UNIVERSITÉ DE NANTES
UFR SCIENCES ET TECHNIQUES

———

**ÉCOLE DOCTORALE**
**MATIERE, MOLECULES, MATERIAUX EN PAYS DE LA LOIRE**

N° attribué par la bibliothèque

Année 2010

# Elaboration et caractérisation de matériaux en couches minces pour l'intégration de résistances et condensateurs de fortes valeurs en technologie CMOS.

THÈSE DE DOCTORAT

Discipline : Sciences des matériaux
Spécialité : Electronique

*Présentée*
*et soutenue publiquement par*

**Fatiha CHALLALI**

*Le 08 Juillet 2010, devant le jury ci-dessous*

| | |
|---|---|
| Président | M. Mario MAGLIONE, Directeur de recherche, ICMCB, Université de Bordeaux |
| Rapporteurs | Mme Marilyne GUILLOUX-VIRY, Professeur, Sciences Chimiques (SCR), Universités de Rennes 1 |
| | Mme Marie-Christine HUGON, Maître de Conférences/HDR, LPGP, Université Paris sud |
| Examinateurs | Mme Marie-Paule BESLAND, Chargée de recherche/HDR, IMN, Université de Nantes |
| | M. Antoine GOULLET, Professeur, IMN, Polytech'Nantes |
| | M. Jean-Pierre LANDESMAN, Professeur, IMN, Polytech'Nantes |
| Invités | M. Dominique AVERTY, Maître de Conférences, IREENA, Université de Nantes |
| | M. Alain CHARPENTIER, Ingénieur MHS Electronics, Nantes |

*Directeur de thèse : Jean-Pierre LANDESMAN*
*Co encadrants : Marie-Paule BESLAND, Dominique AVERTY, Alain CHARPENTIER*

# Remerciments

*Cette thèse a été réalisée dans le cadre d'un contrat CIFRE entre l'entreprise MHS Electronics, et deux laboratoires de recherche Nantais, l'Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN) et l'Institut de Recherche en Electrotechnique et Electronique de Nantes Atlantique (IREENA). Sa réalisation a été accompagnée de rencontres marquantes tant professionnelles qu'humaines. Je tiens à remercier toutes les personnes qui ont contribué à l'aboutissement de ce travail dans un contexte parfois difficile.*

*En premier lieu, je tiens à exprimer mes sincères remerciements à Mme. Marilyne GUILLOUX-VIRY, Professeur à l'Université de Rennes et à Mme. Marie Christine HUGON, Maître de Conférence à l'Université de Paris Sud qui ont accepté la responsabilité de juger ce travail en qualité de rapporteurs. Je les remercie également pour les différents échanges très enrichissants dans le cadre de collaborations avec leur laboratoire respectif. Marie Christine, merci également de m'avoir accueilli au sein de ton équipe au LPGP au début de ma thèse avec Dhafira BENZEGGOUTA pour la réalisation des films de BST.*

*Mes remerciements vont aussi à M. Mario MAGLIONE, Directeur de recherche à l'ICMCB de l'université de Bordeaux pour avoir accepté d'examiner ce travail et présider le jury de thèse.*

*J'exprime ma sincère et profonde reconnaissance et mes remerciements à ma co-encadrante (co-directrice) Mme. Marie-Paule BESLAND chargée de recherche CNRS à l'IMN. Je la remercie de m'avoir suivie et toujours soutenue depuis le début de la thèse jusqu'à aujourd'hui. Je la remercie également pour ses conseils avisés, ses corrections et ses encouragements. A ses cotés, j'ai bénéficié de son expérience dans le domaine de la recherche. J'ai beaucoup apprécié de travailler avec toi MP et un grand merci pour tous les dimanches passés à l'IMN avec moi. Un grand merci aussi pour tous les bons moments et balades passés à PIRIAC sur Mer.*

*Je remercie également mon directeur de thèse M. Jean-Pierre LANDESMAN, Professeur à l'école Polytechnique de l'Université de Nantes, qui a été un véritable moteur dans la mise en place du projet de recherche et la création d'une Equipe de Recherche commune entre l'entreprise et les deux laboratoires (ERT).*

*Je remercie vivement mon co-encadrant M. Dominique AVERTY, Maître de Conférences a l'Université de Nantes & directeur du département de physique, pour ses conseils, ses remarques pertinentes et ses corrections suivies toujours d'explications qui m'ont permis d'avancer dans la rédaction de ma thèse. Merci pour son aide et sa disponibilité dans la réalisation des électrodes de TiTaO qui ont permis à ce travail de voir le jour.*

*Je tiens à remercier profondément M. Antoine GOULLET, Professeur à l'école Polytechnique de l'Université de Nantes pour le temps qu'il m'a consacré, pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail, en fait à notre travail moi et Siamak dont il était co-directeur de thèse. Je le remercie également d'avoir accepter de participer à mon jury de thèse. Je salue ses qualités scientifiques, humaines et sa bonne humeur (sans limite). Il n'y a pas que les modèles ellipsométriques qui marchent avec toi, c'est la science qui avance grâce à des scientifiques comme toi. Merci beaucoup Antoine.*

*Un grand merci à mon encadrant au sein de l'entreprise, M. Alain CHARPENTIER, Ex Expert technique chez MHS Electronics, pour tout le travail réalisé pour que le projet puisse démarrer dans de bonnes conditions. Merci pour son soutien durant ces trois années de thèse et un grand merci d'avoir corrigé ma thèse de chez toi, malgré ton départ de l'entreprise à la fin de ma deuxième année de thèse. Je salue ton grand professionnalisme.*

*Merci également à M. Jean-Claude SAUBAT, Ex Expert technique chez MHS Electronics, d'avoir pris le relais après le départ d'Alain, ses qualités humaines, son aide, ses conseils et ses compétences techniques m'ont énormément apporté. Je tiens également à remercier M. Frederic LAINAT, Expert technique chez MHS Electronics (Expert du silicium) pour ses conseils et son aide précieuse depuis mon stage de Master jusqu'à la fin de ma thèse.*

*Je tiens à adresser mes plus profonds remerciements à mon collègue et ami Siamak SALIMY qui a fait une thèse complémentaire à la mienne. Je le remercie pour ses qualités, tant professionnelles qu'humaines, ce qui ont permis à notre travail de se dérouler de la manière la plus efficace et la plus agréable possible. S'il fallait citer quelques-uns des points que j'ai le plus appréciés, je saluerais ta curiosité scientifique, ta pugnacité au travail, ta rigueur et surtout ta bonne humeur, facteur très important d'autant plus que nous avons partagé le même bureau à MHS durant les trois années de thèse et à l'IMN après la thèse. Je te souhaite tout le bonheur, le succès, et la réussite dans tes projets avenirs.*

*Un grand merci à toute l'équipe de Microscopie de l'Université de Nantes avec qui j'ai bien apprécié de travailler, Alain BARREAU (profite bien de ta retraite), Nicolas STEPHANT, Stéphane GROLLEAU (MEB), Nicolas GAUTIER et Eric GAUTRON (TEM) la retraite ce n'est pas pour demain de plus avec la réforme ça risque d'être long….merci pour votre aide dans la caractérisation de mes échantillons.*

*Merci à l'ensemble du personnel des deux laboratoires IMN et l'IREENA. En particulier M. G. OUVRARD & M. J. SAILLARD, Directeurs respectifs de L'IMN et de l'IREENA. Un grand merci à Mme. Agnès GRANIER, responsable de l'équipe PCM de m'avoir accueilli au sein de l'équipe et de m'avoir soutenu pendant la fin de ma thèse. Merci également aux personnes qui ont contribué a l'avancement de mes travaux et plus particulièrement à ceux qui faisaient partie de l'équipe ERT : M. Ahmed RHALABI, Professeur à l'Université de Nantes, M. Christophe CARDINEAU, Directeur de Recherche à l'IMN, M. Hartmut GUNDEL, Professeur à l'Université de Nantes, et M. Raynald SEVENO, Maître de Conférences à l'Université de Nantes, pour les conseils qu'ils ont pu m'apporter durant ces travaux. Je remercie également, Mme Michèle CARETTE, Maître de Conférences à l'école Polytechnique de Nantes pour l'intérêt qu'elle a porté à mon travail et pour les analyses AFM.*

*J'adresse de vifs remerciements à tous les salariés de MHS Electronics (anciens et actuels) qui ont contribué de près ou de loin à l'aboutissement de ce projet et qui nous ont soutenu Siamak et moi dans les moments difficiles traversés par l'entreprise. Merci à M. Gérard GADOT, ancien directeur R&D de MHS Electronics de m'avoir accueilli au sein de l'équipe pour mon stage de Master puis la thèse. Merci également à ceux qui ont participé à ce projet : M. Thierry THEBAULT qui a pris le relais après les départs respectifs d'Alain et JC, M. Serge MEREL qui a pris soin de ma machine de dépôt par PVD, Karine METAYER & P. MAUREL pour la réalisation des recuits, D. BOCQUENE & N. BOUCHAUD, pour la gravure des films, O. CARRIOT pour le dépôt des films TiN et Aluminium, et tous ceux qui ont participé à l'intégration des couches de TiON.*

*Je remercie également mes anciens collègues et amis de MHS Electronics : C. NICOU, D. HUET, B. ROUSSEAU, L. LEBORGNE, B. HERVOUET et M-S. ONG, merci pour tous les bons moments et pique-niques qu'on a passé ensemble.*

*Je remercie tous mes collègues et amis du laboratoire : Les docteurs (anciens thésards) que j'ai connu pendant ma thèse : S. Taleb merci pour tous les bons moments passé ensemble à Nantes et merci de m'avoir prêté une oreille attentive. Y. OUMELAL, j'ai beaucoup apprécié mon séjour aux USA en ta compagnie. Merci à T. BEGOU, E. SOUCHIER, L. LALLEMENT avec qui j'ai partagé mon (leur) bureau à l'IMN. Merci également à F. BOULARD, C. DUQUENNE, F. EL HABER, J.M LORCY et V. LE NADER,… je vous souhaite à tous bonne continuation.*

*Je tiens à remercier et souhaiter beaucoup de courage aux thésards actuels en fin de parcours : K. MAKAOUI (Bon courage pour la fin de ta thèse), A. SOUSSOU, A. TAILLEUR et aux autres doctorants : A. ELMEL, K, AIT AISSA, R. CHANSON (ne parle pas trop à ton ordinateur…économises un peu d'énergie pour la fin de te thèse), S. JACQ …, D. LI …et les autres…Bon courage à tous car le chemin de la thèse est long & fastidieux.*

*Je remercie et je dédie cette thèse à ma deuxième famille (à Paris) mon cousin M. Mohamed SLIMINE MOUSSA et sa femme Farida ainsi que leurs enfants : Médina, Lounis, Mehdi et Amazigh&Nacira. Merci de m'avoir ouvert les portes de votre maison, merci pour tous les bons moments passé en famille à Paris et la chaleur que vous m'avez apporté. Vous m'avez fait l'honneur d'assister à ma soutenance de thèse, je vous en remercie beaucoup.*

*Je remercie également Mon cousin A. OUALI, sa femme Nouara et leurs enfants. Merci beaucoup Amer d'avoir relu ma thèse.*

*Le mot merci ou « Thanmirth en kabyle » ne suffira pas pour exprimer ma gratitude envers ma famille en Algérie. Je vous remercie tous du fond du cœur et je vous dédie cette thèse surtout à toi maman…. Je te remercie pour tous les sacrifices que tu as fait pour nous tes enfants, merci pour ton soutien et tes prières de tous les jours pour que ma vie loin de vous ne soit pas si dure….Maman je te souhaite longue vie (Inchallah).*

***Encore une fois MERCI à tous…***

# *N'abandonne jamais*

*Quand les choses vont vraiment mal comme elles savent si bien le faire quelquefois,*
*Quand la route sur laquelle tu chemines péniblement semble s'achever au sommet d'une colline,*
*Quand les fonds sont bas et que les dettes culminent*
*Tu voudrais sourire, et tu dois pousser des soupirs, quand le souci te pousse dans la déprime,*
*Repose-toi si tu veux... mais n'abandonne pas.*
*La vie est si étrange avec ses revers et ses détours comme chacun de nous a pu l'apprendre un jour, et beaucoup qui ont été abattus par un échec auraient pu réussir s'ils avaient persévéré...*
*N'abandonne pas même si tout semble aller lentement, car un autre souffle peut apporter la réussite.*
*Le succès n'est que l'envers de l'échec, et tu ne peux jamais savoir à quelle distance se trouve le but, qui peut être très proche alors qu'il te semble si lointain.*
*Aussi, continue la lutte au plus fort du combat car c'est quand tout te semble perdu que tu ne dois pas abandonner.*

*Mouloud MAMMERI* [1]

[1] *Mouloud Mammeri (1917-1989): Ecrivain Algérien, auteur de plusieurs romans : « La Colline oubliée » et « Le Sommeil du juste" » en 1952, « L'Opium et le bâton » en 1965 , « La Traversée » en 1982 et bien d'autres.*

# Table des matières


*Introduction Générale* ..... 15

*I Chapitre I : Généralités sur les composants passifs* ..... 21

***I.1 Introduction*** ..... ***23***

***I.2 Marché des composants passifs*** ..... ***23***

***I.3 Technologies des composants passifs*** ..... ***26***

*I.3.1 System in Package (SiP)* ..... 28
*I.3.2 Evolution de la technologie SiP* ..... 29
*I.3.3 System on Chip (SoC)* ..... 29
*I.3.4 Evolution des systèmes SoC* ..... 30
*I.3.5 Comparaison entre SiP et SoC* ..... 30

***I.4 Composants passifs intégrés en CMOS*** ..... ***31***

*I.4.1 La technologie CMOS* ..... 31
*I.4.1.1 Etapes de fabrication* ..... 34
*I.4.1.2 Niveaux d'intégration* ..... 38
*I.4.1.3 Le FEOL: Front End Of Line* ..... 39
*I.4.1.4 Le BEOL: Back End Of Line* ..... 40
*I.4.2 Les composants passifs intégrés en CMOS* ..... 41
*I.4.2.1 Résistances diffusées ou en poly-silicium* ..... 41
*I.4.2.2 Capacités poly-poly, poly-diffusion et poly-métal* ..... 42
*I.4.2.3 Inductances* ..... 44

***I.5 Objectifs et contraintes de l'intégration des composants passifs*** ..... ***44***

*I.5.1 Objectifs* ..... 44
*I.5.2 Contraintes d'intégration* ..... 45

*II Chapitre II : Etat de l'art* ..... 47

***II.1 Introduction*** ..... ***49***

***II.2 Capacités MIM en couches minces*** ..... ***49***

*II.1.1 Caractéristiques requises pour les capacités MIM* ..... 50
*II.1.1.1 Densité surfacique* ..... 51
*II.1.1.2 Pertes diélectriques* ..... 51
*II.1.1.3 Courants de fuite* ..... 52
*II.1.1.4 Tension et champ de claquage* ..... 52
*II.1.1.5 Linéarité en tension* ..... 53
*II.1.2 Etat de l'art des matériaux High-k* ..... 55
*II.1.2.1 Structures monocouches* ..... 55
*II.1.2.2 Structures multicouches* ..... 63
*II.1.3 Matériaux pour électrodes* ..... 67

