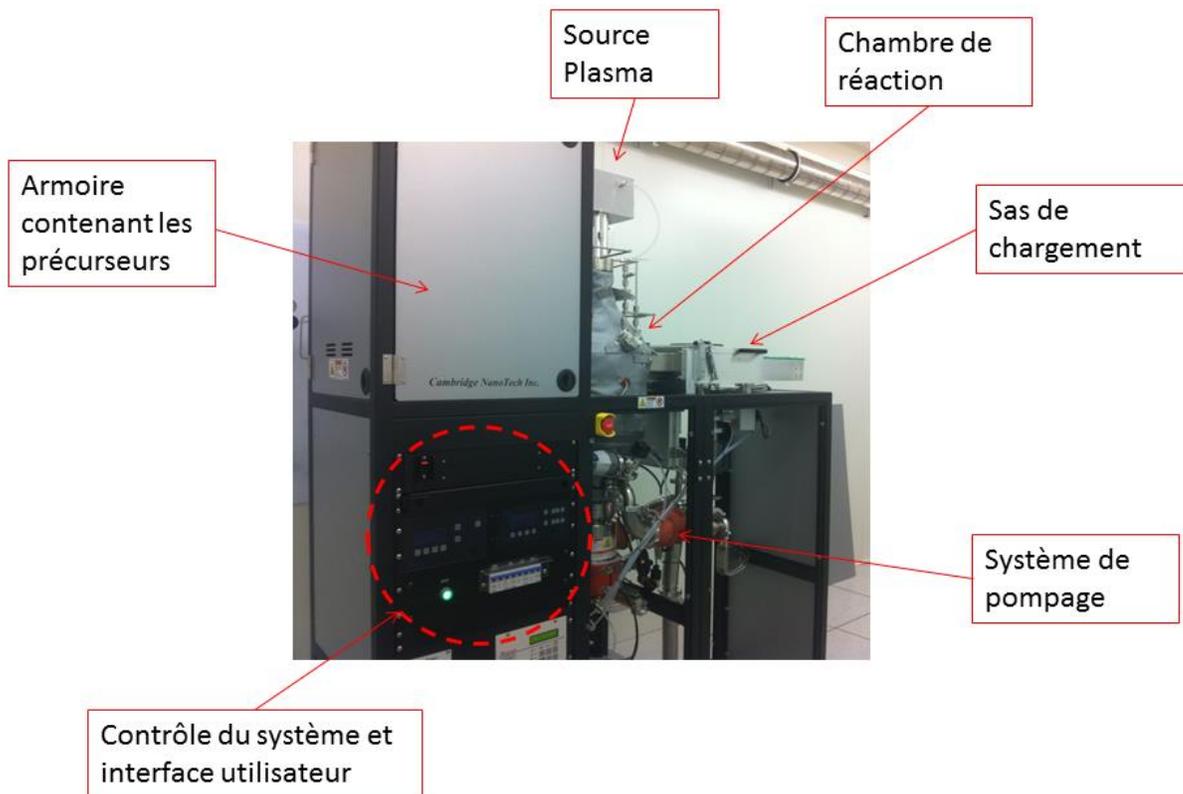


Figure 17 : Photographie générale de l'équipement ALD utilisé.

La source plasma inductive située au-dessus de la chambre de réaction est positionnée en configuration « remote plasma ». Cela signifie que le plasma est créé à distance du substrat et non juste au-dessus de de la surface de celui-ci. Cette disposition particulière permet d'éviter des phénomènes indésirables tels que la gravure par les espèces ioniques du plasma tout en

conservant un flux de radicaux intense. Seuls les radicaux réactifs des espèces chimiques souhaitées parviennent à la surface du substrat.

Le système de pompage est constitué d'une pompe primaire et de deux pompes secondaires, l'une destinée à pomper le sas de chargement et l'autre la chambre de réaction. Les phases de pompage à partir de la pression atmosphérique sur les deux modules sont assurées par un système de dérivation permettant d'amorcer indépendamment le vide par un pompage primaire de chacune des parties et ensuite de relayer ce pompage sur les machines turbo pour atteindre les valeurs seuils de fonctionnement.

Le chargement du substrat est effectué à l'aide d'un robot par l'intermédiaire d'un sas de chargement. Celui-ci permet, entre autres, de réduire la contamination de la chambre de réaction par des polluants extérieurs et évite un pompage fastidieux de la chambre à chaque chargement.

La Figure 18 propose un schéma détaillé des éléments composant l'armoire à précurseurs.

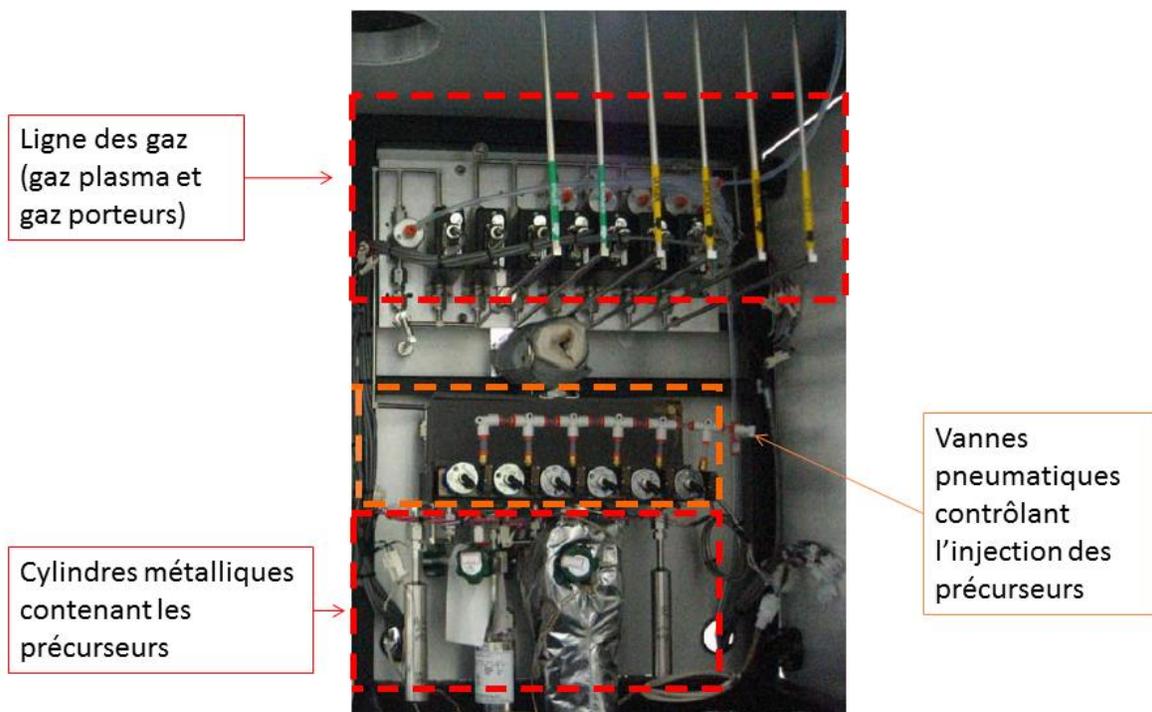


Figure 18 : Photographie de l'armoire contenant les précurseurs.

Les précurseurs sont conservés dans des cylindres métalliques et thermostatés à des températures adaptées (20 – 80°C) à l'aide de jaquettes chauffantes entourant le cylindre. La valeur de la température est définie en fonction de chaque espèce chimique afin d'obtenir une pression de vapeur saturante du précurseur suffisante pour obtenir une quantité de matière non négligeable nécessaire au cycle ALD. La plupart des gaz utilisés (Ar, O₂, H₂, N₂...) est injectée dans la chambre de réaction après avoir traversé la source plasma. Seul le « gaz porteur » (Ar) est injecté directement dans la chambre au niveau de la vanne ALD pour permettre le transport de matière générée par chaque pulse de précurseur.

Les vannes ALD de l'équipement sont constituées d'un embout à 3 sorties (voir Figure 19) permettant de mélanger, lors du pulse, le précurseur au gaz porteur (Ar). La production du pulse est assurée par un diaphragme présent dans l'embout actionné par un dispositif pneumatique avec solénoïde. Le temps de pulse minimum autorisé par ce type de vanne ALD est de l'ordre de 10ms [8].

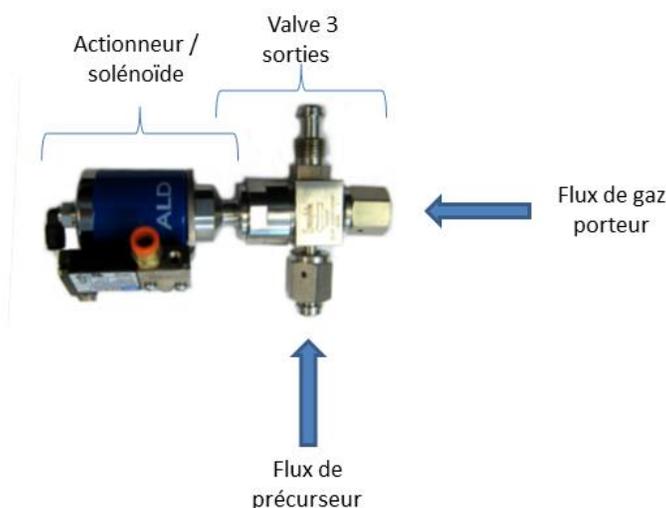


Figure 19 : Représentation d'une vanne ALD pour le modèle Fiji de Ultratech.

La chambre de réaction est de forme conique (voir Figure 20) dans laquelle le flux de réactants arrive par le dessus perpendiculairement à la surface du substrat. La source plasma est située au sommet du cône pour permettre la création du « remote plasma ».

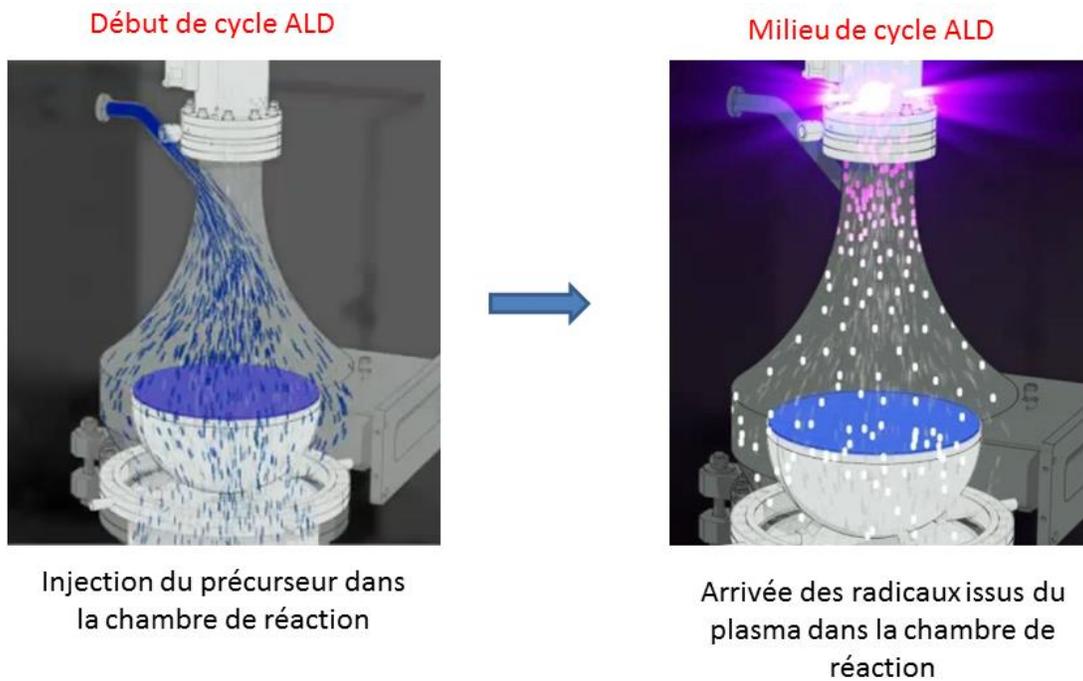


Figure 20 : Schéma de la chambre de réaction représentant deux phases différentes du cycle ALD.

Des éléments chauffants disposés autour de la chambre assurent la stabilité thermique de celle-ci. Il est important de maintenir la chambre à une température constante tout au long du procédé de dépôt afin de s'assurer que la réaction reste dans la « fenêtre ALD ».

b) Procédé utilisé dans l'élaboration de couches diélectriques par ALD

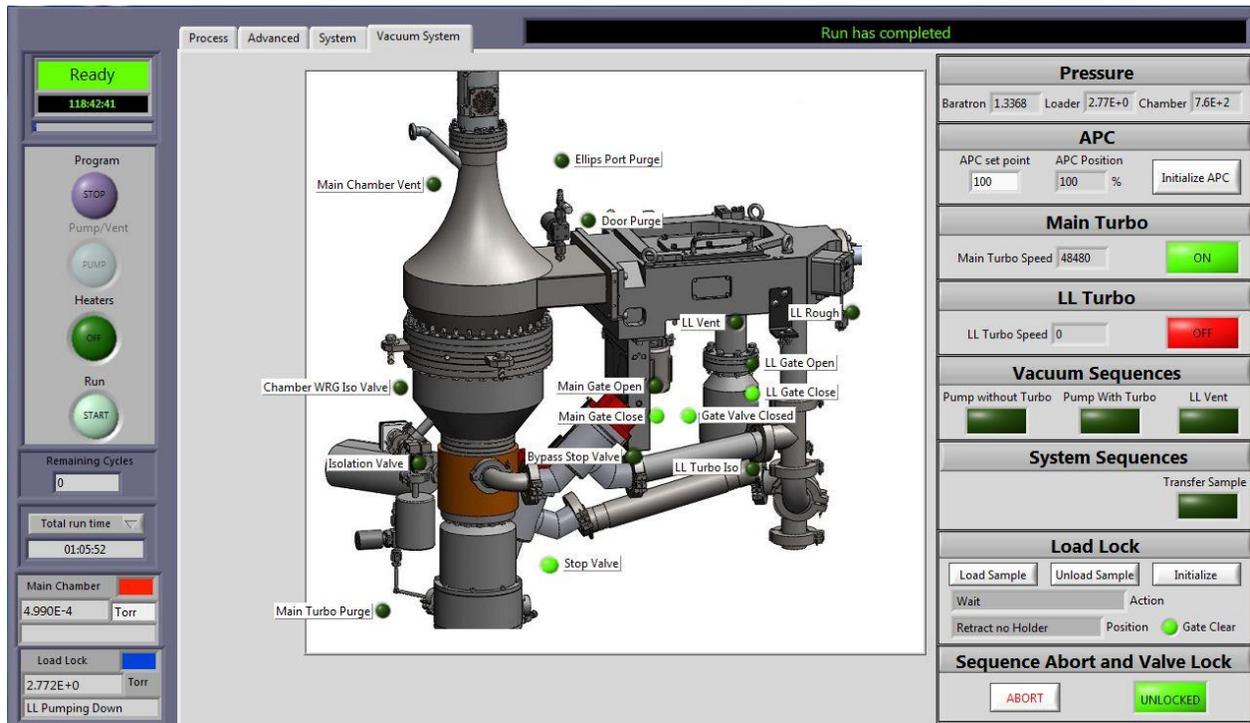


Figure 21 : Vue d'ensemble de la machine de dépôt par ALD.

Le synoptique général de l'équipement utilisé est représenté par la Figure 21. Il permet à l'utilisateur de prendre connaissance de l'état ou de la position des parties mobiles de la machine (valves, bras de robot de chargement, porte de séparation sas/chambre...) ainsi que des cycles de pompage en cours. L'étape de chargement d'un échantillon s'effectue par l'intermédiaire d'une procédure automatique de chargement visant à atteindre un niveau de vide suffisant dans le sas autorisant l'ouverture de la porte située entre le sas et la chambre. La machine fonctionne en vide dynamique (pour ce travail de thèse) même lors des phases de dépôts, il est donc possible de modifier le niveau de vide de la chambre en réglant la vanne APC contrôlant le débit d'évacuation de gaz. Un système de « purge localisée » à l'aide de l'argon évite le dépôt de matériau sur des organes critiques de la machine tels que la porte sas/chambre, la zone d'admission des gaz de la pompe turbo ou l'emplacement destiné à la mesure in-situ. La mesure absolue du niveau de vide de la chambre s'effectue hors phase de dépôt par une mesure à l'aide d'une jauge baratron isolée par une vanne. Elle permet de calibrer la jauge, moins précise, de mesure de vide large échelle utilisée lors des phases de dépôt. Cette mesure du vide en temps réel permet à l'utilisateur de suivre les variations de pression dans la chambre par l'intermédiaire du graphique présent dans l'onglet « process » (voir Figure 22) et donc de contrôler le bon déroulement du cycle ALD après avoir lancé une recette. Il est aussi possible

de voir le débit en temps réel des gaz injectés dans la chambre (Mass Flow Controller (MFC)). Par ailleurs, le contrôle de la température de tous les éléments chauffants de la machine permet de définir les températures des jaquettes chauffantes des cartouches de précurseurs, de la ligne d'amenée des précurseurs, de la valve APC, du porte substrat et des différentes parties du cône de réaction.

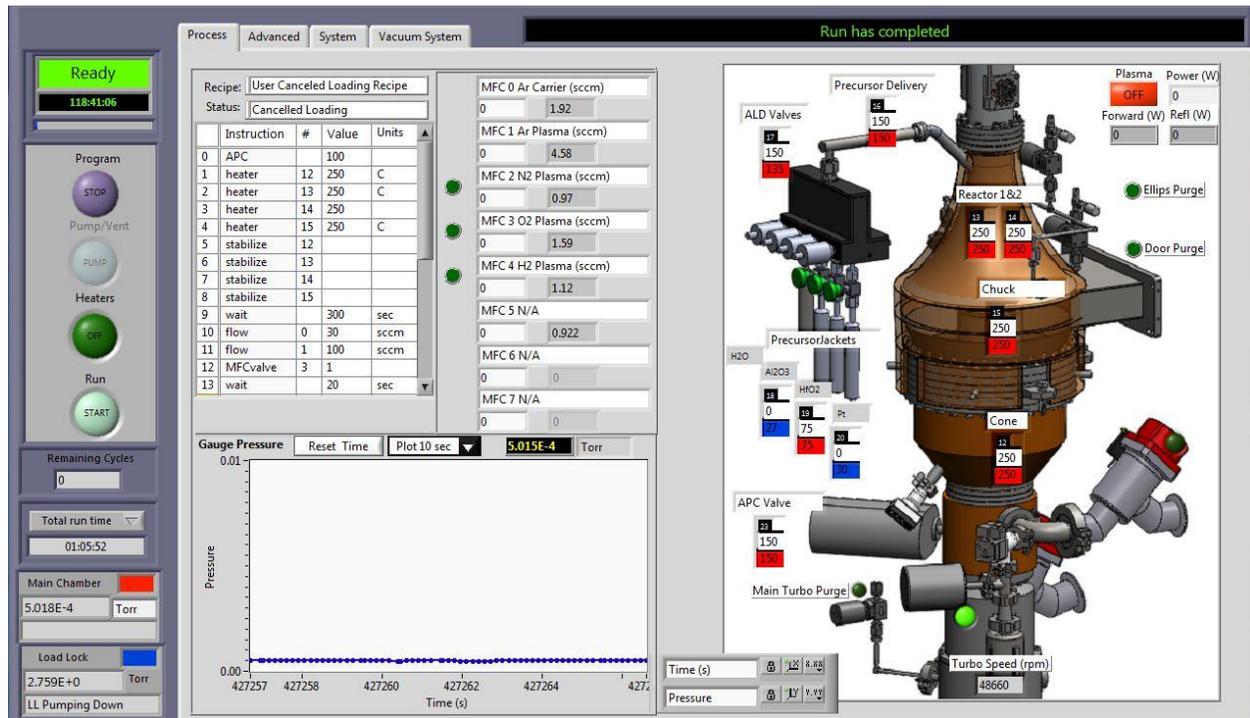


Figure 22 : Schéma détaillé de la chambre de réaction.

L'équipement utilisé dans cette thèse a l'avantage de présenter trois modes de dépôts différents. Le mode thermique, qui est le « mode standard » du dépôt par ALD, le mode plasma (mode utilisé pour le travail de thèse) et le mode « exposition » destiné au dépôt de films sur des motifs à fort facteur d'aspect. Dans le mode thermique, l'énergie nécessaire à la réaction entre les espèces chimiques est apportée uniquement par la chaleur de la chambre de réaction et plus précisément par celle du porte-substrat. Le mode plasma fait intervenir une source plasma permettant de diminuer la température de la chambre de réaction puisqu'une partie de l'énergie nécessaire à la réaction est apportée par le plasma. Ceci permet en travaillant à température moins élevée, d'éviter une possible décomposition du précurseur. De plus, il offre l'avantage de réduire les quantités de contaminants résiduels présents dans le dépôt et possiblement issus de la réaction incomplète entre les précurseurs. Enfin, le mode

« exposition », quant à lui, est plus exclusif car il est uniquement utilisé pour permettre aux molécules de réactants de diffuser au sein des motifs à fort facteur d'aspect. En effet, le cycle ALD présente deux temps de vide statique (vanne APC à 0) après chaque pulse de précurseurs pour augmenter le temps de résidence des espèces chimiques au-dessus du substrat et ainsi favoriser la diffusion des molécules en fond de tranchée pour ces motifs à fort facteur d'aspect.

Un exemple de recette en mode plasma est donné par la séquence de la Figure 23.

APC		100	
flow	0	20	sccm
flow	1	40	sccm
heater	12	250	C
heater	13	250	C
heater	14	250	C
heater	15	250	C
heater	16	150	C
heater	17	150	C
stabilize	16		
stabilize	12		
stabilize	13		
stabilize	14		
stabilize	15		
wait		300	sec
flow	0	30	sccm
flow	1	100	sccm
MFCvalv	3	1	
wait		20	sec
APC		14	
wait		20	sec
pulse	1	0.06	sec
wait		8	sec
flow	3	20	sccm
wait		5	sec
plasma		300	Watts
wait		20	sec
plasma		0	Watts
flow	3	0	sccm
wait		8	sec
goto	21	N	cycles
flow	0	20	sccm
flow	1	40	sccm
MFCvalv	3	0	
wait		180	
flow	0	0	
flow	1	0	

Stabilisation de la température

Définition de la température des éléments chauffants

Préréglages précédant le cycle ALD

Cycle ALD

Nettoyage machine

Figure 23 : Exemple de séquence d'opérations type utilisée pour le dépôt de Al₂O₃ en mode plasma.

La séquence présentée étant en mode plasma, tout le déroulement du procédé s'effectue en vide dynamique avec des niveaux de vide plus ou moins élevé (de 1 à 200mTorr) selon le réglage de la vanne APC et les quantités de gaz injectés dans la chambre. La lecture de la séquence s'effectue de haut en bas.

Après chargement de l'échantillon, un temps d'attente est nécessaire afin de stabiliser les différentes valeurs de température définies pour le bon déroulement du procédé. Celui-ci permet également d'évacuer, à l'aide d'un flux de gaz Ar, les pollutions extérieures introduites lors du chargement (vapeur d'eau, azote, oxygène...). Passé ce délai, les réglages précédant le cycle ALD sont définis. Le débit de l'argon porteur et de l'argon plasma ainsi que l'ouverture des débitmètres contrôlant le flux d'arrivée des lignes de gaz plasma sont ajustés afin d'obtenir le niveau de vide souhaité pendant le cycle ALD. Le cycle ALD débute ensuite à partir de la ligne « pulse » où l'on définit le temps c'est-à-dire la quantité de matière injectée à chaque pulse. Un temps d'attente est ensuite nécessaire pour laisser diffuser le précurseur à la surface du substrat. Celui-ci est à déterminer de manière précise puisqu'il doit être ni trop long afin d'éviter la décomposition du précurseur, ni trop court afin de laisser saturer la surface de l'échantillon en comblant tous les sites réactifs présents. On injecte ensuite le deuxième réactif par l'intermédiaire de la source plasma en ouvrant la ligne de gaz correspondante pendant un temps donné. Ce temps doit être suffisamment long pour qu'une quantité assez importante de radicaux atteigne l'échantillon et réagisse avec toutes les molécules de précurseurs chimisorbés à la surface. Après avoir coupé le flux de gaz réactif, la dernière phase du cycle consiste à définir un temps d'attente assez long permettant l'évacuation des produits de réactions afin d'obtenir un « vide » favorable à la réalisation d'un nouveau cycle ALD. La dernière ligne de commande du cycle ALD permet le retour à la ligne de commande de pulse pour entamer un nouveau cycle, le nombre d'itérations à effectuer est également précisé à cette ligne.

Au terme des itérations (cycles), un « nettoyage de la chambre » est réalisé en laissant seulement un flux d'Ar minimum avec une vanne APC ouverte au maximum pendant un temps donné. Cette opération de fin de procédé garantit l'évacuation de pollutions résiduelles susceptibles de perturber le dépôt suivant.

La nature « séquencée » du cycle ALD, qui est une particularité de cette technique, rend possible le dépôt de différents types de structures diélectriques tels que les couches dopées, les nano-laminates et les couches à composition chimique variable.

Lors de cette thèse, l'élaboration de couches dopées au moyen de l'équipement ALD a constitué une part importante du travail. Un exemple de recette utilisée pour la croissance de ce type de films est donné par la Figure 24. La croissance du film mince est réalisée au moyen de n cycles de dépôt de l'élément souhaité puis un cycle de dépôt de l'élément « dopant » est ensuite effectué. Cette boucle est répétée m fois jusqu'à atteindre l'épaisseur désirée. La recette peut également être illustrée par un schéma de principe représentant la pression de la chambre de réaction en fonction du temps comme le montre la Figure 25.

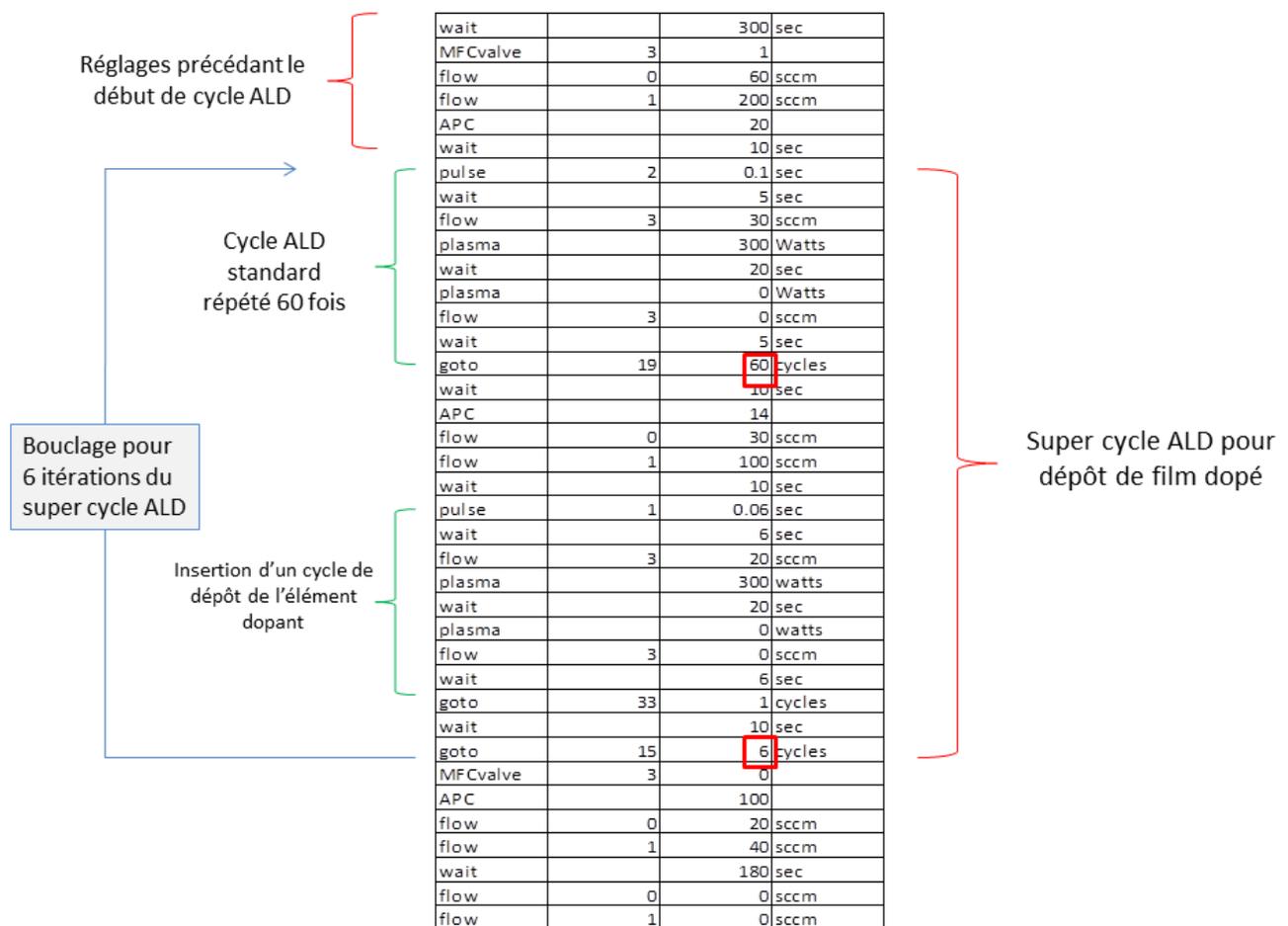


Figure 24 : Exemple d'une séquence ALD pour le dépôt de films de TiO₂ dopés aluminium.

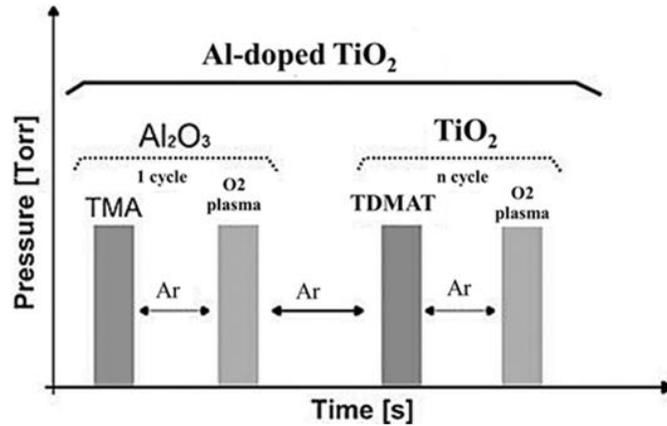


Figure 25 : Schéma de principe décrivant l'évolution de la pression en fonction du temps dans la chambre de réaction lors d'un super cycle ALD pour le dépôt de TiO_2 dopé aluminium.

c) La source plasma de l'équipement ALD

La source plasma intégrée à l'équipement ALD est de type inductif car elle est allumée par un courant alternatif circulant dans une antenne de cuivre. Le paramètre expérimental important est la puissance électrique à appliquer au plasma qui doit être suffisante pour permettre la production d'un flux assez intense de radicaux de l'espèce chimique nécessaire lors du cycle ALD.

Une analyse de plasma par spectrométrie d'émission optique (OES) en fonction de la puissance a ainsi été réalisée pour déterminer la valeur de puissance permettant de générer le plasma contenant les espèces chimiques nécessaires à l'élaboration de couches minces. Le spectre d'émission optique de la source plasma en fonction de différentes puissances appliquées est donné dans la Figure 26.

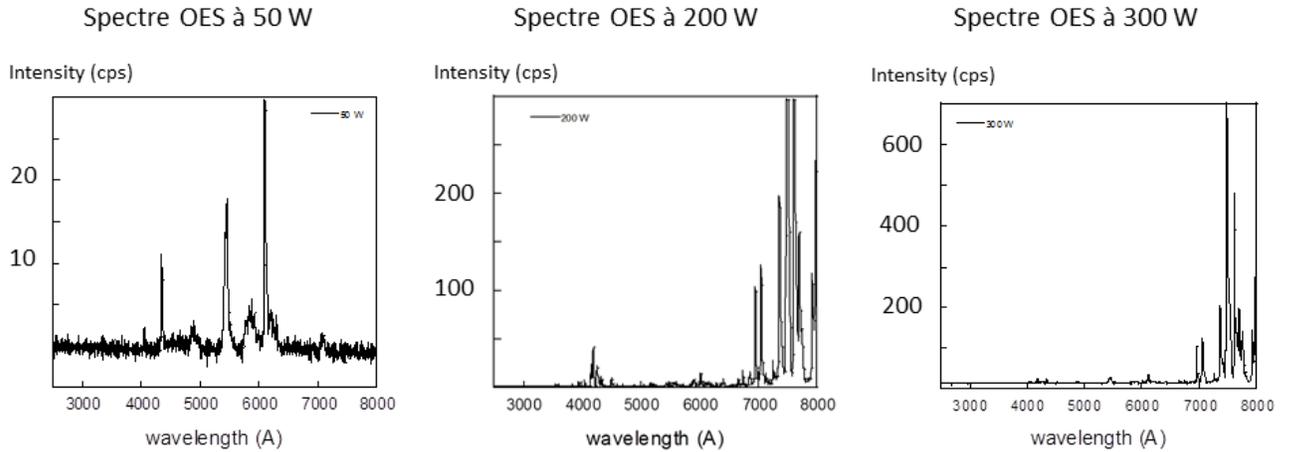


Figure 26 : Spectres d'émission optique de la source plasma en fonction de la puissance appliquée pour une pression de la chambre de 200 mTorr. Le mélange de gaz du plasma est composé de 200 sccm d'argon et de 30 sccm d'oxygène.

On constate un basculement de régime d'un plasma de type capacitif à un plasma de type inductif vers 200 watts. En effet, une forte émission des raies de longueur d'onde comprise entre 680 et 800 nm est observée à partir de la puissance de 200 Watts. Dans cette plage de longueurs d'onde, on observe les raies d'émission de l'argon et de l'oxygène. En revanche, le spectre d'émission à 50 watts ne laisse apparaître que quelques raies de faible intensité entre 400 et 600 nm. Celles-ci correspondent aux raies parasites des tubes néon destiné à l'éclairage de la salle blanche. En conclusion, la puissance électrique à appliquer lors des procédés de dépôt ALD à l'aide de l'argon et de l'oxygène doit être supérieure à 200 watts.

II. Techniques de caractérisation physico-chimique des couches minces élaborées par ALD

1) Techniques de caractérisation par rayonnement X

Dans ce travail de thèse, un grand nombre de films minces de TiO_2 a été élaboré par la technique de dépôt ALD. Une étude systématique des propriétés physico-chimiques a dû être

effectuée pour caractériser ces films. Dans cette partie, nous présentons les techniques de caractérisation utilisées.

a) La réflectométrie X ou XRR

(i) Introduction

La réflectométrie spéculaire de rayons X permet une mesure non destructive des densités, épaisseurs et rugosités de couches minces. Ces couches minces peuvent être de nature cristalline, poly-cristalline ou amorphe. Il est également possible de mesurer une simple couche mince ou un empilement de plusieurs couches de nature différente.

(ii) Principe physique

a. Origine des interférences en XRR

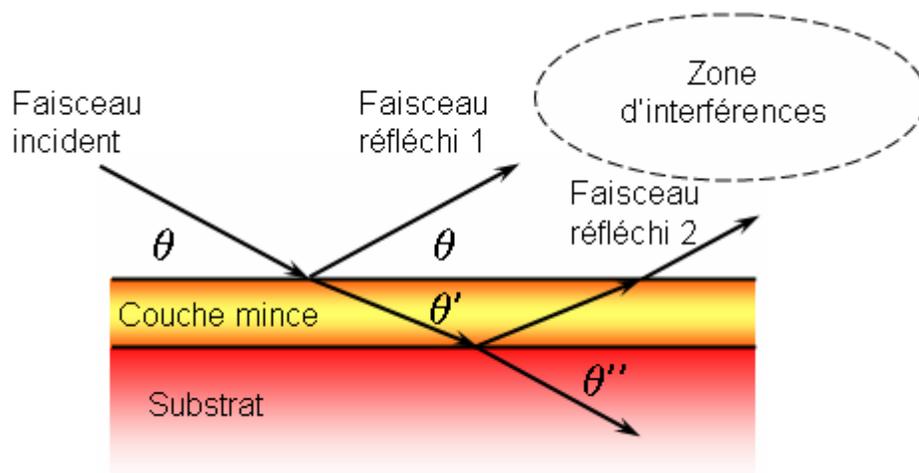


Figure 27 : Principe physique de la XRR.

En XRR, la caractérisation de la couche mince s'effectue par l'analyse des interférences entre les faisceaux de rayons X réfléchis et par la détermination précise de l'angle critique.

Lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatique est envoyé sur une interface air-matériau, une partie de ce faisceau est transmise dans le matériau alors qu'une partie du faisceau est réfléchi dans l'air par diffusion élastique.

Sur la Figure 27, on peut voir qu'une partie du faisceau est réfléchi par l'interface air-couche mince (faisceau réfléchi 1) alors qu'une autre partie est réfléchi par l'interface couche mince-substrat (faisceau réfléchi 2). A la sortie de l'échantillon, ces deux faisceaux ayant des chemins optiques différents vont interférer et donc produire des franges dont la période dépend de la différence de chemin optique entre les deux ondes, ce qui permet de déduire l'épaisseur optique de la couche mince et son indice.

b. Propriétés de l'indice de réfraction en rayonnement X

La réflectométrie est liée à l'indice de réfraction (n) du matériau caractérisé. En physique des rayons X, l'indice s'écrit :

$$n = 1 - \delta - i\beta \quad (1)$$

La partie réelle ($1-\delta$) indique l'importance de la réfraction de l'onde, c'est-à-dire sa déviation au passage entre deux milieux. La partie imaginaire β renseigne sur son absorption, c'est-à-dire l'atténuation de l'onde lorsqu'elle se propage dans le milieu considéré (la couche mince dans notre cas).

Pour le domaine X, la valeur de β est reliée au coefficient d'absorption linéaire μ par la relation :

$$\beta = \frac{\mu\lambda}{2\pi}; \text{ avec } \lambda \text{ longueur d'onde du rayonnement (} \beta \text{ est de l'ordre de } 10^{-5} \text{ à } 10^{-7}\text{).}$$

En ce qui concerne la partie réelle, il est très intéressant de comparer l'indice de réfraction dans le domaine des rayons X à celui situé dans le domaine du visible. En effet, dans le domaine du visible, les matériaux solides, par exemple, ont des indices assez variés avec des valeurs d'indice supérieur à 1 (indice du vide) et il arrive fréquemment à une onde de traverser un milieu plus réfringent (interface air-verre par exemple). **En revanche, dans le domaine X, l'indice de tous**

ces matériaux est très légèrement inférieur à 1. En effet, la partie réelle de l'indice, $Re(n)$, est donnée par : $Re(n) = 1 - \delta$ avec $\delta \approx 1.3 \times 10^{-4} \times \rho \lambda^2$ où λ est la longueur d'onde et ρ la masse volumique du matériau (δ est très petit, de l'ordre de 10^{-6}). On constate que $\delta > 0$ et donc $Re(n) < 1$. De plus, l'expression de δ montre que $Re(n)$ diminue lorsque la densité du matériau augmente et que l'indice tend vers l'unité lorsque λ diminue. Donc, lors de sa propagation du vide vers le matériau, l'onde n'est que légèrement réfractée et le faisceau réfracté se rapproche de l'interface. Ainsi, pour les rayons X, on constate l'existence d'un angle critique au-delà duquel on observe un phénomène de réflexion totale même pour une propagation à l'interface air-matériau comme le montre la Figure 28. De plus, l'existence de ce phénomène de réflexion totale est à la base de la technique XRR qui peut être exploitée pour la mesure de l'épaisseur de couches isolantes utilisées dans notre étude.

(iii) Définition de l'angle critique

L'angle critique est l'angle entre le faisceau incident de rayons X et la surface de l'échantillon au-delà duquel il n'y a plus de réflexion totale du faisceau.

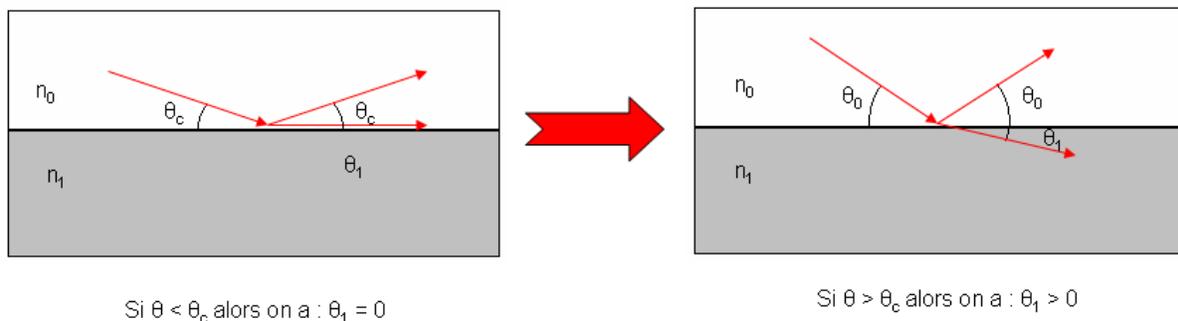


Figure 28 : Définition de l'angle critique.

La Figure 28 montre que lorsque l'angle d'incidence θ est inférieur à l'angle critique, le faisceau est en grande partie réfléchi et seule une onde évanescente de faible intensité pénètre dans le matériau.

On peut aisément mesurer expérimentalement l'angle critique θ_c grâce à un réflectogramme similaire à celui de la Figure 29. Ce diagramme représente l'intensité spéculaire en fonction de l'angle d'incidence. En effet, la Figure 29 montre clairement le passage d'un régime de réflexion

totale ($\theta < \theta_c$) où l'intensité est maximale à un régime contrasté par des oscillations de l'intensité (franges d'interférences ou franges de Kiessig) pour des angles d'incidence supérieurs à θ_c .

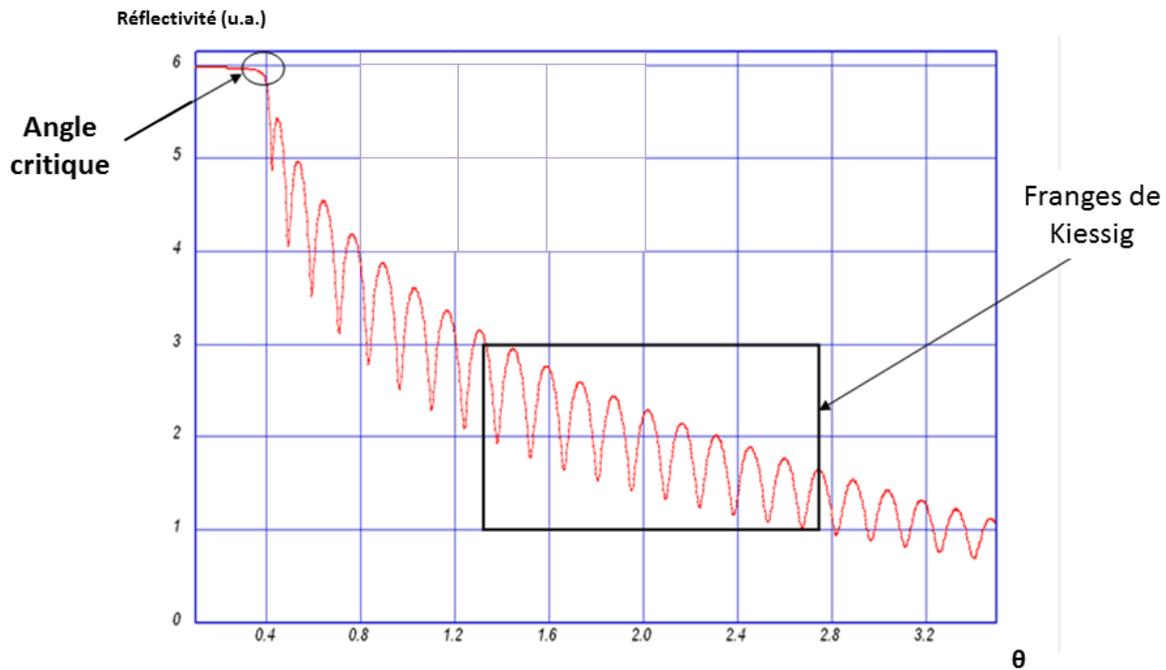


Figure 29 : Réflectogramme type d'un échantillon composé d'une couche mince de Pt d'épaisseur 30 nm sur Si.

(iv) Calcul de l'épaisseur à partir des franges d'interférence

L'analyse du réflectogramme représenté par la Figure 29 permet de remonter à l'épaisseur d'une couche mince à la surface d'un substrat. Ceci a été utilisé dans cette thèse pour mesurer l'épaisseur des couches de TiO_2 déposées par ALD.

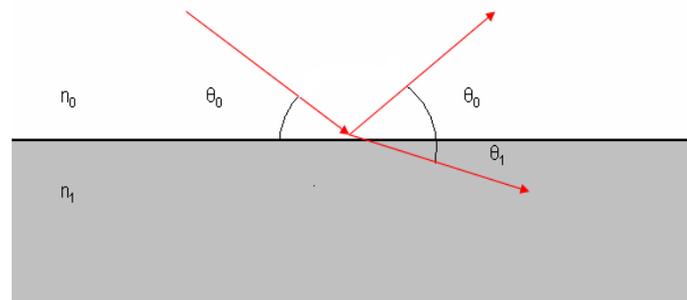


Figure 30 : Propagation d'une onde électromagnétique à l'interface entre deux milieux.

Rappelons que d'après la loi de Descartes, il existe une relation entre les angles d'incidence et de réfraction et les indices des deux milieux dans lesquels l'onde électromagnétique se propage comme le montre la Figure 30 : $n_0 \cos\theta_0 = n_1 \cos\theta_1$.

Rappelons également la loi de Bragg qui décrit les phénomènes de réflexions multiples et de réfraction dans un film mince d'épaisseur d à la surface d'un substrat (Figure 31).

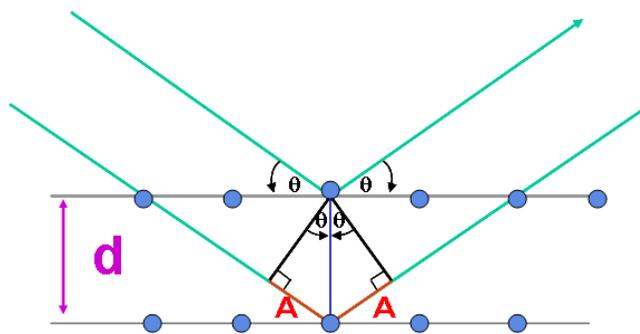


Figure 31 : Illustration de la loi de Bragg.

La Figure 31 montre que l'on obtient des interférences constructives si la différence de marche entre les faisceaux (1) et (2), $2A$, est un multiple entier de la longueur d'onde utilisée. Autrement dit, on doit avoir $2A = m\lambda$

D'après les relations de trigonométrie, on obtient : $A = d \sin \theta$ où θ est l'angle d'incidence.

On en déduit la loi de Bragg : $2d \sin \theta = m\lambda$ qui définit les conditions d'obtention d'interférences constructives.

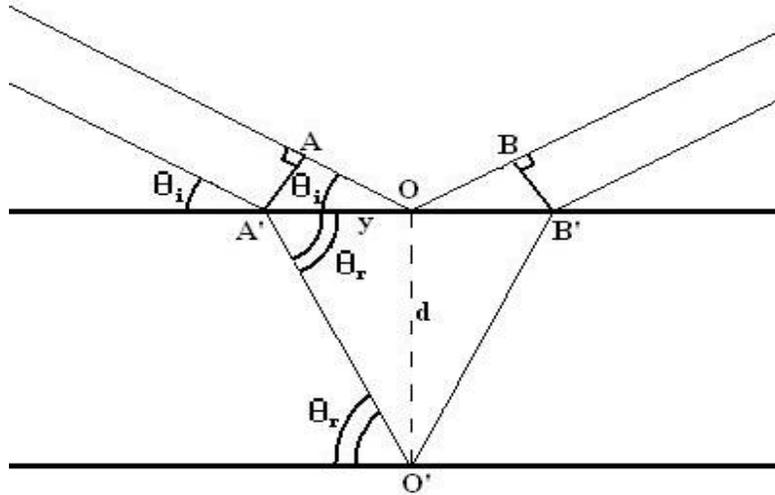


Figure 32 : Calcul de l'épaisseur.

La loi de Bragg montre qu'il est possible d'utiliser le phénomène d'interférence pour calculer l'épaisseur d . Ainsi, on commence par déterminer la différence de chemins optiques entre les deux rayons.

D'après la Figure 32, représentant un cas plus général que la Figure 31, on a :

$$\text{Différence de marche} = AO = y \cos \theta_i = \frac{d \cos \theta_i}{\tan \theta_r} \quad (2)$$

Où θ_i et θ_r sont les angles d'incidence et de réflexion respectivement

On en déduit le chemin optique dans l'air :

$$\delta_1 = 1 \times AOB = \frac{2d \cos \theta_i}{\tan \theta_r} \quad (3)$$

Le chemin optique dans le matériau s'écrit :

$$\delta_n = n \times A'O'B' = \frac{2nd}{\sin \theta_r} \quad (4)$$

D'après la loi de Descartes :

$$\cos \theta_i = n \cos \theta_r$$

$$\cos \theta_c = n$$

Ainsi, la différence de chemin optique entre (1) et (2) est donnée par :

$$\delta = \delta_n - \delta_1 = \frac{2d}{\sin \theta_r} (n - \cos \theta_i \cos \theta_r) \quad (5)$$

La condition d'interférence constructive est alors donnée par :

$$\delta = \frac{2d}{n \sin \theta_r} \times (n^2 - \cos^2 \theta_i) = m\lambda$$

$$\Rightarrow \frac{m^2 \lambda^2}{4d^2} = \frac{(n^2 - \cos^2 \theta_i)^2}{n^2 \sin^2 \theta_r}$$

D'après la loi de Descartes :

$$\cos \theta_i = n \cos \theta_r$$

$$\cos \theta_c = n$$

On obtient alors :

$$\frac{m^2 \lambda^2}{4d^2} = n^2 - \cos^2 \theta_i$$

$$\frac{m^2 \lambda^2}{4d^2} = \cos^2 \theta_c - \cos^2 \theta_i$$

$$\frac{m^2 \lambda^2}{4d^2} = \sin^2 \theta_i - \sin^2 \theta_c \approx \theta_i^2 - \theta_c^2 \quad (6)$$

(on utilise l'approximation des petits angles : $\sin \theta \approx \theta$)

Considérons les maxima d'intensité situés aux angles α_1 et α_2 et séparés de m franges. La relation (6) donne :

$$m = \left(\frac{2d}{\lambda} \right) \times \left(\sqrt{(\alpha_2^2 - \theta_c^2)} - \sqrt{(\alpha_1^2 - \theta_c^2)} \right)$$

$$\Rightarrow d = \frac{m\lambda}{2 \left(\sqrt{(\alpha_1^2 - \theta_c^2)} - \sqrt{(\alpha_2^2 - \theta_c^2)} \right)} \quad (7)$$

(v) Partie instrumentation

Parmi les différents types de montage en XRR, le montage dit $\theta/2\theta$, représenté par la Figure 33 a été utilisé pour la mesure d'épaisseur des couches minces élaborées lors de ce travail de thèse.

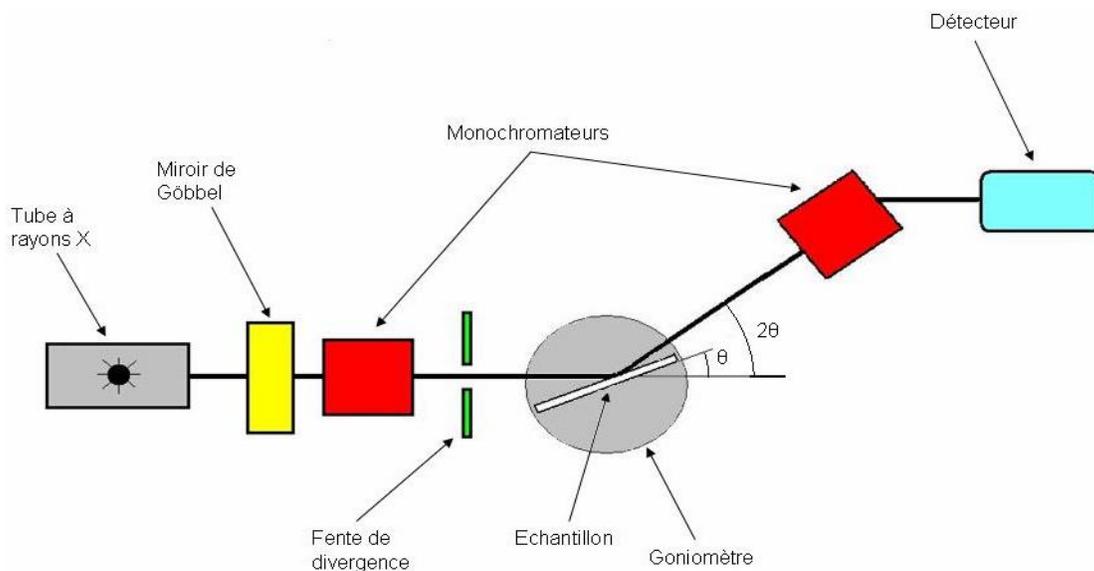


Figure 33 : Schéma de l'équipement d'analyse par XRR en mode $\theta/2\theta$.

La source de rayons X (tube à rayons X) délivre un faisceau de 1,541 Å de longueur d'onde et d'une puissance de 2200 Watts.

Le monochromateur d'entrée est un monochromateur compressif permettant de sélectionner une longueur d'onde précise et de diminuer le diamètre du faisceau de 1 mm à 200 µm. Le

miroir de Göbbel est un réseau alternant des couches de Mo avec des couches de Si, il permet d'obtenir un faisceau de rayons X quasi parallèle en sortie sans perte importante d'intensité.

Le détecteur à scintillation permet l'acquisition et l'analyse du faisceau de rayons X provenant de l'échantillon. Il se compose d'un scintillateur, d'un photomultiplicateur et d'un appareil de mesure du signal. Dans notre cas, le scintillateur est un cristal de iodure de sodium (NaI) émettant de la lumière Ultra-Violette (UV) dont l'intensité est proportionnelle à la quantité d'énergie perdue par les photons X issus de l'échantillon lors de leur passage à travers le cristal. Les photons lumineux sont transmis du scintillateur vers le photomultiplicateur.

b) Analyse de couches minces diélectriques par diffraction des rayons X

(i) Principe physique

La diffractométrie de rayons X ou XRD est une méthode d'analyse physico-chimique permettant notamment la caractérisation de la structure cristalline d'une couche mince. Ainsi, dans le cadre de cette thèse, l'analyse XRD a été utilisée afin d'obtenir des informations sur la propriétés cristallines des couches minces de TiO₂ déposées par ALD.

Lors d'une mesure par diffraction des rayons X, l'échantillon est irradié par un faisceau monochromatique de rayons X (ici, raie K α du cuivre ($\lambda=0.154056$ nm)), sous un angle incident θ par rapport à la surface de l'échantillon. Dans un premier temps, la diffraction X du faisceau par les atomes du cristal (nuage électronique) produit des interférences constructives dans l'onde diffractée dès lors que la condition de Bragg est satisfaite. Cette condition dépend de la distance entre les plans réticulaires (h, k, l) du réseau cristallin. Ainsi, chaque famille de plans de distance interréticulaire $d_{(h,k,l)}$ est à l'origine d'un faisceau diffracté correspondant à un angle d'incidence unique. La théorie associée à cette technique d'analyse est similaire à celle qui est à l'origine de la technique XRR vue précédemment.

(ii) Partie instrumentation

L'intensité de l'onde diffractée est mesurée par un détecteur à scintillation disposé symétriquement à la source X par rapport à la normale à l'échantillon comme le montre la Figure 34.

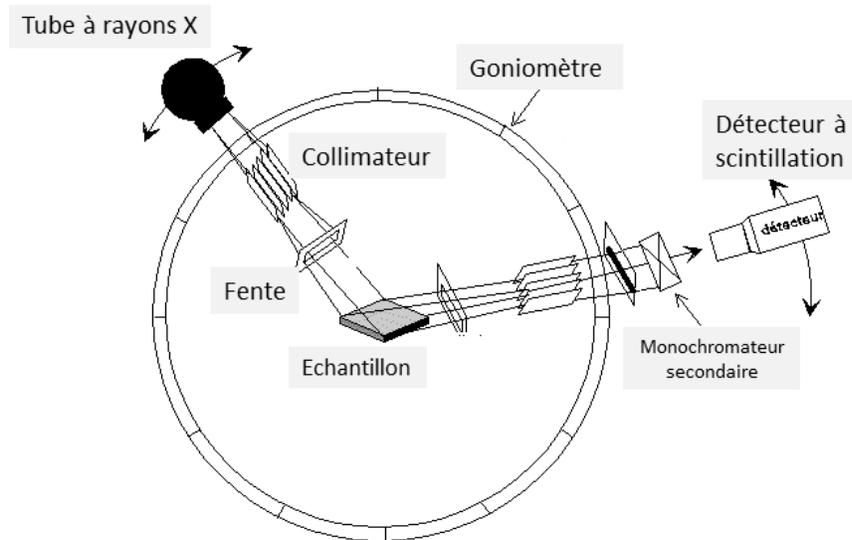


Figure 34 : Représentation schématique du montage expérimental utilisé dans la technique d'analyse XRD.

Le principe du diffractomètre en configuration $\theta/2\theta$ est de fixer la source de rayons X et de faire tourner le détecteur d'un angle 2θ lorsque le goniomètre qui porte l'échantillon tourne d'un angle θ pour faire varier l'angle d'incidence (voir Figure 35). Un balayage des angles θ est alors effectué. Lorsqu'un angle correspondant à la diffraction d'une famille de plans (h,k,l) dans les conditions de Bragg est atteint, le détecteur enregistre un pic d'intensité réfléchi. Ainsi, les positions des pics apparaissant dans le diagramme de l'intensité réfléchi en fonction de l'angle d'incidence θ (diffractogramme) sont caractéristiques du réseau cristallin de l'échantillon analysé.

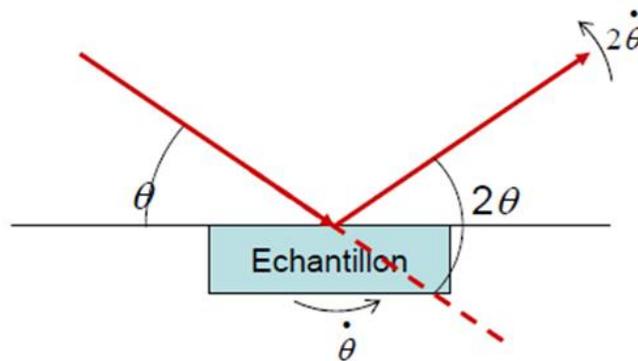


Figure 35 : Mesure XRD en configuration θ - 2θ .

Dans le cas de notre étude, une configuration géométrique en incidence rasante a été nécessaire pour la détermination des phases cristallines formant la couche mince de TiO_2 . La mesure en incidence rasante consiste à balayer une large gamme angulaire avec le détecteur tout en irradiant l'échantillon à une incidence fixe de faible valeur angulaire ($\approx 1^\circ$) (voir Figure 36). Compte tenu de la loi d'absorption des rayons X par la matière, cette configuration permet de limiter la profondeur de pénétration des rayons X incidents pendant la mesure.

Cette méthode permet ainsi d'accroître la sensibilité de la mesure dans la région proche de la surface de l'échantillon et de minimiser la contribution des couches plus profondes à la réponse en diffraction.

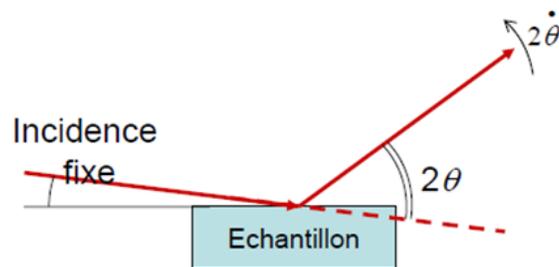


Figure 36 : Mesure XRD en configuration « incidence rasante ».

Au moyen de cette configuration, il a été possible, dans notre cas, de mettre en évidence la nature de phases cristallines dans des couches minces de TiO_2 de 20 nm d'épaisseur.

Une fois le diffractogramme obtenu, on confronte celui-ci à la banque de données JCPDS-ICDD (référence) qui rassemble les spectres de diffraction X de référence d'échantillons en poudre.

c) La spectroscopie de photoélectrons ou XPS

La spectroscopie de photoélectrons est une technique de mesure non destructive permettant de déterminer qualitativement la nature des matériaux présents à la surface de l'échantillon. Le principe de la technique XPS consiste à exciter la surface d'un échantillon au moyen d'un rayonnement X, puis à analyser en énergie les électrons émis par l'échantillon au moyen d'un spectromètre XPS. Ces électrons issus d'un processus de photoémission sont qualifiés de photoélectrons.

Dans le domaine d'énergie considéré de l'ordre du keV, les photons interagissent essentiellement avec les électrons du cortège électronique des atomes en subissant, d'une part, une diffusion inélastique avec les électrons de valence appelée diffusion Compton, et d'autre part, une absorption par effet photoélectrique au cours de laquelle le photon interagit avec un électron atomique et disparaît en cédant la totalité de son énergie à l'électron qui est éjecté de son orbitale. L'effet photoélectrique ne se produit que lorsque l'énergie du photon est supérieure à l'énergie de liaison de l'électron sur son orbitale atomique.

Un spectromètre XPS mesure l'énergie cinétique des photoélectrons éjectés de l'échantillon sous l'impact de photons X d'énergie $h\nu$ connue. L'énergie cinétique E_c mesurée permet d'accéder à l'énergie de liaison E_L caractéristique du niveau électronique dont le photoélectron est issu à partir de la relation :

$$E_L = h\nu - E_c - W \quad (9)$$

Le terme W correspond au travail de sortie nécessaire pour arracher le photoélectron à la surface du matériau analysé. Ce terme est également ajusté (ajout d'une constante) en fonction du spectromètre de mesure. Un diagramme énergétique associé au processus de photoémission est présenté par la Figure 37.

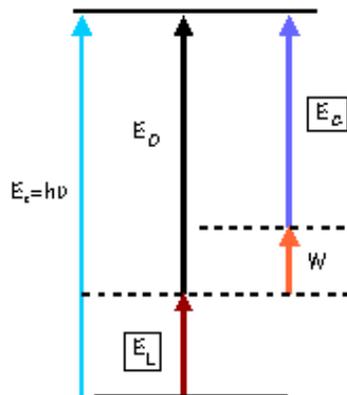


Figure 37 : Diagramme énergétique du processus de photoémission.

On parvient donc à accéder à la nature de l'atome et à son environnement chimique. La spectrométrie X permet ainsi l'identification des éléments chimiques ainsi que leurs degrés

d'oxydation. La quantification des éléments à partir de l'aire des pics mesurés est possible mais reste d'une précision moyenne. La profondeur analysée dépend du libre parcours moyen des photoélectrons dans la couche analysée. Au-delà d'une profondeur équivalente à trois fois la longueur d'onde du faisceau X incident, les photoélectrons sont pratiquement tous écartés. L'ordre de grandeur de la profondeur d'analyse est donc de quelques nanomètres (typiquement 10nm). La mesure XPS est donc une technique de caractérisation de surface.

Un spectre XPS typique est représenté par la Figure 38 qui compte plusieurs pics d'électrons photo-émis. Chaque élément chimique génère un ou plusieurs pics caractéristiques. L'amplitude de ces pics dépend de la quantité de l'élément chimique présent dans l'échantillon.

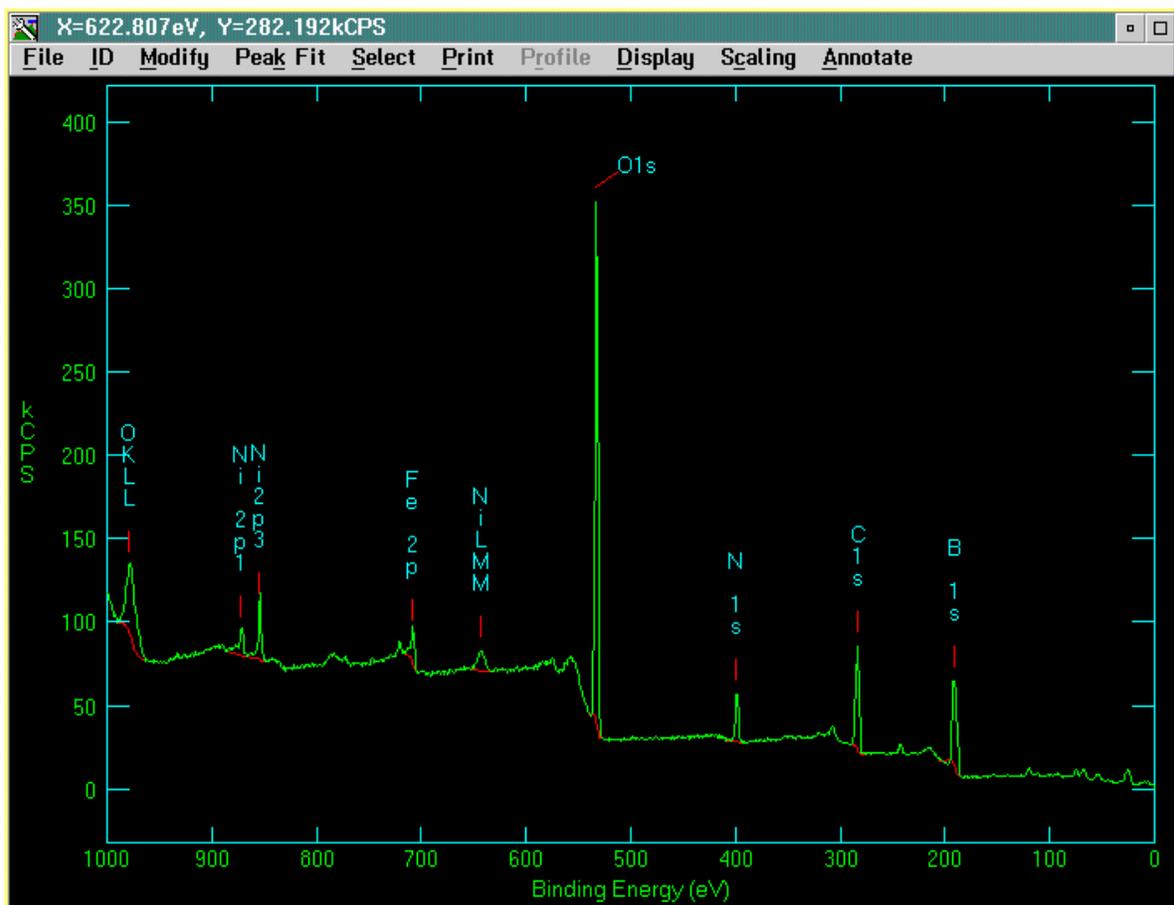


Figure 38 : Exemple d'un spectre XPS.

2) Techniques de caractérisation par microscopie

a) Microscopie en champ proche : le microscope à force atomique ou AFM

La microscopie à force atomique est un type de microscopie en champ proche possédant une résolution très élevée pouvant atteindre la résolution atomique. Son principe est basé sur le déplacement au-dessus de la surface d'un échantillon, d'un micro-levier en silicium présentant une pointe très fine à son extrémité (voir Figure 39). L'extrémité de la pointe (apex) possède un rayon de courbure très petit, de l'ordre de quelques nanomètres dans le cas des pointes les plus fines.

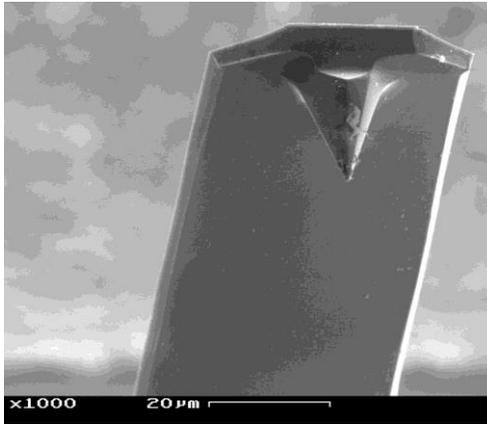


Figure 39 : Image MEB d'un micro-levier AFM comportant une pointe de très faible rayon de courbure.

Lorsque la pointe est approchée de la surface d'un échantillon, les forces d'interactions microscopiques (forces de Van der Waals, interactions dipôle-dipôle, forces électrostatiques) s'exerçant sur la pointe entraînent une flexion du micro-levier. L'amplitude de cette flexion dépend de la distance pointe-surface. La pointe est ensuite déplacée au-dessus de la surface en enregistrant la variation de la flexion du levier ce qui permet de remonter à la topographie de la surface. Pour mesurer l'amplitude de la flexion du levier, un rayon laser est envoyé sur le levier. La variation de direction du faisceau laser réfléchi par le levier en fonction de sa flexion est détectée par l'intermédiaire d'une photodiode à quatre quadrants. En effet, l'analyse du ratio

d'intensité générée par les quadrants de la photodiode permet de définir précisément la position du micro-levier (voir Figure 40).

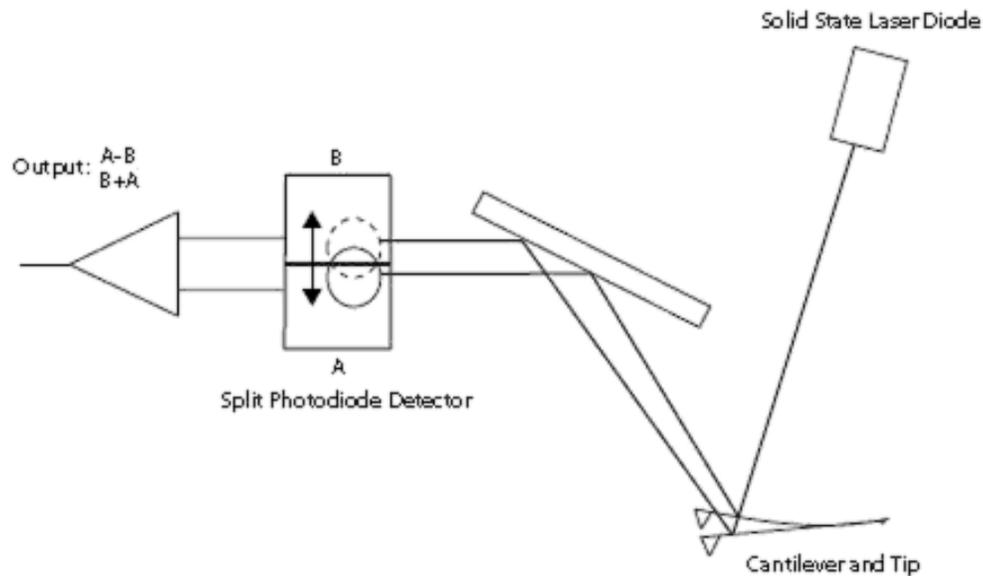


Figure 40 : Schéma de principe de détection de l'amplitude de la flexion du micro-levier d'un AFM.

Différents modes de microscopies sont disponibles : le mode « contact », le mode « sans contact » et le mode « tapping ».

Le mode contact consiste à appliquer une force constante sur le micro-levier afin que la pointe soit en contact avec la surface de l'échantillon.

Le mode tapping également appelé mode « contact dynamique » a été développé dans le but de s'affranchir des problèmes liés à la présence d'une fine couche de liquide à la surface des échantillons. Le levier est animé d'un mouvement d'oscillation dans un plan perpendiculaire à la surface. Ainsi, le levier oscille autour de sa fréquence de résonance avec une amplitude de l'ordre de la centaine de nanomètres. Lorsque la pointe s'approche de la surface, les forces d'interactions microscopiques entraîne une variation de l'amplitude d'oscillation de la pointe qui est utilisée pour asservir la distance pointe-surface ce qui permet là encore, de réaliser l'image topographique de la surface. L'avantage du mode tapping est d'éviter une dégradation

rapide de la pointe et de l'échantillon comme dans le mode contact et permet également de caractériser de matériaux fragiles.

3) La spectrométrie de masse à ionisation secondaire ou TOF – SIMS

La spectrométrie de masse à ionisation secondaire, aussi appelée en anglais Time Of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry (TOF – SIMS), permet l'analyse qualitative des matériaux composant un échantillon. Un faisceau d'ions primaires est pulsé sur la surface à analyser dans le but de pulvériser un fragment des premières couches atomiques de la surface. Une partie de la matière pulvérisée produit des ions secondaires qui sont accélérés vers un spectromètre de masse (voir Figure 41). Celui-ci détermine la nature des ions en fonction de leur ratio masse/charge (voir Figure 42).

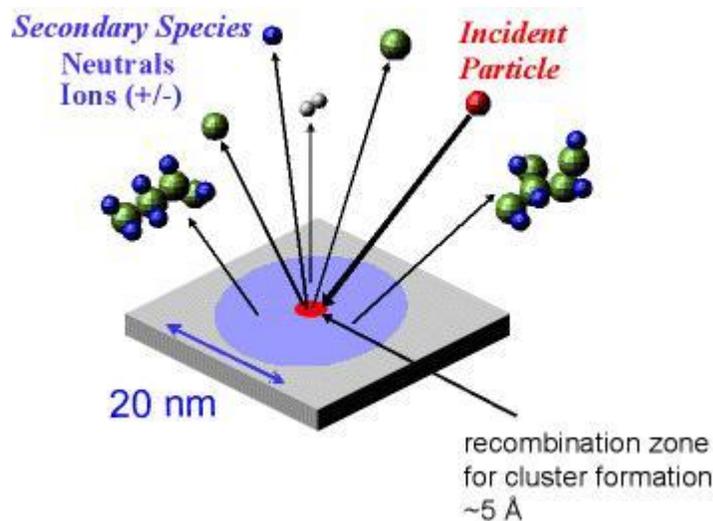


Figure 41 : Schéma de principe de l'analyse TOF – SIMS.

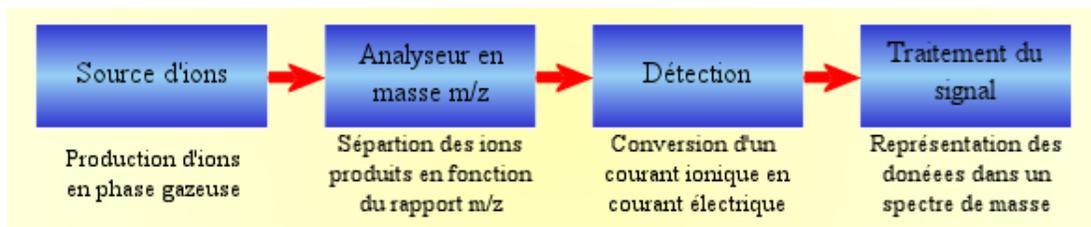


Figure 42 : Schéma de principe de la détection SIMS en fonction du ratio masse/charge.

Il est possible de générer des profils d'analyse qualitative en profondeur à l'aide d'un canon à ions pulvérisant la surface avant chaque impulsion du faisceau d'ions primaires. Le canon à ions permet alors de graver la surface au fur et à mesure de l'analyse TOF – SIMS.