***II.2 Résistances en couches minces*** ..... ***69***

*II.2.1 Caractéristiques requises pour les résistances en couches minces* ..... 69
*II.2.1.1 Résistivité* ..... 69
*II.2.1.2 Stabilité en température* ..... 69
*II.2.1.3 Linéarité en tension* ..... 70
*II.2.1.4 Tolérance* ..... 70
*II.2.2 Etat de l'art des matériaux résistifs* ..... 70

***II.3 Bilan de l'étude*** ..... ***75***

***II.4 Choix des matériaux pour cette étude*** ..... ***76***

*II.4.1 Critères de choix* ..... 76
*II.4.2 Matériaux retenus* ..... 77

*III Chapitre III : Procédures expérimentales ..... 79*

***III.1 Introduction ..... 81***

***III.2 Techniques de dépôt ..... 81***
*III.2.1 Dépôts par voie chimique ..... 81*
*III.2.2 Dépôts par voie physique ..... 82*

***III.3 Dispositifs expérimentaux ..... 85***
*III.3.1 Réacteur PVD-LPGP ..... 85*
*III.3.2 Réacteur PVD-MHS ..... 87*
*III.3.3 Qualification du réacteur R&D ..... 89*
*III.3.3.1 Qualification physique ..... 89*
*III.3.3.2 Qualification du procédé ..... 90*
*III.3.4 Contraintes techniques ..... 92*

***III.4 Techniques d'analyse des films minces ..... 93***
*III.4.1 Analyses des propriétés physico-chimiques ..... 93*
*III.4.2 Analyse des propriétés optiques ..... 94*
*III.4.3 Caractérisation des propriétés électriques ..... 95*

*Chapitre IV : Etude des matériaux diélectriques : BST et TiTaO ..... 97*

**Introduction ..... 99**

***IV.1 Partie 1 : Etude préliminaire de films BST ..... 101***
*IV.1.1 Contexte de l'étude ..... 101*
*IV.1.2 Description de l'étude ..... 101*
*IV.1.2.1 Conditions expérimentales ..... 101*
*IV.1.2.2 Description des échantillons ..... 102*
*IV.1.3 Etude de l'interface de films de BST sur Pt et $RuO_2$ ..... 103*
*IV.1.3.1 Analyses XPS des films de BST sur Pt et sur $RuO_2$ ..... 103*
*IV.1.3.2 Composition chimique de surface des films de BST sur Pt et $RuO_2$ ..... 108*
*IV.1.4 Effet du recuit sur les films BST déposés sur $RuO_2$ ..... 109*
*IV.1.4.1 Analyse de la structure cristalline ..... 110*
*IV.1.4.2 Analyse de la morphologie par MEB ..... 111*
*IV.1.4.3 Analyse de la microstructure par HRTEM ..... 111*
*IV.1.4.4 Analyse de la composition chimique ..... 113*
*IV.1.4.5 Analyse angulaire par XPS d'un film BST après recuit à 600°C ..... 116*
*IV.1.5 Etudes des propriétés électriques ..... 118*
*IV.1.6 Bilan de l'étude ..... 120*

***IV.2 Partie 2 : Etude de capacités MOS à base de TiTaO ..... 121***
*IV.2.1 Contexte de l'étude ..... 121*
*IV.2.2 Description de l'étude ..... 121*
*IV.2.2.1 Conditions expérimentales ..... 121*
*IV.2.2.2 Caractérisation des échantillons ..... 123*
*IV.2.2.3 Vitesse de dépôt ..... 123*
*IV.2.3 Etude des propriétés physico-chimiques ..... 125*
*IV.2.3.1 Composition chimique ..... 125*
*IV.2.3.2 Morphologie des couches ..... 128*
*IV.2.3.3 Analyse de la microstructure par HRTEM ..... 130*
*IV.2.3.4 Caractérisation de l'interface par HRTEM ..... 130*
*IV.2.4 Etude des propriétés optiques des films de TiTaO ..... 132*
*IV.2.4.1 Description du modèle ellipsométrique utilisé ..... 132*
*IV.2.4.2 Détermination de l'épaisseur et de l'indice optique des films TiTaO ..... 134*
*IV.2.4.3 Détermination du gap optique ..... 136*
*IV.2.4.4 Caractérisation de l'interface par ellipsométrie ..... 137*
*IV.2.5 Etude des propriétés électriques des films TiTaO ..... 138*
*IV.2.5.1 Caractérisations C-V ..... 139*
*IV.2.5.2 Caractérisations I-V ..... 143*
*IV.2.6 Bilan de l'étude ..... 145*

*V Chapitre V : Résistances intégrées à base d'oxynitrure de Titane (TiON).. 147*

***V.1 Introduction ..... 149***

***V.2 Description de l'étude ..... 149***
*V.2.1 Conditions expérimentales ..... 149*
*V.2.2 Caractérisation des échantillons ..... 150*
*V.2.3 Effet des paramètres expérimentaux sur la vitesse de dépôt ..... 151*
*V.2.3.1 Effet de la puissance DC ..... 151*
*V.2.3.2 Effet de la température de dépôt ..... 151*

***V.3 Propriétés physico-chimiques des films TiON ..... 152***
*V.3.1 Composition chimique ..... 152*
*V.3.1.1 Effet de la puissance DC sur la composition chimique ..... 152*
*V.3.1.2 Effet de la température de dépôt sur la composition chimique ..... 154*
*V.3.1.3 Effet du rapport de gaz $O_2/N_2$ sur la composition chimique ..... 155*
*V.3.1.4 Effet de l'interaction des différents paramètres ..... 157*
*V.3.2 Morphologie des films de TiON ..... 160*
*V.3.3 Structure cristalline des films de TiON ..... 162*

***V.4 Effet du recuit sur les films de TiON ..... 163***
*V.4.1 Effet du recuit sur la composition chimique ..... 164*
*V.4.2 Effet du recuit sur la microstructure ..... 164*

***V.5 Propriétés électriques des films de TiON ..... 166***
*V.5.1 Résistivité de films TiON en fonction des paramètres de dépôt ..... 166*
*V.5.1.1 Résistivité en fonction de la puissance DC ..... 167*
*V.5.1.2 Résistivité en fonction de la température de dépôt ..... 167*
*V.5.1.3 Résistivité en fonction du rapport de gaz $O_2/N_2$ ..... 168*
*V.5.2 Corrélation entre résistivité et composition chimique dans les films de TiON ..... 168*
*V.5.3 Reproductibilité des dépôts ..... 169*

***V.6 Bilan et choix des conditions de dépôt pour l'intégration ..... 170***

***V.7 Bilan de l'étude de TiON ..... 179***

*Conclusion générale ..... 181*
*Annexe ..... 187*
*Références Bibliographiques ..... 191*

# *Glossaire*

| | |
|---|---|
| **AFM** | *Atomic Force Microscopy (Microscopie à Force Atomique)* |
| **BEOL** | *Back End Of Line* |
| **CAN** | *Canvertisseurs Analogiques Numériques* |
| **CET** | *Capacitance Equivalent Thickness* |
| **CMOS** | *Complementary Metal Oxide Semiconductor* |
| **CMS** | *Composants Montés en Surface* |
| **CNA** | *Canvertisseurs Numériques Analogiques* |
| **CSD** | *Chimical Solution Deposition* |
| **CVD** | *Chimical Vapor Deposition* |
| **DC** | *Direct Current* |
| **DRX** | *Diffraction des Rayons X* |
| **EDX** | *Energy Dispersive X-ray spectrometry*, |
| **EPCA** | *European Passive Components Industry Association* |
| **ERT** | *Equipe de Recherche Technologique* |
| **FEOL** | *Front End of Line* |
| **FIB** | *Focused Ion Beam* |
| **High-k** | *Matériaux diélectriques à forte permittivité* |
| **HRTEM** | *High Resolution Transmission Electron Microscopy (Microscopie Electronique à Transmission en Haute Résolution* |
| **ILD** | *Inter Layer Dielectric* |
| **IMD** | *Inter Metal Dielectric* |
| **ITRS** | *Internationnal Technology Roadmap for Semiconductors* |
| **LMH** | *Largeur à Mi-Hauteur* |
| **MBE** | *Molecular Beam Epitaxy* |
| **MCM** | *Multi Chip Module* |
| **MCM-C** | *Multi Chip Module Ceramic* |
| **MCM-D** | *Multi Chip Module Deposited* |
| **MCM-L** | *Multi Chip Module Laminate* |
| **MEB** | *Microscopie Electronique à Balayage* |
| **MIM** | *Métal Isolant Métal* |
| **MIS** | *Métal Isolant Semiconducteur* |
| **MOS** | *Métal Oxyde Semiconducteur* |
| **MPSoC** | *Multiprocessors Système on Chip* |
| **PLD** | *Pulsed Laser Depostion* |
| **PVD** | *Physical Vapor Deposition* |
| **R&D** | *Recherche et Dévellopement* |
| **R□** | *Résistance par carré* |
| **RF** | *RadioFréquence* |
| **Rs** | *Sheet Resistance* |
| **SiP** | *System In Package* |
| **SoC** | *System on Chip* |
| **TCC** | *Temperature Coefficient of Capacitance* |
| **TCR** | *Temperature Coefficient of Resistance* |
| **TEM** | *Transmission Electron Microscopy* |
| **VCC** | *Voltage Coefficient of Capacitance* |
| **VCR** | *Voltage Coefficient of Resistance* |
| **XPS** | *X-Ray Photoelectron Spectroscopy* |

# *Introduction Générale*

Durant des décennies, la miniaturisation des dispositifs microélectroniques à base de technologie CMOS (*Complementary Metal Oxide Semiconductor*) a permis d'améliorer la densité d'intégration et les performances des circuits intégrés grâce à la réduction de la taille des composants unitaires intégrés. Des efforts considérables ont été entrepris pour réduire l'espace occupé sur les puces par les circuits actifs, permettant ainsi de réaliser des systèmes de plus en plus complexes tels que les processeurs, microcontrôleurs, etc. Un circuit intégré est constitué de circuits actifs associés à des composants passifs nécessaires à leur fonctionnement. Classiquement, les composants passifs sont positionnés à l'extérieur de la puce et sont ensuite connectés aux composants actifs. L'intégration de composants passifs dans des filières technologiques, initialement optimisées pour la fabrication de circuits actifs, représente ainsi un enjeu majeur pour le développement de dispositifs complètement intégrés à faibles coûts.

***Enjeux de l'intégration des composants passifs***

L'intégration des composants passifs fait face à deux enjeux de taille : l'un économique, l'autre technologique.

***L'enjeu économique*** se traduit par l'explosion du marché des composants passifs. En effet, un des secrets de la croissance exponentielle de l'industrie électronique est d'avoir la capacité de créer un nouveau marché pour chaque nouvelle application. Aujourd'hui, les nouvelles applications grand public sont pour la plupart le résultat indirect de découvertes scientifiques et technologiques qui permettent une augmentation de la puissance de calcul grâce à une intégration toujours plus poussée. L'EPCIA (*European Passive Components Industry Association*) évaluait à 70% la part des composants passifs dans l'ensemble des circuits électroniques (données 2002) [**1**]. A titre d'exemple, les composants passifs s'intègrent dans des circuits RF ou analogiques, dont la fréquence de fonctionnement et le niveau de performances ne cessent d'augmenter. Selon le cabinet DECISION[2], le marché mondial des composants passifs s'évaluait, en 2008, à 32 milliards d'euros, le marché européen des composants passifs représentait, quant à lui, 6,6 milliards d'euros, soit 21% de la consommation mondiale.

***L'enjeu technologique*** réside dans l'augmentation de la densité d'intégration, des fonctionnalités et des performances souhaitées. A ce jour dans l'industrie électronique, l'approche System In Package (SiP) est largement utilisée pour réaliser les composants passifs. En effet, cette approche permet l'utilisation simultanée de plusieurs substrats (ou plusieurs technologies), offrant ainsi la liberté aux concepteurs d'utiliser des composants qui présentent des caractéristiques optimales selon une technologie donnée. Cependant, les interconnexions entre les différentes puces génèrent des phénomènes parasites qu'il est nécessaire de considérer. Une autre approche pour augmenter la densité des passifs consiste à les intégrer directement sur la même puce. Cette approche dite System on Chip (SoC) permet l'intégration de tous les composants hétérogènes nécessaires à la réalisation d'un système sur une puce unique, permettant ainsi de contourner les problèmes de connexion de l'approche SiP.

---

[2] *Cabinet DECISION (http://www.decision.eu): cabinet d'étude et de conseil spécialisé dans l'électronique. Ce cabinet réalise tous les deux ans une étude sur le marché des composants passifs et d'interconnexion en Europe et en France avec une prévision à cinq ans.*

Les inconvénients majeurs de l'approche SoC concernent les coûts de conception (circuit complexes, outils de conceptions coûteux) et un temps de mise sur le marché relativement long par rapport à une approche SiP.
Nous proposons ici une nouvelle approche de réalisation de composants passifs. Cette approche consiste à réaliser les composants passifs simultanément au moment de la réalisation des niveaux d'interconnexions après la réalisation des circuits actifs. Cette approche permet ainsi de contourner la limitation des problèmes liés aux interconnexions entre les différents composants (actifs et passifs) et de réduire les coûts de conception et d'industrialisation, si l'on dispose de matériaux performants.

***Contexte et objectifs de ce travail***

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre d'une équipe de recherche technologique (ERT) « *Matériaux avances et composants passifs performants intégrables dans une technologie CMOS »* composé d'un industriel, **MHS Electronics,** et deux laboratoires de recherche Nantais, **l'Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN)** et **l'Institut de Recherche en Electrotechnique et Electronique de Nantes Atlantique (IREENA).**
Le travail effectué dans le cadre de cette thèse est complémentaire à celui effectué dans le cadre de la thèse de Siamak SALIMY [**2**] qui s'est déroulée en parallèle au sein de l'ERT. L'objectif de cette deuxième thèse était de démontrer la faisabilité d'intégrer des composants passifs dans le processus de fabrication d'une filière CMOS pour la réalisation de composants passifs de forte densité. Cette seconde étude a été menée sur trois composants passifs élémentaires (résistances, condensateurs et inductances) et a considéré l'intégration et la modélisation de ces composants.

L'approche présentée ici pour le développement d'une technologie de composants passifs, intégrés dans une filière CMOS 0,5µm comportant trois niveaux de métal, consiste à augmenter la densité d'intégration des composants en effectuant un report des contraintes en performances sur le matériau. De ce fait, le premier niveau d'étude consiste à effectuer une analyse des propriétés intrinsèques (physico-chimiques, optiques et électriques) du matériau en couches minces dans le but de valider, avant l'intégration, les performances du matériau par rapport aux objectifs visés. Une fois le matériau sélectionné, développé et ses propriétés électriques validées, il est ensuite intégré dans le processus de fabrication. Cette étape constitue le second niveau d'analyse, intermédiaire entre les propriétés du matériau en couches minces et celles du composant. Les résultats de ces deux niveaux d'analyses sont incontournables pour le développement d'une technologie de composants passifs intégrés en CMOS et vont être présentés dans ce travail pour deux types de composants passifs : les condensateurs et les résistances intégrées.