Cette technique est très utile pour l'analyse qualitative des couches minces isolantes ou conductrices. Elle a une très haute résolution en masse et une très grande sensibilité dans la détection de traces d'éléments de l'ordre du ppm. C'est une technique d'analyse de surface non destructive à l'exception du mode « profil d'analyse en profondeur ».

Les limitations de la technique résident dans sa faiblesse à produire une analyse quantitative précise. La possibilité de cibler une zone strictement définie à bombarder par le faisceau d'ions primaires reste assez limitée, ce qui rend difficile l'analyse de régions spécifiques de tailles inférieures à 30 nm de diamètre.

4) L'ellipsométrie

L'ellipsométrie est une méthode d'analyse optique basée sur le changement de polarisation de la lumière lors d'une réflexion en incidence optique sur une surface plane. C'est une technique de caractérisation non destructive ayant l'avantage d'être simple et rapide à mettre en œuvre. Dans le cadre du travail de thèse, elle est principalement utilisée pour la mesure d'épaisseur de couches minces et la détermination de constantes optiques de matériaux.

Un faisceau lumineux collimaté est polarisé linéairement grâce à un polariseur. Le faisceau se réfléchit sur l'échantillon, ce qui modifie son état de polarisation (ellipse). Il passe ensuite dans un analyseur avant d'arriver dans un miroir reconduisant le faisceau dans une fibre optique relié au spectromètre. Un ellipsomètre ne mesure physiquement que deux paramètres issus de modèles des interactions onde-matière : l'état de polarisation de la lumière et l'intensité du rayonnement réfléchi.

Après réflexion sur l'échantillon, l'extrémité du vecteur champ électrique décrit une ellipse que l'on peut caractériser par deux paramètres. Le premier est l'ellipticité donnée par le rapport du

grand axe et du petit axe de l'ellipse. Ce paramètre permet de calculer $\tan \Psi$ qui représente le rapport des modules des coefficients de réflexion aux deux interfaces. Le deuxième paramètre est l'angle de rotation θ entre le grand axe et l'axe de polarisation de la lumière incidente (voir Figure 43). θ permet de remonter au paramètre Δ qui est la différence de phase introduite par la réflexion du faisceau sur l'échantillon. Ψ et Δ sont deux angles que l'on peut mesurer de façon indépendante, c'est une mesure absolue qui ne nécessite aucune référence. Leur connaissance permet de remonter à l'épaisseur et à l'indice de la couche mince en surface du substrat.

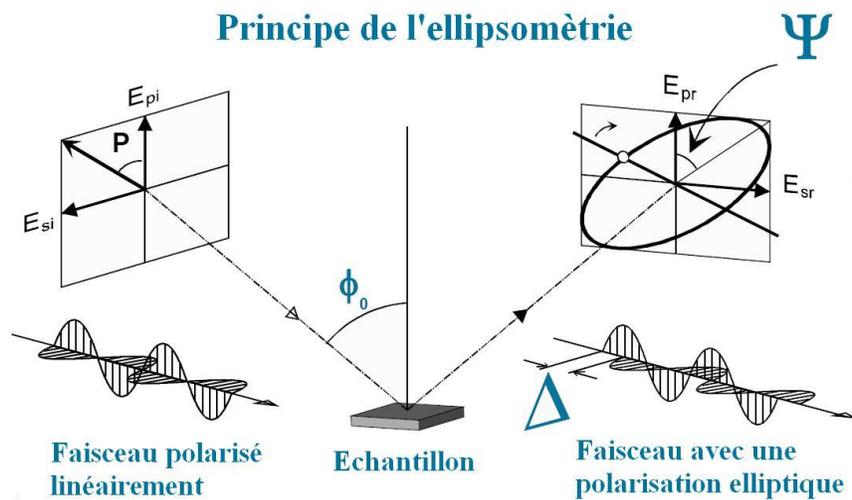


Figure 43 : Schéma de principe de l'ellipsométrie.

[Références]

- [1] Présentation de Cambridge Nanotech intitulée “What is Atomic Layer Deposition (ALD) and Why Should You Care?”, Transparent 4 (2010)
- [2] Jill Becker, “Atomic Layer Deposition of Metal Oxide and Nitride Thin Films”, Thèse de doctorat, Department of Chemistry and Chemical Biology, Harvard University, Cambridge Massachusetts, p. 12 (2002)
- [3] Jill Becker, “Atomic Layer Deposition of Metal Oxide and Nitride Thin Films”, Thèse de doctorat, Department of Chemistry and Chemical Biology, Harvard University, Cambridge Massachusetts, p. 15 (2002)
- [4] Présentation de Cambridge Nanotech intitulée “Cambridge Nanotech ALD Tutorial », Transparent 6 – 10 (2011)
- [5] Jill Becker, “Atomic Layer Deposition of Metal Oxide and Nitride Thin Films”, Thèse de doctorat, Department of Chemistry and Chemical Biology, Harvard University, Cambridge Massachusetts, p. 19 (2002)
- [6] W. Dong, K. Zhang, Y. Zhang, T. Wei, Y. Sun, X. Chen, and N. Dai, “Application of three-dimensionally area-selective atomic layer deposition for selectively coating the vertical surfaces of standing nanopillars,” *Scientific Reports*, vol. 4, Mar. 2014.
- [7] C. R. Ellinger and S. F. Nelson, “Selective area spatial atomic layer deposition of ZnO, Al₂O₃, and Aluminum-doped ZnO using Poly(vinyl pyrrolidone),” *Chemistry of Materials*, vol. 26, no. 4, pp. 1514–1522, Feb. 2014.
- [8] Présentation de Cambridge Nanotech intitulée “Fiji Training Day1 AM” by Mark Sowa, Ph.D. Senior Research Scientist, Transparent 38 (2011)

Chapitre 3 - Etude des propriétés physico-chimiques des structures MIM à base d'oxyde de titane

I. Présentation des structures MIM élaborées

La Figure 44 présente schématiquement les deux types de structures Métal – Isolant – Métal qui ont été élaborées durant cette étude.

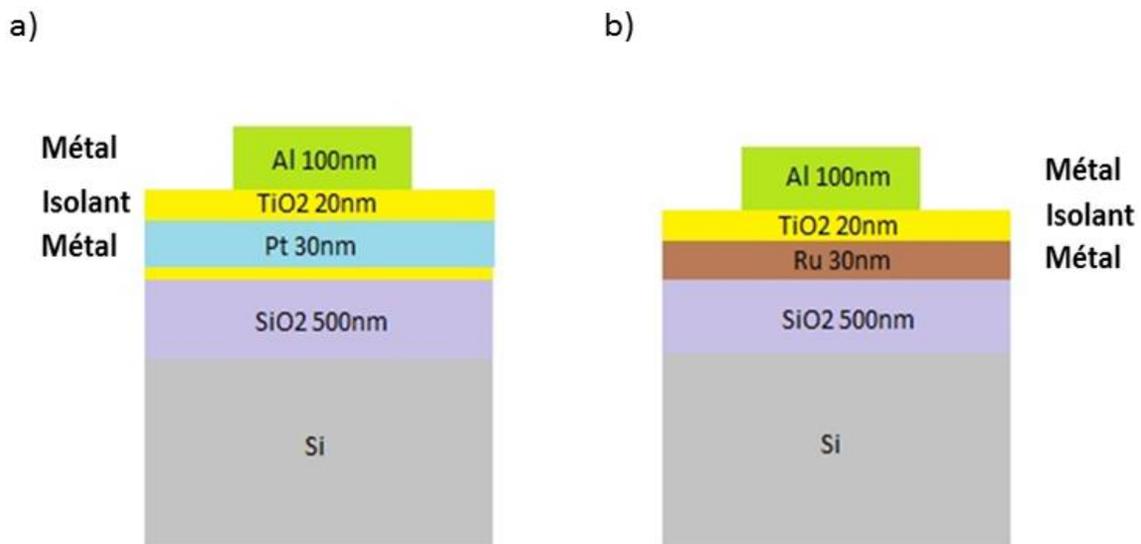


Figure 44 : Schéma des structures élaborées pour la réalisation de capacités MIM dont le métal d'électrode inférieure est en platine (a) ou en ruthénium (b).

Les deux couches de métaux, qui constituent les électrodes de ces structures MIM, sont réalisées au moyen d'une machine de dépôt par évaporation à l'aide d'un canon à électrons permettant de déposer plusieurs métaux tels que Pt, Au, Al, Ru, Ag, Ti. L'isolant de la structure MIM est un diélectrique à base de TiO_2 , déposé par le procédé PEALD décrit au chapitre précédent. Le substrat utilisé est une plaque de silicium comportant en surface une couche de SiO_2 de 500nm isolant la structure MIM du substrat. De plus, cette couche de SiO_2 joue le rôle de barrière de diffusion et empêche ainsi la migration éventuelle d'espèces chimiques issues de la structure MIM vers le silicium, notamment lors d'étapes de recuits thermiques. Cet oxyde épais est réalisé par oxydation thermique de plaques de silicium standard. Par ailleurs, les métaux d'électrodes utilisés lors de ce travail de thèse sont le platine, l'or, l'aluminium et le ruthénium. Il convient de noter que le ruthénium a été obtenu par pulvérisation cathodique et que tous les autres métaux ont été obtenus par évaporation.

1) Choix des matériaux d'électrode

Le choix des matériaux d'électrodes, et plus particulièrement celui du Ru en tant qu'électrode inférieure est basé sur le critère de performances électriques du dispositif MIM, notamment en termes de courants de fuite et de capacité surfacique.

Ainsi, le Pt est couramment utilisé comme matériau d'électrode inférieure car son travail de sortie est élevé (5.6 eV), ce qui permet une importante réduction des courants de fuite étant donné le fait que ce courant est contrôlé par des mécanismes de conduction à l'interface métal/isolant. De plus, compte tenu de sa faible réactivité chimique, il empêche la formation d'une couche isolante interfaciale de faible constante diélectrique qui risque de dégrader la qualité de la structure. En effet, cette couche, couramment appelée « dielectric dead layer » (DDL), entrainerait la diminution de la permittivité globale du film isolant.

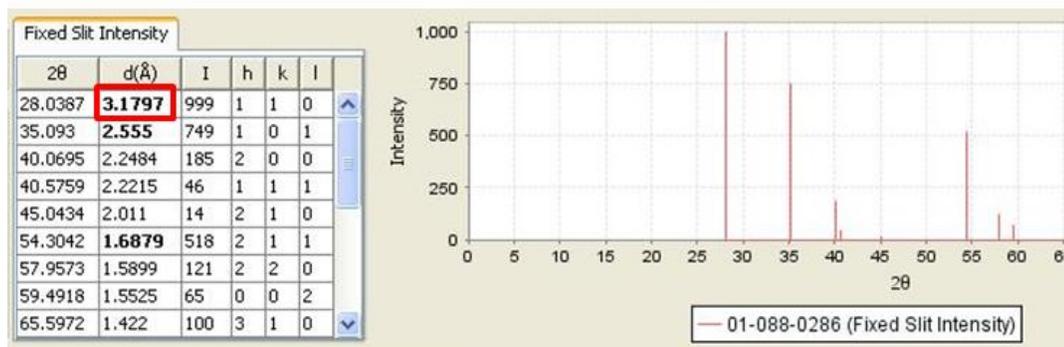
Le choix du ruthénium comme matériau d'électrode inférieure est motivé par la possibilité de faire croître grâce à l'oxyde de ruthénium, RuO_2 , la phase rutille du TiO_2 qui possède une constante diélectrique très élevée. En effet, la structure cristalline rutille du TiO_2 présente des valeurs de permittivité parmi les plus élevées des oxydes binaires (voir Chapitre 1 - III) 1) b)).

Toutefois, cette phase est difficile à basse température ($< 400^{\circ}\text{C}$) c'est-à-dire à des températures compatibles avec les contraintes imposées pour le Back-End-Of-Line (BEOL) en microélectronique. Cependant, des travaux de recherche conduits par C.S. Hwang et al. ont montré pour la première fois en 2004 qu'il était possible d'obtenir des couches minces de TiO_2 en phase rutile à des températures inférieures à 400°C si ces couches sont déposées sur un substrat spécifique, l'oxyde de ruthénium (RuO_2) [6]. En effet, ces travaux ont exploité l'importante relation d'épitaxie locale existant entre le RuO_2 et la phase rutile du TiO_2 . Ainsi, si l'on compare les fiches PDF (fichier de diffraction de poudre) [20] du RuO_2 et du TiO_2 rutile extraites de la base de données regroupant les diagrammes de diffraction X en fonction de la phase des matériaux, il est alors aisé de s'apercevoir que la distance interréticulaire pour la famille de plans avec l'indice (h k l) 110 est presque la même pour les deux matériaux ($\approx 3.2 \text{ \AA}$) comme le montre la Figure 45. Cette particularité se reproduit pour toutes les familles de plans de même indice (h k l). Les deux matériaux appartiennent donc tous deux à la famille cristalline tétragonale avec des dimensions de maille primitives sensiblement identiques. Cette étroite correspondance géométrique entre les deux structures est à l'origine du phénomène d'épitaxie locale qui se produit lorsque l'on fait croître l'un des deux matériaux sur l'autre. Dans des conditions ordinaires de croissance du TiO_2 , il est nécessaire d'avoir un apport considérable d'énergie sous forme de chaleur (température de croissance $> 700^{\circ}\text{C}$) pour obtenir la phase rutile du matériau. Le phénomène d'épitaxie locale permet alors de diminuer la quantité d'énergie thermique nécessaire à la croissance de la phase rutile et donc d'abaisser la température de la chambre de réaction (température $< 400^{\circ}\text{C}$). La présence d'une couche de RuO_2 à la surface du Ru est donc indispensable pour « amorcer » la croissance de la phase rutile de TiO_2 . De plus, le fait que l'oxyde de ruthénium soit un matériau conducteur est un avantage supplémentaire car cela évite de dégrader la permittivité globale de l'isolant. Toutefois, pour que l'épitaxie locale puisse se réaliser, la couche de RuO_2 doit avoir une épaisseur minimum de l'ordre de 1.5 nm [7].

Le choix du matériau d'électrode supérieure s'avère moins crucial et des électrodes en Au, en Pt, en TiN ou en Al peuvent être utilisées pour les besoins de la caractérisation électrique. Des matériaux avec un travail de sortie élevé et « inerte » chimiquement tels que le

Pt ou l’Au sont néanmoins préférés. Toutefois, ces métaux nobles sont difficiles à graver chimiquement ce qui rend difficile l’emploi de la lithographie conventionnelle pour réaliser des motifs d’électrode. La réalisation de ces plots (structuration) nécessite donc l’utilisation d’un procédé de type « shadow mask » basé sur l’emploi d’un masque comportant des ouvertures physiques comme le montre la Figure 46 c).

Fiche JCPDS RuO₂



Fiche JCPDS TiO₂

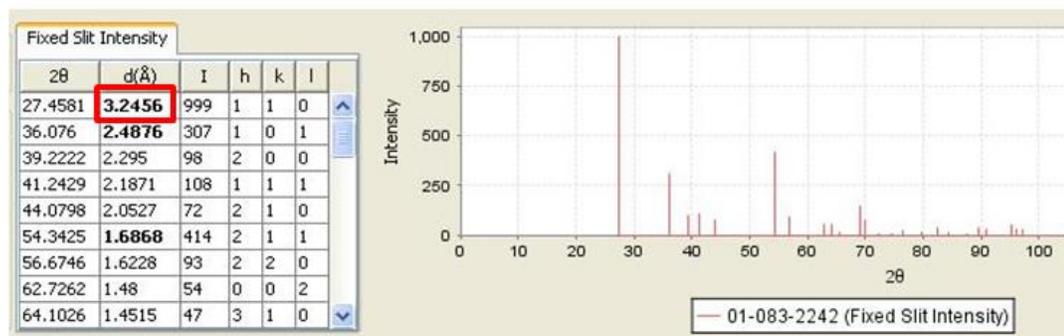


Figure 45 : Comparaison entre les fiches JCPDS (ou fichier de diffraction de poudre) du RuO₂ et du TiO₂ en phase rutile. Ces fiches sont extraites de la base de données de l’ICDD (International Center for Diffraction Data).

La caractérisation des propriétés électriques des structures MIM nécessite donc la réalisation de plots à partir de la couche d'électrode métallique supérieure. Ces plots métalliques sont réalisés à l'aide des procédés standards de la photolithographie ou de dépôts à travers un masque. Différentes formes de plots ont été utilisées comme le montre la Figure 46. Les motifs sont soit des formes géométriques carrées allant de 50 μm à 500 μm de côté soit des cercles de 200 μm de diamètre. Tous les motifs carrés sont réalisés au moyen des étapes standards de la photolithographie, les motifs circulaires sont réalisés à l'aide d'un masque type « shadow mask » lorsque la gravure de l'électrode est difficile à effectuer comme dans le cas du Pt ou de l' Au. Ainsi, le masque comportant des ouvertures physiques est directement posé sur le substrat précédemment à l'étape de dépôt. A la fin du dépôt, le masque est retiré et laisse apparaître les plots dans l'empreinte des ouvertures du masque.

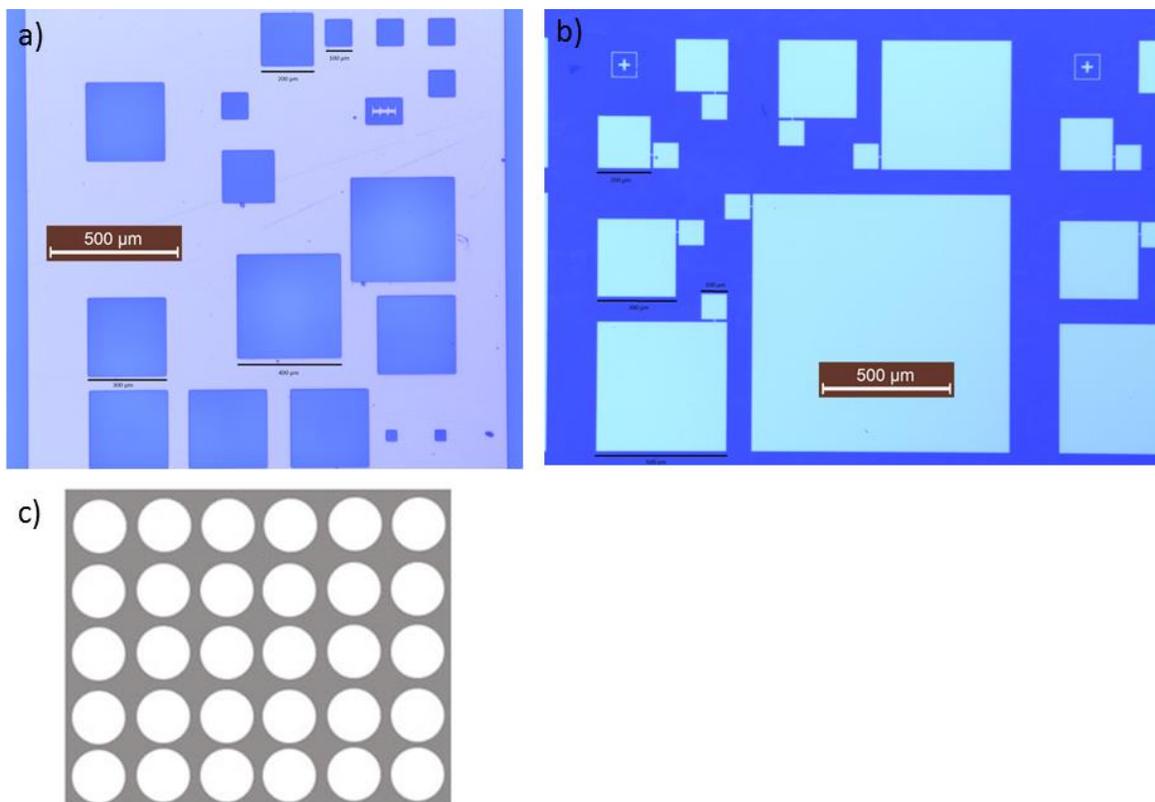


Figure 46 : Images par microscopie optique des différents masques utilisés pour la réalisation des motifs de l'électrode supérieure. Masques de photolithographie standard en (a) et (b) et masque de type « shadow mask » en (c).

Le diélectrique constitue la partie critique du dispositif MIM puisqu'il conditionne ses performances en termes de caractéristiques électriques. Une étude de propriétés physico-chimiques du diélectrique a donc été entreprise lors de ce travail de thèse afin de déterminer les propriétés intrinsèques du matériau isolant. Tout d'abord, les conditions expérimentales de dépôt du diélectrique et la « fenêtre ALD » (voir chapitre 2 – I) 3)) du TiO_2 ont été déterminées. La vitesse moyenne de dépôt a ensuite été évaluée puis des caractérisations physico-chimiques tels que l'analyse par rayonnement X, la microscopie en champ proche ou la microscopie électronique ont permis de déterminer les propriétés du matériau déposé par ALD.

II. La fenêtre ALD pour le dépôt de TiO_2

Le dépôt de TiO_2 par ALD se fait à l'aide, d'une part, du précurseur TDMAT (Tetrakis(diméthylamido)titanium) de formule brute $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$, et d'autre part, du réactant O_2 . Le mode plasma est le mode de dépôt privilégié lors de ce travail de thèse. Il permet l'obtention de films de meilleure qualité en termes de résidus contaminants, de rugosité des couches déposées et de propriétés électriques. La définition préalable de la fenêtre ALD spécifique au dépôt de TiO_2 est indispensable pour éviter des conditions de dépôt conduisant à des croissances de couche type pseudo-CVD.

Le précurseur TDMAT est un précurseur relativement sensible à la température par comparaison à d'autres précurseurs communément utilisés pour le dépôt de TiO_2 par ALD. En effet, les gaz tels que le TTIP (TetraIsoPropoxide de Titane) de formule brute $\text{Ti}\{\text{OCH}(\text{CH}_3)_2\}_4$ ou le TiCl_4 (TetraChlorure de Titane) peuvent résister à des températures de dépôt de 300°C [1] et 400°C [2] respectivement sans subir de décomposition thermique. En revanche, des études font état d'un début de décomposition thermique du précurseur TDMAT à des températures aussi faibles que 130°C [3]. Toutefois, ces études font intervenir des périodes d'exposition du précurseur à une température donnée très longues (36 heures), ce qui laisse entendre que le risque de décomposition thermique lors du procédé ALD est quasiment négligeable étant donné les faibles durées d'exposition des précurseurs aux températures de dépôts. Néanmoins, l'étude

qui suit a été effectuée dans le but d'écarter tout risque de décomposition thermique qui nous ferait sortir des conditions de fenêtre ALD.

Dans un premier temps, l'évaluation de la vitesse moyenne de dépôt par cycle ALD en fonction de la température est réalisée. Le résultat obtenu est montré par la Figure 47. Chaque point de mesure de cette figure a été obtenu en effectuant un procédé de dépôt de 200 cycles ALD à une température donnée. L'épaisseur de la couche diélectrique déposée est mesurée à l'aide de la technique XRR.

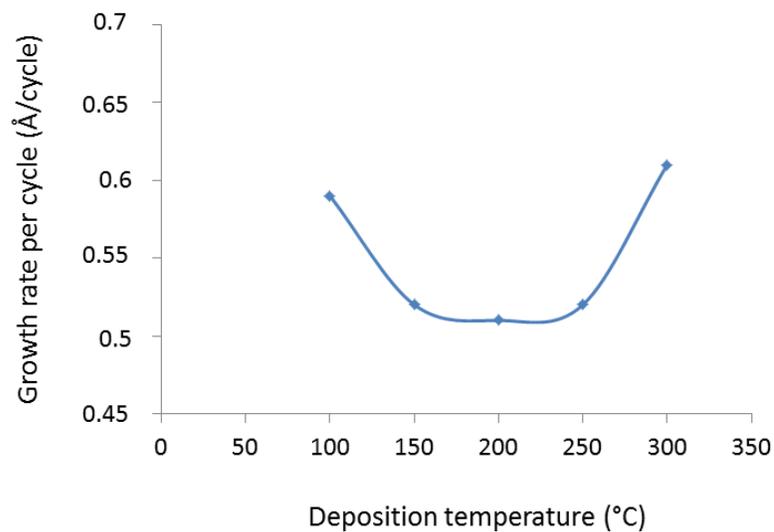


Figure 47 : Vitesse de dépôt du TiO₂ en fonction de la température de la chambre de procédé.

La Figure 47 montre que, dans la plage de température de dépôt entre 150°C et 250°C, la vitesse de dépôt reste sensiblement constante aux alentours de 0.5 Å/cycle. Signalons au passage que l'augmentation de la vitesse de dépôt observée au-delà de 250°C est probablement due à une décomposition du précurseur entraînant un dépôt type CVD. De même, l'augmentation de la cinétique de dépôt pour les températures inférieures à 150°C est due à une condensation du précurseur lorsqu'il est injecté à la surface du substrat. La stabilisation de la cinétique de dépôt entre 150 °C et 250°C apparaît comme un argument fort en faveur de la prédominance du mode ALD sur cette plage de température. Toutefois, il n'est pas possible d'écarter définitivement l'existence d'un mode CVD sur cette plage de températures même si la cinétique reste constante. En effet, on pourrait imaginer, bien que ce soit peu probable, que cette cinétique

constante est le résultat d'un mode de dépôt de type CVD pour lequel il y aurait équilibre entre mécanisme de décomposition thermique du précurseur et mécanisme de désorption partielle de molécules du précurseurs de la surface du substrat. Cet équilibre donnerait alors une vitesse constante de croissance de la couche sur cette plage de températures. Un premier contre-argument à ce type de mécanisme peut être apporté par la valeur de la cinétique observée qui est toujours très largement inférieure à ce qui est habituellement observée dans les procédés CVD [5]. Un deuxième contre-argument a été apporté par une étude expérimentale complémentaire où nous avons analysé la vitesse de dépôt à 250°C en fonction de la quantité de matière de précurseur injectée (i.e. durée de pulse d'injection du précurseur). Le résultat obtenu est présenté dans la Figure 48.

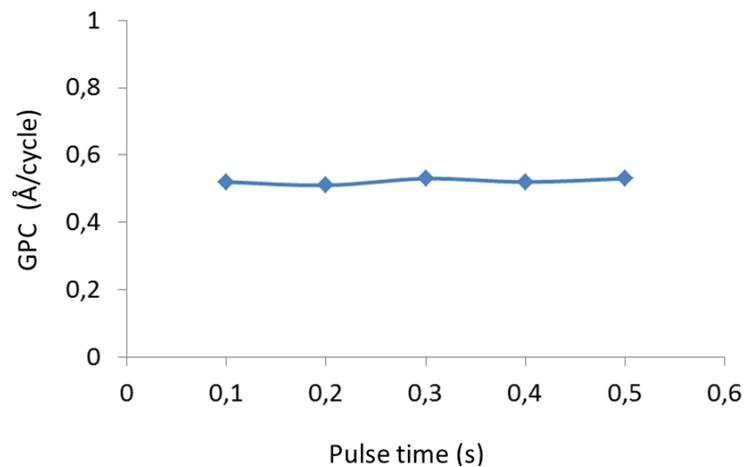


Figure 48 : Vitesse de dépôt du TiO₂ en fonction de la durée de pulse d'injection du précurseur TDMAT à 250°C.

La mesure de la Figure 48 a été effectuée pour cinq durées de pulse différents. On observe que la vitesse de dépôt reste constante (0,5 Å/cycle) indépendamment de la durée de pulse et donc de la quantité de matière injectée. Or, si on admet la présence de phénomènes réactionnels compétitifs au sein de la chambre de réaction, l'évolution de la désorption partielle de certaines molécules de précurseurs étant négligeable devant l'accroissement par un facteur 5 de la quantité de matière injectée, celle-ci devrait inéluctablement entraîner une hausse de la vitesse de dépôt. Comme la vitesse de dépôt reste stable dans notre cas, il est alors possible d'affirmer que le procédé de dépôt ALD de TiO₂ assisté par plasma à 250°C se déroule avec des conditions

expérimentales situées dans la fenêtre ALD selon un mécanisme de dépôt type ALD. Enfin, remarquons que la valeur de vitesse de dépôt qui est de 0,5 Å/cycle est typique des vitesses rencontrées dans les procédés ALD et cohérente avec des valeurs reportées dans des travaux précédents [4].

III. Caractérisation par rayonnement X

La caractérisation par rayonnement X des couches minces de TiO₂ et des empilements MIM étudiés a permis d'obtenir des informations sur l'épaisseur de matériau déposée (XRR), la composition chimique de la couche de TiO₂ (XPS) et la cristallinité éventuelle des matériaux (XRD).

1) Caractérisation par XRR

Ainsi, la technique de caractérisation XRR a servi principalement à deux choses lors de ce travail de thèse. Premièrement, c'est à partir de cette technique que l'on a mesuré les vitesses de dépôt du TiO₂ sur différents substrats (Pt, Ru, TiN). Deuxièmement, la mise en évidence de la couche de RuO₂ à la surface de l'électrode inférieure a été rendue possible grâce à cette technique.

a) Vitesses de dépôt par ALD du TiO₂

Pour évaluer la vitesse de dépôt du matériau TiO₂, l'épaisseur des couches minces de TiO₂ a été mesurée en fonction du nombre de cycles ALD et de la nature du substrat. Les résultats de cette étude sont présentés par la Figure 49.

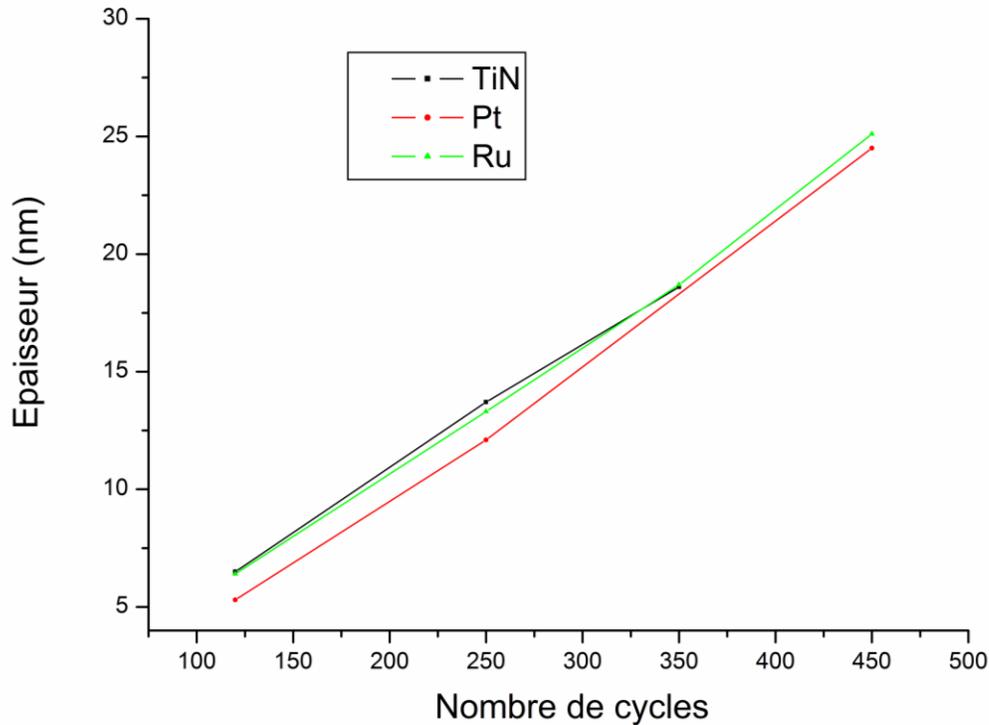


Figure 49 : Epaisseur de TiO₂ en fonction du nombre de cycles du procédé ALD pour différents types de substrat.

On observe que la vitesse de dépôt de TiO₂ sur une couche de TiN ou de Ru est sensiblement la même avec une valeur moyenne de 0.53 Å/cycle. La vitesse de dépôt moyenne sur Pt est inférieure avec une valeur de 0.48 Å/cycle. On peut même constater que cette différence de cinétique de croissance est encore plus nette dans le domaine des faibles épaisseurs. En effet, la Figure 49 montre que pour 120 cycles ALD, on obtient 6.5 et 6.4 nm sur le TiN et le Ru respectivement alors que l'on mesure seulement 5.3 nm de TiO₂ pour le substrat de Pt. Ceci peut s'expliquer par le fait que le platine ayant moins d'affinité chimique avec le TiO₂ que les deux autres substrats, « l'amorce » de formation de la couche par création d'ilots de matière qui précède l'obtention d'un film continu a une durée plus longue. Autrement dit, le délai de nucléation sur Pt est plus important ce qui explique la plus faible valeur de vitesse de dépôt.

b) Elaboration et mise en évidence de la couche de RuO₂

La couche de RuO₂, présente dans les empilements MIM intégrant du Ru en tant qu'électrode inférieure, est nécessaire pour l'obtention de la phase rutile du TiO₂ (voir § I.1).

Cette couche de RuO₂ a été obtenue au moyen d'un procédé plasma que nous avons développé sur la machine ALD au cours de ce travail de thèse. Le Ru est un métal de la famille du Pt. Contrairement à ce dernier, le Ru s'oxyde assez facilement à l'air aux alentours de 800°C. Toutefois, sous atmosphère contrôlée enrichie en oxygène, les couches minces de Ru tolèrent des expositions à des budgets thermiques maximum d'environ 500°C pendant 30 minutes. En effet, le franchissement de cette limite entraîne la formation de composés fortement volatils du Ru tels que le RuO₃ ou RuO₄ [8][9]. Le RuO₄ est un composé du ruthénium volatil et très toxique pour l'homme. De ce fait, il a été nécessaire de diminuer le budget thermique tout en gardant la possibilité d'oxyder la surface de l'électrode de Ru sur une épaisseur supérieure à 2 nm en évitant la formation de ces hyper-oxydes volatils. Pour ce faire, nous avons cherché à exploiter les possibilités offertes par le procédé ALD assisté par plasma qui permet d'abaisser la température d'oxydation compte tenu de l'énergie apportée par le plasma. Une étude des conditions d'oxydation de la couche de Ru a ainsi été entreprise pour définir la température de traitement et la durée d'exposition au plasma d'O₂. Cette étude a conduit à définir un budget thermique de 400°C pendant une demi-heure sous atmosphère Ar + O₂ comme procédé optimal pour l'obtention d'une couche mince de RuO₂ d'environ 3 nm à la surface de la couche de Ru. Toutefois, compte tenu de l'importante inertie thermique de la chambre ALD, seule la température du porte-substrat chauffant est montée à une valeur de 400°C (voir chapitre 2 – I) 5) b)). En effet, les différents éléments chauffant de la chambre de réaction ont une décroissance en température très lente, de l'ordre de 0.5 °C.min⁻¹, ce qui entrainerait des temps d'attente extrêmement long dans le cadre d'un enchainement in-situ de l'opération d'oxydation du Ru avec celle de dépôt du TiO₂ qui se déroule à une température de 250°C. En revanche, si on limite le chauffage au porte-substrat, il est possible d'obtenir une redescente rapide de la température de l'échantillon et d'enchaîner les deux opérations. Pour notre étude, la technique XRR s'est révélée être le moyen de mesure qualitatif et quantitatif le plus complet pour caractériser la couche mince de RuO₂ formée. En effet, cette technique est très performante pour mesurer l'épaisseur des deux couches minces superposées (Ru et RuO₂) de densités très différentes. En effet, comme la densité du Ru est de 12,1 g/cm₃ alors que celle du RuO₂ est de 6,97 g/cm₃, il est très aisé de différencier les deux couches et ainsi d'estimer de manière précise

l'épaisseur de la couche de RuO₂ formée. Un exemple de caractérisation XRR d'un empilement type de TiO₂/RuO₂/Ru/SiO₂ est donné dans la Figure 50. Il comprend le spectre de franges de Kiessig acquis lors de la mesure et le tableau de paramètres permettant de modéliser la courbe expérimentale.

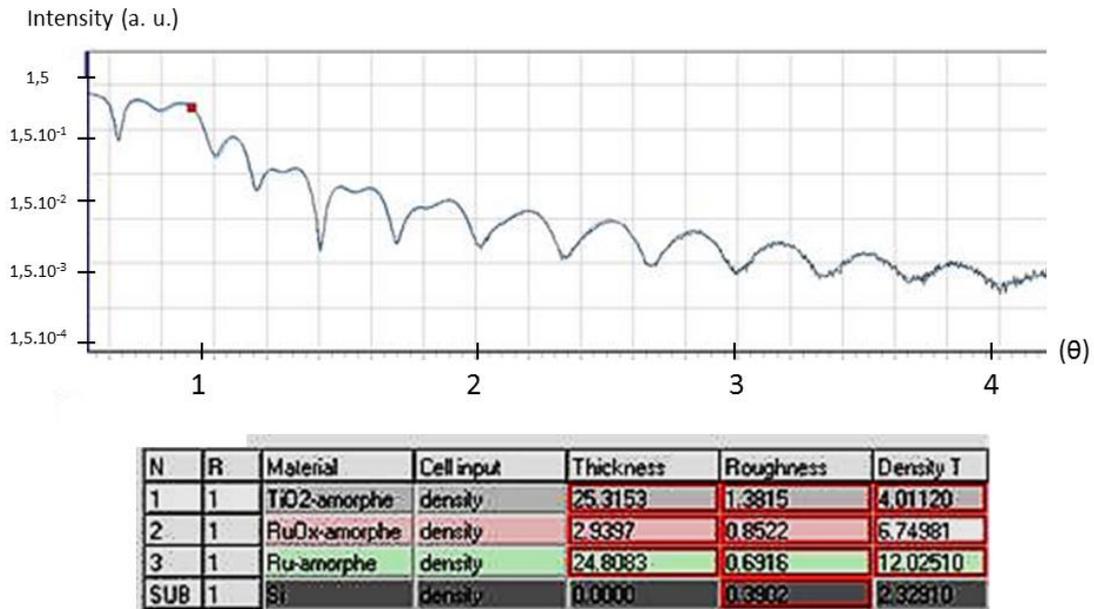


Figure 50 : Caractérisation XRR d'un empilement TiO₂/RuO₂/Ru/SiO₂.