L'introduction et le développement de nouveaux matériaux résistifs, déposés en couches minces, ouvrent de nouvelles perspectives pour la réalisation de résistances de forte valeur, tandis que les condensateurs MIM (*Métal/Isolant/Métal*) profitent de l'intégration judicieuse d'isolants en couches minces à forte permittivité (matériaux dits High-k).

Néanmoins, l'intégration de composants passifs présente des difficultés et plusieurs verrous technologiques doivent être franchis :

- Le choix et l'élaboration de nouveaux matériaux (forte permittivité, forte résistivité, etc). Ces matériaux doivent rester performants pour les applications visées, analogiques ou numériques et présenter de faibles courants de fuite, de faibles pertes, une grande stabilité en tension et en température.
- La compatibilité technologique avec les procédés de réalisation industrielle du réseau d'interconnexions doit être assurée: il s'agit d'introduire localement de nouveaux matériaux dans le circuit, et cela en présence de matériaux conducteurs, de couches barrières, d'isolants à très faible permittivité.

Cette thèse est donc consacrée au développement du procédé de dépôt et à la caractérisation de deux matériaux TiTaO et TiON retenus pour la réalisation de capacités et résistances de forte valeur intégrables en technologie CMOS 0,5µm de l'entreprise MHS Electronics. En parallèle à cette étude à visée industrielle, une étude plus fondamentale a été réalisée en début de thèse sur un matériau High-k de la famille des perovskites BST ($Ba_xSr_{1-x}TiO_3$), dans le cadre d'une collaboration entre MHS Electronics, l'Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN) et le Laboratoire de Physique des Gaz et des Plasmas (LPGP de l'université Paris 11) à partir des travaux réalisés préalablement sur ce matériau. Le but de cette étude était triple:

- Étudier la possibilité de transférer par pulverisation sur silicium la stœchiométrie d'un matériau de type diélectrique High-k à partir d'une cible solide,
- Étudier également l'impact du matériau d'électrode inférieure sur les propriétés physiques de ce diélectrique High-k,
- Enfin étudier l'influence d'un traitement thermique post-dépôt sur les propriétés physiques de ce même matériau High-k.

Ces travaux préliminaires devaient nous faciliter le choix du matériau d'électrode et de conforter le choix de la technique de dépôt par pulverisation pour réaliser les capacités MIM à visée industrielle, i.e. des capacités intégrées de forte densité surfacique.

***Organisation du manuscrit***

Le manuscrit a été construit autour des niveaux d'analyse identifiés comme incontournables pour le développement de condensateurs et de résistances de forte valeur, en commençant par l'étude des propriétés intrinsèques des matériaux retenus en couches minces, l'effet du procédé de dépôt sur leurs propriétés et le choix des conditions optimales pour l'évaluation du matériau après intégration. Ce manuscrit s'articule autour de cinq chapitres organisés de la manière suivante :

***Le premier chapitre*** dresse un bilan général sur les composants passifs, en considérant l'aspect économique au travers du marché actuel des composants passifs. Nous exposons les différentes technologies permettant à ce jour leur intégration, à savoir les deux approches principales le SiP et le SoC. Ensuite, nous décrivons la filière technologique CMOS ainsi que les performances actuelles des composants passifs intégrés dans cette technologie.

Enfin, nous abordons les objectifs de ce travail, notamment en regard des contraintes d'intégration des composants passifs sur un même circuit que les composants actifs dans la technologie CMOS développée par l'entreprise MHS Electronics. Ce premier chapitre permet d'avoir une vision globale des principales notions nécessaires à la compréhension du sujet.

***Dans le deuxième chapitre***, nous rappellons des caractéristiques requises pour les capacités MIM et les résistances en couches minces. Nous effectuons une revue des matériaux à forte permittivité (dits matériaux High-k) et des matériaux à forte résistivité reportés dans la littérature pour réaliser des capacités MIM et des résistances de forte densité surfacique. En fin de chapitre, nous justifions le choix des matériaux qui seront étudiés par la suite.

***Le troisième chapitre*** décrit les dispositifs expérimentaux utilisés pour la réalisation des matériaux retenus pour cette étude. Nous présentons également de manière synthétique, les techniques d'élaboration de films minces en général et nous détaillons la technique de dépôt par pulvérisation magnétron qui a été choisie pour cette étude en raison de sa compatibilité avec les procédés de la microélectronique.
En fin de chapitre, nous exposons les techniques d'analyses de couches minces, les informations issues de ces analyses et le type d'appareillage utilisé pour évaluer les différentes propriétés physico-chimiques, optiques et électriques des matériaux étudiés.

***Le quatrième chapitre*** est dédié à l'étude des deux matériaux diélectriques, le BST ($Ba_xSr_{1-x}TiO_3$) et le TiTaO ($Ti_xTa_{1-x}O$). La première partie est consacrée à l'étude de l'interface de films BST sur deux types d'électrodes inférieures, à savoir le platine (Pt) et l'oxyde de ruthénium ($RuO_2$), et à l'étude de l'effet du recuit sur les propriétés de films BST déposés sur $RuO_2$. La deuxième partie de ce chapitre est consacrée à l'étude du matériau TiTaO et de capacités MOS (Métal Oxyde Semi-conducteur) réalisées à base de ce matériau.

**Le cinquième et dernier chapitre** est entièrement consacré au matériau résistif TiON et présente une étude complète allant du matériau au composant intégré.
La première partie est dédiée à l'étude des propriétés intrinsèques du matériau TiON ($TiO_xN_y$) déposé sur silicium. Nous nous intéressons à l'effet des paramètres expérimentaux sur la vitesse de dépôt, les propriétés physico-chimiques et les propriétés électriques des films. Nous concluons par la présentation des conditions de dépôts retenues pour réaliser les résistances intégrées.
La deuxième partie est consacrée à l'étape d'intégration de résistances en couches minces à base de TiON dans la filière CMOS. Nous évaluons leurs performances et nous positionnons les résultats obtenus par rapport aux objectifs visés dans le cahier des charges initial.

En fin de manuscrit, nous présentons une conclusion générale des travaux réalisés et proposons des perspectives à ce travail.

# *Chapitre I : Généralités sur les composants passifs*

## I.1 Introduction

Le monde de la microélectronique est rythmé par la course permanente à l'intégration, afin de pouvoir réduire les coûts de fabrication et la consommation électrique des produits et d'en améliorer les performances. Les composants les plus volumineux que l'on cherche aujourd'hui à intégrer sont des éléments passifs, éléments majoritaires des circuits électroniques récents et actuels.

Le terme composant passif est un terme générique qui regroupe de nombreux types de configurations de composants ou de systèmes de composants électroniques. Un composant est dit passif, s'il ne nécessite pas d'apport d'énergie externe (tension d'alimentation) pour réaliser la fonction électronique pour laquelle il a été conçu.
Initialement, les composants passifs se présentaient sous la forme de composants discrets, les composants étaient alors montés en surface sur les circuits imprimés. La technologie a évolué vers une nouvelle approche appelée « Stand Alone », dans laquelle les composants passifs sont réalisés sur un substrat spécifique connecté ensuite au substrat actif. Dans une dernière étape de miniaturisation des systèmes, l'approche industrielle a cherché à intégrer les composants passifs directement près des niveaux actifs, sur le même substrat.
L'intégration de composants passifs dans la filière technologique habituellement dédiée au développement de circuits actifs est ainsi un enjeu majeur pour le développement de nouveaux systèmes électroniques. L'enjeu se définit en termes d'augmentation de la densité d'intégration et d'amélioration des performances des circuits. Les performances techniques recherchées pour les téléphones mobiles sont une bonne illustration des objectifs à atteindre dans des marchés où la compétition est très forte : faible poids, faible volume, grande autonomie, bonne couverture géographique, faible coût. Ces performances peuvent être atteintes en intégrant l'ensemble des fonctions nécessaires dans un ou deux circuits électroniques spécifiques.

L'objectif de ce premier chapitre est de dresser un bilan sur les composants passifs existants, leurs performances et leur intégration. Dans un premier temps, nous aborderons le marché actuel des composants passifs. Ensuite, nous présenterons les différentes technologies permettant à ce jour d'intégrer les composants passifs, à savoir les deux approches principales actuelles de fabrication des composants passifs : le SiP (System in Package) et le SoC (System on Chip). Nous décrirons alors la filière technologique CMOS, ainsi que les performances actuelles des composants passifs intégrés dans cette technologie. Enfin, nous présenterons nos objectifs, notamment au regard des contraintes d'intégration sur un même circuit de composants passifs et composants actifs dans la technologie CMOS développée par l'entreprise MHS Electronics.

## I.2 Marché des composants passifs

L'industrie des composants électroniques a pris une place considérable dans la société actuelle. Aujourd'hui, tous les équipements que nous utilisons contiennent des composants électroniques (composants passifs, circuits intégrés, mémoires, processeurs, etc). De ce fait, nous allons nous intéresser à l'aspect économique du marché des composants électroniques en général et à celui des composants passifs en particulier, avant de considérer l'aspect physique et technologique des composants passifs.

Le marché mondial des composants électroniques (semi-conducteurs et composants passifs) a évolué de 207 à 223 milliards d'Euros[3], soit une augmentation de 7,7% en 2006 [**3**]. La Figure I-1a présente la répartition de ce marché par régions dans le monde. Le marché de l'Asie-pacifique est estimé à 104,5 milliards de dollars (soit 47% du marché mondial) devant le Japon avec 43 milliards d'euros (soit 19%), l'Amérique avec 38,5 milliards d'euros (soit 17%) et l'Europe avec 35,7 milliards d'euros (soit 16%). Ce dernier marché des composants électroniques en Europe est réparti en cinq secteurs d'activité (*données de 2006 - Figure I-1b*). Le segment de l'informatique représente 12,2 milliards d'euros soit 34% du marché total des composants électroniques. Le segment des télécommunications constitue un secteur important dans l'industrie des composants électroniques. Depuis les autocommutateurs du réseau fixe jusqu'aux stations de base pour la téléphonie mobile, en passant par les terminaux, ce secteur et les technologies appropriées n'ont cessé d'évoluer. Ce marché représentait 7,6 milliards d'euros sur le marché des composants électroniques en 2006 soit 21%. Le segment de l'automobile quasi inexistant il y a 15 ans a pris de l'ampleur et représentait 6,6 milliards d'euros, soit 19% du marché total des composants en 2006. En effet, les dispositifs mécaniques sont peu à peu remplacés par des boîtiers électroniques pour satisfaire les exigences de protection de l'environnement et de sécurité. On trouve, ensuite, le secteur industriel (électronique de puissance, puces pour cartes, etc) avec 5,2 milliards d'euros soit 15% du marché. Enfin, le secteur grand public (télévision, Audio & vidéo, électroménager, etc) représentait 3,7 milliards d'euros soit 10% du marché total.

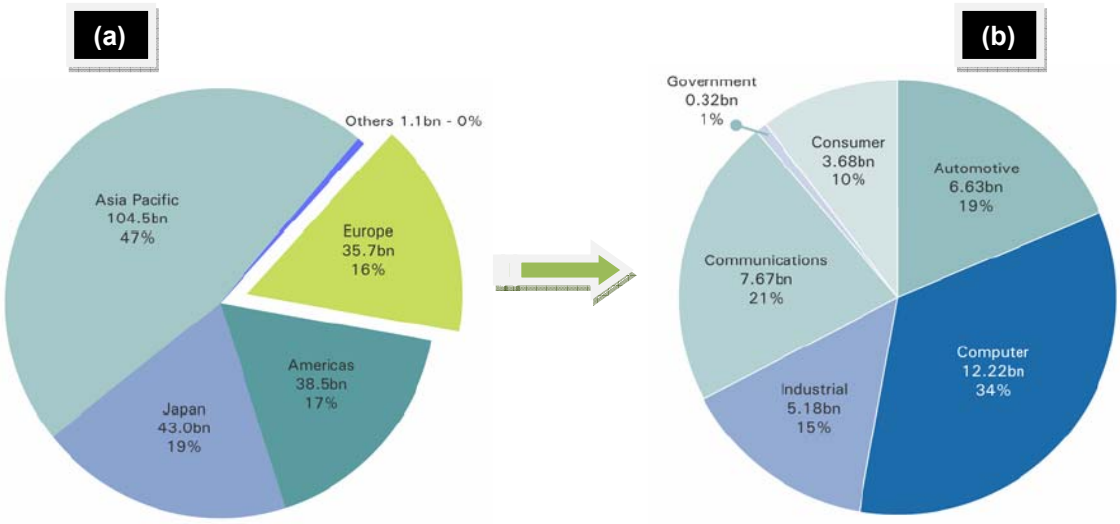



***Figure I-1: Marché des composants électroniques en 2006, (a) répartition du marché par région dans le monde, (b) répartition du marché par secteur en Europe [3].***

Dans le marché des composants électroniques, l'industrie des composants passifs occupe une place essentielle. En effet, les composants passifs sont indispensables au fonctionnement de tout dispositif électronique moderne. Avec une augmentation de la demande d'environ 5% par an [**1**], le marché des composants passifs ne cesse d'évoluer.

[3] *Données de 2006, soit celles disponibles au démarrage de ce travail.*

Cette croissance est directement liée aux innovations techniques, à l'amélioration des performances et fonctionnalités résultant de la recherche et de l'intérêt porté par les industriels sur ces composants.

En moyenne, la part volumique des composants passifs dans l'industrie électronique était de 25,6 milliards d'euros soit 11,5% du marché total en 2006, contre 197,4 milliards d'euros pour les semi-conducteurs soit 88,5% [**4**]. La Figure I-2a présente la répartition de ces deux marchés dans le monde. Avec 45% du marché des composants passifs (48% du marché des semi-conducteurs) l'Asie-pacifique occupe la première place. On trouve, ensuite, le Japon, avec 24% des passifs (18% des semi-conducteurs), puis l'Europe, avec 15% des passifs (16% des semi-conducteurs) et enfin l'Amérique avec 11% des passifs (contre 18% des semi-conducteurs), le reste du monde occupant 5% du marché des composants passifs.
Les plus grands secteurs qui se partagent ces deux marchés (composants passifs et semi-conducteurs) en Europe sont représentés par la Figure I-2b. Le secteur industriel occupe la première place dans le marché des passifs avec 31% contre 13% pour les semi-conducteurs. Les télécommunications représentent 24% des passifs et 21% des semi-conducteurs, l'automobile occupe 21% des passifs et 18% des semi-conducteurs et l'informatique occupe 10% des passifs et 37% des semi-conducteurs.