La modélisation du spectre XRR permet d'extraire les paramètres de densité, d'épaisseur et de rugosité des couches concernées. Dans le cas présent, les densités extraites sont très proches des densités théoriques des matériaux (notamment pour le Ru et le RuO₂) ce qui permet de valider le modèle et les valeurs d'épaisseur des couches calculées par celui-ci. Grâce à cette technique de caractérisation, on peut attester que le procédé d'oxydation du Ru à l'aide de la machine ALD permet de réaliser des couches de RuO₂ de 3 nm d'épaisseur environ. Il convient de souligner que l'utilisation de ce procédé d'oxydation in-situ du Ru est une première dans le domaine des structures MIM à base de TiO₂.

2) Caractérisation XPS des couches de TiO₂

La caractérisation XPS des couches de TiO₂ déposées sur un substrat de Si a été effectuée dans le but d'évaluer la qualité des couches déposées par la machine ALD. En effet, il n'existait

pas auparavant de procédé qualifié pour le dépôt de TiO_2 par ALD étant donné que cet équipement venait d'être installé peu après le démarrage des travaux de thèse. La technique XPS permet notamment de déterminer qualitativement l'existence ou l'absence de résidus de précurseurs ou de contaminants éventuels dans la couche déposée. La Figure 51 fait apparaître les différents spectres XPS des éléments présents dans la couche de TiO_2 déposée par ALD. Les pics d'intensité des niveaux d'énergie 2p de la liaison Ti et du 1s de la liaison O ont des énergies de liaison rigoureusement similaires à celles déterminées par U. Diebold dans son analyse XPS du TiO_2 [10]. Toutefois, une contribution d'une énergie de liaison de l'oxygène avec le carbone peut être notée dans la Figure 51b. Elle correspond vraisemblablement à des polluants de type monoxyde de carbone présents à la surface de l'échantillon. Par ailleurs, le spectre de la Figure 51c traduit la détection de l'élément azote lors de la mesure. La faible largeur du pic atteste de l'existence d'une unique contribution de liaison. Comme le précurseur utilisé (TDMAT) est un organométallique de formule brute $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$, des liaisons Ti – N sont susceptibles de persister au sein de la couche de TiO_2 témoignant alors de la présence de résidus issus de la réaction incomplète du TDMAT avec les radicaux d'oxygène lors du procédé plasma ALD. Toutefois, il est démontré par une étude XPS de F. H. Lu et al. que la contribution en énergie de la liaison avec le Ti pour le niveau 1s de l'élément N apparaît à 396.7 eV [11]. Dans notre cas, le pic apparaît à une énergie de liaison d'une valeur de 400.2 eV. Celle-ci correspond plutôt à des énergies de liaisons associées à des contaminants polluants de type C – N dont la fenêtre en énergie s'étale entre 398.4 eV et 400.4 eV [12]. De plus, l'analyse en énergie de la Figure 51a ne laisse absolument pas apparaître de contribution en énergie de la liaison Ti – N pour le niveau 2p de l'élément Ti ce qui corrobore l'absence de résidus de précurseurs azotés au sein de la couche. De plus, des travaux récents de M. Reiners et al. ont démontré que la concentration en impuretés d'azote restait très faible (0.1 %) pour le dépôt de film de TiO_2 à partir du précurseur TDMAT [13]. Ce résultat constitue une information importante puisque la présence de résidus azotés dans la couche de TiO_2 peut être à l'origine d'une baisse de résistivité de l'isolant.

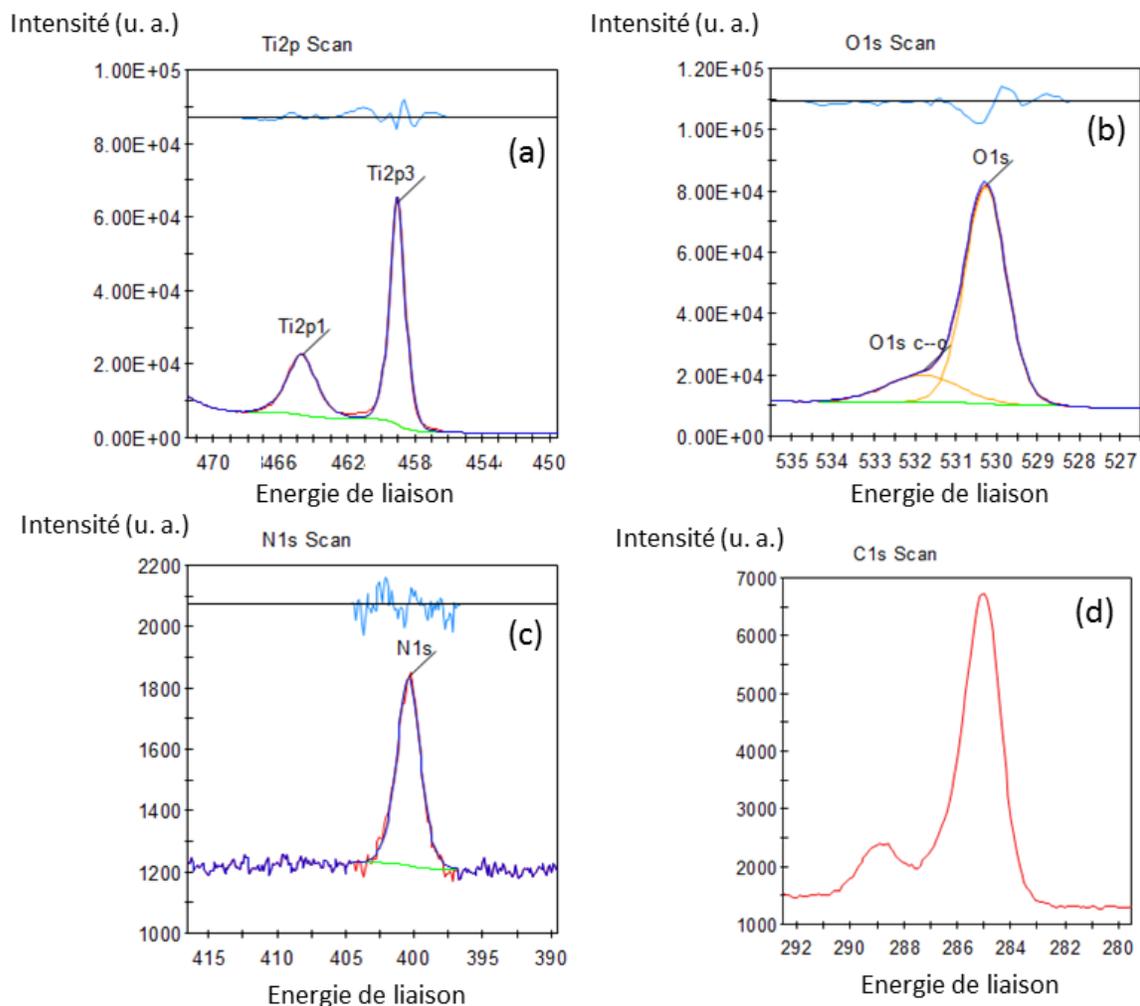


Figure 51 : Spectres XPS des différents éléments présents dans la couche de TiO₂ déposée par ALD.

3) Influence du substrat sur la structure cristalline du TiO₂, caractérisation XRD et images TEM associées

Dans un premier temps, la structure cristalline du TiO₂ déposé sur Pt est étudiée. Les échantillons analysés sont des empilements comprenant un film mince de TiO₂ d'une épaisseur de 20 nanomètres sur une couche de Pt de 30 nm. La faible épaisseur de la couche de TiO₂ impose l'utilisation de la technique de diffraction des rayons X en incidence rasante (GAXRD) (voir chapitre 2 – II) 1) b)). Le diffractogramme obtenu est représenté par la Figure 52.

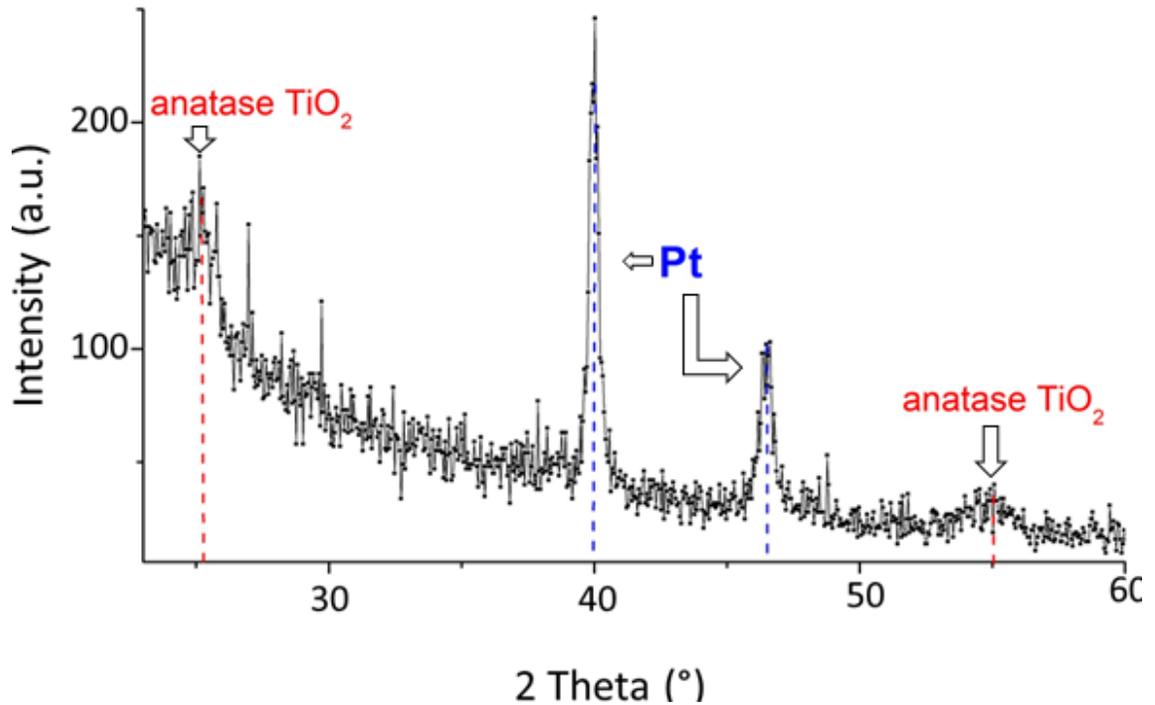


Figure 52 : Diffractogramme X de l'empilement TiO₂/Pt en mode incidence rasante (GAXRD).

Le diffractogramme de la Figure 52 met en évidence plusieurs pics. Le pic d'intensité maximale observé pour $2\theta = 40^\circ$ et celui observé pour $2\theta = 47^\circ$ correspondent à la structure cristalline de type cubique face centrée du Pt. Les pics observés autour de $2\theta = 25^\circ$ et $2\theta = 55^\circ$ correspondent à la structure cristalline du TiO₂ dans la phase anatase. Aucun pic de diffraction ne permet de mettre en évidence une éventuelle phase rutile du TiO₂ ce qui corrobore l'idée d'absence de phase rutile pour le TiO₂ déposé sur un substrat de Pt. Une image TEM réalisée à partir d'un empilement similaire comportant une couche de TiO₂ sur Pt et recouvert par une électrode d'or est proposée dans la Figure 53.

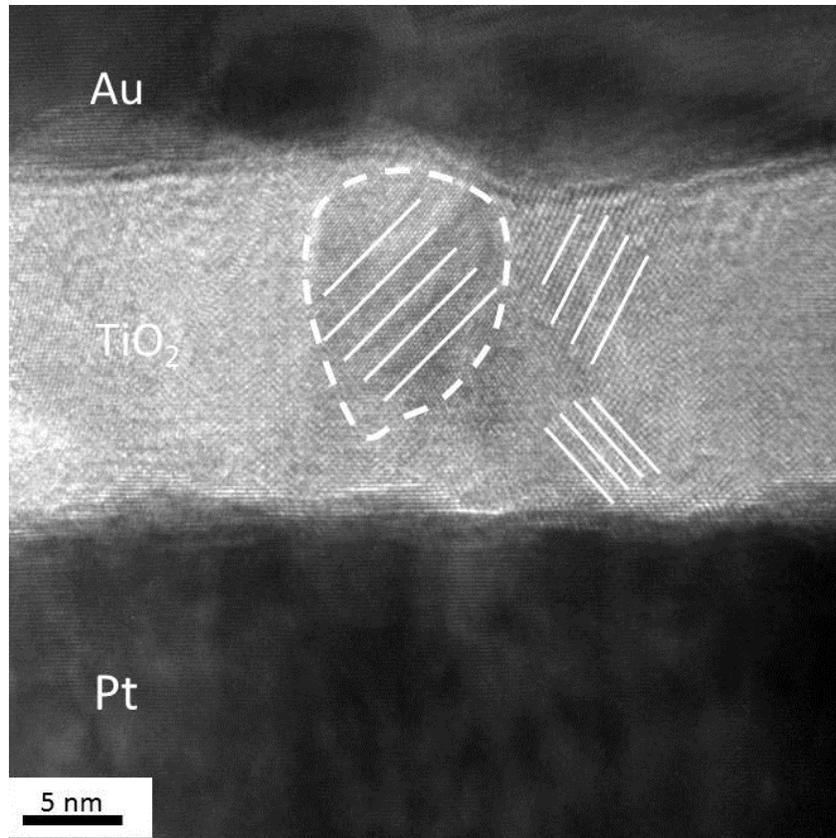


Figure 53 : Image TEM d'un empilement Au/TiO₂/Pt représentant une capacité MIM.

La ligne en pointillé blanc sur la photo délimite à titre d'exemple une cristallite de TiO₂. Les lignes blanches parallèles à l'intérieur de la zone délimitée mettent en évidence les plans cristallins que l'on retrouve d'ailleurs dans les cristallites voisins. La multiplicité des orientations des grains de TiO₂ montre que le film mince de diélectrique présente une structure entièrement polycristalline sans texturation notable de la phase anatase du TiO₂. Dans le cas du substrat de Pt, il n'y a pas d'influence sur la cristallisation de la couche supérieure de TiO₂. Ces résultats sont cohérents avec d'autres résultats de la littérature pour des couches déposées par ALD, mais avec des précurseurs différents [14].

Le même type d'analyse a ensuite été effectuée sur des couches de TiO₂ déposées sur du Ru. Les échantillons étudiés sont des empilements comprenant un film mince de TiO₂ d'une épaisseur de 20 nm sur une couche de Ru de 30 nm préalablement oxydée dans la machine ALD selon les conditions définies précédemment (voir paragraphe III.1)b)). La structure analysée en

XRD est donc de type TiO_2 (20 nm) / RuO_2 (3 nm) / Ru (27 nm) avec des épaisseurs approximatives données à titre indicatif. Le diffractogramme obtenu après analyse de l'échantillon en mode GAXRD est proposé dans la Figure 54.

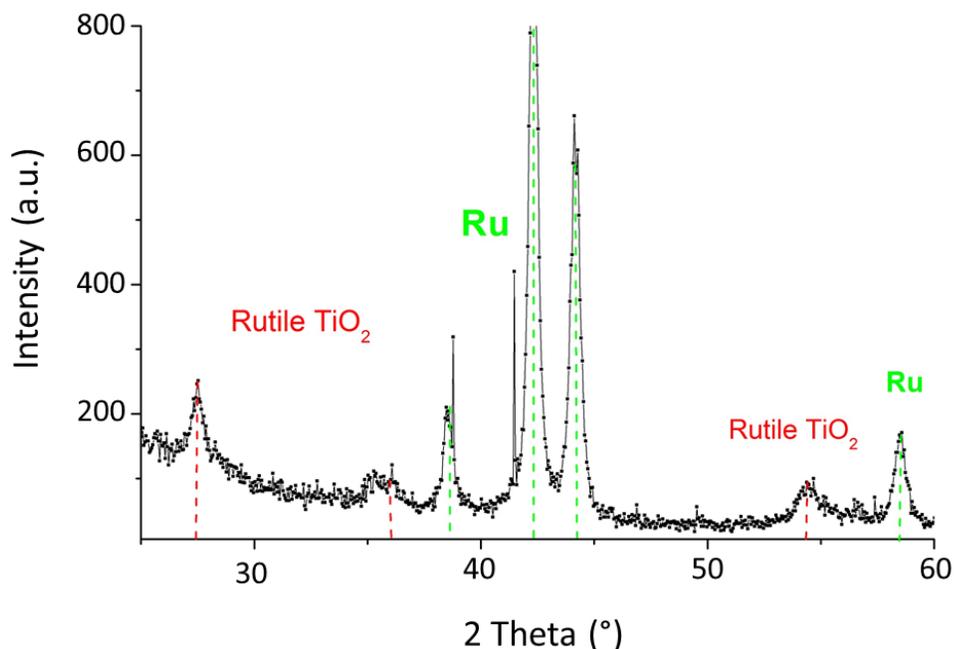


Figure 54 : Diffractogramme de l'empilement $\text{TiO}_2/\text{RuO}_2/\text{Ru}$ analysé en GAXRD.

A la différence du dépôt sur Pt, on voit clairement l'apparition de pics de diffraction correspondant à une structure cristalline de TiO_2 de type rutile. Toutefois, la discrimination qualitative de ces pics « rutile » s'avère difficile puisqu'ils sont à la fois attribuables à la couche interfaciale de RuO_2 mais aussi à la couche supérieure de TiO_2 présentant toutes les deux une structure rutile. En effet, compte tenu de leur structure cristalline similaire et de leurs valeurs de paramètres de maille très proches, les fiches JCPDS des deux matériaux se révèlent être équivalentes en terme de pics de diffraction (voir Figure 45). Si le diffractogramme ne permet pas de discriminer les deux couches, la technique de mesure utilisée pour l'analyse le rend possible. En effet, même si la technique GAXRD ou XRD en incidence rasante est employée pour caractériser des couches plus minces (10 nm à 100 nm d'épaisseur) que celles mesurées en XRD classique, elle est incapable de fournir des informations cristallographiques pour des couches de l'ordre du nanomètre qui est l'ordre de grandeur de l'épaisseur de la couche de RuO_2 . Une

confirmation de cette assertion peut être obtenue en réalisant deux diffractogrammes en mode GAXRD, l'un sur une électrode de Ru ayant subi une oxydation sur la machine ALD dans les conditions définies précédemment (voir paragraphe III.1)b)) et l'autre sur une structure comportant à la fois une couche mince de TiO_2 et une couche mince de RuO_2 . Les deux diffractogrammes sont représentés par la Figure 55. On constate sur le spectre rouge l'absence de pics de diffraction correspondant à la phase rutile dans le cas de l'échantillon de Ru oxydé qui comporte, comme montré précédemment, 3 nm d'oxyde de ruthénium. En revanche, les pics de diffraction correspondant à une structure rutile apparaissent bel et bien dans le cas du spectre bleu, c'est-à-dire l'échantillon comportant une couche de TiO_2 déposée sur une électrode de Ru oxydée. Cela confirme que la couche mince de RuO_2 rutile est d'épaisseur insuffisante pour être « détecté » par l'analyse GAXRD.

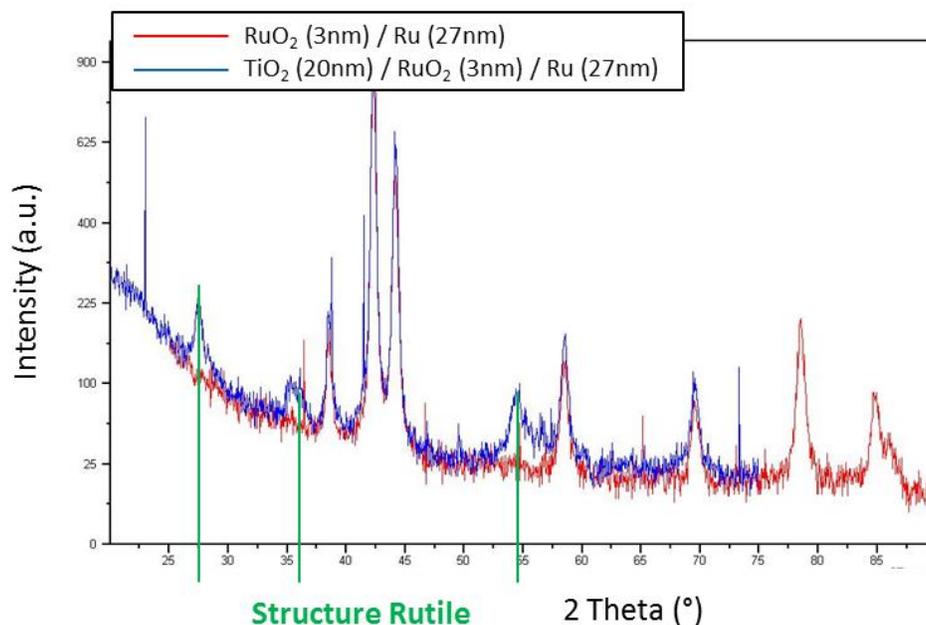


Figure 55 : Comparaison entre deux spectres XRD superposés effectués sur deux échantillons comportant une électrode de Ru oxydée : l'un est recouvert avec une couche de TiO_2 (spectre bleu), l'autre est laissé tel quel (spectre rouge).

Il en résulte ainsi la confirmation que la structure rutile apparaissant sur le diffractogramme de la Figure 54 correspond bien à celle du TiO_2 et non à celle de la couche mince sous-jacente de RuO_2 . L'absence de pics de diffraction correspondant à la phase anatase du TiO_2 peut être

notée. Il semble donc que l'on soit en présence d'une couche de TiO_2 purement rutile sans aucune autre phase cristalline. Une image TEM d'un empilement analogue recouvert d'une couche d'or faisant office d'électrode supérieure est représentée par la Figure 56.

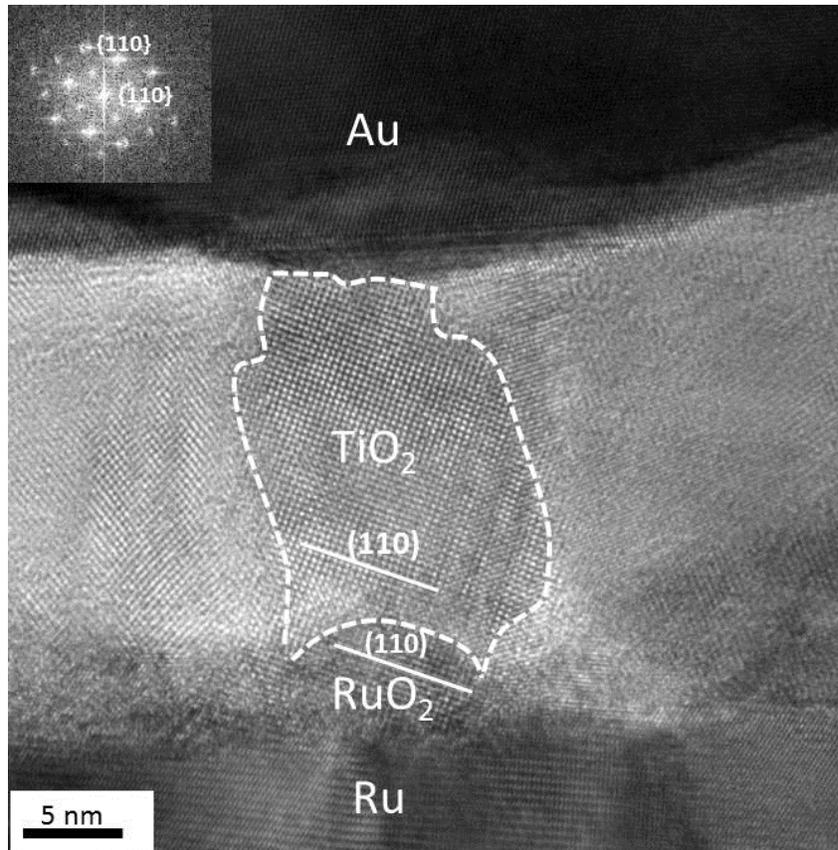


Figure 56 : Image TEM d'un empilement Au/ TiO_2 / RuO_2 /Ru sur un substrat SiO_2 /Si.

L'image TEM de la Figure 56 permet de distinguer clairement la couche de diélectrique entre l'électrode de Ru et l'électrode d'au. De plus, une couche intermédiaire entre l'électrode de Ru et le volume de TiO_2 apparaît assez clairement et correspondrait très vraisemblablement à la couche de RuO_2 . Pour s'assurer de la présence de cette couche de RuO_2 , une analyse EDX (Energy Dispersive X-ray spectroscopy) couplée à l'image TEM est effectuée. L'analyse EDX permet de réaliser une analyse de la composition chimique de la couche considérée en réalisant un profil sur la tranche de la couche. La Figure 57a présente le profil des différentes raies de matériaux en fonction de la position du faisceau d'analyse sur la tranche de l'empilement et dans le sens indiqué par la flèche dessinée sur la Figure 57b. Sur ce profil EDX, la zone de

présence du RuO₂ correspond à la partie de ce profil délimitée par une trace pointillée où l'on constate à la fois la diminution d'intensité de la raie Ti-K, l'augmentation d'intensité de la raie Ru-K et le maintien de l'intensité de la raie O-K. De plus, cette zone correspond à des profondeurs en x comprises entre 15 nm et 18 nm à partir de la surface de la couche de TiO₂ et à une épaisseur de l'ordre de 3 nm. L'image TEM met en exergue le phénomène d'épitaxie locale évoqué précédemment (voir paragraphe I.1)). La ligne en pointillé délimite un grain de cristal rutile de TiO₂. Nous constatons que la couche est composée de plusieurs grains orientés différemment (structure polycristalline) sans texturation remarquable. Le grain de cristal rutile de RuO₂ matérialisé sur la Figure 56 comporte des plans d'indice (h k l) 110 orientés exactement dans la même direction que les plans 110 du grain rutile de TiO₂ délimité par la ligne blanche en pointillé. Le grain de cristal de RuO₂ induit de ce fait la structure cristalline et l'orientation du grain de cristal de TiO₂. Cependant, les orientations multiples des grains de cristal composant la couche intermédiaire de RuO₂ engendre une structure polycristalline sans texturation notable de la couche supérieure de TiO₂ : la croissance induite par l'interface d'oxyde de ruthénium s'apparente donc à une croissance par épitaxie locale.

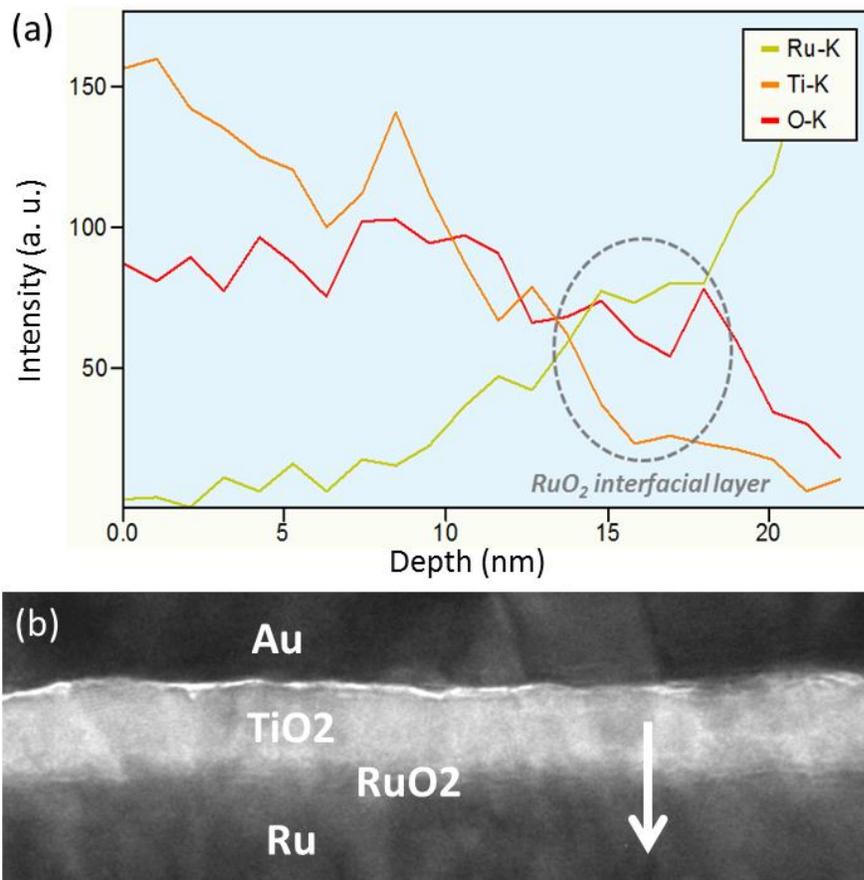


Figure 57 : Profil EDX des lignes Ru-K, Ti-K et O-K le long de la tranche de l'empilement $TiO_2/RuO_2/Ru$ (a) et image STEM de l'empilement $Au/TiO_2/RuO_2/Ru$ où est indiquée le sens du profil EDX effectué (b).

Ces résultats montrent que l'objectif de croissance d'une couche de TiO_2 en phase rutile a été atteint laissant ainsi ouverte la possibilité d'obtenir des constantes diélectriques élevées, ce qui est de nature à satisfaire l'un des deux principaux critères d'une structure MIM pour une application de type DRAM. Le deuxième critère est l'obtention d'un courant de fuite minimal et nous avons vu que ceci impose le dopage du diélectrique TiO_2 par de l'aluminium. Il convient donc d'étudier l'effet de ce dopage sur la structure cristalline du TiO_2 . Pour ce faire, une comparaison des spectres XRD entre deux empilements, l'un avec du TiO_2 et l'autre avec de l'ATO (Al-doped Titanium Oxide) est donnée dans la Figure 58. Le spectre vert constitue la courbe de référence issue de l'analyse d'un échantillon avec TiO_2 non dopé. On constate que le spectre bleu représentant l'échantillon avec ATO présente des pics de diffraction rutile

d'intensité sensiblement égale aux pics rutile du spectre vert (TiO_2 non dopé). A titre de comparaison, un spectre rouge correspondant à l'analyse XRD de l'échantillon sans oxyde est donné pour identifier aisément les pics du Ru. Cette superposition des deux spectres vert et bleu démontre clairement que le dopage ALD réalisé sur certains oxydes de titanes n'altère en rien la structure cristalline rutile obtenue à partir de la couche interfaciale de RuO_2 .

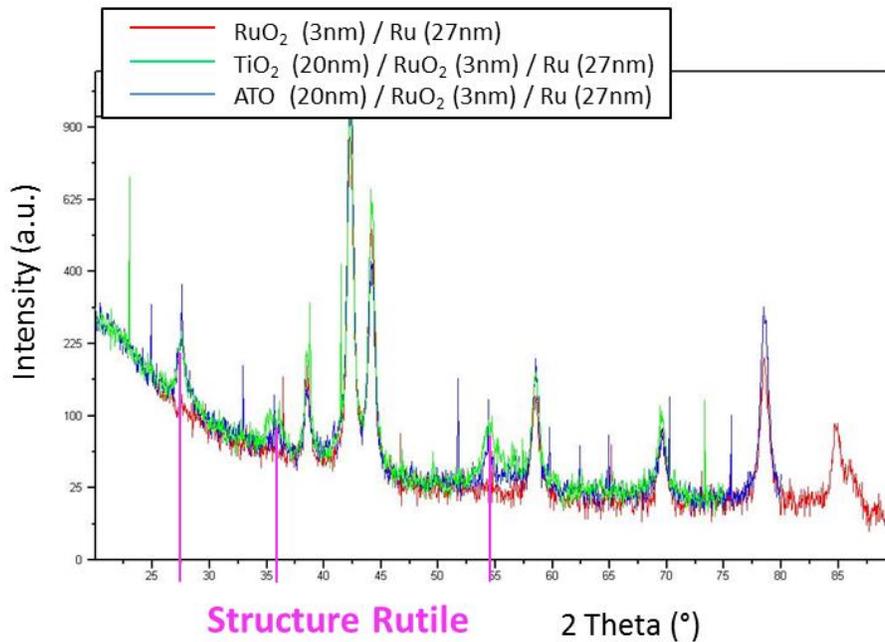


Figure 58 : Comparaison entre deux spectres XRD superposés effectués sur deux échantillons présentant une électrode de Ru oxydée : l'un comporte une couche de TiO_2 (spectre vert), l'autre comporte une couche d'ATO (spectre bleu). Le spectre rouge associé à l'électrode de Ru oxydée (sans couche de TiO_2) est donné à titre d'exemple.

IV. Analyse structurale des couches TiO_2 dopées à l'Aluminium

Le dopage ALD par l'aluminium d'une couche de TiO_2 permet de satisfaire la contrainte de courants de fuite, critère principal pour les structures MIM destinées à des applications DRAM. Toutefois, ce dopage ALD peut s'effectuer sous plusieurs formes et ainsi être à l'origine de possibles variations dans les valeurs de courants de fuite mesurées. En effet, un dopage Al uniforme tout au long de l'élaboration de la couche n'aura vraisemblablement pas les mêmes

effets sur les performances électriques de la structure MIM qu'un dopage non uniforme, c'est-à-dire réalisé uniquement sur une partie de la couche de TiO_2 . Ainsi, l'objectif du travail qui suit a été de comprendre la distribution des ions Al dans la couche d'ATO en fonction du type de dopage ALD et l'influence des traitements thermiques appliqués à l'échantillon sur ces distributions. Cette analyse est rendue possible par l'utilisation de la technique de caractérisation TOF – SIMS (voir chapitre 2 – II) 3)).

1) Etude TOF – SIMS des couches ATO avant et après traitement thermique

L'analyse TOF – SIMS a été effectuée pour des échantillons ATO avec des dopages ALD différents. La notation suivante est utilisée pour indiquer le niveau de dopage : par exemple, « ATO 1/60 » signifie qu'un cycle ALD de dépôt Al est effectué tous les 60 cycles de dépôt de TiO_2 (voir chapitre 2 – I) 5) b)). Dans le cas suivant, les mesures sont réalisées sur des échantillons comprenant un oxyde d'épaisseur 12nm et une électrode inférieure de RuO_2/Ru standard d'épaisseur 30nm. Le premier échantillon, ATO 1/40, intègre un oxyde présentant un dopage régulier d'un cycle Al tous les 40 cycles de dépôt ALD de TiO_2 . Le second échantillon, ATO 1/180, possède un dopage radicalement différent puisque le premier cycle Al apparaît après 180 cycles de dépôt ALD de TiO_2 . Le dopage ALD de l'échantillon 1/180 est ensuite régulièrement distribué sur la fin d'élaboration de la couche. La quantité d'éléments Al insérés est rigoureusement la même pour les deux échantillons, seule la distribution du dopage varie. Le graphique représentant l'intensité mesurée pour les différents ions collectés (Al^+ , O^+ , Ti^+ , Ru^+) en fonction du temps de pulvérisation du procédé TOF – SIMS est proposé dans la Figure 59.

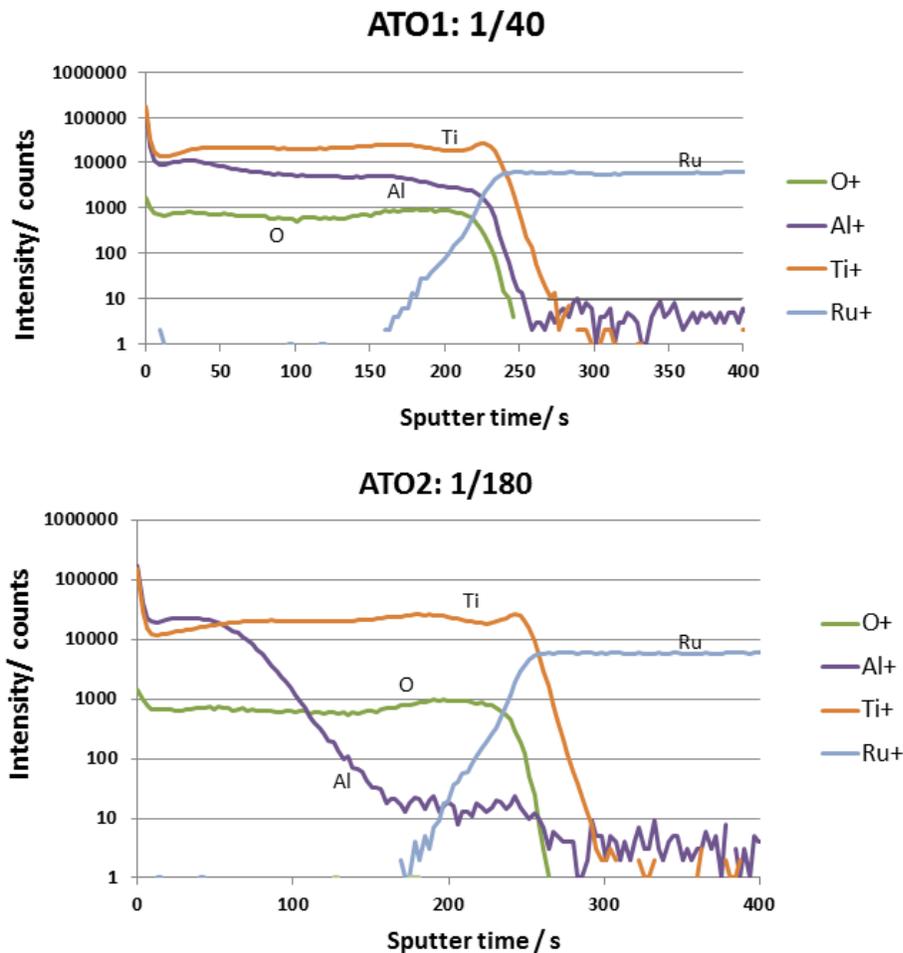


Figure 59 : Analyse TOF - SIMS de deux échantillons d'ATO sur RuO₂ / Ru avec des distributions de dopage à l'aluminium différentes.

Cette analyse TOF - SIMS donne le profil des éléments présents dans la couche et permet de comparer les deux échantillons. Il est à noter en premier lieu que la couche interfaciale de RuO₂ que l'on a précédemment mis en évidence à l'aide d'autres techniques d'analyses (voir III.1)b) est difficile à distinguer avec ce type de technique du fait d'une résolution relativement faible en profondeur. La distinction entre les deux échantillons est assez évidente si l'on considère le profil d'intensité de l'élément Al⁺ en fonction du temps de pulvérisation i.e. de la profondeur. En effet, l'intensité décroît pour l'échantillon « ATO 1/180 » après 75 secondes alors que celle-ci reste élevée pour l'échantillon « ATO 1/40 » jusqu'à la valeur de 225 secondes. La détection de l'ion Al⁺ est donc cohérente avec le type de dopage ALD appliqué à chaque échantillon : pour le

premiers cas (ATO 1/40), l'aluminium est distribué uniformément tout le long de la couche d'oxyde, pour le deuxième cas (ATO 1/180), l'Al est présent uniquement sur le premier quart de la couche d'oxyde. Une légère diminution de l'intensité des ions Al^+ avec la profondeur peut être remarqué pour l'échantillon « ATO 1/40 ». Cette légère variation d'intensité malgré le dopage ALD homogène de la couche peut s'expliquer par la tendance des atomes d'Al à diffuser vers la surface de la couche d'oxyde durant le dépôt. En effet, la température de dépôt de 250°C peut être à l'origine d'un début de diffusion et influencer la distribution des atomes d'aluminium dans la couche.

La deuxième analyse TOF – SIMS a été effectuée sur les mêmes échantillons après dépôt de l'électrode supérieure et un traitement thermique dont le budget est représentatif d'un PDA (Post Deposition Annealing) standard pour ce type de dispositif et compatible à une intégration en BEOL (Back End Of Line) des capacités MIM. Un fin dépôt par évaporation (PVD) de Pt d'une épaisseur de 5 nm a été effectué pour simuler l'électrode supérieure de la capacité et ainsi obtenir un dispositif MIM complet. Le dépôt standard d'épaisseur 100 nm n'a pas été possible compte tenu du temps important qu'aurait nécessité la pulvérisation intégrale de l'électrode supérieure lors de l'analyse TOF – SIMS. En ce qui concerne le traitement thermique, les échantillons ont été placés dans un four RTA (Rapid Thermal Annealing) pour subir un recuit de 400 °C sous atmosphère d'azote pendant une demi-heure dans le but d'améliorer les performances électriques des dispositifs. La figure suivante propose l'intensité mesurée pour les différents ions collectés (Al^+ , O^+ , Ti^+ , Ru^+ , Pt^+) lors de l'analyse TOF – SIMS des deux échantillons en fonction du temps de pulvérisation (voir Figure 60).

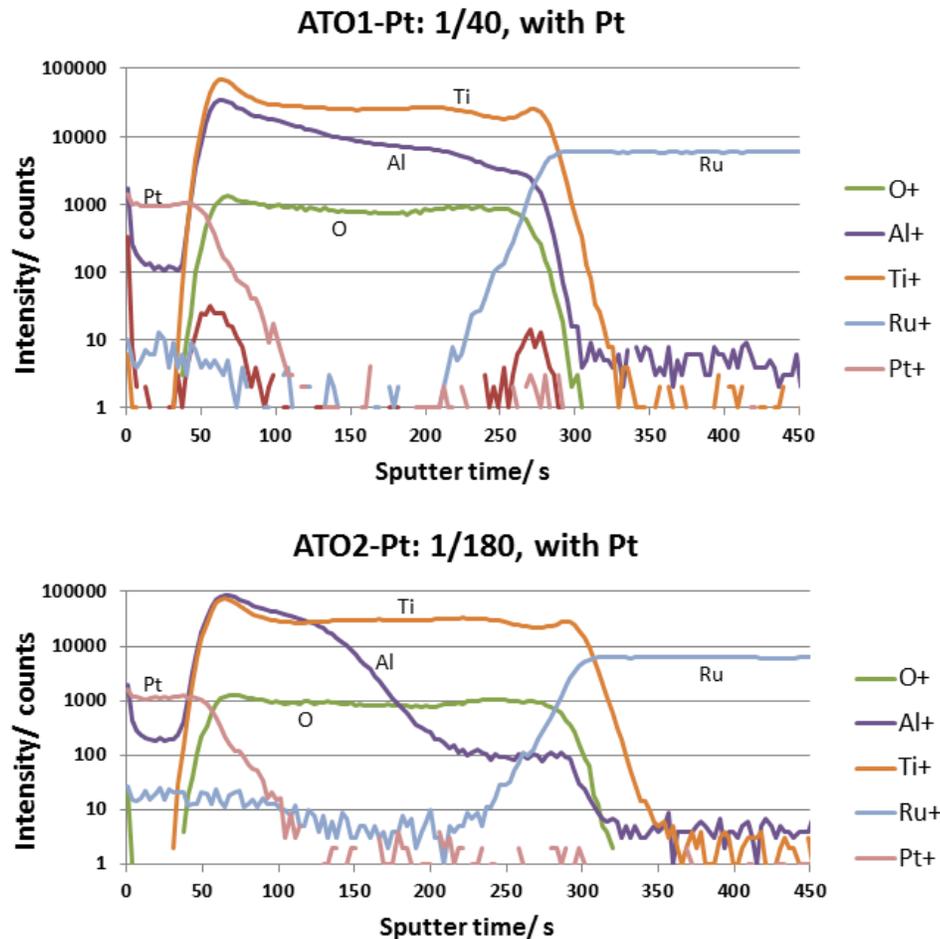


Figure 60 : Analyse TOF - SIMS de deux échantillons dont l'empilement est de type Pt / ATO / RuO₂ / Ru avec des distributions de dopage à l'aluminium différentes.

Contrairement à un travail antérieur réalisé par Hudec et al. [15], l'observation du graphique associé à l'échantillon « ATO 1/40 » ne laisse pas apparaître une distribution plus homogène des ions Al⁺ le long du profil. On peut toujours observer une diminution régulière de l'intensité correspondant aux ions Al⁺ collectés avec la profondeur. Une observation attentive des graphiques permet de distinguer des pics d'intensité de l'aluminium aux interfaces métal/oxydes pour les deux échantillons. Ces pics d'intensité sont plutôt attribuables à des artefacts de mesure correspondant à des effets de matrice capables de modifier le signal du matériau pulvérisé due à des probabilités d'ionisation différentes. Néanmoins, il est à noter que l'aluminium a tendance à diffuser vers l'interface supérieure de la couche d'ATO indépendamment du type de dopage en accord avec des résultats issus de travaux scientifiques

antérieurs [15]. Ce phénomène est susceptible de se produire lors de la phase de dépôt par ALD puisque la tendance est déjà perceptible pour les deux échantillons sur la Figure 59. En conclusion, l'analyse TOF – SIMS prouve que le traitement thermique de type PDA n'affecte pas significativement la distribution des ions Al^+ le long du profil de la couche dopée indépendamment du style de dopage.

2) Rugosité des interfaces du dispositif MIM

Etant donné les connaissances actuelles concernant l'influence de la rugosité des interfaces métal/isolant sur la valeur du champ électrique local au sein de l'isolant, des mesures de rugosité par AFM ont été effectuées. Les travaux de Lopes et al. [16] ainsi que ceux de Kim et al. [17] ont montré que la topographie pouvait provoquer une augmentation locale du champ électrique au niveau des interfaces. Ceci s'explique par le fait que les aspérités présentes aux interfaces dévient les lignes de potentiel et modifient ainsi la valeur et la direction du champ électrique. Il se produit alors une élévation importante du champ électrique local dans une zone située juste au-dessus des pointes formées par ces aspérités que l'on appelle des points chauds (voir Figure 61). Comme les mécanismes de conduction dépendent fortement de la valeur du champ électrique, les courants de fuite peuvent ainsi être considérablement accentués par la rugosité des interfaces.

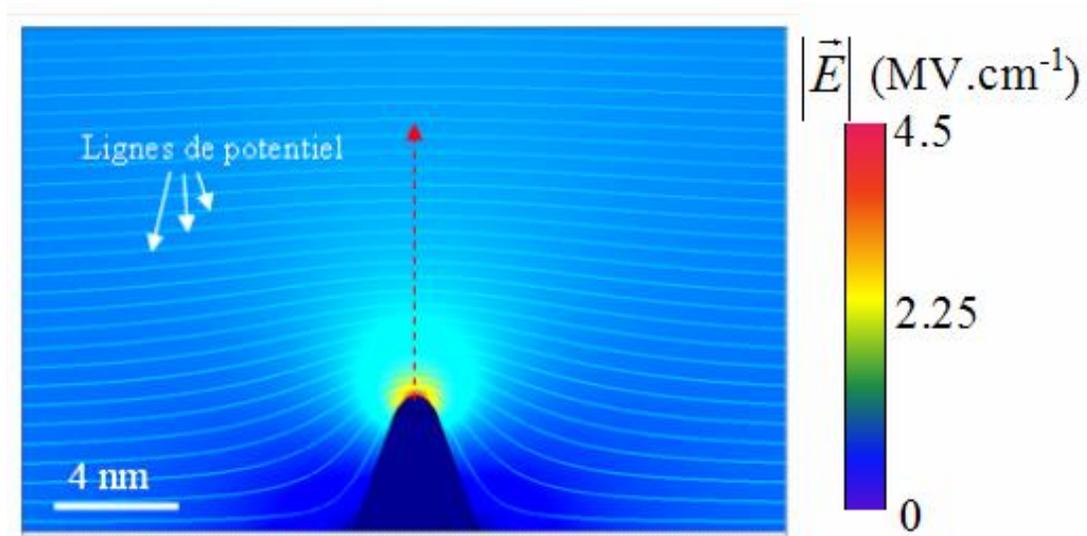
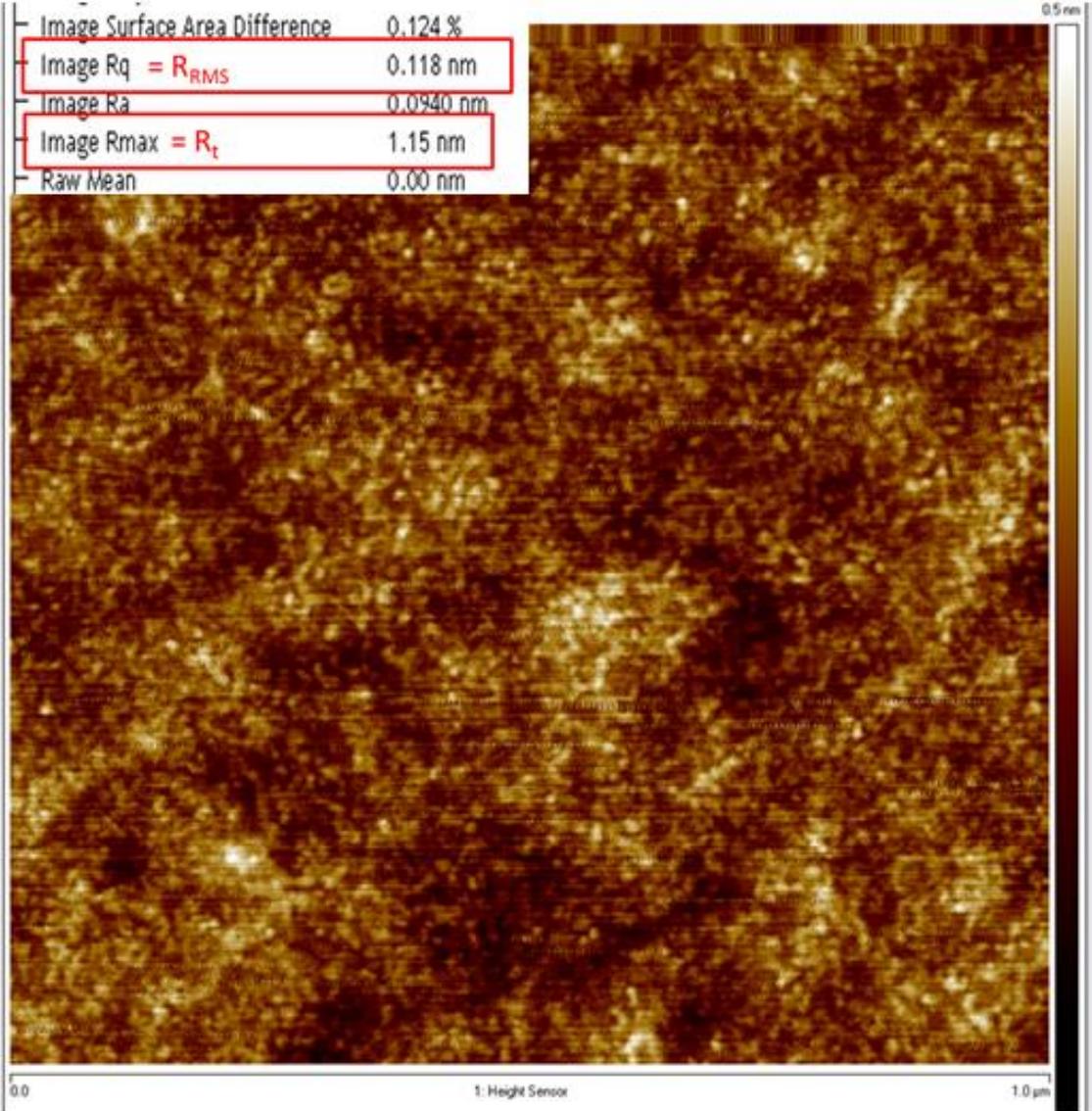


Figure 61 : Superposition du champ électrique et des lignes de potentiel (lignes blanches) calculés autour d'une pointe de 3.5 nm de large et 4 nm de haut. L'écart entre deux lignes de potentiel est égal à 50 mV [18].

L'étude qui suit propose deux mesures de la rugosité de l'électrode inférieure de Ru : l'une en sortie de chambre de dépôt et l'autre après le traitement thermique avec plasma permettant l'oxydation d'une fine couche à la surface de l'électrode. La mesure de rugosité est effectuée au moyen d'un modèle d'AFM (Atomic Force Microscopy) « Dimension Icon » de marque Bruker (voir chapitre 2 – II) 2)).

L'image obtenue à partir d'une caractérisation par AFM de la surface d'une électrode de Ru sans oxydation sur une fenêtre de scan de 1 μm x 1 μm est donnée dans la Figure 62a), la représentation 3D de la topographie de surface associée est présentée dans la Figure 19b).

a)



b)

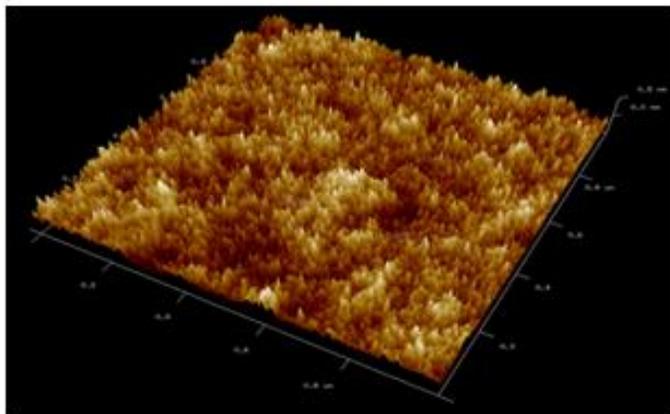


Figure 62 : Mesure par AFM de la rugosité d'une surface d'une couche de Ru non oxydée sur une fenêtre de scan de taille $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ (a), une topographie en 3D de la surface est donnée en (b).

La rugosité RMS calculée à partir du logiciel de traitement d'image AFM donne une valeur de 0.118 nm. La valeur R_t correspondant à la distance entre le point de la surface d'altitude la plus élevée avec le point d'altitude la plus basse est de 1.15 nm. L'état de surface du Ru en sortie de chambre de dépôt possède donc une faible rugosité.

Le même échantillon a ensuite subi un traitement thermique d'oxydation standard de budget thermique 400°C pendant une demi-heure sous plasma $\text{O}_2 + \text{Ar}$ (voir III.1)b)). Une caractérisation par AFM de la surface oxydée est ensuite effectuée.

L'image obtenue à partir de la caractérisation par AFM de la surface d'une électrode de Ru oxydée sur une fenêtre de scan de $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ est donnée dans la Figure 63a), la représentation 3D de la topographie de surface associée est présentée dans la Figure 20b).

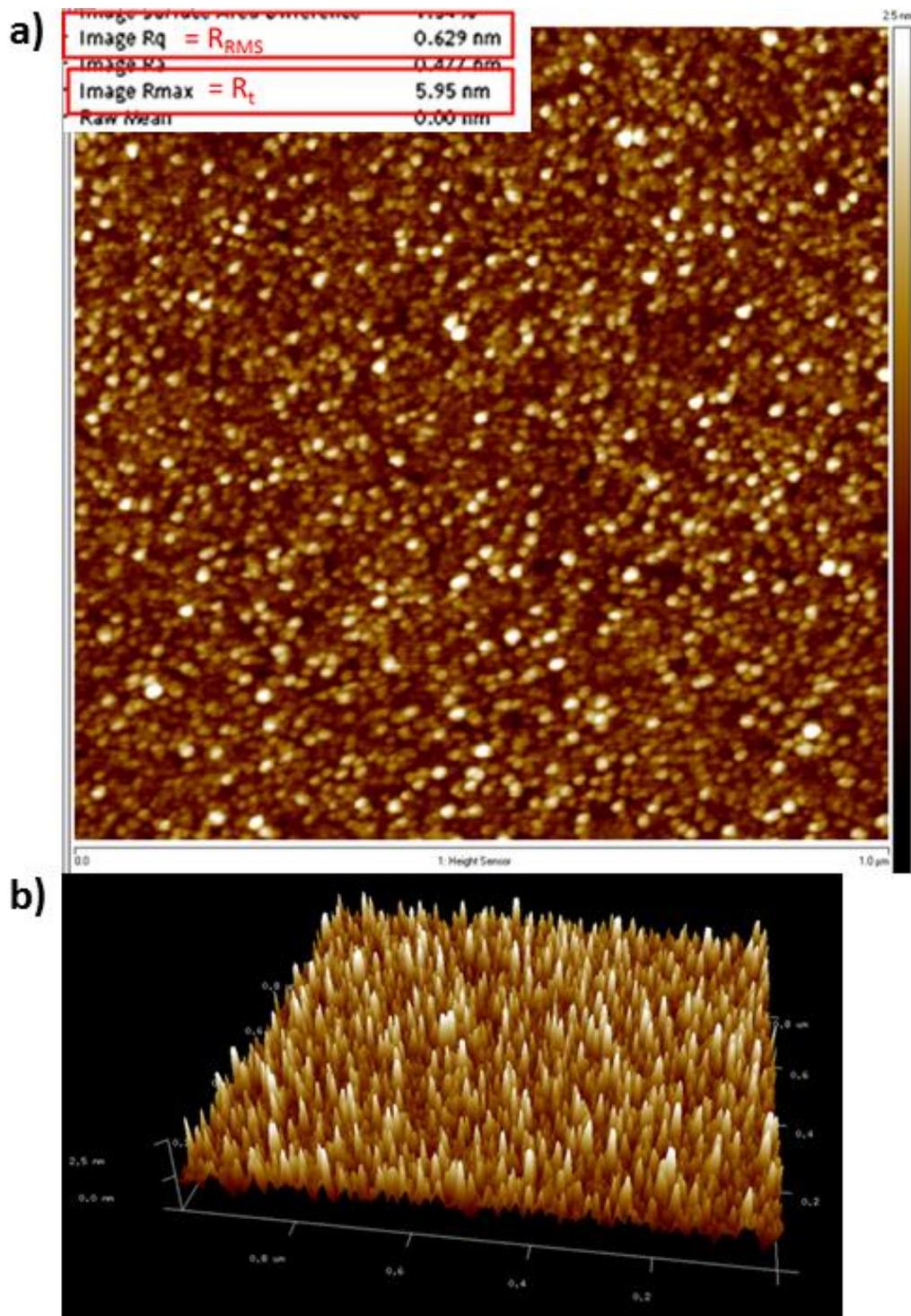


Figure 63 : Mesure par AFM de la rugosité d'une sur face de Ru oxydé sur une fenêtre de scan de taille $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ (a), une topographie en 3D de la surface est donnée en (b).

La rugosité RMS calculée à partir du logiciel de traitement d'image AFM donne une valeur de 0.629 nm. La valeur R_t est de 5.95 nm. L'état de surface du Ru après le procédé d'oxydation standard semble se dégrader en terme de rugosité. Ce sentiment est confirmé lorsque l'on compare les topographies 3D de la surface de l'échantillon avant et après oxydation : les « pics de relief » de la Figure 62 ne dépassent pas 0.5 nm d'altitude par rapport à la ligne moyenne de la surface alors que ceux de la Figure 63 peuvent atteindre une altitude de 2.5 nm. Ces « pics de relief » non négligeables par rapport aux épaisseurs des couches déposées (10 à 20 nm) peuvent potentiellement constituer des « points chauds » à l'origine de l'augmentation des courants de fuite à travers la capacité MIM. La possibilité de diminuer la rugosité de surface de la couche de RuO_2 formée par un abaissement du budget thermique lors du procédé d'oxydation a déjà été évoquée par Jelenkovic et al. en 2004 [19]. Des mesures de rugosité de surface réalisées sur différentes plaques exposées à des budgets thermiques inférieurs (350°C pendant 30 min et 300°C pendant 30 min) pendant la phase d'oxydation ont révélé par la suite une amélioration significative de la rugosité RMS.

Après avoir effectué sur cette même plaque un dépôt de TiO_2 d'épaisseur 20nm dans les conditions habituelles de procédé ALD, une mesure AFM a été renouvelée dans le but de connaître l'évolution de la rugosité de surface au cours des étapes de fabrication du dispositif MIM et d'obtenir ainsi un aperçu de la qualité des interfaces électrode / isolant. La topographie 3D sur une fenêtre de scan de $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ est proposée dans la figure suivante (voir Figure 64). La rugosité RMS calculée est d'une valeur de 1.32 nm avec une valeur R_t de 10.8 nm. La rugosité de surface est donc encore une fois accrue avec l'étape de dépôt du TiO_2 par ALD. Cette augmentation de la rugosité au fur et à mesure des étapes d'élaboration de la structure MIM peut devenir un facteur décisif concernant le niveau de courant de fuite de la capacité MIM si les mécanismes de conduction en jeu au sein de l'isolant sont contrôlés par les interfaces.

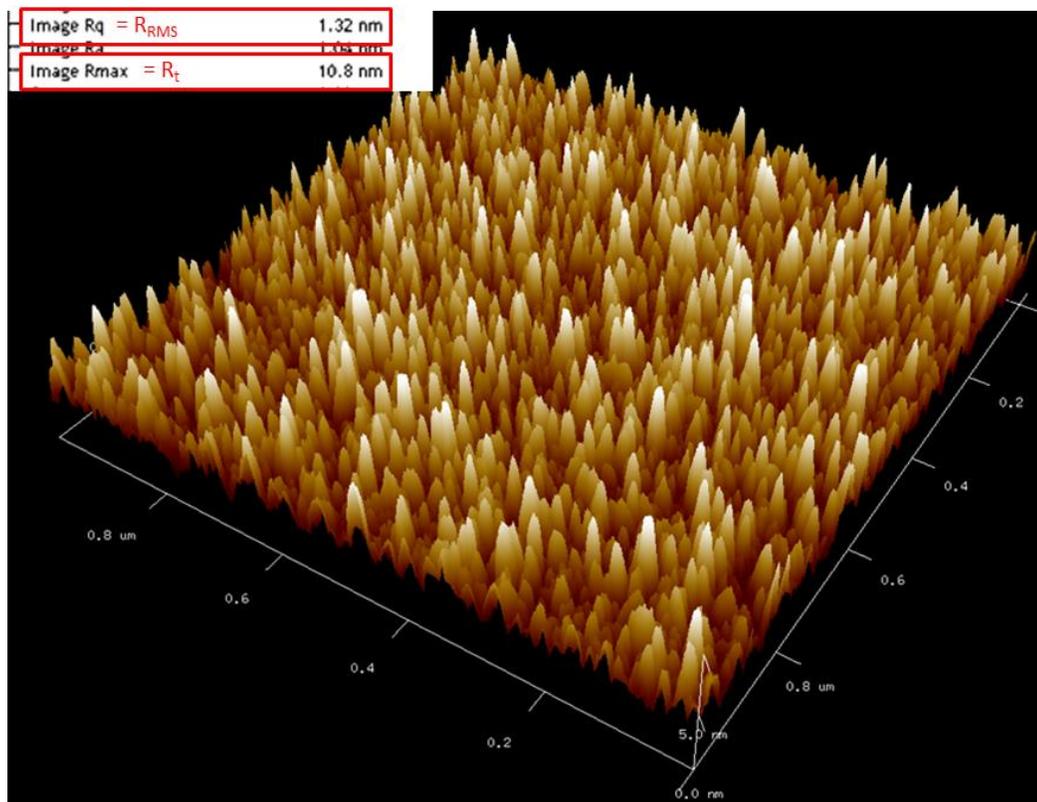


Figure 64 : Mesure par AFM de la rugosité d'une surface de TiO_2 d'épaisseur 20 nm sur Ru oxydé pour une fenêtre de scan de taille $1\ \mu m \times 1\ \mu m$.

V. Conclusion

Le travail réalisé dans ce chapitre a montré qu'il était possible d'obtenir la phase rutile du TiO_2 dans une structure MIM qui est recherchée pour ses propriétés diélectriques remarquables. Ce résultat est concevable uniquement lorsque la couche de TiO_2 est intégrée dans une structure MIM précisément définie au préalable et à l'aide de conditions de procédés spécifiques.

En effet, après avoir optimisé les paramètres de dépôt par ALD de la couche de TiO_2 , la caractérisation par diffraction de rayons X (XRD) a permis de mettre en évidence la phase rutile du matériau lorsque celui-ci est déposé sur un substrat de Ru oxydé. L'imagerie par microscopie électronique en transmission (TEM) a confirmé ce résultat et a apporté des éléments d'explication concernant l'obtention de cette structure cristalline à faible budget thermique. Il a été démontré que la croissance des grains rutile était induite par épitaxie locale avec les grains de RuO_2 sous-jacent et ce, même à des températures faibles de dépôt de l'ordre de 250°C .

En vue d'améliorer les propriétés électriques des structures MIM intégrant ces couches de TiO_2 , celles-ci sont ensuite dopées à base d'aluminium en utilisant la souplesse et la flexibilité qu'offre le mode de dépôt par ALD. La comparaison des diffractogrammes issus de la caractérisation par diffraction X entre des couches de TiO_2 dopées et non dopées a montré que le dopage ALD aux ions aluminium n'affectait en rien la structure cristalline rutile du TiO_2 . En revanche, l'analyse TOF – SIMS de couches de TiO_2 dopées a permis de mettre en évidence la différence de répartition des dopants Al le long de la couche de TiO_2 selon le type de dopage effectué (dopage régulier ou « partiel » de la couche). Ce même constat a pu être observé après des traitements thermiques standards de la structure MIM de type PDA.

Enfin, une étude de la rugosité de surface à l'interface électrode inférieure / isolant a permis de souligner le rôle prépondérant du budget thermique appliqué pendant l'étape d'oxydation du Ru effectuée in-situ dans la chambre ALD. Une caractérisation par AFM de la rugosité de surface de l'électrode de Ru avant et après oxydation a montré qu'un budget thermique élevé engendre une dégradation importante de la rugosité RMS de l'interface métal / isolant.

[Références]

- [1] G.-J. Choi, S. K. Kim, S.-J. Won, H. J. Kim, and C. S. Hwang, *J. Electrochem. Soc.* 156, 9, p. G138 (2009)
- [2] B. Hudec, K. Hušeková, A. Tarre, J. H. Han, S. Han, A. Rosová, W. Lee, A. Kasikov, S. J. Song, J. Aarik, C. S. Hwang, and K. Fröhlich, *Microelectron. Eng.* 88, 7, p. 1514 (2011)
- [3] J.Y. Yun, S. W. Heo, S. W. Kang, J. G. Na, Y. J. Park, Y.H. Shin, J.H. Lee, T.S. Kim, and D.K. Moon, *Meas. Sci. Technol.* 20, 025701 (2009)
- [4] J. Musschoot, Q. Xie, D. Deduytsche, S. Van den Berghe, R. L. Van Meirhaege, and C. Detavernier, *Microelectron. Eng.* 86, 72 (2009)
- [5] J.Y. Kim, S. Seo, D.Y. Kim, H. Jeon, Y. Kim, *J. Vac. Sci. Technol. A* 22, 8 (2004)
- [6] S. K. Kim, W.-D. Kim, K.-M. Kim, C. S. Hwang, and J. Jeong, *Appl. Phys. Lett.* 85, 18, p. 4112 (2004)
- [7] M. Popovici, M.-S. Kim, K. Tomida, J. Swerts, H. Tielens, A. Moussa, O. Richard, H. Bender, A. Franquet, T. Conard, L. Altimime, S. V. Elshocht, and J. A. Kittl, *Microelectron. Eng.* 88, 7, p. 1517 (2011)
- [8] D. Y. Yang, Y. Oh, W. J. Lee, M. Vellaikal, R.R. Woolcott, S.K. Streiffer and A.I. Kingon, *IEEE* (1996)
- [9] M. T. Colomer, and M. J. Velasco, *J. Eur. Ceram. Soc.* 27, 6, p. 2369 (2007)
- [10] U. Diebold, *Surf. Sci. Spec.* 4, 3 (1998)
- [11] F.-H. Lu, H.-Y. Chen, *Thin Solid Films*, 355, p. 374 (1999)
- [12] F. Le Normand, J. Hommet, T. Szörényi, C. Fuchs, and E. Fogarassy, *Phys. Rev. B* 64, 23, (2001)
- [13] M. Reiners, K. Xu, N. Aslam, A. Devi, R. Waser, and S. Hoffmann-Eifert, *Chem. Mater.* 25, 15, p. 2934 (2013)
- [14] S. K. Kim, W. D. Kim, K. M. Kim, and C. S. Hwang, *Appl. Phys. Lett.* 85, 18 (2004)

- [15] B. Hudec, K. Hušeková, E. Dobročka, J. Aarik, R. Rammula, A. Kasikov, A. Tarre, A. Vincze, and K. Fröhlich, *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct.* 29, 1, p. 01AC09 (2011)
- [16] M. C. V. Lopes, S. G. dos Santos, and C. M. Hasenack, *J. Electrochem. Soc.* 143, 1021 (1996)
- [17] Y. S. Kim, Y. H. Lee, K. M. Lim, and M. Y. Sung, *Appl. Phys. Lett.* 74, 2800 (1999)
- [18] Cédric Gaillard, « Etude des propriétés morphologiques, électriques et chimiques de l'interface métal / isolant et de leur Impact sur les performances de la capacité TiN / Ta₂O₅ / TiN », Thèse de doctorat, Département de Recherche Fondamentale sur la Matière Condensée, Université Joseph Fourier de Grenoble, p. 92 (2006)
- [19] E. V. Jelenkovic and K. Y. Tong, *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct.* 22, 5, p. 2319 (2004)
- [20] Site web "International Center for Diffraction Data", www.icdd.com

Chapitre 4 - Etude des caractéristiques électriques des structures MIM à base d'oxyde de titane

Les critères ITRS (International Technology Roadmap for Semiconductor) concernant les dispositifs MIM RF pour des applications type mémoire DRAM imposent des performances électriques de plus en plus agressives jusqu'à l'horizon 2025 (voir le Tableau 1 du chapitre 1). Les valeurs mentionnées par l'ITRS indiquent des niveaux de courants de fuite ne devant pas dépasser 10^{-8} A.cm⁻² tout en atteignant des valeurs de capacité surfacique de l'ordre de 25 nF/mm² en 2025. Aujourd'hui, en ce qui concerne les MIM pour l'application DRAM, la communauté scientifique internationale vise des capacités surfaciques d'environ 100 nF/mm².

C'est dans ce contexte d'amélioration des performances électriques des capacités MIM RF que nous proposons une étude sur la caractérisation électrique des capacités MIM élaborées au cours de ce travail de thèse qui intègre un diélectrique le TiO₂ pur ou le TiO₂ dopé aluminium (ATO).

I. Caractéristiques électriques des structures MIM : mesures de courants de fuite et de capacité surfacique

Les différentes catégories de structures MIM caractérisées électriquement seront classées en fonction de la nature de l'isolant (TiO₂ ou ATO), du niveau de dopage ALD (pour les isolants type ATO) ou du métal d'électrode inférieure (Pt ou RuO₂/Ru). A titre d'exemple, on rappelle

que ATO 1/30 signifie que la couche isolante de dioxyde de titane est dopée à l'aluminium de la manière suivante : 1 cycle ALD Al est inséré tous les 30 cycles de Ti (voir chapitre 2 – I) 5) b))

Les mesures de courants de fuite (I(V)) et les mesures de capacité (C(V)) sont réalisées à l'aide d'un appareil de type analyseur paramétrique (modèle « 4200-SCS ») de la marque Keithley.

1) Les différents facteurs influençant la valeur de la capacité

Le graphique proposé en Figure 65 donne un exemple de courbe C(V) obtenue à partir de la mesure de la capacité d'une structure MIM de type ATO 1/60 avec Pt comme électrode inférieure. Les mesures « standards » sont effectuées sur une plage de tension s'échelonnant de -1 V à 1 V à une fréquence de 10 kHz.

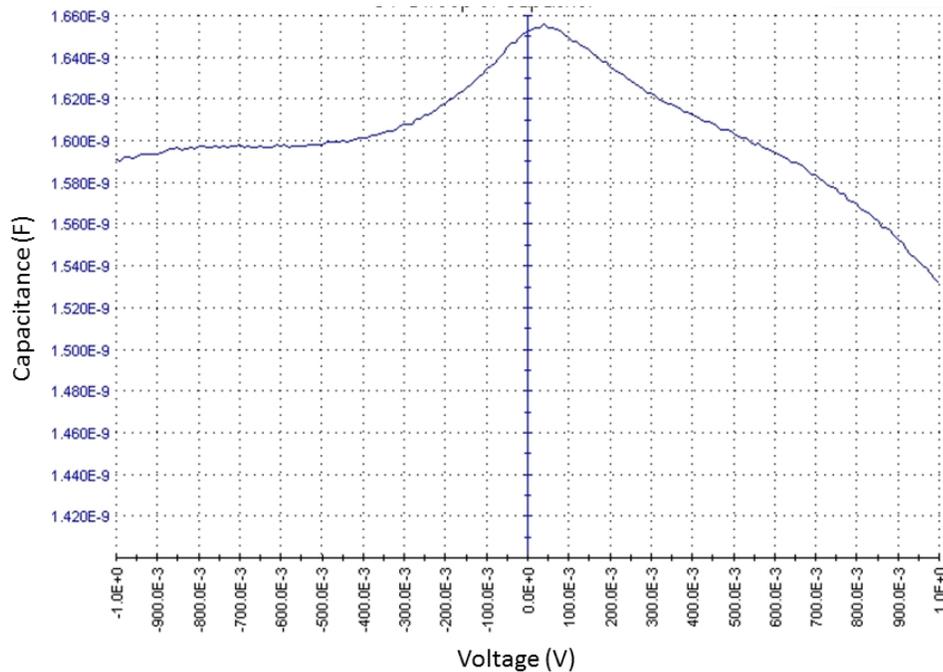


Figure 65 : Mesure C(V) sur une structure de type ATO 1/60 sur Pt effectuée à une fréquence de 10 kHz.

Le graphique présenté en Figure 66a témoigne des différentes valeurs de la densité surfacique de la capacité (capacité par unité de surface) obtenues pour des dispositifs MIM de différentes catégories comme définies précédemment. Les valeurs des constantes diélectriques extraites sont présentées dans la Figure 66b. Ces résultats ont été obtenus à partir de dispositifs

intégrant des diélectriques de 18nm d'épaisseur. La densité surfacique de capacité issue d'un dispositif constitué de l'isolant TiO_2 déposé sur RuO_2/Ru ($50\text{nF}/\text{mm}^2$) est 2,5 fois supérieure à celle du même TiO_2 déposé sur Pt ($19\text{ nF}/\text{mm}^2$). Les constantes diélectriques correspondantes sont respectivement de 107 et 39. Celles-ci sont proches des constantes diélectriques théoriques des structures cristallines rutile et anatase du dioxyde de titane respectivement. En effet, la constante diélectrique du rutile est comprise entre 89 et 173 et celle de l'anatase entre 35 et 40 (voir chapitre 1 - III 1) b)). Le métal d'électrode inférieure est donc le premier facteur influençant la valeur de la densité surfacique de capacité. Ces valeurs extraites des dispositifs élaborés confirment l'obtention d'une phase rutile lors d'un dépôt de TiO_2 sur une électrode de RuO_2/Ru , comme nous l'avons montré au chapitre 3 de ce manuscrit. Concernant les diélectriques de type ATO, on constate que le dopage ALD tend à réduire la densité de capacité des structures : plus le dopage de la couche isolante est important i.e. le nombre de cycle ALD d'aluminium est élevé, plus la densité de capacité diminue. Il est néanmoins possible de conserver des valeurs de constante diélectrique élevées puisque, par exemple, la structure MIM avec ATO 1/120 sur RuO_2/Ru donne une constante diélectrique de 73. En conclusion, quel que soit la structure cristalline (anatase ou rutile), le dopage ALD a pour effet de diminuer la valeur de la constante diélectrique extraite et ce, proportionnellement à la quantité d'ions Al^+ insérée dans la couche. La nature des structures MIM élaborées au cours de cette thèse détermine clairement deux facteurs influençant la densité de capacité qui sont le métal d'électrode inférieure et le niveau de dopage ALD du diélectrique.