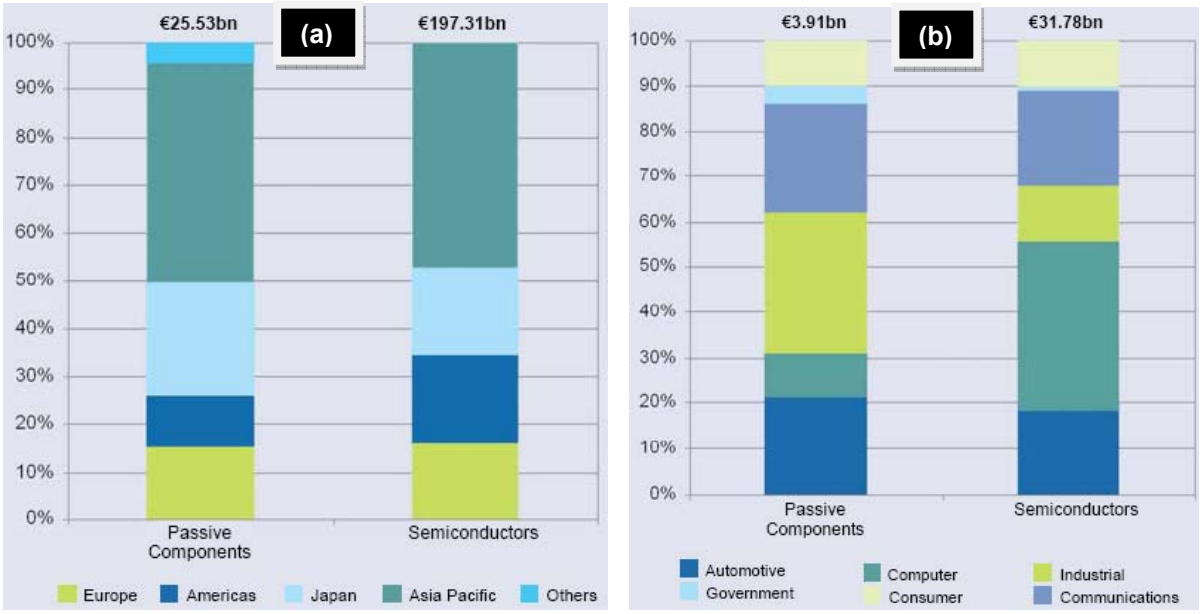



***Figure I-2 : Marché des composants passifs et des semi-conducteurs en 2006, (a) répartition du marché par région dans le monde, (b) répartition du marché par segments en Europe [4].***

Dans une étude annuelle portant sur le marché des composants passifs et d'interconnexion publiée en 2009 [**5**], le cabinet DECISION estime que le marché mondial des composants passifs a progressé de 1,4% en 2008, par rapport au marché de 2007, pour atteindre les 32 milliards d'euros.

Selon la classification de DECISION (*Figure I-3*), en 2009, le marché mondial des passifs comprend les composants magnétiques (12,5 milliards d'euros), les condensateurs (12 milliards d'euros), les filtres, les composants piézo-électroniques et quartz (4,5 milliards d'euros) et les résistances (3,1 milliards d'euros). Le marché européen des composants passifs représente, quant à lui, 6,6 milliards d'euros, soit 21% de la consommation mondiale.

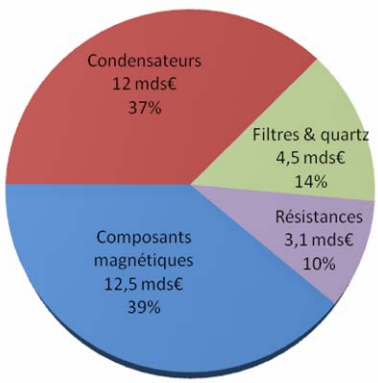



***Figure I-3 : Marché mondial des composants passifs d'après les données : Cabinet DECISION 2009.***

Le marché européen des passifs inclut les composants magnétiques (2,3 milliards d'euros), les condensateurs (2,7 milliards d'euros), les filtres, les composants piézo-électroniques et quartz (980 millions d'euros) et les résistances (680 millions d'euros). En particulier, le marché européen des condensateurs et des résistances a représenté 3,36 milliards d'euros en 2008, en hausse de 2,4% par rapport à 2007.

L'EPCIA annonce dans son dernier rapport de novembre 2009 [**6**], que le marché européen des composants passifs est en baisse de 23% par rapport au marché de 2008. Cette baisse, est bien sûr, à relier à la crise économique actuelle.

## I.3 Technologies des composants passifs

La demande croissante pour réaliser des composants passifs intégrés performants à faible coût a conduit au développement de technologies nouvelles utilisant le concept « composant passif intégré ». Les composants passifs ont ainsi évolué d'un stade de composants unitaires discrets à celui de composants intégrés ou embarqués [**7**], comme le montre la Figure I-4.

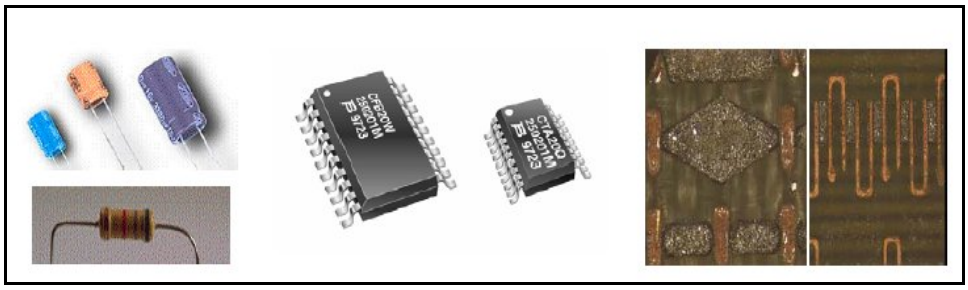


***Figure I-4 : Evolution des composants passifs, de gauche à droite : discret unitaire, intégré et embarqué [7]***

Aujourd'hui, on compte trois générations de composants passifs.

- La première et la plus ancienne est la famille des **composants passifs discrets**. Un composant discret est une brique passive de base (résistance, condensateur, inductance, etc) intégrée à l'unité dans un boîtier. Ces composants sont appelés CMS (*Composants Montés en Surface*) et ont été largement diffusés dans les années 80. L'utilisation de ces composants nécessite un soudage sur la surface d'un circuit imprimé où se trouvent des pistes assurant les interconnexions.

- La deuxième famille, est celle des **composants passifs intégrés ou embarqués**. Le terme intégré (ou embarqué) signifie que les composants sont des éléments indissociables du substrat et sont réalisés avec la même technologie que celle utilisée pour les interconnexions. Ce type de composant est monté généralement sur la carte mère ou sur un circuit imprimé annexe à proximité des composants actifs. Cette technique permet de minimiser les distances d'interconnexion, améliorant ainsi la densité d'intégration globale du dispositif électronique réalisé et ses performances. Ces composants sont illustrés sur la Figure I-5a.
- La troisième et dernière famille de composants passifs est celle des **réseaux de composants passifs**. Un réseau de composants passifs est une association de plusieurs composants passifs élémentaires, telles que les résistances, les capacités et les inductances, réalisant une ou plusieurs fonctions. Ce réseau peut être discret ou intégré et exécute une fonction dite passive, un exemple de réseau est donné par la Figure I-5b.

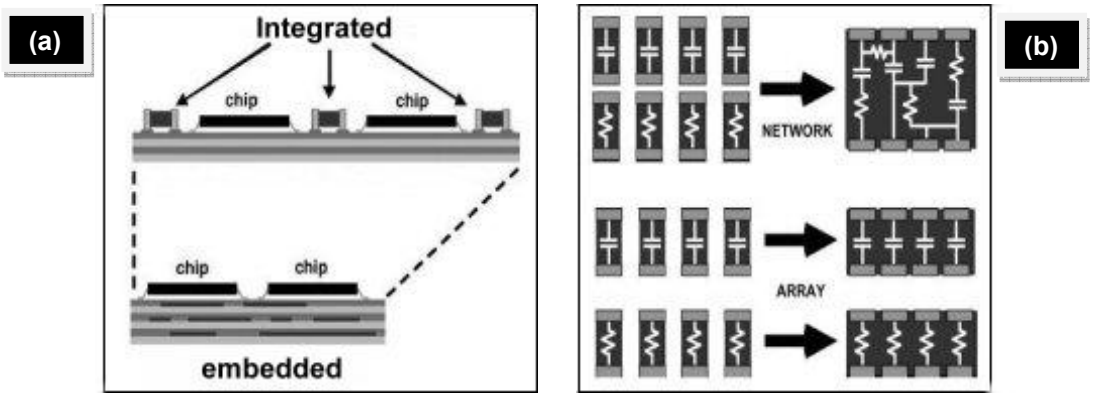



***Figure I-5 : Types de composants passifs : (a) composants intégrés et embarqués, (b) réseau de composants passifs [8]***

Pour permettre l'amélioration des performances des composants électroniques, les étapes d'intégration dans le silicium et de packaging en microélectronique prennent une place importante dès la conception des systèmes électroniques. L'intégration d'un système n'intervient pas uniquement au niveau de l'interconnexion de composants discrets sur une carte de circuit imprimé mais conduit à un véritable challenge entre le choix d'une intégration totale sur silicium et celui d'un packaging microélectronique à très haute densité.

La Figure I-6 montre l'évolution de la taille d'un circuit électronique. La première étape consiste en l'intégration des circuits actifs dans un circuit intégré qui est ensuite connecté à un circuit imprimé sur lequel sont réalisés les composants passifs. L'intégration de ces derniers permet de réduire d'un facteur 5 la taille du circuit initial (soit la puce électronique), d'où l'intérêt de l'intégration des composants passifs.

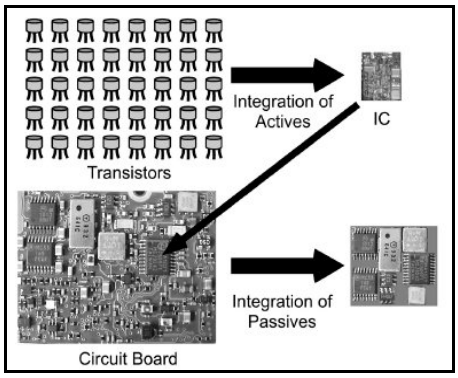



***Figure I-6 : Evolution de l'intégration des composants actifs et passifs et exemple de circuit mêlant les deux types de composants intégrés sur un même support [8].***

Les technologies actuelles d'intégration combinant des composants passifs et actifs font appel à des séquences complexes utilisant des étapes supplémentaires (dépôt de couches minces, opérations de photolithographie et de gravure) à deux niveaux :

- Au niveau du substrat silicium, après la réalisation proprement dite des circuits actifs, séquences dites de *Wafer Level Redistribution* [**9**] ou *Wafer Level Packaging* [**10**].
- Au niveau de l'assemblage de la puce sur le circuit imprimé : approche *System in Package* [**11**], *assemblage 3D* [**12**], *Flip Chip* [**13**]...

Cette dernière technique est la plus utilisée pour l'intégration de composants passifs dans les systèmes électroniques actuels. Deux approches sont utilisées : SiP (*System in Package*) et SoC (*System on Chip*) que nous allons décrire.

### I.3.1 System in Package (SiP)

A ce jour dans l'industrie électronique, l'approche SiP (*System In Package*), aussi appelée technologie MCM (*Multi Chip Module*) est largement utilisée pour la mise en œuvre de composants passifs et actifs dans un même boîtier. Cette technologie a permis de réduire partiellement les coûts d'assemblage, la taille des systèmes et d'amiliorer leurs performances électriques par rapport à une approche classique où chaque composant est placé dans un boîtier indépendant soudé ou brasé ensuite sur la carte mère.

Dans ce cas, les différentes fonctions du système sont implantées par l'intermédiaire de puces de différentes natures qui utilisent diverses technologies : puce silicium standard, microsystème, composants passifs et RF. Ces composants sont intégrés dans un simple boîtier monté sur un substrat spécial. Selon le type de substrat utilisé, la technologie MCM peut être classifiée en trois sous familles technologiques : MCM-L (*Laminate*), MCM-C (*Ceramic*) et MCM-D (*Deposited*). Les différentes familles illustrées dans la *Figure I-7* [**14**] sont ainsi constituées :

- **MCM-L** est très proche de la technologie des PCB (*Printed Circuit Board*). Elle consiste en un empilement de couches diélectriques (FR4) classiques avec des connexions en cuivre.
- **MCM-C** utilise des technologies en couches «épaisses» supérieures à 10μm où les conducteurs sont sérigraphiés sur des substrats céramiques empilés *(H/LTCC: High/Low Temperature Cofired Ceramic*).
- **MCM-D** utilise des technologies en couches minces, avec des connexions réalisées par des méthodes de dépôts de couches minces. En général, elle est réalisée sur substrat silicium.

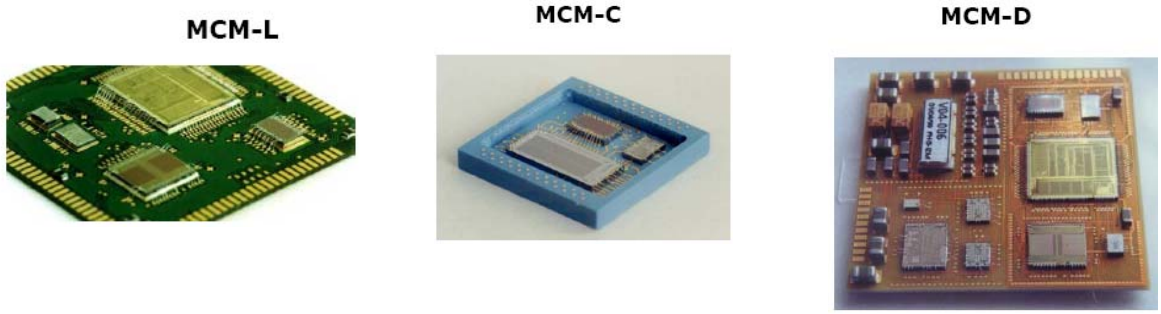



***Figure I-7 : Les différentes sous familles technologiques SiP [14].***

Des combinaisons de ces différentes sous familles technologiques peuvent être utilisées dans un même boîtier comme par exemple un système MCM-C/D utilisant un substrat céramique multicouche sur lequel est déposé un sous circuit sur substrat polymère ou silicium, de même un système MCM-L/C utilise un substrat FR4 sur lequel est déposé un autre circuit sur substrat LTCC.

### I.3.2 Evolution de la technologie SiP

L'ancienne génération SiP permettait d'assembler les différents circuits intégrés dans des boîtiers individuels et disposés à plat sur des cartes électroniques. Les connexions électriques étaient assurées par des pistes en cuivre. La génération actuelle des SiP permet d'empiler et d'assembler les différents circuits intégrés dans un seul boîtier, les connexions électriques entre les composants sont assurées par des fils électriques soudés (*wire bonding*) entre les composants et le substrat de base. Les connexions électriques des futures générations de SiP seront assurées par du cuivre déposé dans des cavités ou des vias traversant les puces de part en part. La *Figure I-8* présente l'évolution des SiP depuis les années 2000.