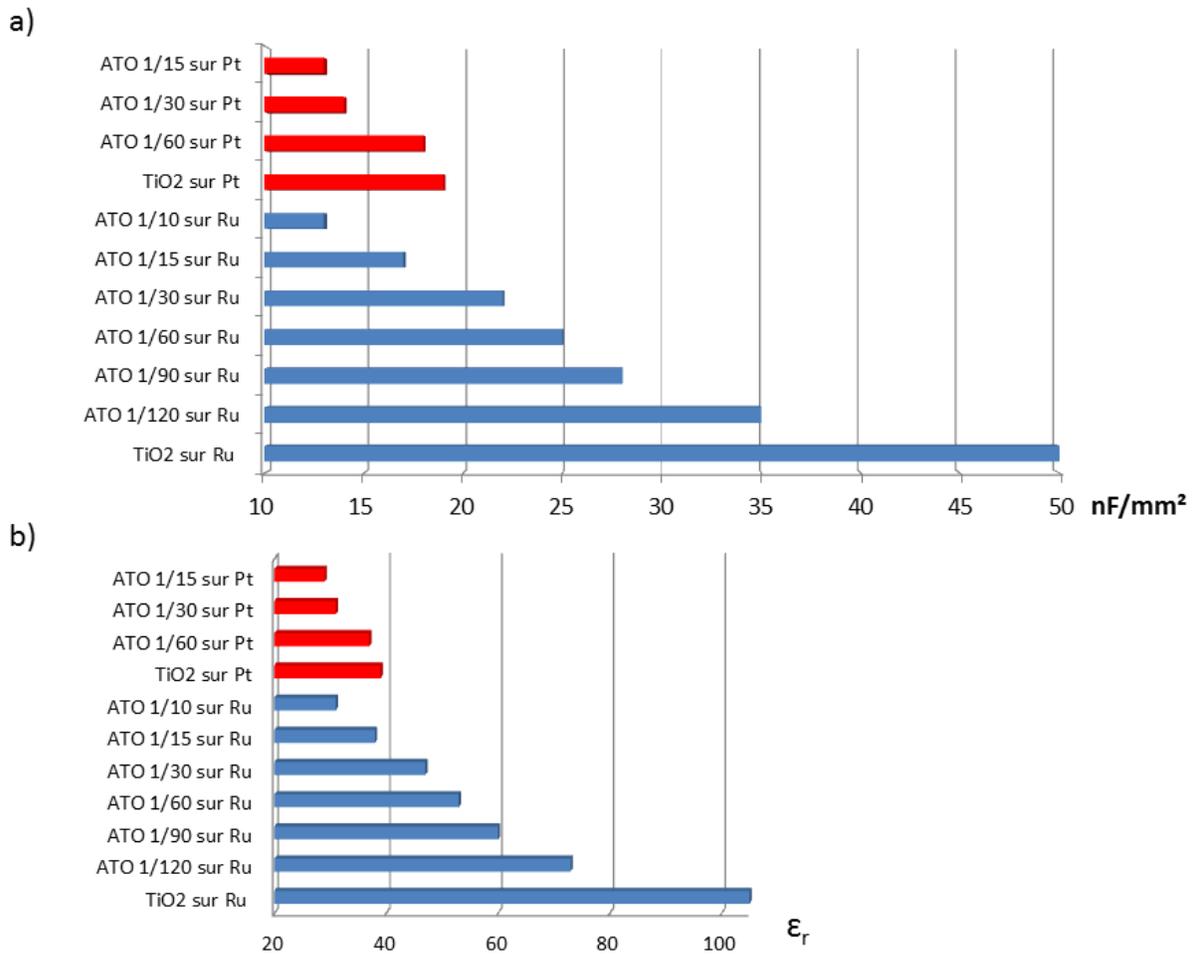


Figure 66 : Densité surfacique de capacité (a) et constante diélectrique extraite ϵ_r (b) déterminées à partir de différentes structures MIM.

2) Les différents facteurs influençant le niveau de courants de fuite

a) Le métal d'électrode

La Figure 67 montre deux caractéristiques courant – tension obtenues sur des structures MIM avec une couche de TiO_2 non dopé, l'une avec une électrode inférieure de RuO_2/Ru et l'autre avec une électrode inférieure de Pt.

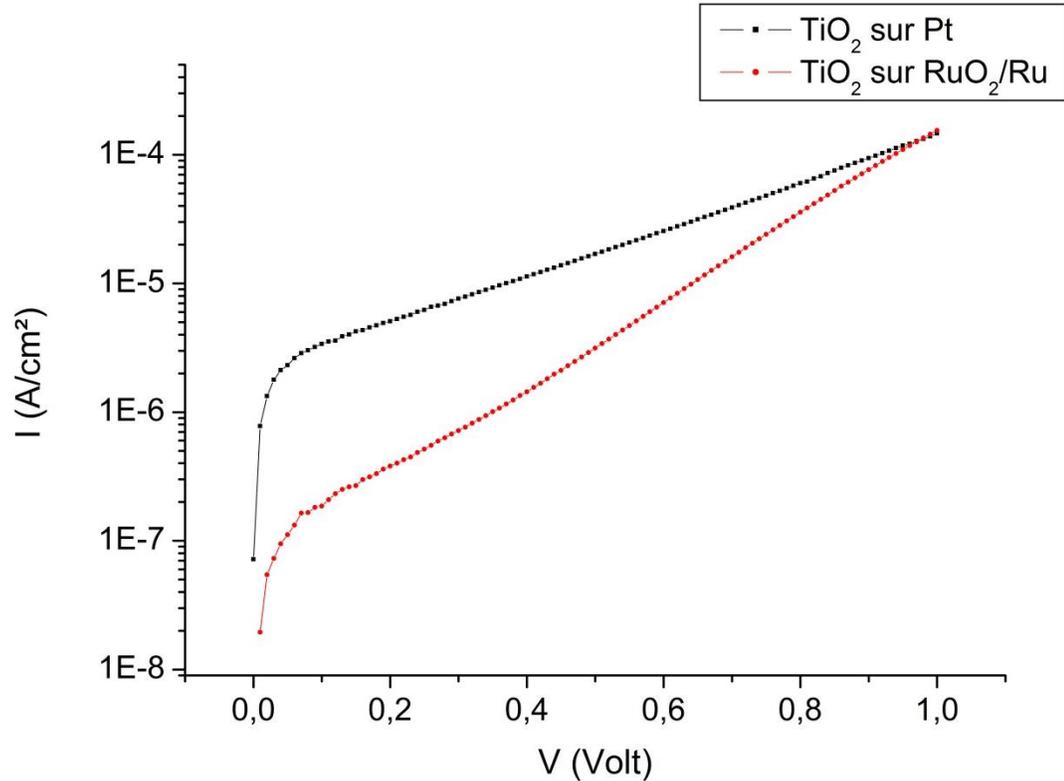


Figure 67 : Caractéristiques courant – tension obtenues sur deux structures MIM avec des métaux d'électrode inférieure différents. Ces caractéristiques donnent une comparaison en termes de courants de fuite pour une tension appliquée de 0 à 1V (injection des électrons par l'électrode inférieure).

Le courant obtenu sur ces caractéristiques courant – tension peut être qualifié de « courant de fuite » à travers l'isolant. La densité de ce courant est un critère de performance pour l'utilisation de ces structures en DRAM. Le schéma de polarisation électrique représenté sur la Figure 67 montre que l'injection des électrons se fait par l'électrode inférieure. Les caractéristiques de la Figure 67 montrent des densités de courant assez différentes entre le cas avec électrode de Pt et celui avec électrode de RuO₂/Ru, notamment pour les faibles polarisations. Une telle différence n'est à priori pas surprenante étant donné la différence de travaux de sortie entre les deux électrodes. On s'attend alors à ce que le transport de charge soit limité par l'interface métal/isolant donc par le travail de sortie du métal. Toutefois, la Figure 67 montre une densité de courant plus élevée dans le cas d'électrode du Pt alors que ce dernier possède un travail de sortie plus élevé. En effet, les travaux de sorties du RuO₂ et du Pt sont

respectivement de 5 eV et 5.6 eV [4]. Toutefois, le travail de sortie lié à la très faible épaisseur du film de RuO₂ (2 à 3 nm) est susceptible d'être influencé par celui du métal sous-jacent, en l'occurrence le Ru dont le travail de sortie est 4.7 eV [4]. Il est donc raisonnable de penser que le travail de sortie de l'électrode RuO₂/Ru est légèrement inférieur à 5 eV. Ainsi, le fait de constater une densité de courant de fuite plus élevée dans le cas du Pt suggère que les mécanismes de conduction en jeu ne semblent pas être limités par l'interface métal/isolant mais plutôt par le volume de l'isolant. Cette notion sera développée plus loin dans ce chapitre.

b) Le dopage du matériau diélectrique

Le dioxyde de titane, sous sa forme rutile, a l'avantage de présenter une constante diélectrique qui est la plus élevée parmi les permittivités diélectriques des oxydes binaires. Toutefois, sa faible valeur de bande interdite (3 eV pour la phase cristalline rutile [6]) et une tendance à former des oxydes sous-stœchiométriques empêchent l'utilisation optimale de ce matériau en tant que diélectrique pour les applications en microélectronique. En considérant le diagramme de phase titane-oxygène, on remarque que celui-ci comporte de très nombreuses phases stables avec une grande variété de structures cristallines (voir Figure 68). On peut donc assez aisément réduire cet oxyde et fabriquer des sous-oxydes (oxydes sous-stœchiométriques) de formule brute TiO_{2-x}. Par conséquent, le matériau tend à présenter des défauts intrinsèques tels que la présence de lacunes d'oxygène ou d'ions Ti³⁺ et Ti⁴⁺ dans certains sites interstitiels du réseau cristallin [7]. Ces défauts ponctuels sont à l'origine d'un dopage type N de la structure (réduction de la largeur de bande interdite) ce qui confère au matériau des niveaux de courants de fuite importants lorsqu'il est soumis à un champ électrique.

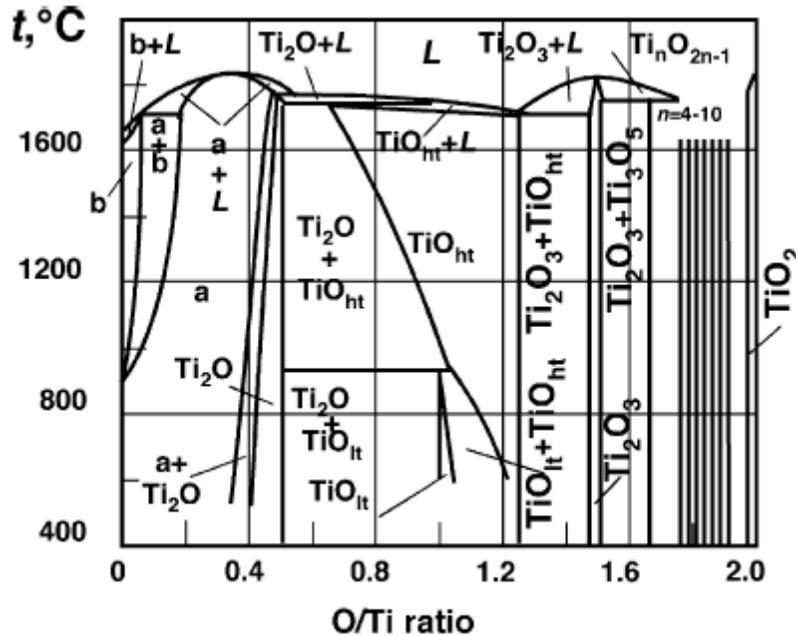


Figure 68 : Diagramme de phase titane – oxygène [5].

Le dopage à l'aluminium peut constituer une solution pour réduire ces courants de fuite. Etant donné que l'aluminium est trivalent et que le titane est tétravalent, le remplacement d'un atome de titane par un atome d'aluminium dans la structure cristalline du TiO_2 , notamment au moyen d'un dopage ALD (voir chapitre 2 – 1) 5) b)), permet de créer des trous et compense ainsi le caractère de dopage donneur intrinsèque du matériau [8]. Les ions Al^+ jouent ainsi le rôle de centres accepteurs d'électrons dans la structure cristalline du TiO_2 et contrebalancent le dopage type N naturel du matériau dans sa phase rutile.

La Figure 69 présente des caractéristiques courant – tension de structures MIM intégrant un diélectrique TiO_2 qui est soit non dopé ou dopé en aluminium à des niveaux de dopage différents. Les conditions de mesures sont semblables à celles définies pour la Figure 67. On constate que le dopage par ALD à l'aide d'atomes d'aluminium permet de diminuer les niveaux de courants de fuite de manière notable en gagnant 3 décades par rapport à une structure avec isolant non dopé. Le niveau de dopage est également à prendre en compte puisque le niveau du dopage de la couche isolante, c'est à dire le nombre de cycle ALD d'aluminium inséré, fait varier la valeur du courant de fuite. En règle générale, on observe que plus le dopage est faible, plus la

valeur du courant de fuite tend à augmenter. Cette tendance se vérifie sur la Figure 69 en comparant par exemple les courbes « ATO 1/120 » et « ATO 1/30 ».

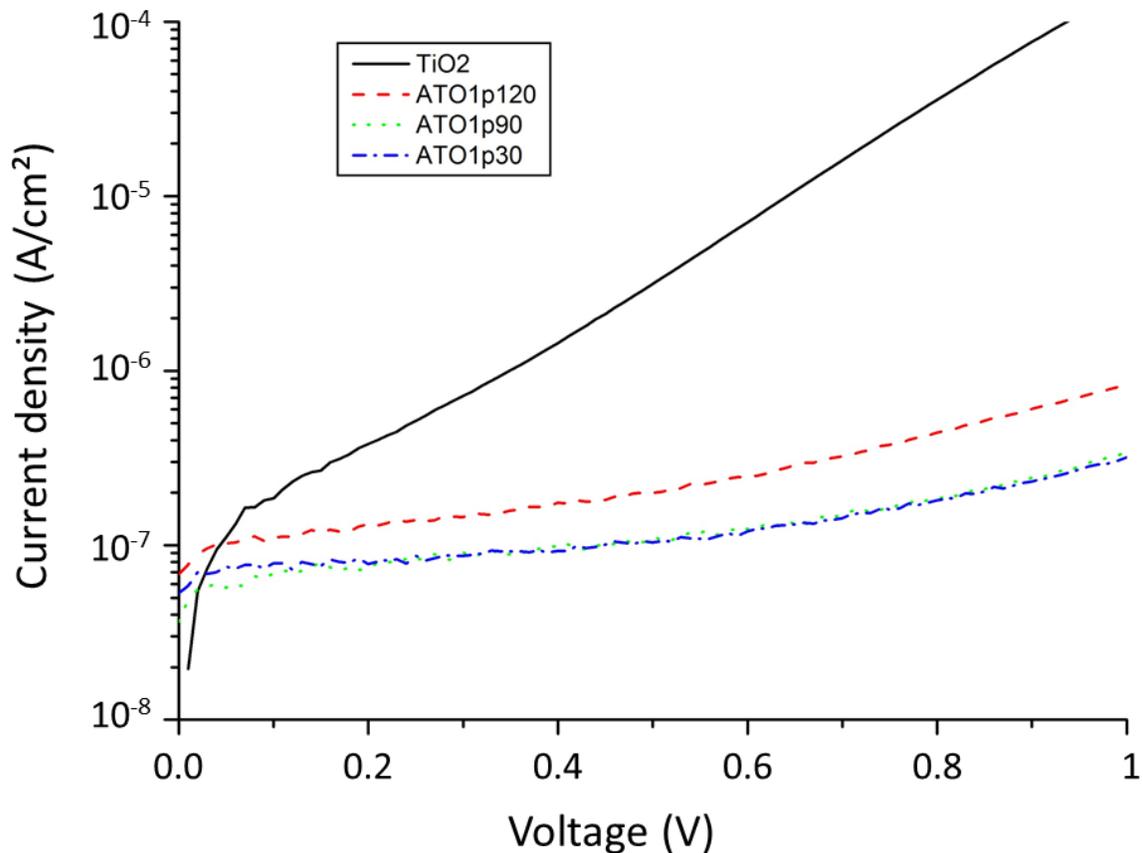


Figure 69 : Caractéristiques courant – tension pour des structures MIM dopées (ATO) et non dopées en aluminium (TiO₂). La polarisation électrique positive conduit à une injection des électrons par l'électrode inférieure de RuO₂/Ru.

c) Rugosité et courants de fuite

Les caractéristiques courant – tension obtenues, et notamment celles de la Figure 67, posent la question du mécanisme de transport à l'origine du courant de fuite dans la structure MIM et des facteurs qui influent sur ce courant. Parmi ces facteurs, l'état de surface du métal d'électrode inférieure peut jouer un rôle prépondérant dans les niveaux de courants de fuite. Ainsi, une étude I(v) a été effectuée avec des échantillons identiques de type TiO₂ sur RuO₂/Ru mais avec des électrodes inférieures présentant des rugosités différentes (voir Figure 70). La variation de rugosité de l'électrode inférieure est obtenue en modulant les paramètres (temps,

température) déterminant le budget thermique de la phase d'oxydation de l'électrode de Ru qui permet d'obtenir le film mince de RuO₂ sur lequel la couche de TiO₂ est déposée par ALD (voir chapitre 3 – IV 2)). Pour une tension appliquée de 1V, on observe, concernant les courants de fuite, une augmentation de cinq ordres de grandeur en fonction de la rugosité. Ainsi, pour une rugosité de 0,31 nm RMS, la densité de courant à 0.8 V est de l'ordre de 10⁻⁷ A/cm². Cette densité de courant passe à 10⁻¹ A/cm² pour une rugosité de 0,95 nm RMS.

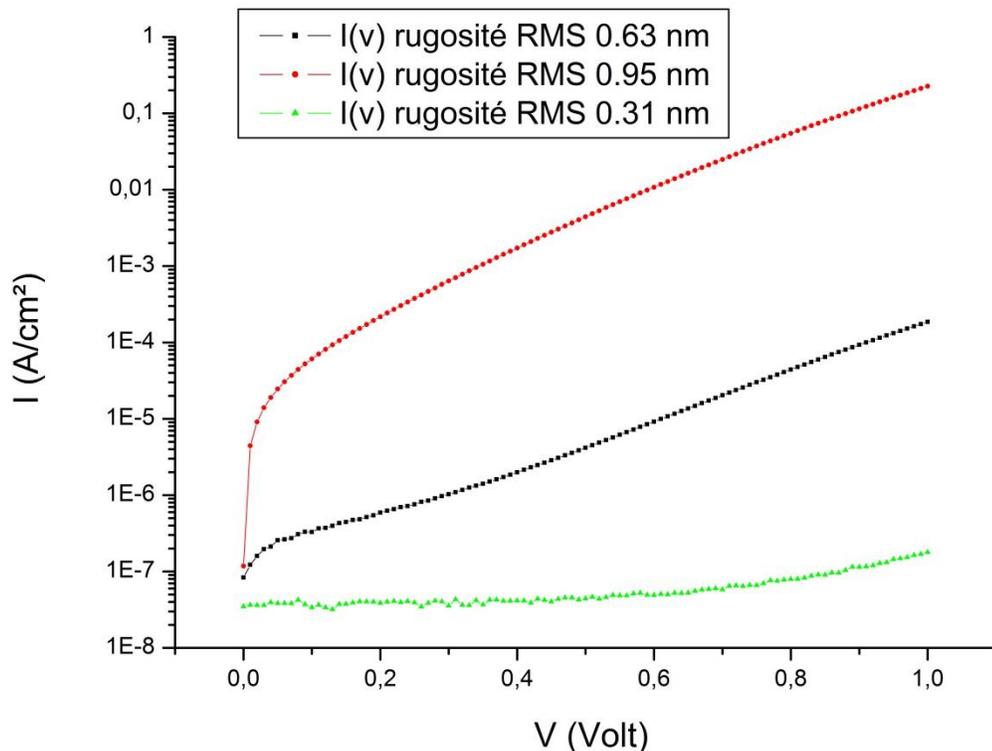


Figure 70 : Caractéristiques courant - tension d'échantillons MIM de type TiO₂ sur une électrode inférieure de RuO₂/Ru présentant des rugosités de surface différentes.

Concernant les courants de fuite, les résultats de la Figure 70 montrent un effet important de la rugosité de l'électrode inférieure sur laquelle la couche de TiO₂ est déposée. L'origine de cette augmentation est très probablement liée au renforcement du champ électrique local par un effet de pointe. En effet, les travaux de Lopes et al. [1] ainsi que ceux de Kim et al. [2] ont

montré que la topographie de surface pouvait provoquer une augmentation locale du champ électrique au niveau des interfaces entre le métal et l'isolant. Ceci s'explique par le fait que les aspérités présentes aux interfaces dévient les lignes de potentiel et modifient ainsi la valeur et la direction du champ électrique. Il se produit alors une élévation importante du champ électrique local dans une zone située juste au-dessus des pointes formées par ces aspérités que l'on appelle des points chauds (voir Figure 61). Comme les mécanismes de conduction dépendent fortement de la valeur du champ électrique, les courants de fuite peuvent ainsi être considérablement accentués par la rugosité des interfaces.

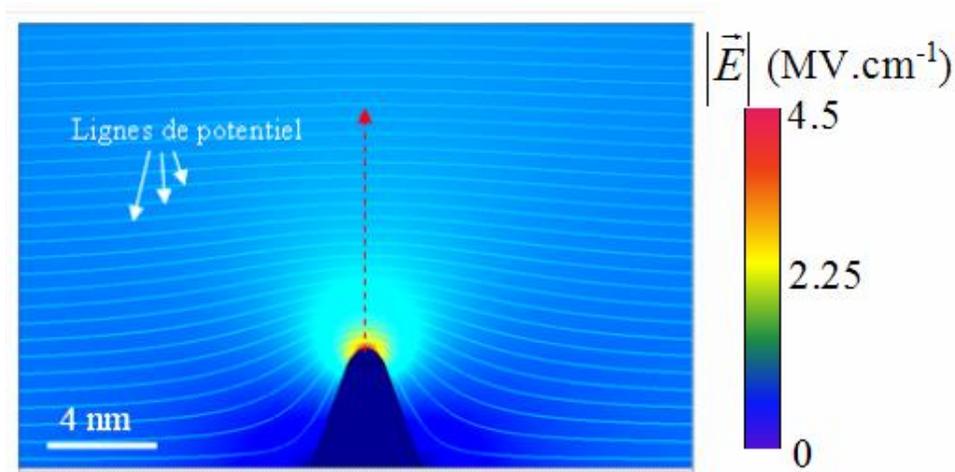


Figure 71 : Superposition du champ électrique et des lignes de potentiel (lignes blanches) calculés autour d'une pointe de 3.5 nm de large et 4 nm de haut. L'écart entre deux lignes de potentiel est égal à 50 mV [3].

La courbe $I(v)$ de la Figure 70 associée à la rugosité RMS de 0.63 nm possède déjà une rugosité R_t de 5.95 nm (voir chapitre 3 – IV) 2)). Cela signifie qu'il existe déjà potentiellement des « pointes de reliefs » de 3 nm de hauteur environ et donc des augmentations locales du champ électrique au-dessus de ces pointes proches de celles explicitées dans la Figure 61 (augmentation du champ électrique de 4.5 MV.cm^{-1} au-dessus de la pointe). De plus, les résultats obtenus en Figure 70 sont cohérents avec l'étude réalisée par Hudec et al. dans laquelle les courants de fuite de condensateurs MIM de type Pt/TiO₂/RuO₂ soumis à une tension

continue de 0.8 Volts sont diminués de deux décades lorsque la rugosité de surface des électrodes inférieures est atténuée au moyen d'un traitement plasma O₂/Ar [9].

Pour la suite de notre étude, toutes les structures MIM utilisées ont été élaborées sur des électrodes inférieures (RuO₂/Ru) présentant une rugosité minimale de 0,34 nm RMS.

3) Influence du profil de dopage sur les propriétés électriques des structures MIM

Des structures MIM comportant des profils de dopage différents ont été caractérisées électriquement afin de déterminer l'influence du dopage sur les caractéristiques électriques de la structure et notamment sur le niveau du courant de fuite.

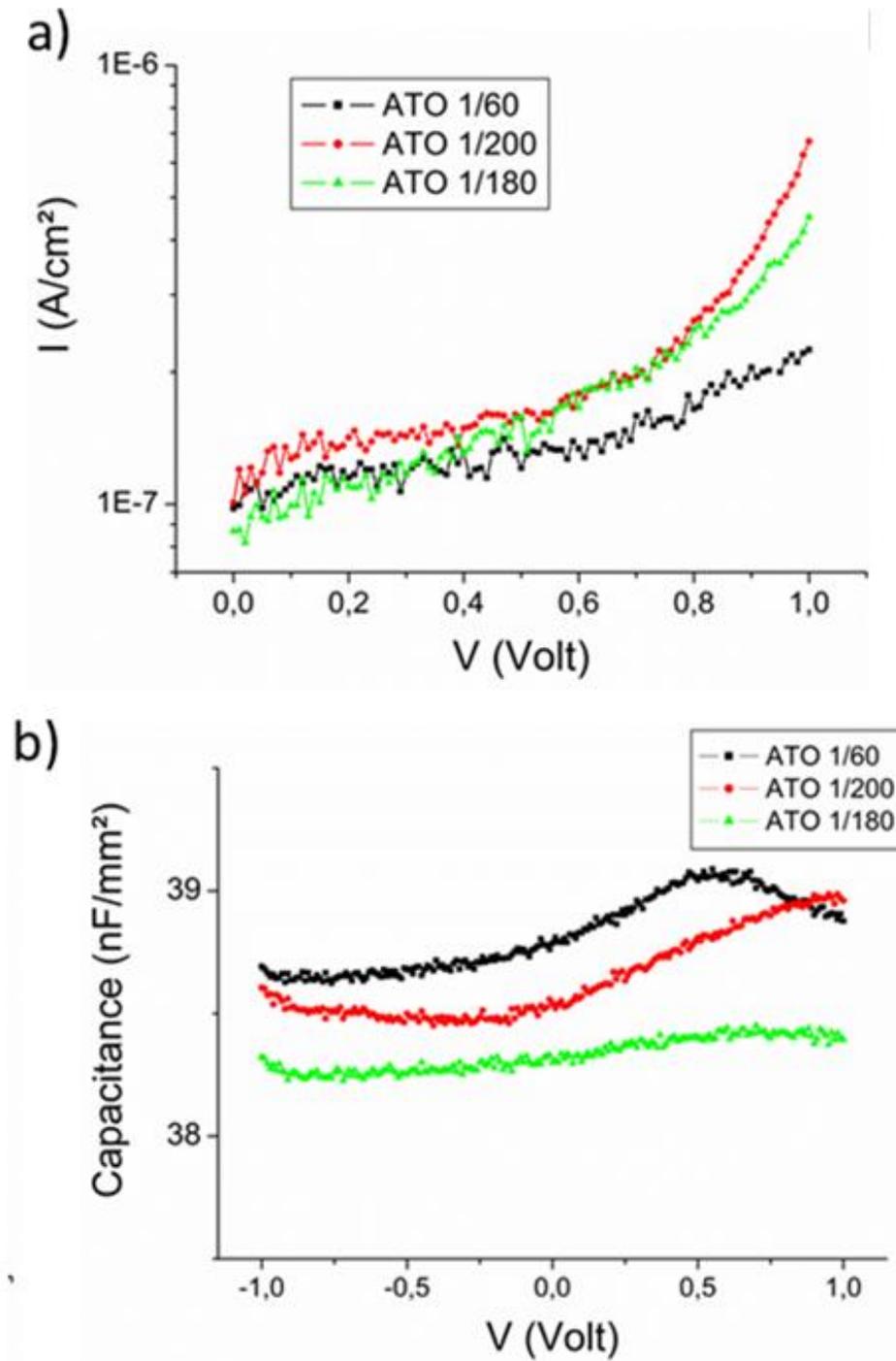


Figure 72 : Caractéristique courant – tension montrant le niveau de courant de fuite (a) et la densité surfacique de la capacité (b) pour des échantillons MIM comportant des profils de dopage ALD différents.

Les trois échantillons dont les caractéristiques électriques sont décrites dans la Figure 72 possèdent la même quantité d'aluminium injectée dans la couche de TiO_2 au moyen d'un dopage ALD. L'épaisseur des isolants est identique (12 nm) mais la répartition des pulses d'aluminium le long de la couche de TiO_2 est différente selon l'échantillon comme le montre la Figure 73.

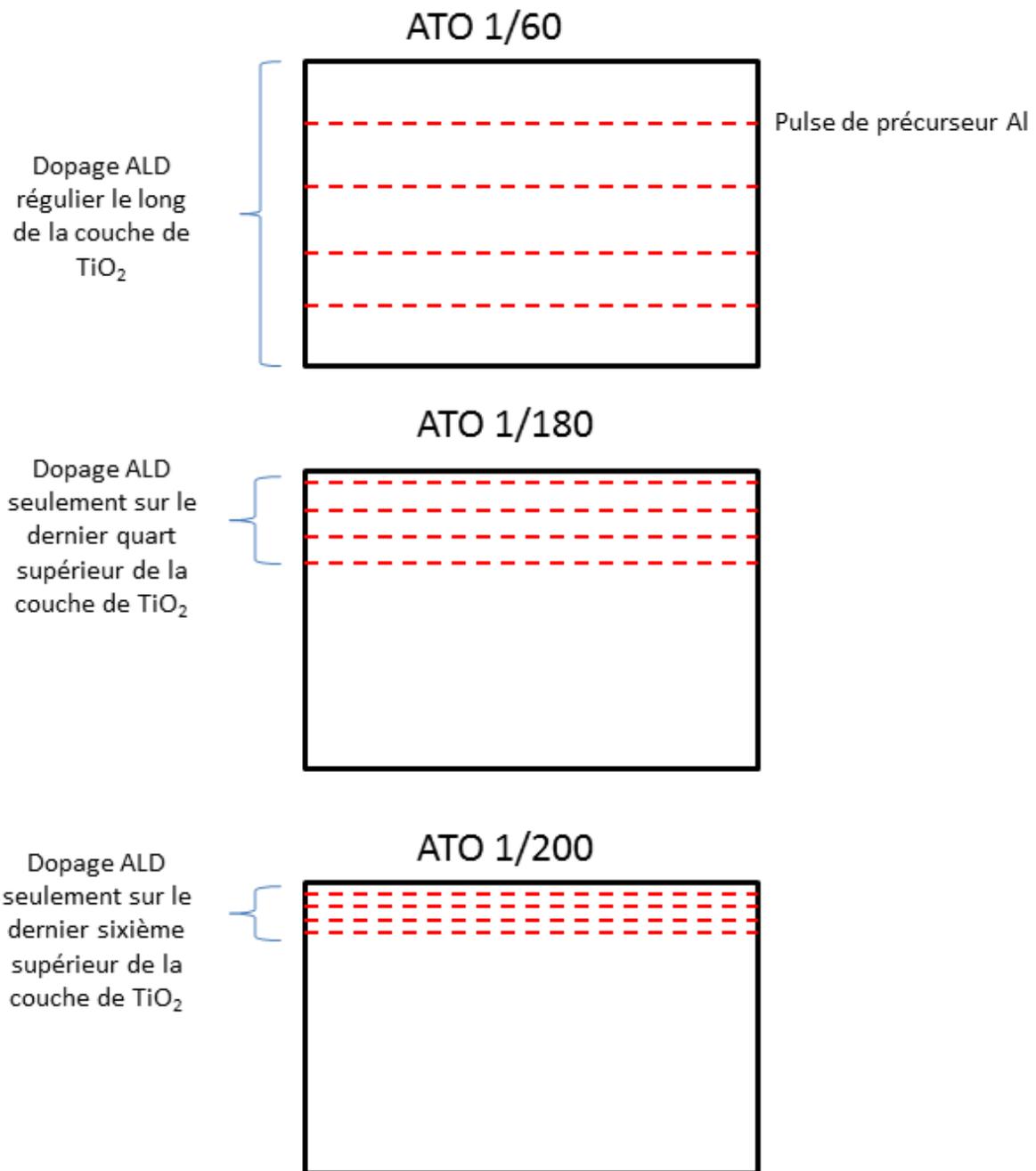


Figure 73 : Schéma illustrant les différents profils de dopage étudiés de la couche de TiO₂.

En effet, l'échantillon ATO 1/60 présente un dopage régulier tout au long de la couche diélectrique, c'est-à-dire un pulse d'aluminium pour soixante cycles de TiO₂. L'échantillon nommé ATO 1/200 présente seulement un dopage sur le dernier 1/6^{ème} de la couche où les quatre pulses d'aluminium sont effectués à partir du 200^{ème} cycle de TiO₂. Enfin, l'échantillon

nommé ATO 1/180 est obtenu en effectuant les quatre pulses d'aluminium à partir du 180^{ème} cycle de TiO₂. Après l'élaboration des échantillons, ceux-ci ont été exposés à un traitement thermique standard de type PDA (Post Deposition Annealing) dont le budget thermique est de 400°C pendant une demi-heure. D'après la Figure 72 a), on observe une diminution des courants de fuite à 1V (une demi-décade environ) pour l'échantillon 1/60 comparativement à l'échantillon 1/180 ou 1/200. D'autre part, comme on sait que le PDA n'affecte pas significativement la distribution des ions Al le long du profil de la couche dopée (voir chapitre 3 – IV) 1)), il est alors possible d'affirmer que la régularité du dopage permet la diminution des valeurs de courants de fuite. Ce résultat semble cohérent avec le caractère donneur d'électrons (dopage type N) du TiO₂ vu précédemment. En effet, un dopage ALD régulier à l'aluminium (ATO 1/60) est à l'origine d'une compensation « plus complète » des électrons en excès présents dans la structure cristalline du TiO₂ comparativement à un dopage partiel de la couche (ATO 1/180 et ATO 1/200). Par ailleurs, d'après la Figure 72b, une très faible variation de capacité surfacique est observée. Ainsi, la valeur de la capacité surfacique est principalement influencée par la quantité d'éléments dopants, comme vu précédemment, et non par le profil de dopage le long de la couche diélectrique.

4) Influence du traitement par plasma O₂/Ar de la couche du diélectrique après déposition

Un autre facteur pouvant influencer le transport de courant à travers la couche diélectrique est l'existence de défauts dans le volume de l'isolant de type lacune d'oxygène par exemple. Un traitement post dépôt sous atmosphère de plasma O₂/Ar a été appliqué à des couches de TiO₂ de différents dopages. Ainsi, des structures MIM avec un diélectrique de type ATO ont été exposées à un plasma O₂/Ar in situ dans la chambre ALD juste après le dépôt du diélectrique. Les paramètres de traitement plasma sont les suivants : la température du porte-substrat est montée de 250°C (température de dépôt) à 400°C, la pression de la chambre ALD est maintenue à 200mTorr (pression de dépôt) et la surface du diélectrique est exposée à un plasma d'une puissance de 300 watts pendant 1 heure. Des caractéristiques courant – tension

ont été réalisées et comparées à des structures identiques n'ayant pas subi de traitement plasma.