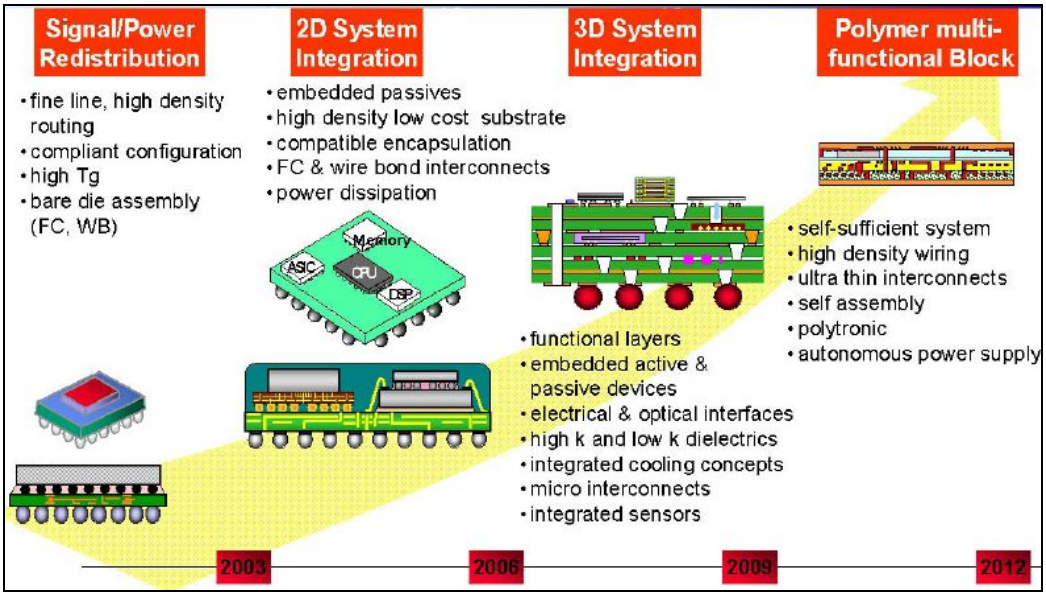



***Figure I-8 : Evolution de l'approche SiP depuis le début des années 2000***

### I.3.3 System on Chip (SoC)

L'approche SoC (*System on Chip*) permet l'intégration de tous les composants hétérogènes nécessaires à la réalisation d'un système sur une puce unique, tels que les micro-processeurs, les modules analogiques, les MEMS, des ASIC et les mémoires. A titre d'exemple, un système de communication sans fil peut contenir sur la même puce un récepteur RF, des circuits passifs (filtres), un circuit de transposition de fréquences, des amplificateurs de gains variables, un convertisseur analogique/numérique et un microcontrôleur avec une mémoire embarquée.

Ces composants couvrent les besoins de traitement de l'information (logique + mémoires) et de fonctions périphériques (RF, sortie puissance, capteurs...). La structure du SoC va dépendre de façon directe de son application à travers le contenu des blocs fonctionnels utilisés (numérique, analogique, RF...) et le logiciel enfoui dans les divers processeurs (DSP ou contrôleurs).

Contrairement au système SiP où il est possible d'utiliser plusieurs technologies simultanément, le processus de fabrication associé au SoC doit être le même pour la réalisation de circuits analogiques et/ou numériques.

### I.3.4 Evolution des systèmes SoC

Un système SoC est constitué de plusieurs macro-blocs (*System Level Macro en anglais*). Chaque bloc réalise une fonction bien spécifique (par exemple des mémoires (RAM, ROM..), convertisseurs analogique/numérique (CAN, CNA), etc.) Figure I-9 [**15**]. Les premiers SoC étaient des architectures monoprocesseurs qui contrôlaient l'ensemble du système. Ces premiers systèmes SoC ne pouvaient fournir que des fonctions simples ne nécessitant que de faibles puissances de calcul. Leur architecture ne pourrait pas satisfaire toutes les fonctionnalités requises pour les systèmes complexes actuels. Avec le progrès des filières technologiques et la capacité d'intégration de centaines de millions de transistors sur une seule puce, les SoC ont évolué de systèmes monoprocesseurs vers des systèmes multiprocesseurs MPSoC (*Multiprocessors SoC en anglais*).
Cette architecture permet d'intégrer des processeurs multiples : CPU, DSP, ASIC, IP sur la même puce. Elle permet de satisfaire la complexité des applications émergentes. Les dernières générations de téléphones portables sont un exemple typique de ces systèmes complexes qui permettent l'exécution de plusieurs applications sur un même support (une puce) : musique, vidéo, internet, téléphonie, photographie.

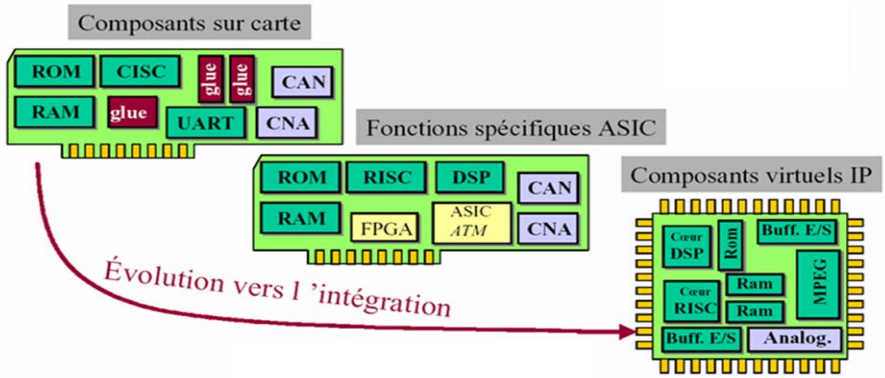



***Figure I-9 : Evolution de l'approche SoC [15].***

### I.3.5 Comparaison entre SiP et SoC

- ***La technologie SiP*** permet de mélanger plusieurs procédés technologiques sur silicium et offre un faible temps de mise sur le marché du produit. Son principal inconvénient est le coût d'assemblage pour des applications grand volume.
- ***L'approche SoC*** est adaptée à la production en grande série (exemples : applications grand public, téléphones portables…). Ses inconvénients majeurs concernent les coûts de conception (circuit complexes, outils de conceptions coûteux), et le temps de mise sur le marché relativement long par rapport au SiP. Le SoC peut devenir une solution à long terme, seulement si des volumes de production importants le justifient. Une comparaison entre les deux approches est résumée dans le Tableau I-1[**16**].

| Paramètre | SiP | SoC |
|---|---|---|
| Temps pour le développement | 1 an | 2-3 ans |
| Mélange de technologie | Oui | Non |
| Taille de la puce | 10*10*1,5 mm | 7*7*0,9 mm |
| Besoins de composants externes | Non | Oui |
| Coût de développement | Moyen | Elevé |
| Coût de production | Faible | Très faible |

***Tableau I-1 : Comparaison entre les deux approches SiP et SoC [16].***

## I.4 Composants passifs intégrés en CMOS

Dans un but de miniaturisation des systèmes, l'approche industrielle a cherché à intégrer les composants passifs au plus près des niveaux actifs sur le même substrat.

En effet, les composants passifs telles que les capacités, les résistances et les inductances peuvent être réalisés directement sur un même substrat sous forme de couches minces. Ils remplacent les composants discrets en céramique montés en surface à côté des puces microélectroniques.

La technologie CMOS actuelle propose des capacités, résistances et inductances en couches minces de faibles valeurs. Avant de faire une synthèse sur les composants existants, nous allons présenter la filière technologique CMOS.

### I.4.1 La technologie CMOS

La technologie CMOS est une technologie planaire destinée au développement des systèmes à très haute échelle d'intégration. Grâce aux propriétés des transistors MOS complémentaires (notées CMOS pour *Complementary Metal Oxyde Silicon*), cette technologie permet de réaliser des circuits à faible coût et basse consommation. Cet avantage lui a permis d'être reconnue comme la technologie de pointe la plus avancée et la plus maîtrisée dans le domaine de la microélectronique.

Un circuit intégré conçu de nos jours dans une technologie CMOS utilise plusieurs dizaines de millions de transistors de très faibles dimensions sur une surface de quelques $cm^2$.

La croissance exponentielle du nombre de transistors sur une seule puce, conséquence de l'évolution des technologies de fabrication, permet d'y intégrer des fonctions de plus en plus complexes, avec de plus en plus de fonctionnalités et d'aller jusqu'à l'intégration de systèmes complets.

Les procédés de fabrication microélectronique sont constitués d'un enchaînement d'étapes permettant de définir l'architecture du circuit intégré, en utilisant plusieurs couches. En terminologie microélectronique, on appelle ces couches, des « niveaux de masquage », car le dessin de chaque couche est consigné sur un masque en quartz, sorte de pochoir à l'échelle micrométrique. En technologie CMOS, on dénombre au minimum 15 niveaux de masquages empilés les uns sur les autres avec une grande précision de positionnement sur des wafers de silicium pouvant atteindre 300 mm de diamètre. La technologie microélectronique silicium se décompose en deux niveaux :

- ***Le FEOL (Front end of Line)*** où sont réalisés principalement les circuits actifs. Il fait appel aux quatre principales étapes qui apparaissent de façon récurrente au cours de la fabrication d'un circuit intégré: la photolithographie, le dépôt des couches minces isolantes et métalliques, la gravure, enfin le dopage par diffusion ou par implantation ionique.
- ***Le BEOL (Back End Of Line)*** où sont générées les interconnexions métalliques entre les transistors et le monde extérieur sur plusieurs niveaux (huit pour les technologies les plus avancées) afin de réaliser la fonction électronique désirée.

Les procédés de fabrication utilisés dans chaque technologie CMOS diffèrent d'un fabricant à un autre et évoluent continuellement pour réaliser des composants toujours plus performants, plus rapides et moins gourmands en énergie. Cependant, il nous a paru intéressant de présenter les étapes de fabrication communes à ces technologies pour avoir une idée des différentes structures de composants semi-conducteurs accessibles.

Dans le paragraphe suivant, nous allons présenter les grandes lignes des procédés de fabrication utilisés par les technologies CMOS. Un processus CMOS de fabrication moderne nécessite plus de 200 étapes qui sont une combinaison des étapes suivantes :

1. Préparation du wafer,
2. Oxydation thermique,
3. Photolithographie pour définir les différentes régions des circuits,
4. Gravure pour retirer les matériaux du wafer,
5. Implantation ionique & diffusion,
6. Dépôt de matériaux en couches minces.

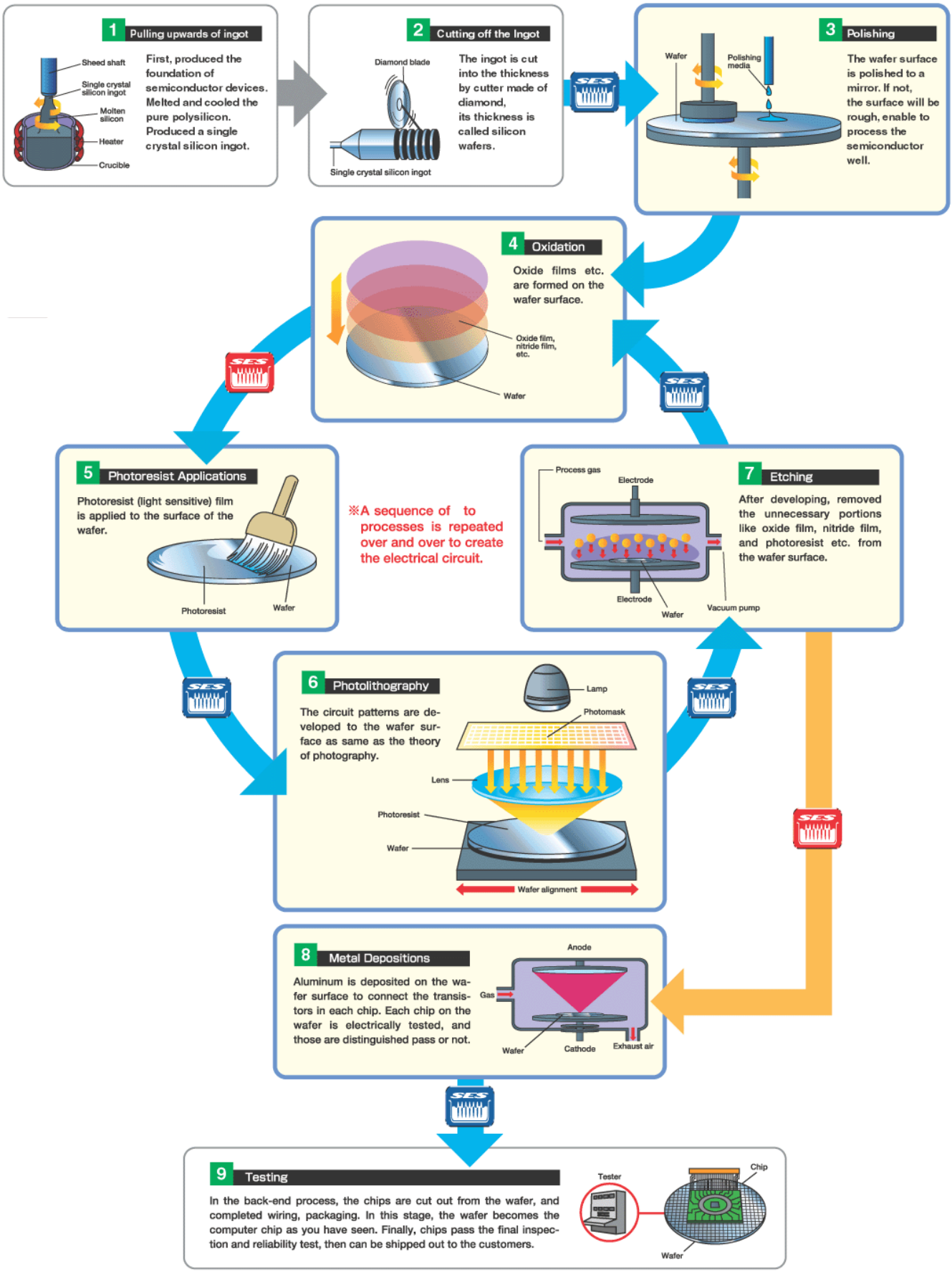



***Figure I-10 : Différentes étapes d'un procédé CMOS (source ST Microelectronics [17]).***

### I.4.1.1 Etapes de fabrication

#### *a. Préparation du Wafer (étapes 1 à 3)*

Généralement dans une technologie de circuits intégrés, on commence par une tranche de silicium (wafer pour les anglo-saxons) sur laquelle a déjà été déposée une couche épaisse d'oxyde. Le silicium, matériau de base est l'élément le plus commun sur Terre (croûte terrestre) après l'oxygène. Ce matériau est purifié et transformé en lingot monocristallin de quelques dizaines de cm de diamètre comme décrit étape 1 Figure I-10. Le silicium est purifié pour atteindre un niveau d'impureté de 1 pour 100 millions d'atomes de silicium. Cette pureté est nécessitée par le niveau des dopages destinés à ajuster les propriétés semi-conductrices du matériau qui sont de l'ordre de 10 atomes de dopant pour un million d'atomes de silicium. Le lingot est découpé en tranches de faible épaisseur (quelques centaines de micron) (étape 2 Figure I-10). Ces tranches sont polies jusqu'à ce que les défauts de surface n'excèdent pas quelques couches atomiques, (étape 3 Figure I-10). Les tranches sont ensuite envoyées en fonderie pour la fabrication proprement dite des circuits intégrés. On fabrique ainsi en parallèle plusieurs dizaines de circuits sur la même tranche.

#### *b. L'oxydation (étape 4)*

L'oxydation est une étape majeure dans la réalisation de circuits intégrés sur silicium (étape 4 Figure ***I-10***). Cette opération est nécessaire tout au long des procédés modernes de fabrication des circuits intégrés. L'oxyde joue plusieurs rôles :

- Masque d'implantation ou de diffusion de dopants,
- Couche active dans les transistors MOS (oxyde de grille),
- Zones d'isolation entre différents composants d'une structure intégrée,

Il est donc primordial de savoir réaliser un oxyde de bonne qualité. A cet effet, il existe plusieurs techniques pour obtenir un oxyde :

- Oxydation thermique en présence d'oxygène, dite oxydation sèche,
- Oxydation thermique par voie humide en présence d'oxygène et de vapeur d'eau,
- Oxydation thermique vapeur en présence de vapeur d'eau uniquement,
- Oxydation anodique, obtenue par voie électrochimique,
- Oxydation plasma, réalisée à l'aide d'un plasma d'oxygène.

Cette étape consiste donc à oxyder le Silicium en surface du substrat. Les réactions principales mises en jeu sont les suivantes :

$$Si_{\text{solide}} + O_2 \text{ ---> } SiO_{2\ \text{solide}}$$

$$Si_{\text{solide}} + 2\ H_2O \text{ ---> } SiO_{2\ \text{solide}} + 2H_2$$

En général, la croissance d'un oxyde en présence de l'oxygène pur donne une croissance lente qui confère à l'oxyde de bonnes propriétés électroniques (peu de défauts électriques).

L'oxydation en présence de vapeur d'eau donne une croissance plus rapide mais génère plus de défauts électriques. Cette méthode sera donc préférée pour réaliser des oxydes épais (quelques milliers d'Angström) de masquage ou d'isolation, ne nécessitant pas une qualité électrique élevée.

A noter que l'oxydation du silicium à température ambiante au contact de l'atmosphère et de l'oxygène ambiant se limite à une couche d'oxyde natif de 1 à 2 nm maximum, l'oxydation étant limitée par la diffusion de l'oxygène au sein de la couche déjà formée.

### c. *La Photolithographie (étapes 5 et 6)*

La photolithographie ou lithographie est un processus regroupant un ensemble de séquences permettant de transcrire sur le substrat un motif dessiné préalablement sur un masque dur (*étape 6 Figure I-10*). Ces formes définissent les différentes régions du circuit intégré (zones de dopage, connections métalliques et points de contacts…) de la manière suivante :

- Le motif à transférer est précisément dessiné par un faisceau d'électrons sur un masque de quartz transparent.
- Le masque est placé au dessus du substrat recouvert d'une résine photorésistante et soumis à des rayons ultraviolets. Les zones situées sous les parties opaques ne sont pas soumises à ce rayonnement UV.
- Le substrat est ensuite placé dans un révélateur qui dissout la surface insolée par les UV (dans le cas d'une résine "positive"). On retrouve ainsi le motif du masque sur le substrat.

Un exemple de photolithographie optique est présenté en Figure I-11.

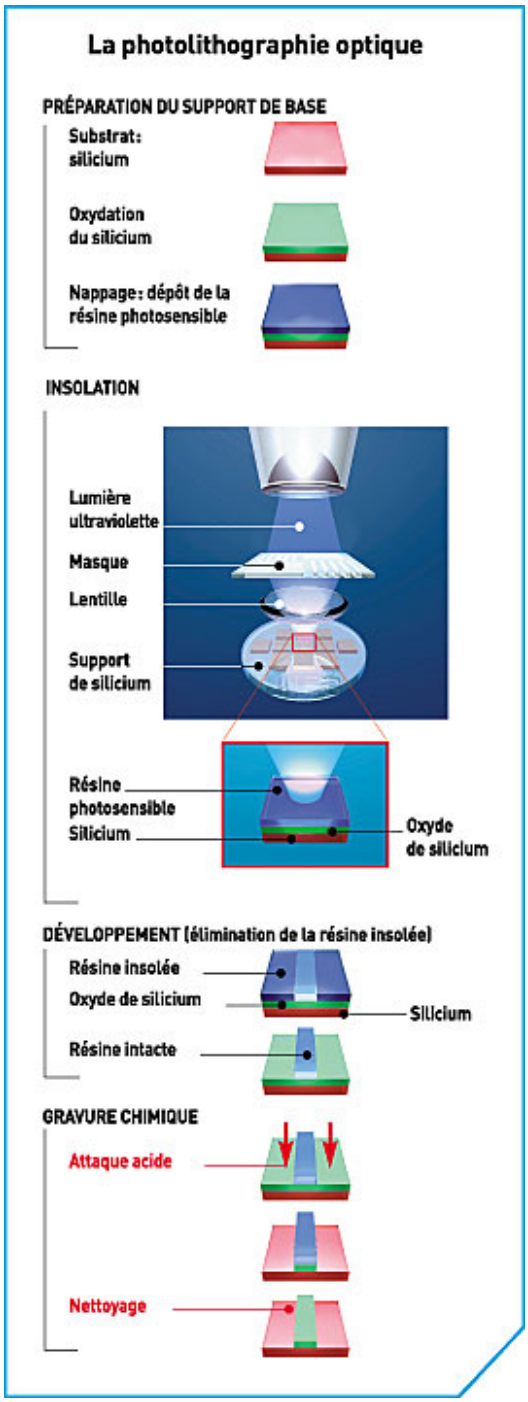



***Figure I-11 : Principe de photolithographie optique [18].***

### *d. La gravure (étape 7)*

Cette étape succède généralement à la lithographie. Elle permet l'ouverture de zones dans le matériau. Il existe deux types de gravure, une gravure chimique (dite humide) et une gravure physique (dite sèche). Les deux types de gravure interviennent de nombreuses fois au cours des procédés microélectroniques. Elles permettent de graver de façon sélective, des couches ou des films afin de créer des motifs (zones actives, grille de transistors, pistes d'interconnexion...) (étape 7 Figure I-10*)*.

***La gravure par voie humide***

La gravure par voie humide se fait par attaque chimique en solution, généralement à partir d'une solution aqueuse. Par exemple, l'oxyde de silicium est gravé par une solution partiellement diluée d'acide fluorhydrique (HF), tamponnée par du fluorure d'ammonium ($NH_4F$). En général, la couche à graver est attaquée de façon équivalente suivant toutes les directions de l'espace. On dit alors que la gravure est isotrope. La gravure chimique, se décompose en 3 étapes :

- Le produit chimique (réactant) se dépose par propagation sur la surface à graver.
- La réaction chimique se produit à la surface.
- Le produit de cette réaction est ensuite éliminé.

En fonction des concentrations relatives des différents éléments, les solutions auront une vitesse d'attaque plus ou moins importante. Cette vitesse dépend de la concentration et du type d'impuretés que contient le film à graver.

***La gravure sèche***

La gravure sèche est une technique de gravure par procédé plasma dans laquelle interviennent à la fois les effets du bombardement par des ions et la réaction chimique. On la dénomme R.I.E. pour *Reactive Ion Etching en anglais*. Le réacteur de gravure, de même qu'un réacteur de dépôt par plasma, est alimenté en gaz réactifs destinés à graver la surface du matériau non protégé. On distingue deux types de gravure par plasma. Une gravure physique (faible vitesse et anisotropie) et une gravure chimique (grande vitesse, isotropie et bonne sélectivité). Les différentes étapes d'une gravure par plasma sont :

- Génération dans le plasma des espèces pouvant attaquer chimiquement la couche,
- Transfert des espèces réactives depuis le plasma vers la surface du matériau à graver,
- Adsorption de l'espèce réactive en surface,
- Réaction avec le matériau de surface.
- Désorption du produit de réaction,
- Diffusion dans l'environnement gazeux.

La vitesse d'attaque dépend des espèces introduites dans le réacteur et de la nature de la couche à graver. La précision d'un procédé de gravure sera d'autant meilleure que la sélectivité du procédé sera importante. En effet, la gravure d'une couche d'oxyde, par exemple, doit se faire sans attaquer la couche sous-jacente qui peut être, par exemple, la source d'un transistor.

En général, le réacteur est équipé d'un système de contrôle de fin de gravure, à l'aide d'un interféromètre à laser dont la période du signal détecté change lors d'un changement d'espèces gravées.
Le Tableau I-2 présente les différentes solutions et gaz utilisés, respectivement, en gravure chimique et gravure par plasma pour graver les principaux matériaux de la microélectronique : le silicium (**Si**), l'oxyde de silicium (**$SiO_2$**) et le nitrure de silicium (**$Si_3N_4$**).

| Matériau | Gravure chimique | Gravure par plasma |
|---|---|---|
| **Si** | $HF/HNO_3/H_2O$ – KOH | $CF_4/O_2$ - $SF_6$, $NF_3$ - $BCl_3$ - $CCl_4$ |
| **$SiO_2$** | $HF/NH_4F$ - $HF/HNO_3/H_2O$ - $KOH/C_3H_8O/H_2O$ | $F_4/H_2$ - $CHF_3/C_2F_6$ - $CHF_3/CO_2$ |
| **$Si_3N_4$** | $HF/NH_4F$ | $CF_4$ - $CHF_3$ - $SF_6$ - $NF_3$ |

***Tableau I-2:*** **Solutions chimiques et gaz utilisés pour graver Si, $SiO_2$ et $Si_3N_4$.**

***e. Implantation ionique & diffusion***

Il s'agit de réaliser les dopages nécessaires au fonctionnement des composants (par exemple les transistors). La silice préalablement gravée par lithographie sert de masque naturel pour définir les zones où seront positionnés les transistors.

***Le dopage par diffusion*** consiste à introduire localement des impuretés dans un semi-conducteur intrinsèque pour le transformer en semi-conducteur extrinsèque. Les impuretés se substituent ainsi aux atomes de silicium pour le rendre de type P, c'est à dire excédentaire en trous donc chargé positivement, ou de type N c'est à dire excédentaire en électrons donc chargé négativement. Si la technique de diffusion thermique est utilisée, le dopage est fourni sous forme gazeuse puis réparti localement à température élevée.

***L'implantation ionique*** consiste à bombarder un échantillon cible ( en général une plaquette) avec des ions projectiles possédant suffisamment d'énergie pour y pénétrer. Cette opération est essentiellement utilisée pour doper le semi-conducteur durant la fabrication des dispositifs (création de zones de caisson, de source et drain d'un transistor MOS, de base et émetteur dans un transistor bipolaire, etc). Plusieurs atomes dopants sont utilisés. Les énergies des atomes ionisés couvrent généralement la gamme de 3 à 500 keV. En fonction de la nature du matériau implanté, de la nature de l'ion accéléré et de l'énergie d'accélération, la profondeur moyenne de pénétration peut aller de 100 Å à 1 µm.
L'intérêt de cette technique est de permettre un contrôle précis de la quantité totale d'atomes implantés (dose d'implantation) et du profil de concentration du dopant. Ses Inconvénients sont les effets du bombardement d'un monocristal par des atomes qui créent des dommages dans la structure cristalline implantée.
Il y a donc nécessité de restaurer la cristallinité du matériau par un recuit thermique. Ce recuit thermique permet aussi une redistribution des atomes dopants et une modification du profil de dopage par phénomène de diffusion.

### *f. Le dépôt*

Il s'agit là de déposer uniformément sur la tranche une ou plusieurs couches de matériaux. Le dépôt de silicium est réalisé par voie chimique en phase vapeur, alors que le dépôt métallique peut être effectué par évaporation sous vide ou pulvérisation cathodique. Les différentes techniques de dépôt de couches minces seront détaillées dans le troisième chapitre.

Le processus de fabrication des circuits CMOS se décompose ainsi en plusieurs procédés. Chaque procédé est lui-même décomposé en un certain nombre d'opérations élémentaires (étapes). Il est donc peu aisé de contrôler la totalité de ces étapes uniquement en fin de processus. Des tests de contrôle sont ainsi réalisés après chaque étape du procédé. A la fin de chaque procédé, un test final est réalisé sur le produit final ou la puce avant commercialisation.

### I.4.1.2 Niveaux d'intégration

Les procédés CMOS disposent de deux niveaux d'intégration, un niveau pour réaliser les composants actifs (transistors) appelé FEOL (Front End Of Line) et un niveau où sont réalisés les interconnexions ou les niveaux métalliques appelé le BEOL (Back End Of Line). La *Figure I-12* représente une image en Microscopie Electronique à Balayage d'une vue en coupe d'un circuit CMOS avec trois niveaux de métallisation. Le transistor MOSFET est situé à la base, recouvert par les différents niveaux de métal qui lui sont associés.