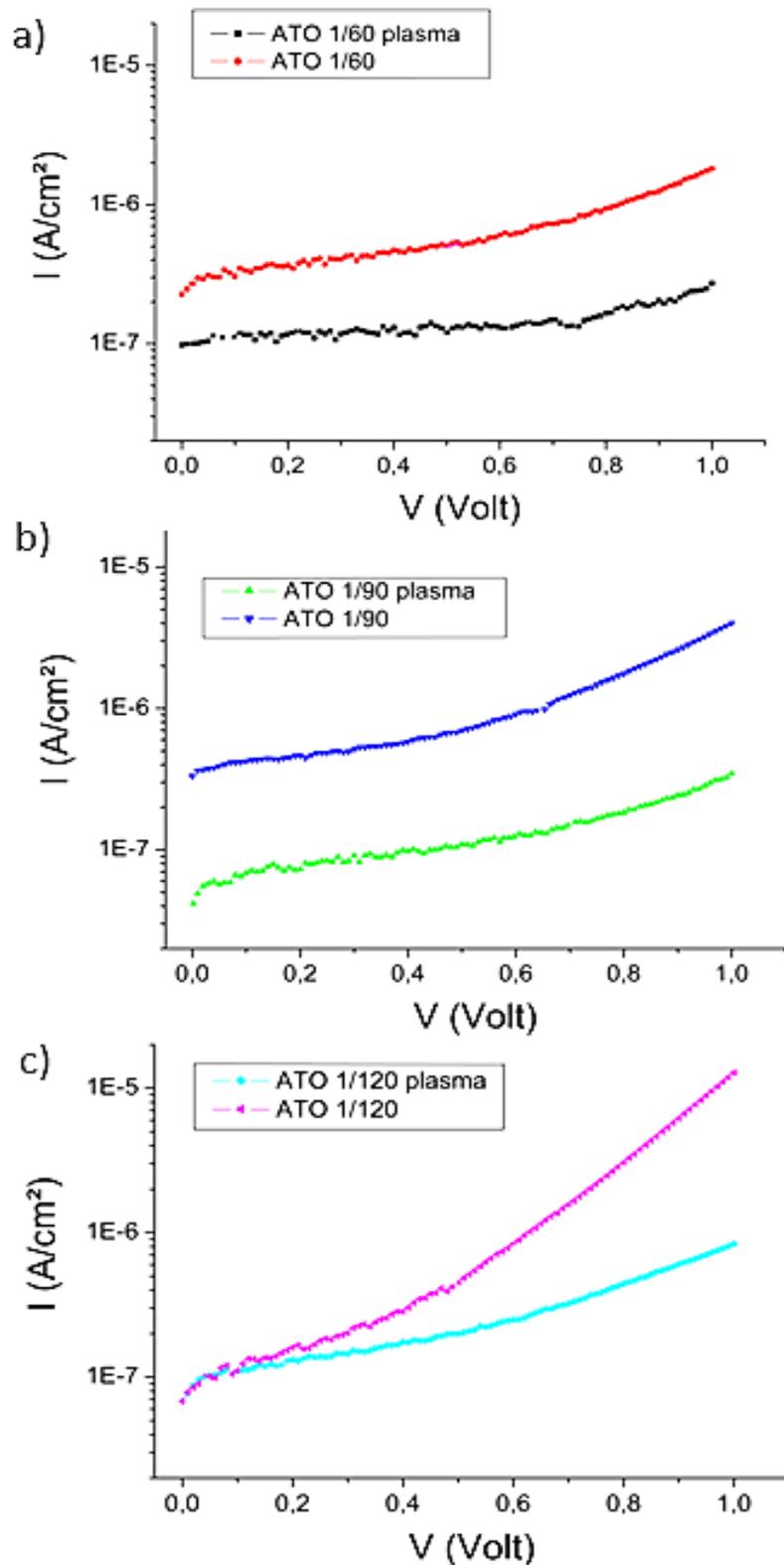


Figure 74 : Caractéristiques courant – tension de structures MIM de type ATO (ATO 1/60 en (a), ATO 1/90 en (b) et ATO 1/120 en (c)) dont le diélectrique a subi un traitement plasma O₂/Ar in-situ et post-dépôt. Comparaison pour chaque structure MIM ATO avec la structure MIM identique à l'exception du traitement plasma.

La Figure 74 montre que le traitement plasma O₂/Ar réduit sensiblement le niveau de courant de fuite et ce, quel que soit le niveau de dopage du diélectrique. En effet, pour une tension appliquée de 1V, les valeurs des courants de fuite mesurées pour les structures avec traitement plasma sont en moyenne inférieures d'une décade à celles obtenues à partir des structures non exposés au plasma. La réduction notable observé dans le courant de fuite des structures traitées sous atmosphère plasma est très probablement liée à la diminution de défauts de type lacunes d'oxygène. En effet, grâce à la température à laquelle le traitement est effectué, les radicaux d'oxygène issus du plasma diffusent à travers la couche du diélectrique pour neutraliser les lacunes d'oxygène. Ces résultats diffèrent de ceux obtenus par Hudec et al. lors d'une étude rapportant qu'aucune amélioration de performances électriques n'avait été noté pour des échantillons intégrant du TiO₂ exposé à un plasma O₂/Ar [9]. La différence entre ces deux résultats peut s'expliquer par l'absence de chauffage des structures dans le cas de Hudec et al. lors des traitements plasmas, ce qui peut fortement limiter la diffusion des espèces du plasma au sein de la couche mince traitée.

5) Courants de conduction en fonction du temps (I(t)) pour des échantillons avec ou sans dopage

L'évolution du courant de fuite observé dans la section précédente de ce chapitre montre que le transport du courant à travers la structure MIM à base de TiO₂ dépend sensiblement des caractéristiques de la couche du diélectrique (défauts, dopage...). Ce courant peut également être influencé par le transport à l'interface électrode/diélectrique. Il existe ainsi plusieurs mécanismes de conduction dont certains peuvent être transitoires. Afin de tenter de dissocier les mécanismes de conduction pouvant être traité par l'interface des mécanismes de conduction transitoires, nous avons réalisé une étude du courant en fonction du temps. Un

schéma de la caractéristique standard du courant de fuite mesuré aux bornes d'un diélectrique sous polarisation constante en fonction du temps est représenté par la Figure 75.

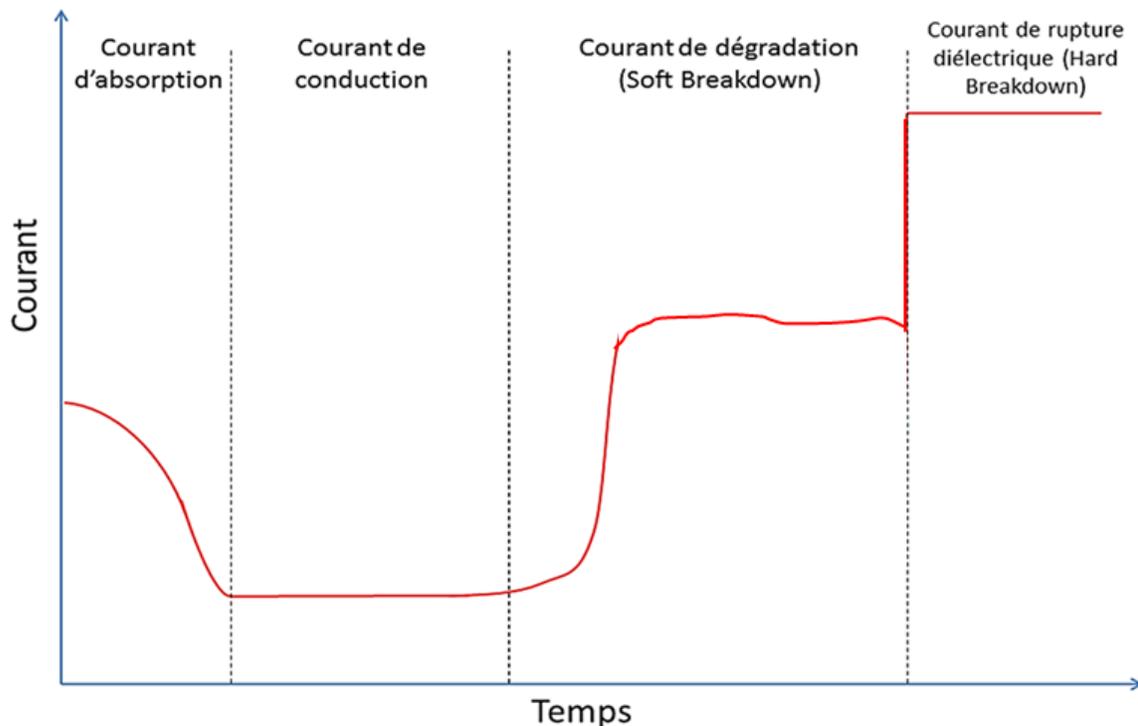


Figure 75 : Représentation schématique d'une caractéristique courant – temps standard mesurée aux bornes d'un diélectrique soumis à une polarisation constante mettant en évidence les différents régimes de courants.

Lorsqu'on applique une tension continue aux bornes du diélectrique, il apparaît tout d'abord un courant de relaxation (également appelé courant d'absorption) correspondant à un courant transitoire indépendant de la tension appliquée et issu des phénomènes de polarisation au sein de l'isolant. Ce courant de relaxation est généralement décrit par la loi de Curie – Von Schweidler [10] donnée par l'équation ci-dessous. Selon cette loi, le courant peut être décomposé en deux contributions : une composante représentant le courant de fuite réel $J_{\text{réel}}$ et une composante de relaxation J_{relax} qui évolue selon une loi de puissance décroissante.

$$J = J_{réel} + J_{relax} \text{ avec } J_{relax}(t) = J_0 \times t^{-n} \quad 8$$

Les principaux mécanismes proposés dans la littérature pour justifier l'origine de ces courants de relaxation sont décrits par les modèles de distribution de mécanisme de polarisation interfaciale ou de relaxation de charge d'espace. Ce courant de relaxation laisse ensuite la place au régime de courant de conduction qui est en général la valeur de courant que l'on prend en compte lorsque l'on désire évaluer le niveau de courant de fuite d'un isolant (caractéristique $I(V)$ standard). Ensuite, sous l'action de la tension appliquée de façon prolongée, on constate une augmentation modérée du courant correspondant au « Soft Breakdown » (SBD) que l'on a représenté sur la Figure 75. Ces courants induits par le stress sont encore appelés SILC (Stress Induced Leakage Current) [11]. Pour des temps plus longs, on observe l'apparition d'un plateau indépendant de la surface qui correspond à un courant de conduction concernant une zone bien plus petite que la surface de la structure elle-même. Cela peut s'interpréter par la formation d'un courant filamentaire qui correspondrait à la connexion des défauts générés par le stress de polarisation prolongée d'un bout à l'autre du diélectrique. Enfin, on observe une brusque et très importante montée du courant qui est le claquage proprement dit, appelé « Hard Breakdown » (HBD) ou rupture diélectrique, et qui proviendrait de l'accumulation d'énergie due au passage du courant dans le filament par effet Joule [12].

Dans notre étude, les courants de fuite en fonction du temps ont été mesurés à 25°C pour deux échantillons : l'un comporte une couche de TiO_2 de 12 nm d'épaisseur non dopée, l'autre un diélectrique dopé ATO 1/60 d'une épaisseur de 12 nm. Dans les deux cas, le diélectrique est déposé sur une électrode inférieure de RuO_2/Ru .

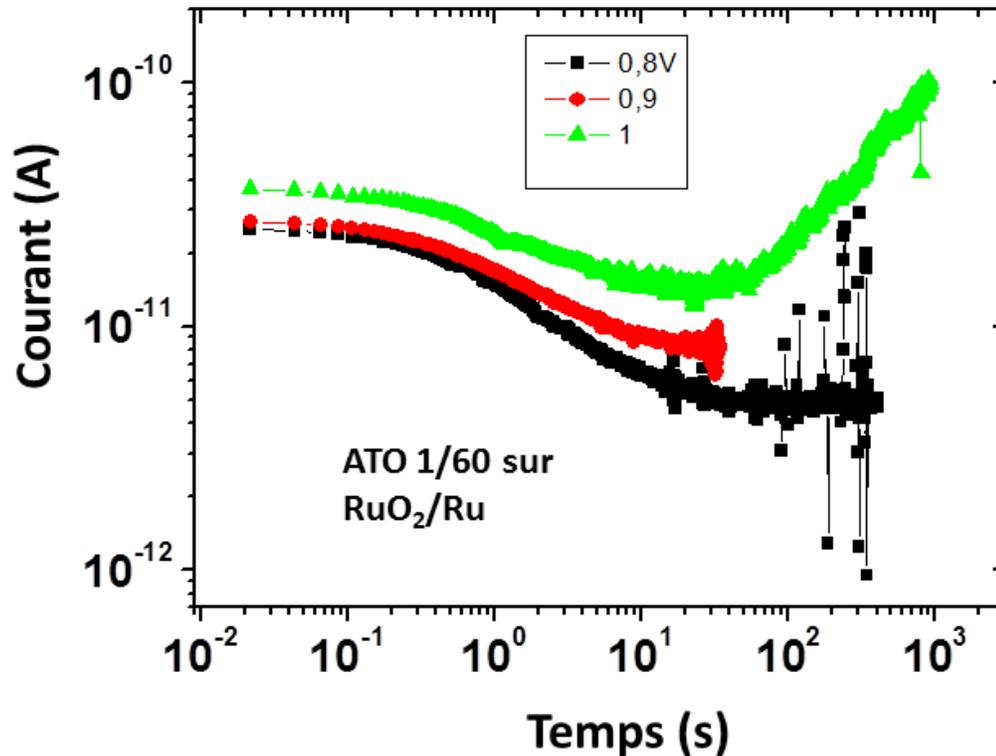


Figure 76 : Caractéristique de courant en fonction du temps ($I(t)$) pour un échantillon de type ATO 1/60 sur RuO₂/Ru mesuré sous différentes valeurs de tensions continues. La mesure est effectuée sur des structures MIM dont l'électrode supérieure présente une surface circulaire de 200 μm de diamètre.

On observe sur la Figure 76 des courbes $I(t)$ caractéristiques de l'évolution des courants de conduction au sein d'un diélectrique soumis à une tension continue [13]. Cette caractéristique comporte plusieurs régimes que l'on peut décrire comme suit. Un premier régime correspond à un courant d'absorption qui s'établit entre 10^{-2} s et 5s. Il est suivi par un régime de conduction situé entre 5s et 100s environ. Le dernier régime observé (au-delà de 100s environ) traduit la dégradation progressive des propriétés diélectriques de la couche isolante avec une augmentation des courants de fuite correspondant au « soft breakdown » ou SILC décrits précédemment. La rupture diélectrique totale (« Hard Breakdown ») de la couche isolante n'est pas observée sur le graphique du fait de l'amplitude trop restreinte de l'échelle de temps. L'augmentation de la tension continue appliquée aux bornes du condensateur entraîne une hausse des valeurs de courants de fuite mais conduit à la même succession des régimes de

courant de fuite [14]. On peut noter que le niveau de courant observé en début de régime de courant d'absorption sous une tension de 0,8 V correspond à celui mesuré sur une caractéristique $I(V)$ standard présentée dans cette thèse, à savoir 10^{-7} A/cm². Toutefois, il est intéressant de noter que lorsque l'on calcule la valeur du courant de fuite à partir du régime de courant de conduction, on obtient une valeur de 10^{-8} A/cm² sous une tension de 0.8 V. Le passage du régime de courant d'absorption à celui de courant de conduction permet donc de diminuer d'une décade la valeur du courant de fuite au sein de la structure MIM. La caractéristique $I(t)$ permet ainsi de déterminer le temps d'attente nécessaire appelé « delay time » après l'application de chaque palier de tension aux bornes de la structure MIM lors de la mesure du courant pour les caractéristiques $I(V)$ si l'on veut s'affranchir du courant d'absorption. Dans notre cas, le « delay time » doit être au moins de 5 secondes.

La Figure 77 présente les courbes $I(t)$ correspondant au deuxième échantillon (TiO₂ non dopé sur RuO₂/Ru) pour plusieurs tensions appliquées. A la différence de l'échantillon ATO 1/60, on n'observe pas les régimes de courants classiques dans un diélectrique en fonction du temps. En effet, il n'existe pas de plage temporelle initiale où l'on distingue un courant d'absorption. Toutefois, pour une tension appliquée de 0,2 V, l'encart met en évidence un faible courant d'absorption qui peut être observé dans la première seconde. Ainsi, mis à part pour des champs électriques très faibles de l'ordre de 0,2 MV/cm, on peut affirmer que les courants de fuite présents dans la couche de TiO₂ non dopé sont trop élevés et masquent la caractéristique $I(t)$ classique en laissant plutôt apparaître un régime de conduction élevée suivi d'une dégradation des propriétés diélectriques après quelques dizaines de secondes (effets SILC ou SBD).

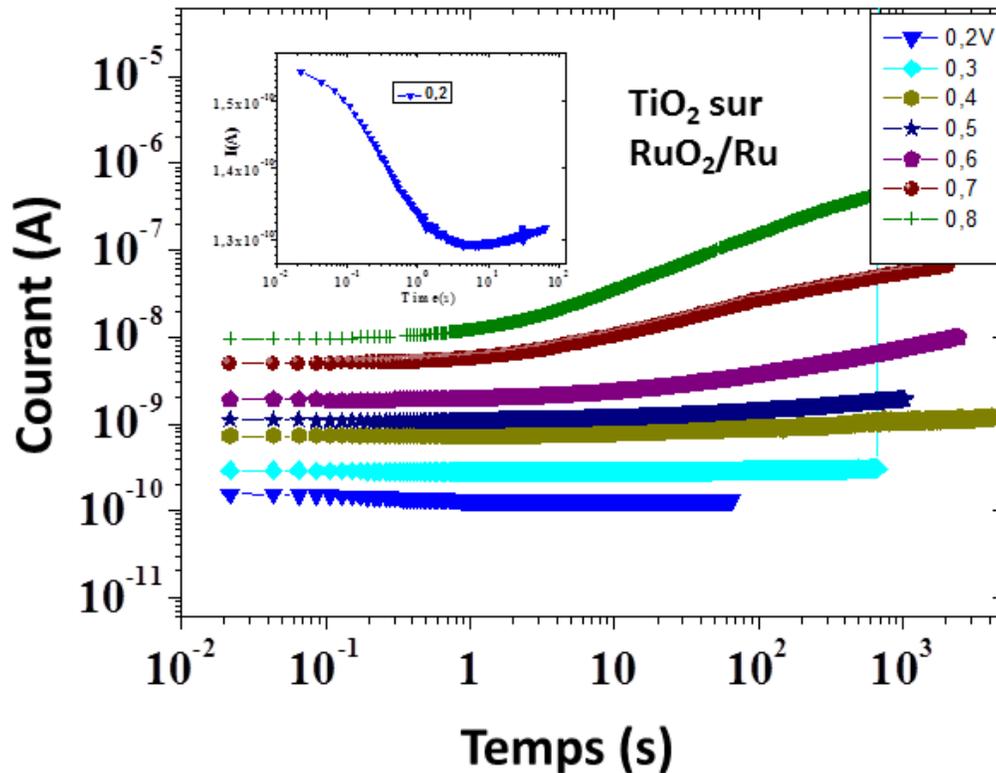


Figure 77 : Caractéristique de courant en fonction du temps ($I(t)$) pour un échantillon de type TiO₂ non dopé sur RuO₂/Ru mesurés pour différentes valeurs de tensions continues appliquées aux bornes de la structure MIM. L’encart en haut à gauche est un agrandissement de la zone du graphique correspondant au début de la mesure sous une tension de 0,2 V.

II. Etude des mécanismes de conduction dans les structures MIM avec couches de TiO₂ dopé aluminium

Des caractérisations électriques $I(V)$ en température ont été effectuées sur différents échantillons afin d’étudier les mécanismes de conduction en jeu dans les couches isolantes ATO des structures MIM élaborées. Les échantillons ont été placés dans une station de mesure sous vide et chauffés à l’aide d’un porte-substrat régulé en température. La Figure 78 représente la caractéristique $I(V)$ d’un échantillon de type ATO 1/90 de 18 nm d’épaisseur obtenu à température ambiante. On remarque sur le graphique qu’il existe clairement deux régimes de courants bien distincts : le premier est présent sur la plage de 0 V à 0,9 V correspondant à des champs électriques jusqu’à 0,5 MV/cm et le second se situe sur la plage de tensions allant de

0,9 V à 2 V ce qui correspond à des champs électriques s'échelonnant de 0,5 MV/cm à 1,1 MV/cm. Plusieurs tentatives de modélisation ont montré que le régime de conduction pour des champs électriques inférieurs à 0,5 MV/cm est difficile à identifier avec les modèles de conceptions de courants conventionnels contrôlés soit par l'interface (Schottky, Fowler - Nordheim), soit par le volume (courants limités par charge d'espace, effet Poole – Frenkel). Ce point sera discuté plus loin dans cette section.

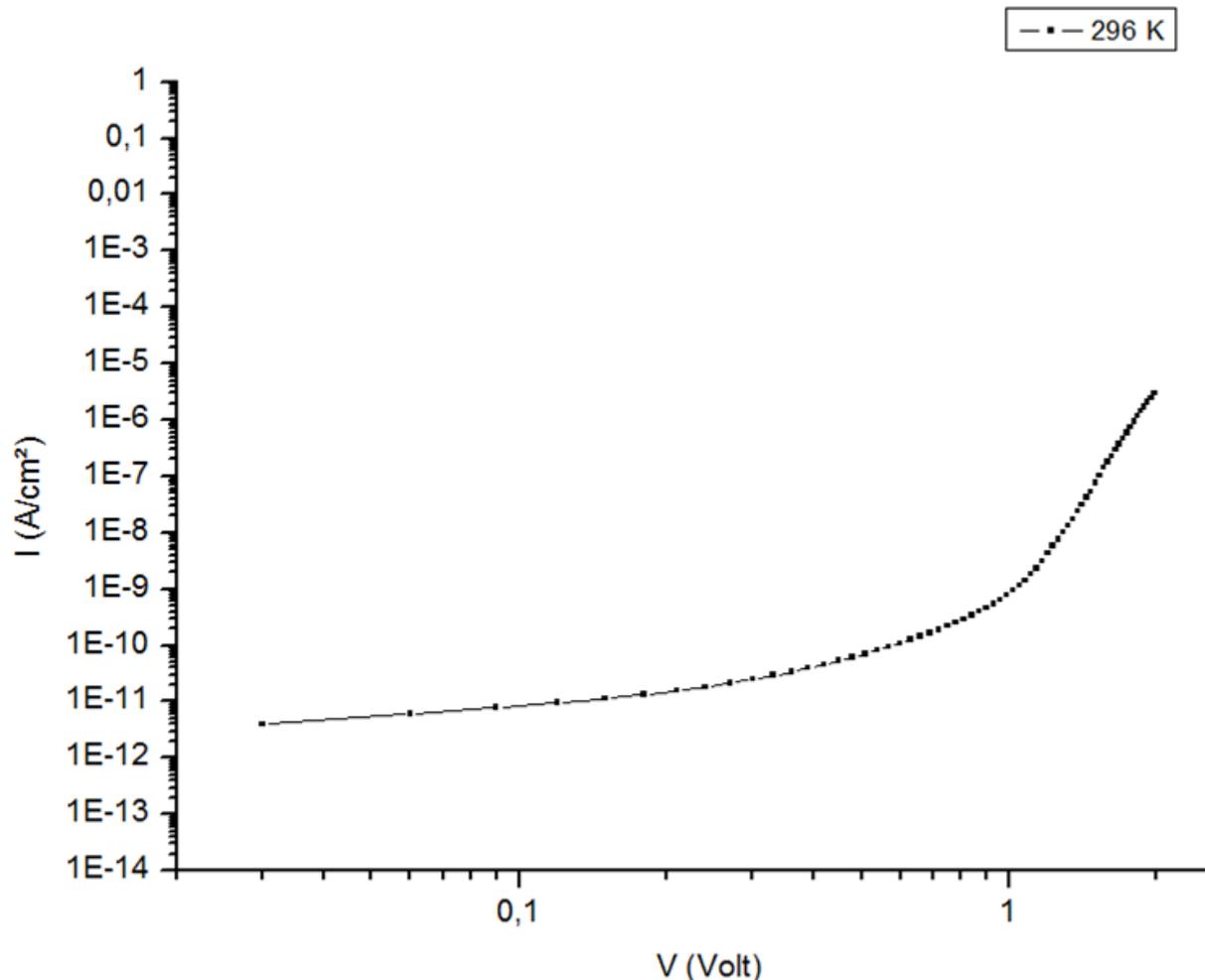


Figure 78 : Caractéristique courant-tension, $I(V)$, obtenue sur un échantillon ATO 1/90 de 18 nm d'épaisseur à température ambiante (296 K).

En revanche, en ce qui concerne la plage supérieure de champs électriques, la Figure 79 représente la caractéristique usuelle que l'on trace pour mettre en évidence un mode de conduction de courant de type Schottky. On observe alors que pour les valeurs de champs

électriques supérieures à 0,5 MV/cm la caractéristique courant-tension décrit une droite ce qui suggère un mode de conduction contrôlé par l'interface de type Schottky (ou émission thermoïonique). Rappelons que le modèle Schottky est décrit par la relation suivante :

$$J = AT^2 \exp\left(\frac{-\phi}{kT}\right) = AT^2 \exp\left[\frac{-(\phi_0 - \beta_s E^{1/2})}{kT}\right] \quad 9$$

Avec A , constante de Richardson-Schottky, donnée par

$A = 4\pi mk^2/h^3 = 120 \text{ Acm}^{-2}\text{K}^{-2}$ (avec m la masse de l'électron et h la constante de Planck),

ϕ_0 , hauteur de barrière de potentiel Schottky

β_s , constante de Schottky, donnée par

$$\beta_s = (q^3/4\epsilon_r\epsilon_0)^{1/2}$$

k , constante de Boltzmann

En exploitant la relation ci-dessus, on peut écrire :

$$\text{Ln}\left(\frac{J}{T^2}\right) = \ln A - \frac{\phi_0}{kT} + \frac{\beta_s E^{1/2}}{kT} \quad 10$$

Cette relation représente la loi mathématique $y=f(x)$ qui peut être utilisée pour modéliser la caractéristique de la Figure 79. Une droite de régression linéaire (en rouge) a été tracée pour la courbe $I(v)$ mesurée à température ambiante à des valeurs de champs électriques correspondantes afin de déterminer expérimentalement la hauteur de barrière Schottky. L'ordonnée à l'origine obtenue en extrapolant la droite de régression linéaire est 38,23. En utilisant l'équation ci-dessus, on peut déterminer l'ordonnée à l'origine de la droite qui a pour valeur $\text{Ln}(A) - \frac{\phi_0}{kT}$. D'après la valeur extraite expérimentalement correspondant à l'intersection

de l'axe des ordonnées avec la droite de régression linéaire, on obtient : $\text{Ln}(A) - \frac{\phi_0}{kT} = 38,23$, ce qui donne $\phi_0 = 1,1$ eV.

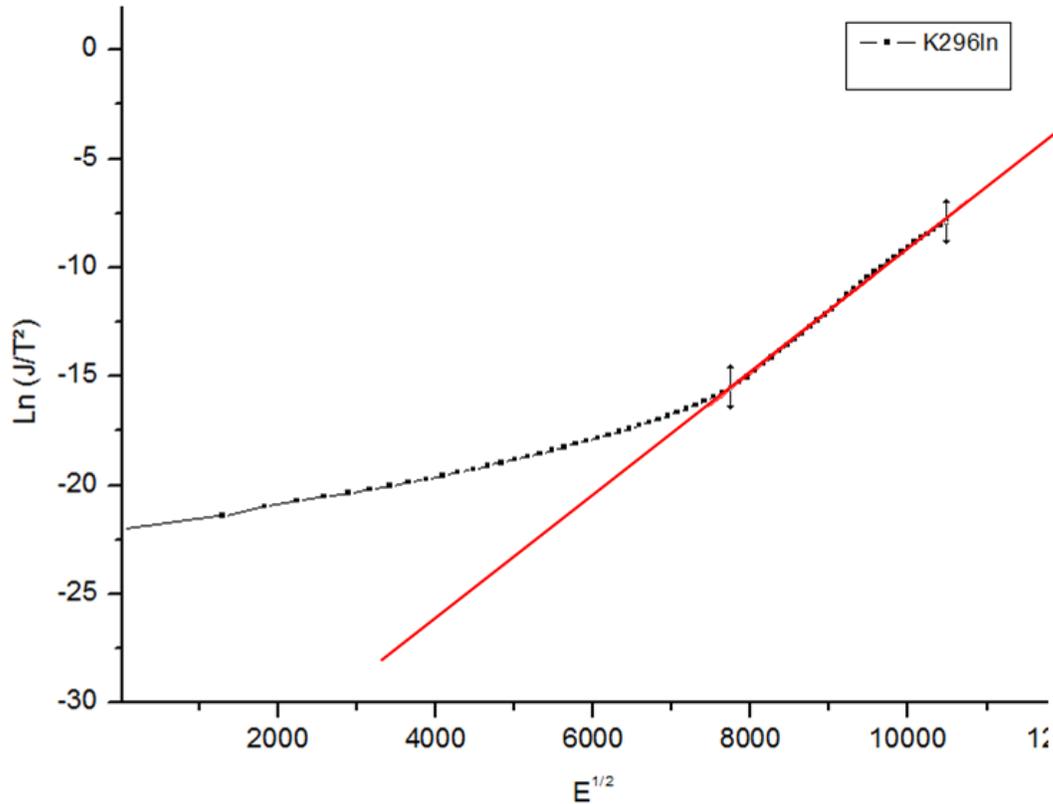


Figure 79 : Graphique représentant $\text{Ln}(J/T^2)$ en fonction de la racine du champ électrique appliquée aux bornes de la structure MIM. Ce graphique met en évidence la présence d'un mode de conduction de courant de type Schottky pour la plage de champs électriques comprise entre 0,5 MV/cm et 1,1 MV/cm. La mesure est effectuée avec un « delay time » de 2 secondes pour chaque palier de tension.

Nous avons vu sur la Figure 78 qu'il était difficile d'identifier le mécanisme de transport pour des champs inférieurs à 0,5 MV/cm avec les modèles de courants de conceptions conventionnels. Par ailleurs, les caractéristiques $I(t)$ ont montré l'existence d'un courant d'absorption pouvant masquer dans le cas du TiO_2 dopé le courant de conduction de la structure MIM. Cet effet pourrait être minimisé en respectant un temps de délai entre l'application de la tension et la mesure du courant. En effet, la Figure 80 permet de constater

l'importance de ce temps de délai (« delay time ») entre l'application de la tension aux bornes du condensateur et l'intégration de la mesure par l'impédancemètre et ce, pour tous les paliers de tension caractérisés. Cette Figure 80 montre que le mode de conduction de type Schottky aux champs électriques supérieurs à 0,5 MV/cm déterminé à l'aide des mesures issues de la Figure 79 est fortement impacté par la composante en courant issue des faibles champs électriques. Ainsi, il est beaucoup moins aisé de distinguer les deux régimes de conduction et la composante de courants des faibles champs électriques semble se superposer au mode de conduction de type Schottky pour des valeurs intermédiaires de champs électriques entre 0,5 MV/cm et 0,7 MV/cm. Cette composante du courant de fuite semble provenir de la phase de courant d'absorption déterminé à l'aide des caractéristiques $I(t)$ pour ce type d'échantillons dans le paragraphe précédent. Ce type de conduction au sein du diélectrique s'apparente à un type de conduction ohmique pouvant être interprété par la présence de charges à l'interface $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ créant une différence de potentiel contraire locale au voisinage de l'interface. Celle-ci semblerait prépondérante pour ces faibles valeurs de champ électriques ($E < 0.5 \text{ MV/cm}$). Toutefois, il est raisonnable de penser que l'on peut s'affranchir de cette « composante ohmique » ayant pour origine la phase de courant d'absorption en effectuant des caractéristiques courant – tension en fonction de la température avec des « delay time » bien supérieurs à 2 secondes et plutôt de l'ordre de la dizaine de secondes. Cependant, ces mesures n'ont pas pu être réalisées dans notre cas à cause d'un manque de souplesse dans les fonctionnalités de l'appareil de mesure connecté au système de porte-substrat régulé en température, celui-ci n'autorisant qu'un « delay time » maximum de deux secondes avant l'intégration de la mesure.

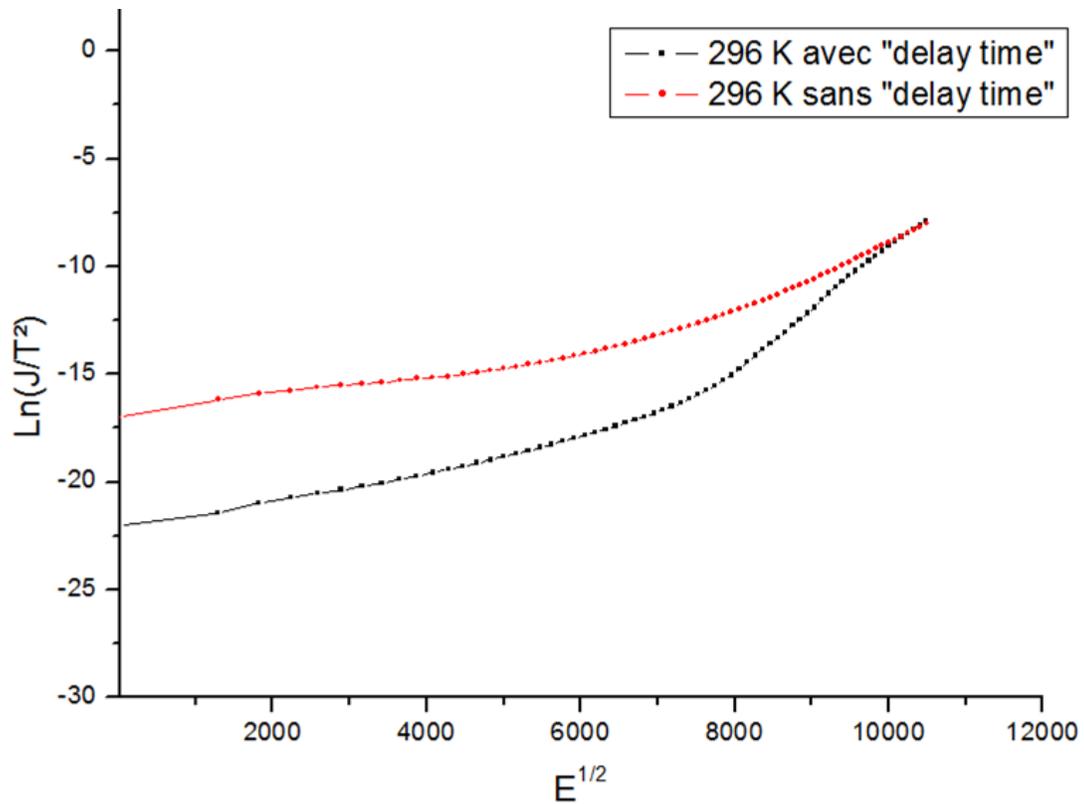


Figure 80 : Graphique représentant $\ln(J/T^2)$ en fonction de la racine du champ électrique appliquée aux bornes de la structure MIM. Les mesures sont effectuées à température ambiante avec et sans « delay time » pour chaque palier de tension.

Afin de calculer les hauteurs de barrière théoriques selon les différents modèles d'alignement de bandes, on représente en Figure 81 les diagrammes de bandes schématiques associés aux deux modèles utilisés : le modèle Schottky et le modèle CNL (Charge Neutrality Level).

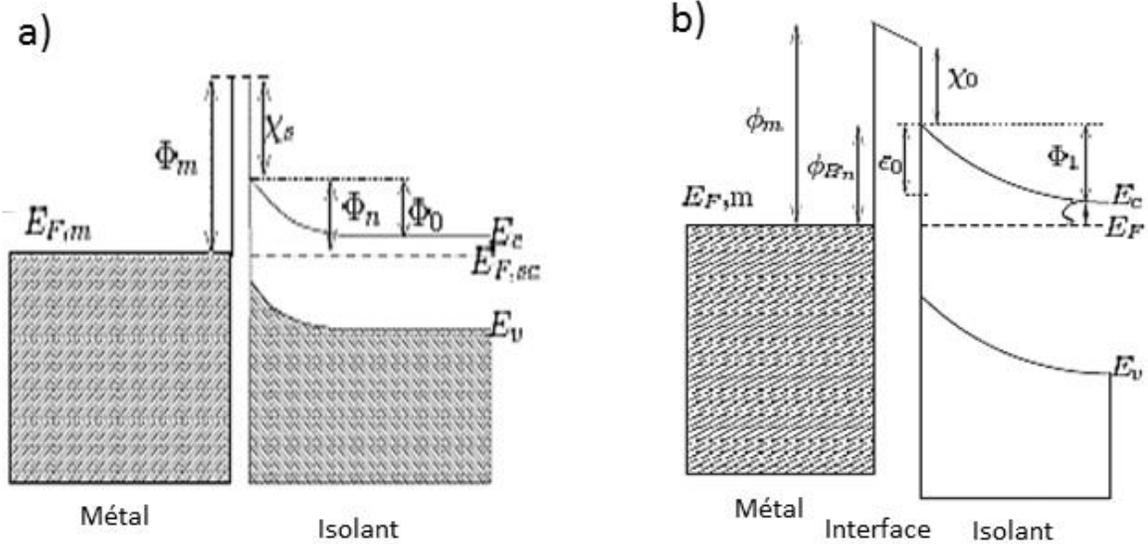


Figure 81 : Diagrammes de bandes schématiques représentant en (a) le modèle Schottky d'alignement de bandes et en (b) le modèle CNL. Dans le modèle Schottky, la barrière d'énergie ϕ_n ne dépend que de l'affinité électronique de l'isolant χ_s et du travail de sortie du métal ϕ_m . Dans le modèle CNL, la barrière d'énergie ϕ_{Bn} est comprise entre ϵ_0 (barrière d'énergie du modèle de Baarden) et $\phi_m - \chi_0$ (barrière d'énergie du modèle Schottky).

D'un point de vue théorique, si l'on considère le calcul de la barrière de potentiel vue par un électron à l'interface RuO₂/ATO d'après le modèle Schottky (ou modèle de l'affinité électronique), il est alors possible de la comparer à la valeur expérimentale. La hauteur de barrière Schottky ϕ_0 du métal d'électrode RuO₂/Ru vers le diélectrique ATO est défini comme suit :

$$\phi_0 = \phi_m - \chi_s \quad (11)$$

Avec ϕ_m , le travail de sortie du métal d'électrode,

χ_s , l'affinité électronique du diélectrique.

Le travail de sortie du RuO₂ est de 5eV. Toutefois, étant donné la très faible épaisseur de la couche de RuO₂ (2 à 3 nm), il a été démontré que le travail de sortie de la couche de Ru sous-jacente influence de manière significative le travail de sortie du métal d'électrode [15]. Il semble

donc plus pertinent de considérer une valeur de travail de sortie médiane de 4,85 eV située entre celle du RuO₂ (5 eV) et celle plus faible du Ru (4,7 eV) pour le calcul théorique de la hauteur de barrière Schottky. Afin de rendre possible l'estimation de la hauteur de barrière théorique, on considère par approximation que l'affinité électronique de la couche d'ATO est semblable à celle du TiO₂ d'une valeur de 3.9 eV [16]. D'après l'équation (4), on déduit la valeur théorique de la hauteur de barrière Schottky égale à 0.95 eV.