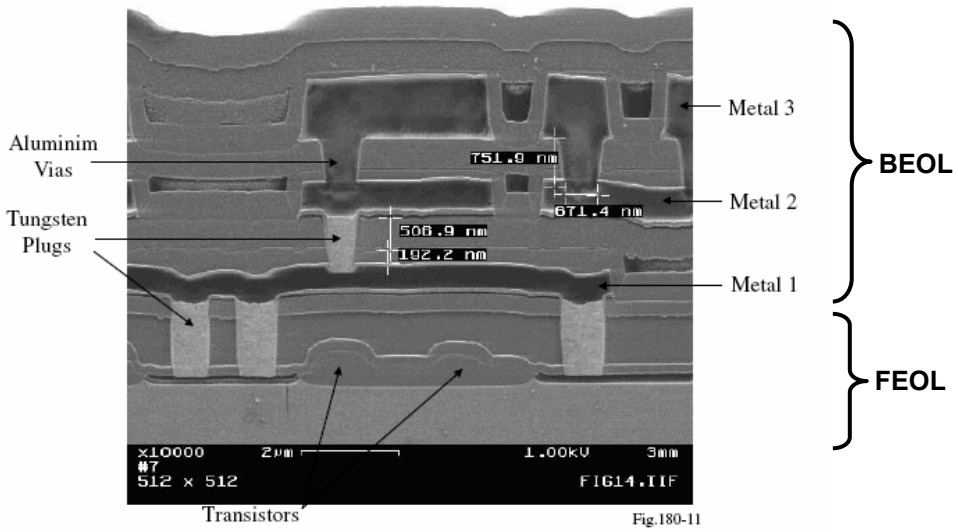
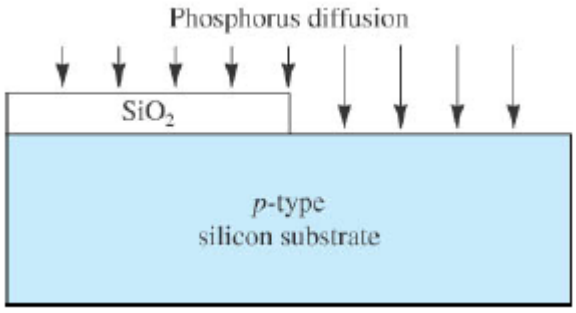



***Figure I-12 : Vue en coupe d'un circuit CMOS avec les deux niveaux FEOL et BEOL à trois niveaux de métallisation [19].***

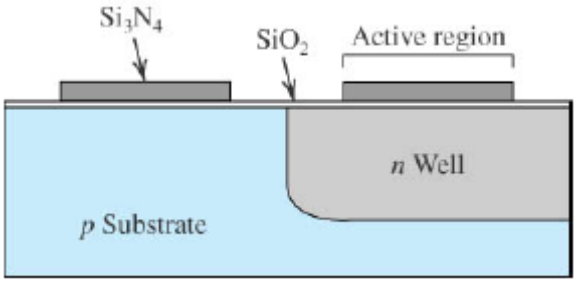
Chaque niveau d'intégration (FEOL ou BEOL) est constitué d'une succession de plusieurs étapes bien définies. Nous allons présenter de manière synthétique les différentes étapes de chaque niveau.

### I.4.1.3 Le FEOL: Front End Of Line

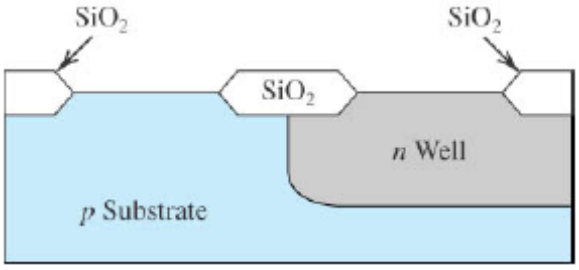
***1. Définition du caisson de type N (N-well),*** qui sert de substrat local pour les transistors PMOS. On protège les zones hors du caisson par une couche épaisse de $SiO_2$. On effectue une diffusion de phosphore en profondeur pour obtenir les caissons dopés type N.



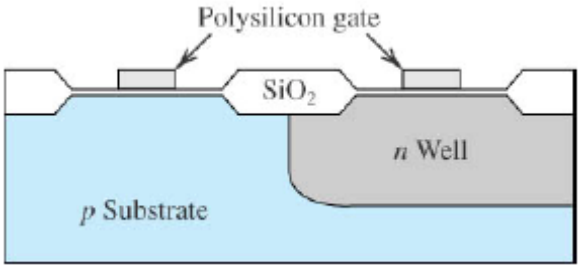

***2. Définition des zones actives*** où seront réalisés les transistors NMOS et PMOS.
Une couche de $Si_3N_4$ est déposée, selon le dessin du masque. Ensuite, un oxyde épais (*FOX pour Field Oxide)* est créé entre les zones protégées par le $Si_3N_4$.



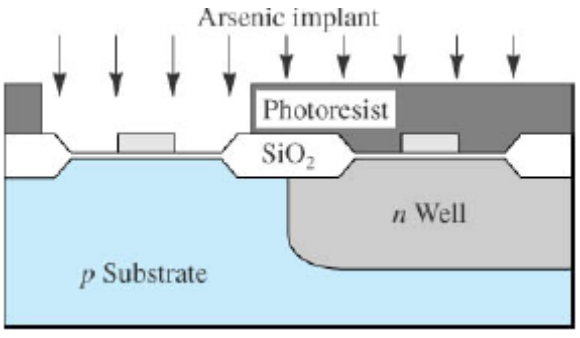

***3. L'oxyde*** épais déposé sert à isoler les transistors entre eux et éviter que les pistes de connexions (métal ou poly-silicium) forment des transistors parasites. Cette opération est relativement longue.




***4. Définition des grilles des NMOS et PMOS.*** C'est l'étape la plus critique de la technologie CMOS. Après croissance de l'oxyde de grille par oxydation thermique. Un dépôt d'une couche de poly-silicium est réalisé, en général dopé n (phosphore), ensuite les grilles des transistors sont gravées. L'étape de photolitho-gravure est délicate, car les motifs de grille sont les plus fins.




***5. Implantation n+,*** définissant les zones de drain et source des NMOS. La grille en poly-silicium sert d'auto alignement (*self-aligned)*, garantissant une meilleure précision en évitant l'alignement de deux masques différents. La grille protège le canal de l'implantation. La résine photosensible et le $SiO_2$ protègent les autres zones.



***6. Implantation P+***, définissant les zones de drain et de source des PMOS. La grille en poly-silicium sert également d'auto alignement *(self-aligned*). La grille protège le canal de l'implant. La résine photosensible et le $SiO_2$ protègent les autres zones

***7. Ouverture des contacts*** vers les composants. Auparavant, une couche épaisse de $SiO_2$ est déposée par CVD (*Chemical Vapour Deposition*). Les contacts sont gravés dans l'oxyde et ensuite, une couche d'aluminium est déposée, par évaporation ou pulvérisation cathodique (*sputtering*).

***8. Dessin du 1er niveau de métallisation***.
Cette étape est la première du niveau back end qui sera décrite au paragraphe suivant.

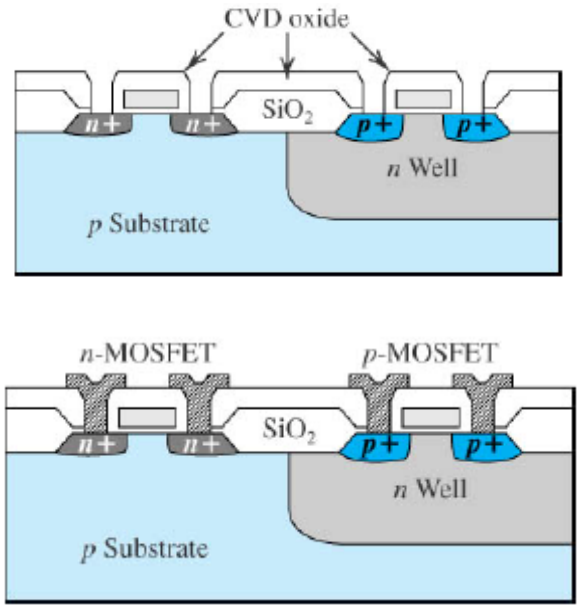



***Figure I-13 : Différentes étapes du Front End Of Line (FEOL) de la technologie CMOS [20].***

### I.4.1.4 Le BEOL: Back End Of Line

Dans le niveau BEOL de la technologie CMOS sont réalisés les niveaux d'interconnexions. Ces interconnexions sont une succession d'étapes de métallisation qui s'effectuent une fois les transistors réalisés. Il peut y avoir jusqu'à 8 niveaux de connexion pour les technologies les plus avancées. Chaque niveau utilise deux masques : un pour le tracé des pistes (métal (i)), et l'autre pour contacter le niveau supérieur (via (i+1)). Le dernier niveau est aussi utilisé pour définir les plots de contacts (*bonding pads*). Une couche de protection est finalement déposée sur tout le circuit puis gravée sur les plots. Le BEOL peut se résumer par les étapes suivantes :

1. Dépôt du diélectrique ILD1 (*Inter Layer Dielectric*) après la réalisation des transistors,
2. Ouverture des zones de contact dans l'ILD pour réaliser les interconnexions avec les dispositifs du Front End (ou des circuits actifs),
3. Dépôt du Tungstène (W), pour former les cavités *(vias)*.
4. Gravure du Tungstène (W), pour former les contacts *(plugs)*.
5. Dépôt d'une couche métallique souvent un alliage Aluminium et Cuivre (AlCu),
6. Gravure de la première couche métallique (AlCu),
7. Dépôt du diélectrique IMD1 (*Inter Metal Dielectric*) et planarisation.

Les étapes 2, 3 et 4 constituent la formation du niveau de contact 1 et les étapes 5 et 6 celles de la formation du niveau de métal (M1). Les étapes 2 à 7 sont ensuite répétées pour réaliser les autres niveaux métalliques. La Figure I-14 présente un schéma et une vue en coupe d'un circuit CMOS à deux niveaux métalliques.

A chaque étape de formation des contacts (*plugs)* un recuit est effectué à 400°C. Les dépôts de l'IMD sont effectués à la même température. Finalement, un recuit est effectué suite au dépôt de chacune des couches de passivation. La limitation en température dans les étapes BEOL est dictée par la température de fusion de l'aluminium qui est voisine de 500°C.

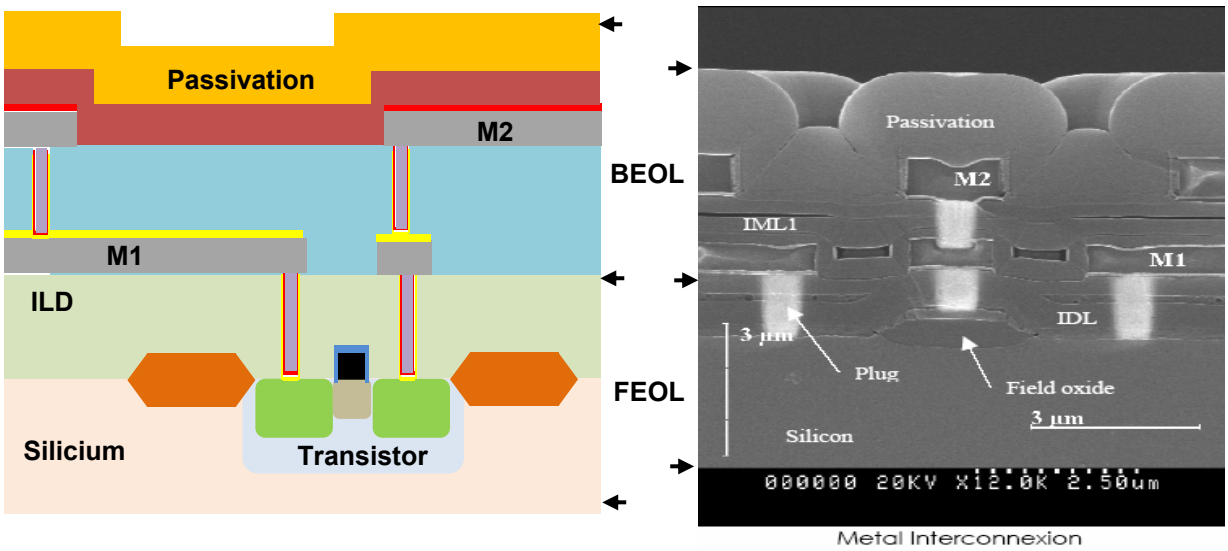



***Figure I-14 : Schéma et vue en coupe d'un circuit CMOS à deux niveaux de métal.***

### I.4.2 Les composants passifs intégrés en CMOS

Les technologies CMOS actuelles proposent toutes des composants passifs élémentaires : Capacités, Résistances et Inductances, dans les procédés standards. Ces composants sont nécessaires au fonctionnement des circuits actifs.

#### I.4.2.1 Résistances diffusées ou en poly-silicium

***Résistances diffusées***

La réalisation de ces résistances utilise directement les zones actives dopées et les métallisations en tant que couches actives. En effet, la couche de diffusion utilisée pour former la source et le drain du transistor peut être utilisée comme une résistance de faible valeur (quelques centaines d'ohm) dont les variations estimées à ± 25% peuvent être très pénalisantes pour le fonctionnement du dispositif final réalisé sur la puce électronique.

***Résistances en Poly-silicium***

Dans la technologie CMOS, une couche de poly silicium est nécessaire pour constituer la grille des transistors. Cette couche est souvent utilisée pour également réaliser des résistances ou des condensateurs. La géométrie utilisée pour les résistances est similaire à celle des résistances diffusées. Les valeurs de résistivités accessibles avec du poly-silicium varient de 20 Ω.cm à quelques centaines d'Ω.cm, avec une précision de ± 20% d'un wafer à l'autre.

L'inconvénient majeur de ce type de résistance est une faible reproductibilité liée à la complexité du processus de fabrication et une gamme de valeurs de résistance limitée au mieux à quelques centaines d'ohm. La Figure I-15 présente le niveau des composants actifs dans un circuit intégré avec les différentes résistances intégrées par le procédé.

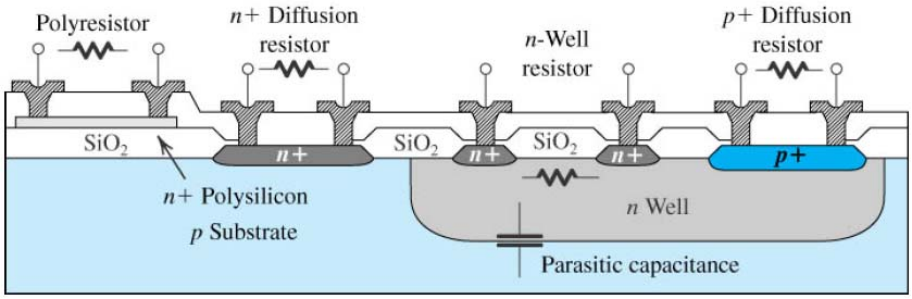



***Figure I-15 : Exemple de circuit intégré et positionnement de résistances intégrées [20].***

Le Tableau I-3 présente un récapitulatif des performances des résistances intégrées en technologie CMOS 0.5µm de la société MHS Electronics.

| *Résistance* | *Rs * (kΩ/□)* | *ΔRs * (Ω/□)* | *VCR* (ppm/V)* | *TCR* (ppm/°C)* |
|---|---|---|---|---|
| *N Well* | ***1*** | ***±250*** | ***11000*** | ***7000*** |
| *Poly 1K* | ***1*** | ***±350*** | ***-6800*** | ***-1000*** |
| *Poly 4K* | ***4*** | ***±1400*** | */* | ***-2200*** |
| *Poly 10K* | ***10*** | ***±3500*** | */* | ***-3000*** |

***Tableau I-3 : Performances actuelles de résistances intégrées en filière CMOS 0,5µm de la société MHS Electronics***
** Paramètres caractéristiques des résistances, ils seront définis au deuxième chapitre.*
*(Rs : Résistance par carré, TCR : Temperature coefficient of Resistance,*
*VCR : Voltage Coefficient of Resistance).*

### I.4.2.2 Capacités poly-poly, poly-diffusion et poly-métal

Il existe trois types de condensateurs intégrés en technologie CMOS, faisant appel à des structures poly / diélectrique / diffusion, poly / diélectrique /poly, et métal-poly. Dans chacune de ces structures, il s'agit de déposer ou faire croître une couche diélectrique entre deux couches conductrices, formant ainsi une capacité. La réelle différence entre ces trois structures est la nature des électrodes utilisées. La Figure I-16 illustre les différentes configurations de condensateurs intégrés en technologie CMOS.