Néanmoins ce modèle d'évaluation de la barrière d'énergie entre un métal et un diélectrique ne tient pas compte des états de surface du diélectrique (présence de défauts à l'interface) et est trop dépendant du travail de sortie du métal. Le modèle « plus réaliste » et souvent utilisé pour l'évaluation de la barrière d'énergie est le modèle du niveau de neutralité de charge (CNL) [17]. L'évaluation de la barrière s'effectue alors à l'aide de l'équation (5).

$$\phi_0 = S(\phi_m - \chi_s) + (1 - S)(E_c - E_F) \quad 12$$

Avec S , le coefficient d'ancrage du niveau de Fermi compris entre 0 et 1,

E_c , l'énergie de la limite inférieure de la bande de conduction,

E_F , l'énergie du niveau de Fermi.

Le coefficient d'ancrage du niveau de Fermi pour des couches diélectriques de TiO₂ a été calculé d'une valeur de 0,18 dans la littérature [19]. La valeur de $(E_c - E_F)$ dépend de la position du niveau de Fermi dans la bande interdite (E_g) du diélectrique. Celle-ci varie en fonction de la stœchiométrie de l'oxyde. Dans le cas général, pour un oxyde de titane stœchiométrique, on considérera une énergie de Fermi E_F située au milieu de sa bande interdite qui est de 3 eV.

D'après l'équation (5), on obtient : $\phi_0 = 0,18 \times (4,85 - 3,9) + (1 - 0,18) \times 1,5 = 1,401$

Ainsi, la hauteur de barrière d'énergie Schottky théorique calculée entre le métal d'électrode RuO₂/Ru et le diélectrique TiO₂ varie de 0.95eV à 1.4 eV selon le modèle d'alignement de bandes sélectionné. La valeur expérimentale moyenne mesurée à partir du graphique de la Figure 79 donne une valeur de 1,1 eV comprise entre les deux valeurs issues des modèles théoriques. Bien que la bande interdite du TiO₂ en phase rutile soit faible, elle ne semble pas

être la source principale des problèmes de courants de fuite. En effet, une barrière de potentiel de 1.5 eV entre le niveau de Fermi du métal d'électrode et la limite inférieure de la bande de conduction du diélectrique suffirait pour supprimer l'émission thermoïonique dans les condensateurs MIM aux champs électriques appliqués ($< 1\text{MV.cm}^{-1}$) [20]. Cette situation correspond à une énergie de Fermi du métal située au milieu de la bande interdite du diélectrique. Toutefois, comme évoqué précédemment dans ce chapitre, la présence de défauts ponctuels intrinsèques du matériau tels que les lacunes d'oxygène entraîne un ancrage du niveau de Fermi (Fermi level pinning) du métal dans la bande interdite du diélectrique. Ce phénomène a pour effet de réduire la hauteur de barrière de potentiel à cause d'un ancrage du niveau de Fermi qui se situe plus haut dans la bande interdite du diélectrique. La différence entre la limite inférieure de la bande de conduction du diélectrique et l'énergie d'ancrage du niveau de Fermi dans la bande interdite du diélectrique ($E_c - E_f$) présente alors des valeurs proches de 1 eV [8]. En utilisant l'équation (5), on obtient alors : $\phi_0 = 0,18 \times (4,85-3,9) + (1-0,18) \times 1 = 0,991$.

La hauteur de barrière d'énergie, d'une valeur de 0,99 eV, diminue alors de plus de 0,4 eV et constitue ainsi une barrière de potentiel trop faible pour limiter l'injection d'électrons depuis le métal d'électrode dans la bande de conduction du diélectrique. Ce phénomène a pour effet de rendre le condensateur MIM vulnérable aux courants de conduction par émission thermoïonique (effet Schottky).

Pour limiter ce phénomène, il est essentiel d'utiliser des couches de type ATO permettant d'atténuer ces mécanismes de réduction de la hauteur de barrière de potentiel (voir § 1.2)b)). Ainsi, la valeur de 1,1 eV extraite des mesures expérimentales confirme une augmentation de la barrière de potentiel de plus de 0,1 eV par rapport au modèle de courants de conduction prenant en compte l'alignement de bandes avec ancrage du niveau de Fermi. Ce gain de hauteur de barrière permet de diminuer les courants de fuite de 3 décades pour un champ électrique appliqué de 1 MV.cm^{-1} (voir Figure 69). La littérature mentionne même des améliorations en termes de niveaux de courants de fuite encore plus considérables de l'ordre de 5 à 6 décades pour des champs électriques appliqués de 0.8 MV.cm^{-1} [8].

III. Etude des performances électriques en basses fréquences des condensateurs MIM élaborés

La capacité MIM dédiée à l'application DRAM est un type de mémoire à accès aléatoire le plus utilisé dans les ordinateurs et les dispositifs high-tech nomades tels que les tablettes ou les Smartphones. Tous ces dispositifs technologiques fonctionnent à des fréquences élevées de l'ordre du Gigahertz (GHz). Les études conventionnelles des performances capacitives d'une structure MIM présentent des résultats généralement obtenues pour des fréquences comprises entre 1kHz et 100kHz et ne sont pas représentatives des performances réelles des capacités MIM en fonctionnement au sein des dispositifs technologiques. Ainsi, l'étude suivante propose une évaluation des caractéristiques électriques des capacités MIM de type TiO_2 et ATO sur une gamme de fréquences s'échelonnant de 10^{-2} Hz à 10^5 Hz communément appelée plage basses fréquences. Cette étude préliminaire s'inscrit dans un travail global de caractérisation large bande des capacités MIM élaborées qui sera continué au cours d'un travail de thèse subséquent à ce manuscrit.

1) Variation de la capacité en fonction de la fréquence

La Figure 82 présente la variation de la capacité en fonction de la fréquence pour des condensateurs MIM de type TiO_2 et ATO. Les mesures en fréquences sont effectuées sur des diélectriques de 10nm d'épaisseur. L'amplitude de la tension alternative V_{AC} est de 0,1V pour une tension continue appliquée V_{DC} de 0,5V. La tension V_{DC} est fixée à 0,5 V afin de se situer dans la plage usuelle des caractérisations ($I(V)$, $C(V)$) réalisées au cours de ce travail de thèse tout en restant inférieur à des champs électriques engendrant des forts courants de fuite ainsi que la dégradation des structures MIM (champs électriques $> 1 \text{ MV.cm}^{-1}$). Quel que soit le type de condensateur (TiO_2 ou ATO), on constate une diminution de la capacité des condensateurs lorsque la fréquence augmente. Cette diminution de la capacité avec la fréquence est directement corrélée au phénomène de relaxation diélectrique par charges d'espace qui se produit à cette plage de fréquences (voir chapitre 1 – III) 2) b)). Différents mécanismes peuvent

être à l'origine de cette relaxation diélectrique : la conduction par saut ou la polarisation interfaciale.

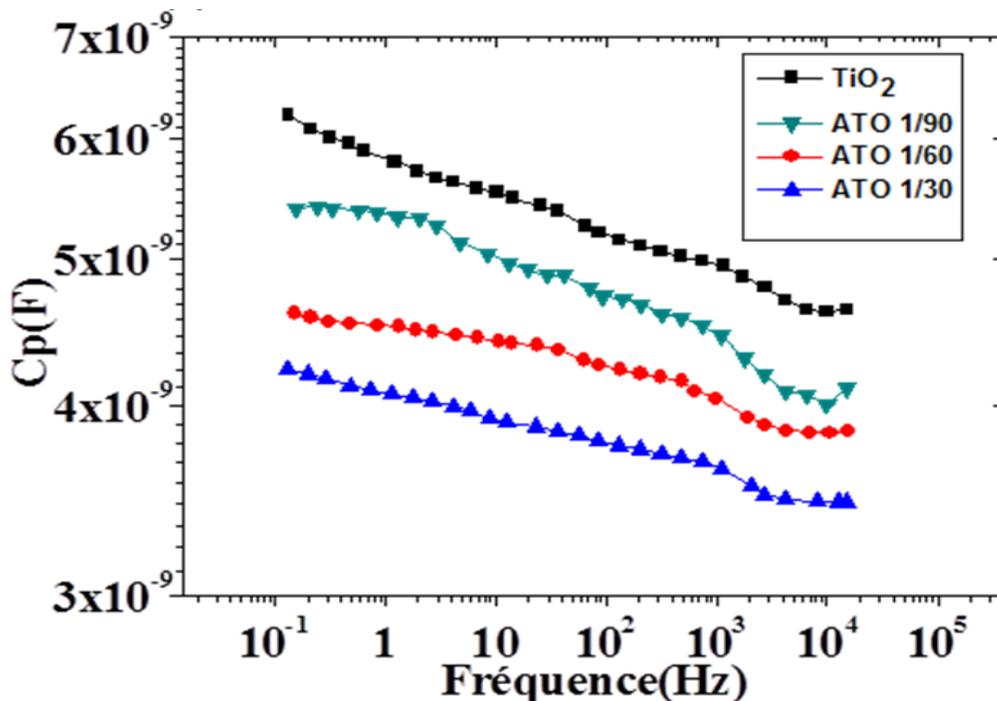


Figure 82 : Variation de la capacité en fonction de la fréquence pour des condensateurs MIM de type TiO₂ et ATO.

Dans la conduction par saut, la présence de défauts dans le diélectrique peut mener à des variations de permittivité avec la fréquence. En effet, ces défauts constituent des puits de potentiel qui peuvent contenir des charges. Sous certaines conditions, ces charges peuvent passer d'un piège à l'autre et donc se déplacer dans le diélectrique. La Figure 83 illustre ce modèle de conduction. Sans champ électrique la probabilité des transitions entre les puits R_{ij} et R_{ji} sont égales et la hauteur de barrière à vaincre pour passer d'un piège vers l'autre est de ΔH . On voit bien que l'application d'un champ électrique a pour effet de diminuer la hauteur de barrière pour sauter du point j vers i ou augmenter la hauteur de barrière pour sauter du point i vers j . Cela a pour effet d'augmenter la probabilité de saut R_{ij} et de diminuer R_{ji} .

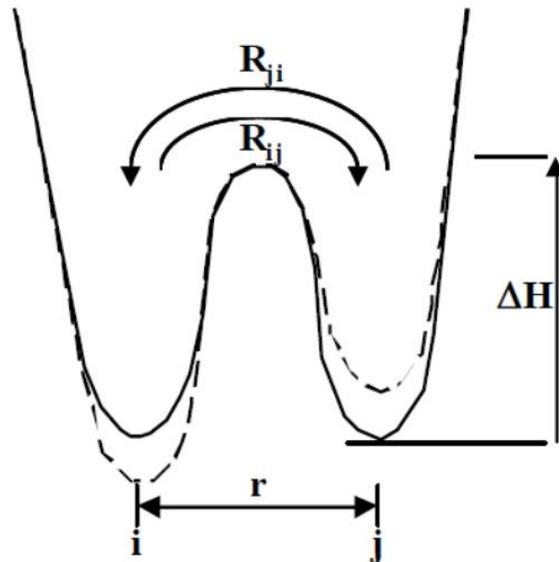


Figure 83 : Modèle de conduction par saut sans champ électrique (trait plein) et avec champ électrique (trait pointillé).

Le phénomène de polarisation interfaciale apparaît lorsque des charges ayant migré dans le diélectrique s'accumulent à l'interface avec l'électrode. Il se forme alors une couche de forte impédance qui est à l'origine d'une augmentation importante de la capacité à basse fréquence.

2) Linéarité en tension de la structure MIM en fonction du type de diélectrique déposé

La linéarité en tension des structures MIM conçues pour des applications de type DRAM ne constitue pas le facteur de performance clé du dispositif. En effet, à la différence des capacités MIM dédiées aux applications analogiques qui nécessitent une grande linéarité en tension, les critères de performance prépondérants pour les capacités MIM de cellules DRAM seront le niveau de courant de fuite et la valeur de capacité surfacique. Néanmoins, l'étude de la linéarité en tension de ces structures au regard des critères ITRS permet d'attester ou non de

l'aptitude du matériau TiO_2 à intégrer des capacités MIM pour application de type mémoire DRAM.

La Figure 84 propose une comparaison des linéarités en tension entre plusieurs structures MIM de type TiO_2 et ATO, de 10 nm d'épaisseur, déposés sur RuO_2/Ru . Ces caractéristiques ont été mesurées avec une tension alternative V_{AC} de 0,1V autour de la tension continue V_{DC} présentée en abscisse. Etant donné que les structures MIM de type TiO_2 présente de fortes valeurs de courants de fuite pour des champs électriques supérieurs à $1 \text{ MV}\cdot\text{cm}^{-1}$ (équivalent à une tension de 1V appliquée aux bornes d'un diélectrique de 10 nm d'épaisseur), on choisit de caractériser les structures MIM sur une plage de tension s'échelonnant de 0 à 1V afin d'éviter une forte chute de la capacité, et de ce fait, une linéarité en tension aberrante au-delà de 1V [21]. Premièrement, on constate sur la Figure 84 que les structures MIM de type TiO_2 dopé aluminium (ATO) présentent de bien meilleures linéarités en tension que la structure MIM de type TiO_2 non dopé. Il semble également que la linéarité en tension s'améliore avec la quantité de dopage aluminium de la couche de TiO_2 . En effet, on observe, par exemple, une meilleure linéarité en tension pour la structure « ATO 1/30 » que pour la structure « ATO 1/90 ». Deux courbes de régression polynomiale de degré 2 ont été associées aux structures MIM « ATO 1/30 » et « TiO_2 » afin de déterminer les coefficients quadratiques et linéaires de linéarité en tension de ces structures et de les comparer aux valeurs de coefficients mentionnés dans les critères ITRS déjà explicités dans le premier chapitre (voir chapitre « Introduction aux matériaux diélectriques en microélectronique »).

Le polynôme de régression linéaire associé aux deux courbes de la Figure 84 modélisant la linéarité en tension des structures MIM peut s'écrire de la manière suivante :

$$\frac{\Delta C}{C_0} = \frac{C(V) - C_0}{C_0} = \alpha \cdot V^2 + \beta \cdot V$$

Dans le cas de la structure « TiO_2 », on obtient après modélisation les coefficients suivants : $\alpha = 0,0212$ et $\beta = 0,04878$.

Pour la structure « ATO 1/30 », on obtient après modélisation les coefficients suivants : $\alpha = -0,00402$ et $\beta = 0,00816$.

La littérature fait état d'une forte dégradation de la linéarité en tension lors du passage du TiO_2 de la phase anatase à la phase rutile avec une dégradation de facteur 5 du coefficient quadratique [22]. Toutefois, le coefficient quadratique calculé pour la structure « TiO_2 » en phase rutile, d'une valeur de 21 200 ppm/V² dans notre cas, reste bien inférieur à la valeur de 63889 ppm/V² mentionnée dans la littérature [22]. En ce qui concerne la structure « ATO 1/30 », on constate que le dopage aluminium de la structure MIM permet de gagner un facteur 10 environ sur les coefficients quadratiques et linéaires de la linéarité en tension. Cette atténuation notable de la non-linéarité en tension peut s'expliquer par l'effet du dopage aluminium sur le nombre de lacunes d'oxygène au sein de la couche de TiO_2 . En effet, on a montré au cours de ce chapitre que le dopage aluminium de la couche de TiO_2 tendait à réduire le nombre de lacunes d'oxygène présentes dans la couche (voir I.2)b)). Or, il a été démontré dans une récente étude ainsi que dans un travail expérimental en température que les lacunes d'oxygène pouvaient être à l'origine de la non-linéarité en tension des diélectriques comportant ces défauts ponctuels [23] [24]. Ainsi, le dopage aluminium de la couche de TiO_2 permettrait d'obtenir des coefficients quadratiques et linéaires de linéarité en tension approchant les valeurs fixées par les critères ITRS, à savoir $\alpha < 100$ ppm/V² et $\beta < 100$ ppm/V.

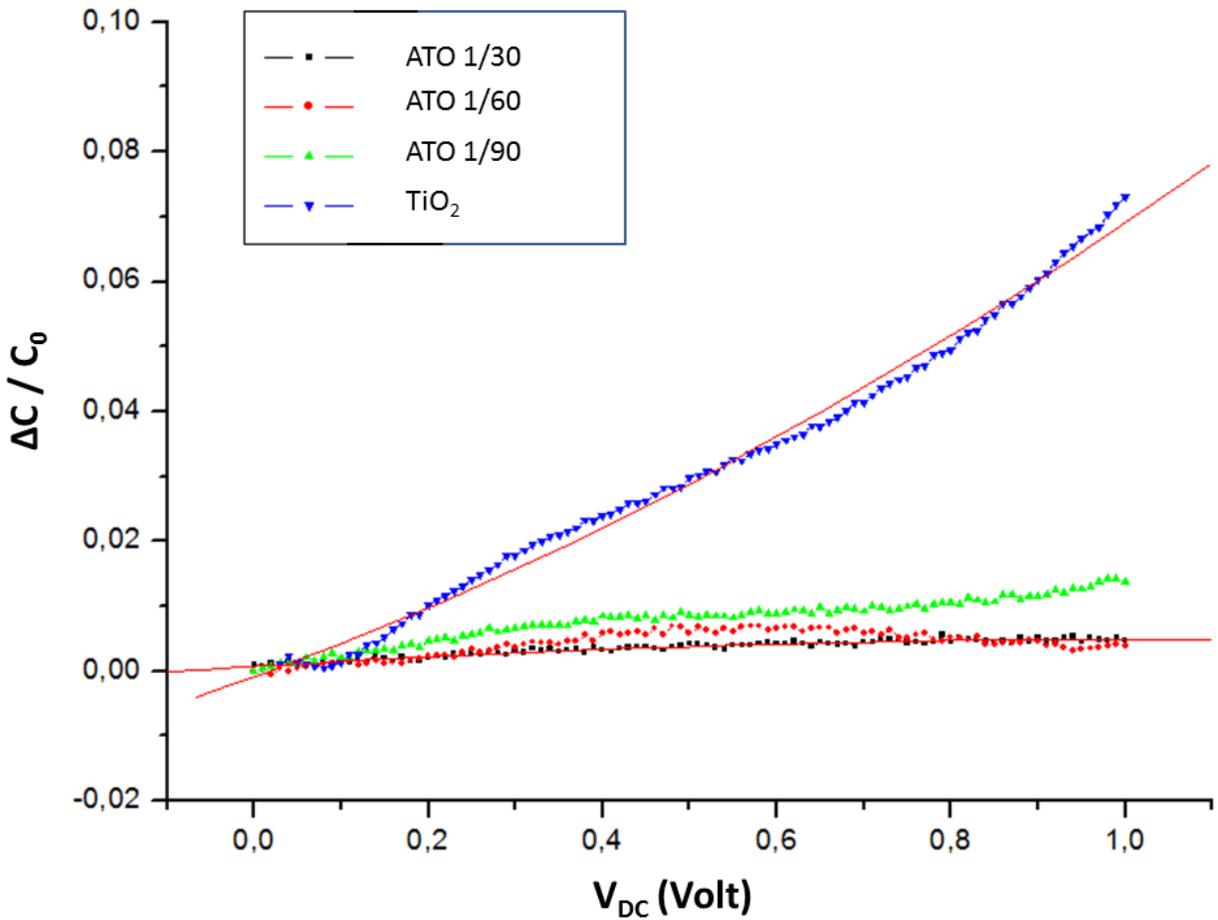


Figure 84 : Linéarité en tension en fonction du type de structures MIM pour une tension V_{DC} appliquée de 0 à 1V ($V_{AC} = 0,1$). Les structures MIM comportent un diélectrique de 10 nm d'épaisseur déposé sur une électrode de RuO_2/Ru . Une courbe de régression polynomiale de degré 2 est associée aux deux structures « ATO 1/30 » et « TiO_2 ».

IV. Conclusion

Le travail effectué dans ce chapitre fait état, dans un premier temps, des propriétés électriques des structures MIM élaborées puis, dans un deuxième temps, propose des éléments d'explications concernant les mécanismes de conduction présents au sein des isolants de ces structures.

Le travail de caractérisation électrique ($I(V)$, $C(V)$) a permis de mettre en évidence les principaux facteurs influençant les performances électriques des différentes structures MIM à base de TiO_2 . Tout d'abord, la constante diélectrique extraite dépend étroitement de la nature du métal d'électrode inférieure puisque celui-ci modifie la structure cristalline de la couche isolante. Le dopage du TiO_2 par des ions aluminium selon un profil régulier le long de la couche permet de réduire drastiquement le niveau de courant de fuite. L'analyse des propriétés électriques des structures MIM a montré que le traitement thermique de type « plasma O_2/Ar in-situ » permettait également de réduire le niveau de courant de fuite. Enfin, il a été démontré que la rugosité de surface de l'électrode de Ru après oxydation, i. e. la rugosité de surface à l'interface métal / isolant, jouait un rôle majeur dans les niveaux de courant de fuite mesurés aux bornes des structures MIM.

Le mode de conduction par effet Schottky a été proposé comme mécanisme de conduction principal à l'origine des courants de fuite présents dans les isolants à base de TiO_2 . Toutefois, une caractérisation $I(t)$ de ces structures a permis de mettre en exergue la nécessité de mesures électriques complémentaires afin de bien séparer les régimes transitoires de courant d'absorption et de courant de conduction au sein du diélectrique.

Enfin, la mesure de linéarité en tension des structures MIM a permis de dévoiler un autre atout potentiel du dopage des couches de TiO_2 par des ions aluminium. En effet, il a été démontré que l'insertion de dopants Al dans la couche de TiO_2 permettait de diminuer la valeur des coefficients quadratiques et linéaires de linéarité en tension d'un facteur 10.

[Références]

- [21] M. C. V. Lopes, S. G. dos Santos, and C. M. Hasenack, *J. Electrochem. Soc.* 143, 1021 (1996)
- [22] Y. S. Kim, Y. H. Lee, K. M. Lim, and M. Y. Sung, *Appl. Phys. Lett.* 74, 2800 (1999)
- [23] Cédric Gaillard, « Etude des propriétés morphologiques, électriques et chimiques de l'interface métal / isolant et de leur impact sur les performances de la capacité TiN/Ta₂O₅/TiN », Thèse de doctorat, Département de Recherche Fondamentale sur la Matière Condensée, Université Joseph Fourier de Grenoble, p. 92 (2006)
- [24] H. B. Michaelson, *J. Appl. Phys.* 48, 11, p. 4729 (1977)
- [25] G.V. Samsonov, *The Oxide Handbook*, IFI/Plenum Press, New York (1982)
- [26] L. Kavan, M. Grätzel, S.E. Gilbert, C. Klemenz, and H.J. Scheel, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996)
- [27] U. Diebold, *Surf. Sci. Rep.* 48, 53 – 229, p. 68 (2003)
- [28] S. K. Kim, G.-J. Choi, S. Y. Lee, M. Seo, S. W. Lee, J. H. Han, H.-S. Ahn, S. Han, and C. S. Hwang, *Adv. Mater.* 20, 8, p. 1429 (2008)
- [29] B. Hudec, K. Hušeková, A. Rosová, J. Šoltýs, R. Rammula, A. Kasikov, T. Uustare, M. Mičušík, M. Omastová, J. Aarik, and K. Fröhlich, *J. Phys. Appl. Phys.* 46, 38, p. 385304 (2013)
- [30] M. Schumacher, and R. Waser, *Integr. Ferroelectr.* 22, 1–4, p. 109 (1998)
- [31] N. K. Patel, and A. Toriumi, *Appl. Phys. Lett.* 64, 14 (1994)
- [32] D. C. Kim, S. Seo, S. E. Ahn, D. S. Suh, M. J. Lee, B. H. Park, I. K. Yoo, I. G. Baek, H. J. Kim, E. K. Yim, J. E. Lee, S. O. Park, H. S. Kim, U. I. Chung, J. T. Moon, and B. I. Ryu, *Appl. Phys. Lett.* 88, 202102 (2013)
- [33] S.B. Desu and I.K. Yoo, *J. Electrochem. Soc.* 140, 9 (1993)

- [34] J.-P. Manceau, S. Bruyere, S. Jeannot, A. Sylvestre, and P. Gonon, *IEEE Trans. Device Mater. Reliab.* 7, 2, p. 315 (2007)
- [35] S. K. Kim, S. Han, W. Jeon, J. H. Yoon, J. H. Han, W. Lee, and C. S. Hwang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 4, 9, p. 4726 (2012)
- [36] J. Robertson, and B. Falabretti, *Mater. Sci. Eng. B* 135, 3, p. 267 (2006)
- [37] A.J. Hartmann, M. Neilson, R.N. Lamb, K.Watanabe, and J.F. Scott, *Appl. Phys. A* 70, 239 (2000)
- [38] J. H. Han, S. Han, W. Lee, S. W. Lee, S. K. Kim, J. Gatineau, C. Dussarrat, and C. S. Hwang, *Appl. Phys. Lett.* 99, 2, p. 022901 (2011)
- [39] J. Robertson, *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct.* 18, 3, p. 1785, (2000)
- [40] W. Jeon, S. H. Rha, W. Lee, Y. W. Yoo, C. H. An, K. H. Jung, S. K. Kim, and C. S. Hwang, *ACS Appl. Mater. Inter.* 6, 7910 (2014)
- [41] K. C. Chiang, C. H. Lai, Albert Chin, H. L. Kao, S. P. McAlister, and C. C. Chi, *IEEE MTT-S Int.* 1, p. 287 (2005)
- [42] Y. H. Wu, C. C. Lin, Y. C. Hu, M. L. Wu, J. R. Wu, and L. L. Chen, *IEEE Electr. Dev. Lett.* 32, 8 (2011)
- [43] P. Gonon, and C. Vallée, *Appl. Phys. Lett.* 90, 142906 (2007)
- [44] F. El Kamel, P. Gonon, and C. Vallée, *Appl. Phys. Lett.* 91, 172909 (2007)

Conclusion générale

Ce travail de thèse portait sur l'élaboration et la caractérisation de structures MIM à base de TiO_2 déposé par ALD. L'objectif de la thèse était de développer des capacités MIM permettant d'atteindre de fortes valeurs de capacité surfacique (100 nF/mm^2) tout en respectant les autres critères de performances électriques fixés par l'ITRS comme le niveau de courant de fuite ou la rigidité diélectrique. Les structures MIM étudiées pourraient constituer à terme la prochaine génération de condensateurs pour des applications de type DRAM. L'augmentation de la densité de capacité de ces condensateurs est continuellement recherchée afin d'accroître les performances des circuits en multipliant les fonctionnalités intégrées à l'arrière des puces en microélectronique.

Le dioxyde de titane a été choisi comme matériau isolant de ces structures MIM car il présente l'avantage d'être l'oxyde binaire possédant la permittivité la plus élevée lorsqu'il est déposé sous sa forme cristalline rutile. Il constitue donc un excellent compromis entre les oxydes complexes à plusieurs cations métalliques (STO, PZT, BST) et les oxydes binaires plus « matures » comme le HfO_2 , le ZrO_2 ou le Ta_2O_5 . Bien qu'ayant des permittivités diélectriques très élevées (de cent à plusieurs milliers), les oxydes complexes présentent de nombreuses difficultés concernant leur intégration dans des structures MIM (techniques de dépôt en couches minces complexes, problèmes de stœchiométrie et de conservation de la permittivité pour les films minces). Quant aux autres oxydes binaires, les nombreux résultats issus de la recherche ont montré qu'il n'était guère possible d'atteindre des valeurs de permittivité supérieures à 50. Le TiO_2 s'est donc avéré comme une solution alternative avec des atouts indéniables tels que la facilité de dépôt en couches minces du matériau, la conservation de sa permittivité pour des films ultra-minces ($< 10 \text{ nm}$) et une constante diélectrique aux alentours de 100 en phase rutile. Afin de rendre possible une future intégration des diélectriques à base d'oxyde de titane dans des structures MIM en architecture 3D, le procédé de dépôt sélectionné

pour notre étude a été le procédé ALD pour l'excellent conformité des films minces élaborés au moyen de cette technique de dépôt.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à l'influence du matériau d'électrode inférieure de la structure MIM dans les propriétés physico-chimiques de la couche mince isolante de TiO_2 . Nous avons proposé une comparaison entre un matériau (Pt) fréquemment utilisé en tant qu'électrode dans les structures MIM pour ses propriétés électriques intéressantes et un matériau (Ru) moins connu pour ce genre d'application. Des techniques d'analyse par rayons X telles que l'analyse par diffraction de rayons X (XRD) et la réflectométrie de rayons X (XRR) ont permis de mettre en évidence un changement de structure cristalline du matériau TiO_2 en fonction de la nature du substrat de dépôt indépendamment des paramètres de procédé de dépôt par ALD. Alors que l'obtention d'une phase rutile du TiO_2 n'est généralement possible que par des conditions de dépôts sévères nécessitant une température élevée ($> 700^\circ\text{C}$), le choix d'une électrode à base de Ru a permis d'obtenir la même phase rutile à des températures de 200°C compatibles avec les budgets thermiques imposés pour le Back-End-Of-Line des puces en microélectronique. Notre étude a démontré que l'obtention de cette phase rutile du TiO_2 nécessitait une oxydation préalable de l'électrode de Ru sur une faible épaisseur (3 nm). Afin de proposer des développements de structures MIM pragmatiques au regard de la production industrielle, nous avons mis en évidence la possibilité d'une oxydation in-situ de l'électrode inférieure de Ru dans la chambre ALD juste avant le dépôt du diélectrique. Le processus physico chimique d'épitaxie locale à l'interface $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ à l'origine de ce changement de phase cristalline du TiO_2 a été mis en lumière au moyen de la caractérisation par microscopie électronique en transmission (TEM).

Une analyse de la rugosité de l'interface électrode inférieure / isolant par microscopie AFM a été menée dans le but d'évaluer l'influence des traitements thermiques sous atmosphère contrôlée sur la topographie de surface de l'électrode inférieure. Cette étape constitue un point clé dans l'élaboration de la structure MIM puisqu'elle va fortement influencer les performances électriques de la capacité associée et notamment le courant de fuite. Il a été démontré que les traitements thermiques entraînaient une dégradation notable de l'état de surface de l'électrode inférieure en terme de rugosité et ce, même à de faibles budgets thermiques.

Enfin, une étude de la composition chimique des couches minces de TiO₂ dopées aluminium a été effectuée au moyen de la technique d'analyse TOF – SIMS. Des profils de composition chimique le long de la couche mince de TiO₂ ont pu être établis en fonction du type de dopage aluminium de la couche réalisé au moyen du procédé de dépôt par ALD. Cette analyse a également permis de démontrer que le traitement thermique standard des capacités MIM post élaboration communément appelé PDA (post deposition annealing) n'affectait en rien la répartition des ions Al le long de la couche dopée.

L'évaluation des performances électriques, constituant la seconde partie de ce travail de thèse, a commencé par une caractérisation standard des niveaux de courants de fuite (I(V)) et des valeurs de capacités surfaciques (C(V)) pour les différentes capacités MIM élaborées. Ce premier travail a permis d'identifier les principaux paramètres influençant ces deux critères de performance électrique. Dans notre cas, les facteurs ayant été identifiés sont les suivants : le métal d'électrode inférieure, la rugosité de l'interface électrode inférieure / isolant, la quantité et le profil de dopage aluminium de la couche de TiO₂, le traitement post dépôt par plasma d'oxygène de la couche isolante et le traitement thermique post élaboration de la capacité MIM (PDA). Le contrôle de ces paramètres a ainsi permis d'élaborer des capacités MIM présentant des performances électriques remarquables au regard des critères ITRS avec des valeurs de capacité surfacique de 35 nF/mm² et des courants de fuite à 0,8V de 5.10⁻⁸ A/cm². L'épaisseur d'oxyde équivalente (EOT) obtenue pour nos capacités MIM intégrant les diélectriques les plus minces (12 nm) est de 0,64, une valeur remarquable pour des structures MIM en architecture à deux dimensions.

Une seconde partie du chapitre a été consacré à la compréhension des mécanismes de conduction au sein de l'isolant de la capacité MIM afin de mieux contrôler les niveaux de courants de fuite. Un mécanisme de conduction de type Schottky a été identifié sur la plage de champ électrique appliquée à nos structures MIM (< 1MV/cm). Cette étude a aussi mis en évidence, par l'intermédiaire de la mesure du courant de fuite de capacités MIM en fonction du temps (I(t)), l'importance du paramètre « delay time » dans les mesures I(v). En effet, ce paramètre permet de s'affranchir de la phase de courant d'absorption et ainsi mesurer le « courant de fuite réel » issu des mécanismes de conduction au sein de l'isolant.

Un travail sur la variation de la capacité dans les basses fréquences ainsi que la linéarité de celle-ci en fonction de la tension a été présenté comme préliminaire à une étude plus complète figurant dans un prochain travail de thèse.

Perspectives

Ce travail de thèse a permis de dévoiler les atouts indéniables des capacités MIM à base de TiO_2 déposé par ALD pour les futures générations de condensateurs pour mémoire DRAM. Cependant, la nécessité d'atteindre des capacités surfaciques encore plus agressives implique le développement de structures MIM identiques en architecture 3D afin d'atteindre des valeurs supérieures à la centaine de nF/mm^2 . L'ajout d'une dimension supplémentaire dans l'élaboration de ces structures MIM représente un enjeu considérable et suscite de nouvelles interrogations. Est-ce que la cristallisation du TiO_2 en phase rutile sera possible en fond de tranchée pour des structures 3D ? L'oxydation de l'électrode de Ru sur une épaisseur suffisante, est-elle réalisable en fond de tranchée ? Doit-on plutôt se tourner vers des gaz précurseurs pour le dépôt de RuO_2 en ALD afin de s'affranchir de l'étape d'oxydation ?

Une autre partie essentielle dans la continuité de ce travail est la caractérisation large bande en fréquence des capacités MIM élaborées. En effet, les systèmes conçus à partir de ces mémoires DRAM fonctionnent le plus souvent dans une gamme de fréquence allant de la centaine de MHz à la dizaine de GHz. Il semble alors indispensable de caractériser les performances électriques des structures MIM et notamment la capacité à ces hautes valeurs de fréquences.

Elaboration et caractérisation de structures Métal – Isolant – Métal à base de TiO₂ déposé par Atomic Layer Deposition

Les besoins de la microélectronique pour les condensateurs de type DRAM sont résumés dans la feuille de route ITRS (International Technology Roadmap for Semiconductors). Des performances électriques telles qu'une épaisseur d'oxyde équivalent (EOT) < 0.5 nm et un niveau de courant de fuite $< 1.10^{-7}$ A/cm² à 0.8 V sont nécessaires. Le dioxyde de Titane constitue un matériau diélectrique de choix pour ce type d'application si l'on considère sa forte constante diélectrique, la plus haute des oxydes binaires. Selon les conditions de croissance de la couche de TiO₂, celle-ci peut se présenter sous forme amorphe ou posséder une structure cristalline appelé phase anatase ou phase rutile. Cette dernière présente une très forte constante diélectrique (90 à 170) selon l'orientation de la maille cristalline) et en fait un atout indéniable pour le développement de condensateur DRAM. Toutefois, cette phase rutile est aussi à l'origine d'un fort courant de fuite mesuré à partir des structures Métal - Isolant - Métal (MIM) associées. De ce fait, il est primordial de savoir contrôler ces courants de fuite tout en gardant la forte valeur de constante diélectrique de la phase rutile. Dans ce travail, nous proposons de travailler sur la croissance des couches minces de TiO₂ intégrées dans des structures MIM et déposées sur des substrats différents tels que des électrodes de RuO₂/Ru ou de Pt. La technique de dépôt employée pour les couches minces de TiO₂ est la technique ALD pour son contrôle très précis de l'épaisseur déposée et sa souplesse d'utilisation pour ce type d'applications. Les propriétés physico-chimiques des couches de TiO₂ et l'influence du substrat sur ces propriétés sont analysées. Des compositions différentes de diélectriques sont élaborées au moyen de la technique de dépôt par ALD et notamment des couches minces de TiO₂ dopés à l'aluminium. Les propriétés électriques de ces couches sont étudiées afin de déterminer les performances électriques des structures MIM associées en termes de courant de fuite et de densité capacitive.

Mots clefs : structure MIM, capacité, TiO₂, constante diélectrique, ALD, courants de fuite.

Development and study of Metal – Insulator – Metal structure consisted of TiO₂ deposited by Atomic Layer Deposition

The requirements for future dynamic random access memory (DRAM) capacitors are summarized in the International Technology Roadmap for Semiconductors. For sub-22 nm node, performances like equivalent oxide thickness (EOT) < 0.5 nm and leakage current density $< 1.10^{-7}$ A/cm² at 0.8 V are required but are difficult to meet. Titanium dioxide (TiO₂) is an attractive dielectric material for such application regarding its high dielectric constant (k). Depending on its growth conditions, TiO₂ can be prepared in amorphous, anatase or rutile phase. Due to its high dielectric constant ranging from 90 to 170, TiO₂ rutile phase is considered as a promising material for capacitors in future generations of Dynamic Random Access Memories (DRAMs). A key issue is how to control the high leakage current of rutile phase while keeping the highest dielectric constant in order to get the best electrical performances. In this work, we investigate the growth of high dielectric constant rutile TiO₂ films in Metal - Insulator - Metal (MIM) structures deposited on different substrates such as RuO₂/Ru or Pt electrodes using ALD (Atomic Layer Deposition). A study of physico-chemical properties of TiO₂ layer and influence of bottom electrodes on TiO₂'s crystalline structure is proposed. Different compositions of dielectrics are processed using flexibility of ALD deposition technique, including Al-doped TiO₂ layers and pure TiO₂ layers. Electrical properties in terms of leakage current or capacitance density of MIM structures embedding that kind of dielectrics and comparison between these MIM structures in terms of electrical performances is proposed in order to determine the best dielectric film composition to meet the requirements for next generation of DRAM capacitors.

Key words: MIM structure, capacitor, TiO₂, dielectric constant, ALD, leakage current.