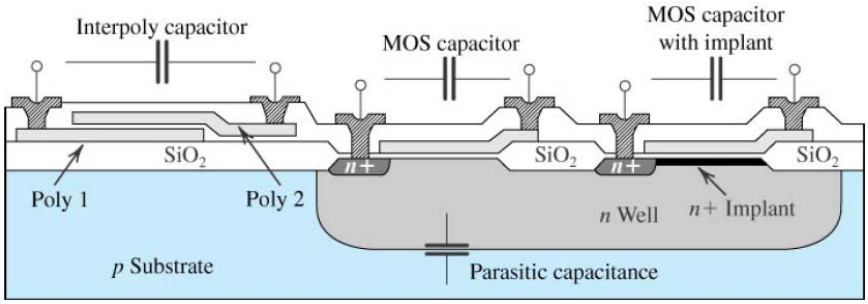



***Figure I-16 : Schéma de capacités intégrées en CMOS [20].***

### *a. Capacités Poly-diffusion*

Les condensateurs poly-diffusion s'intègrent aisément dans un processus CMOS. En effet, l'électrode inférieure du condensateur est en réalité une zone active dopée sur laquelle le contact est effectué et l'électrode supérieure est en poly-silicium. La réalisation de ce type de condensateur nécessite d'abord une étape de masquage puis de photolithographie pour définir la région dopée n+. Ensuite, il faut générer la couche d'oxyde sur tout le wafer et enfin, déposer le poly-silicium pour réaliser l'électrode supérieure. L'avantage de ces condensateurs est qu'ils peuvent être créés directement au cours des étapes de fabrication des circuits actifs, sans ajout d'étapes intermédiaires. Toutefois, cette structure génère des problèmes de linéarité dus aux interfaces poly-oxyde et oxyde diffusion n+, qui ont pour effet de faire varier l'épaisseur équivalente du diélectrique entre les deux conducteurs induisant une tolérance sur la valeur de la capacité de l'ordre de 10 à 30%.

### *b. Capacités Poly-poly*

Ce type de condensateurs est utilisé dans les processus utilisant deux couches de poly-silicium. Comme toute structure capacitive, elle engendre des capacités parasites qui représentent 10 à 30% de la capacité effective, principalement due aux effets de bords (non uniformités des dépôts et des dopages). Les problèmes de linéarités dus aux interfaces sont équivalents à ceux de la structure précédente.

### *c. Capacités Métal-poly*

Les problèmes de linéarité en tension des deux structures précédentes ont poussé le développement d'une autre structure avec électrode supérieure en métal et électrode inférieure en poly-silicium. Cette structure présente donc la plus grande linéarité mais est également la plus coûteuse. En effet, dans le processus de fabrication CMOS, après la fabrication des transistors, du poly et le dépôt de $SiO_2$ sur tout le wafer, cette configuration nécessite de graver de manière sélective les zones définissant la capacité sur le poly et l'oxyde pour ensuite déposer les électrodes supérieures. Cette structure nécessite donc l'ajout d'étapes supplémentaires dans le processus de fabrication et c'est finalement la structure qui s'intègre le moins facilement dans un processus CMOS classique ce qui fait qu'elle est très peu utilisée.

### *d. Capacités Métal-métal*

Réalisées dans le BEOL, leur intégration ne pose pas de problèmes majeurs, mais l'épaisseur et la nature des diélectriques présents (Low-k désirés) servant également à isoler les niveaux métalliques réduisent fortement leur densité surfacique, que l'on doit alors compenser via une perte de surface d'intégration (augmentation de la surface des capacités). Leur utilisation reste donc très limitée à quelques applications. Le Tableau I-4 rassemble les performances des condensateurs en technologie CMOS 0,5µm de la société MHS Electronics.

***Tableau I-4 : Performances actuelles de condensateurs intégrés en technologie CMOS 0,5µm de la société MHS Electronics.***

** Paramètres caractéristiques des capacités, ils seront définis au deuxième chapitre.*
*(TCC : Temperature coefficient of Capacitance, VCC : Voltage Coefficient of Capacitance).*

| *Capacité* | *C (fF/µm²)* | *VCC* (ppm/V)* | *TCC* (ppm/°C)* |
|---|---|---|---|
| *$Poly_1/Oxyde/N^+$* | ***0.13*** | ***1300 @ 15V*** | ***- 880*** |
| *$Poly_2/Oxyde/N^+$* | ***0.263*** | ***13500 @ 5V*** | */* |
| *$Poly_2/Oxyde/Poly_2$* | ***0.03*** | ***-78 @ 15V*** | */* |

### I.4.2.3 Inductances

En technologie CMOS, les inductances intégrées sont réalisées directement à partir des métallisations disponibles dans la filière. Les inductances sont réalisées avec des géométries permettant la formation de boucles de courants, induisant la création d'un flux magnétique qui génère l'inductance. Les inductances en technologie CMOS sont de faible valeur. En effet, les pertes conductrices associées aux lignes de métal et les pertes induites par les courants générés dans le substrat semi-conducteur sont responsables d'une faible valeur du facteur de qualité. Celui-ci est de l'ordre de 2 à 10 pour une technologie standard et varie selon l'épaisseur des lignes de métal et de la résistivité du substrat considéré. Par contre, l'utilisation de métaux épais permet de réduire la résistance de contact et un substrat de résistivité plus élevée permet de réduire les courants générés dans le Silicium.

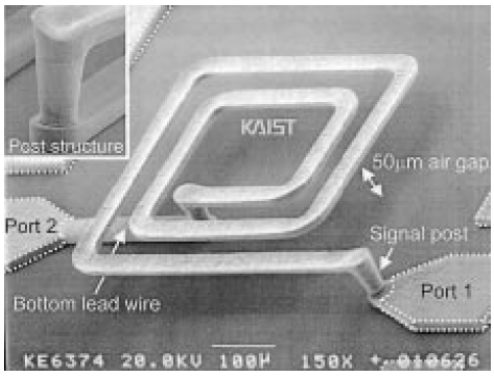



***Figure I-17 : Image de microscopie d'une inductance suspendue sur un substrat CMOS [21].***

## I.5 Objectifs et contraintes de l'intégration des composants passifs

### I.5.1 Objectifs

L'objectif du projet initié par l'entreprise MHS Electronics consistait à rompre avec les technologies classiques utilisées pour intégrer des composants passifs dans des dispositifs électroniques, en proposant de réaliser des capacités et résistances performantes au sein du processus de fabrication classique d'une filière technologique silicium (CMOS 0,5μm) par l'ajout de séquences de dépôt et de gravure de couches minces appropriées compatibles avec cette technologie.

Ce projet devait permettre à la société MHS Electronics de proposer une filière technologique CMOS intégrant des dispositifs actifs et passifs performants, pour générer de nouvelles fonctions électroniques logiques et analogiques sur le même substrat silicium.

Comme détaillé précédemment, toutes les technologies CMOS proposent des composants passifs intégrés. En ce qui concerne les capacités, le point faible reste la plage de densité surfacique utilisable (environ 1- 2,5 fF/μm²), limitée naturellement par la valeur des permittivités des diélectriques utilisés lors de leur fabrication, principalement l'oxyde de silicium ($SiO_2$) et le nitrure de silicium ($Si_3N_4$), de permittivité 3,9 et 9 respectivement.

Le but de cette étude est de développer des matériaux à forte permittivité (High-k) permettant d'obtenir des capacités avec une densité surfacique de 5 à 10 fF/µm², et des matériaux de forte résistivité pour réaliser des résistances de forte valeur (10 kΩ/□). Les spécificités demandées en terme de stabilité en fonction de la tension et de la température étaient très contraignantes. A titre d'exemple, aucune solution industrielle n'existe aujourd'hui permettant d'obtenir des capacités en couches minces avec des densités supérieures à 5 fF/µm², des faibles courants de fuites et des valeurs linéaires en fonction de la température et de la tension.

Le Tableau I-5 compare les spécifications standards données par l'ITRS (*Internationnal Technology Roadmap for* Semiconductors) (annexe.1) [**22**], avec les spécifications de MHS Electronics au démarrage de cette étude et les performances visées par les futures capacités et résistances intégrées. Ce tableau positionne ainsi nos objectifs par rapport aux réalisations actuelles.

| Paramètre | Résistances | | | Condensateurs | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | ITRS 2007-2015 | Performances Actuelles MHS | Objectifs | ITRS 2007-2015 | Performances Actuelles MHS | Objectifs |
| **Densité** | 1-500 kΩ/□ | 1 kΩ/□ | 10-20 kΩ/□ | 2-10 fF/µm² | 0,5 fF/µm² | 5-10 fF/µm² |
| **Stabilité** | /<br>200 ppm/°C | > 500 ppm/V<br>1000 ppm/°C | 100 ppm/V<br>100 ppm/°C | > 200 ppm/V<br>/ | > 1300 ppm/V<br>> 500 ppm/°C | 100 ppm/V<br>100 ppm/°C |
| **Tolérance** | <10% | 30% | | / | | |
| **Courants de fuite** | / | | | < $10^{-8}$ A/cm² @ 25°C | < $10^{-7}$ A/cm² @ 5V et 25°C | |

***Tableau I-5 : Objectifs pour des résistances et capacités intégrées en CMOS.***

### I.5.2 Contraintes d'intégration

Pour conserver des architectures simples ou classiques de composants passifs, le seul paramètre pouvant être remplacé est le matériau utilisé en couches minces pour réaliser les composants. Ainsi, la démarche adoptée pour l'intégration de composants passifs dans le procédé CMOS de l'entreprise a consisté à intégrer ces composants au niveau des interconnexions c'est-à-dire au niveau BEOL de la filière technologique CMOS. Dans cette démarche, plusieurs contraintes ont été prises en compte :

- La **première contrainte** identifiée pour l'intégration de couches minces résistives ou diélectriques dans le BEOL **est la température.** En effet, la température de dépôt des couches résistives, diélectriques ou métalliques utilisées pour la réalisation des résistances et des condensateurs ne **doit pas dépasser 400°C.**
- La **deuxième contrainte** pour l'intégration de nouveaux matériaux dans la filière technologique consiste à utiliser dans la mesure du possible **des matériaux à faible coût** et/ou des matériaux déjà présents dans le processus de fabrication. Le but est, d'une part, de limiter le coût additionnel lié à la réalisation des passifs, et d'autre part, de limiter les problèmes d'incompatibilité, d'adhérence ou de diffusion des nouveaux matériaux.

- La **dernière contrainte** associée à la notion de coût, est de sélectionner des matériaux autorisant uniquement **l'utilisation de procédés standards disponibles** dans la filière technologique, ne nécessitant aucun investissement pour l'achat de nouveaux équipements de dépôt ou de gravure.

Pour conclure ce premier chapitre, notons que depuis plusieurs années, les nombreux développements en microélectronique portent sur l'intégration de fonctions électroniques complexes s'appuyant sur des composants passifs jadis positionnés à l'extérieur de la puce. L'intégration de condensateurs et de résistances, directement dans le même circuit que les composants actifs, répond aux besoins croissants en termes de réduction des coûts et de miniaturisation des circuits.

Dans ce chapitre, nous avons présenté le marché actuel des composants passifs et les deux approches technologiques SiP et SoC permettant à ce jour de réaliser des composants passifs intégrés. Nous avons présenté, également, les différentes étapes de la technologie CMOS, ainsi que, le processus associés à la fabrication des deux niveaux d'intégration FEOL et BEOL de cette technologie. A la fin de ce chapitre, nous avons décrit nos objectifs et les contraintes pour l'intégration des composants passifs, capacités et résistances de forte valeur, dans le procédé CMOS 0,5micron de l'entreprise MHS Electronics.

Le second chapitre sera consacré à une étude bibliographique des matériaux à forte permittivité et à forte résistivité les plus étudiés dans la littérature pour réaliser des capacités et résistances en couches minces de forte densité.

# *Chapitre II : Etat de l'art*

## II.1 Introduction

L'un des principaux challenges liés au développement de composants passifs intégrés est la réduction de leurs dimensions afin d'accroître leur densité d'intégration (nombre de composants par unité de surface) d'une part, et d'augmenter leur densité surfacique (leur valeur) d'autre part. De ce fait, de nouveaux matériaux tels que les matériaux à forte permittivité dits matériaux High-k et matériaux à forte résistivité sont largement étudiés pour réaliser, respectivement, des capacités et résistances de forte valeur. Bien que ces nouveaux matériaux possèdent de bonnes propriétés intrinsèques, leur intégration dans la technologie CMOS nécessite un procédé de développement compatible avec cette technologie.

Dans la première partie de ce chapitre, nous effectuerons une présentation de l'état de l'art sur les différents matériaux High-k reportés dans la littérature pour réaliser des capacités MIM (Métal/isolant/ Métal) de forte valeur, puis nous donnerons les caractéristiques requises pour ces capacités.

Dans la deuxième partie, nous ferons un rappel des caractéristiques requises pour les résistances en couches minces. Ensuite, une revue des matériaux de forte résistivité les plus utilisés pour réaliser ces résistances sera présentée.

Dans la troisième partie de ce chapitre, nous évoquerons les critères que doivent satisfaire les matériaux potentiels (matériaux High-k et matériaux résistifs) en vue d'une intégration dans le procédé back-end de la technologie CMOS et nous présenterons les différents matériaux choisis pour cette étude.

## II.2 Capacités MIM en couches minces

L'évolution successive des circuits RF et analogiques nécessite, aujourd'hui, des densités de capacités supérieurs à 2 fF/$\mu m^2$. Pour augmenter la valeur de la capacité sans augmenter la taille du dispositif, trois solutions principales sont possibles :

- ***Diminution de l'épaisseur*** *:* cette solution, utilisée encore de nos jours, demande de disposer de couches très minces d'une épaisseur de l'ordre de 10 nm, dont le contrôle (uniformité, reproductibilité etc.) et la qualité (tension de claquage, courants de fuite etc.) deviennent de plus en plus critiques. Cette diminution de l'épaisseur du diélectrique provoque généralement une augmentation importante des courants de fuite et pose un problème de fiabilité du composant.
- ***Augmentation de la surface des capacités*** **:** Cette solution est adoptée par certains industriels tels que STMicroelectronics [**23**] et NXP [**24**] en utilisant des procédés de fabrication en tranchées ou 3 dimensions (3D). La Figure II-1 présente un exemple de capacité en 3D fabriquée par STMicroelectronics. L'intégration est réalisée dans le niveau back end d'une technologie BiCMOS (*Bipolar-CMOS*). Les capacités sont réalisées entre les niveaux métalliques 1 et 4 en utilisant de l'oxyde d'aluminium $Al_2O_3$ déposé par ALD (*Atomic Layer Deposition*) comme diélectrique et du nitrure de titane (TiN) réalisé par CVD comme matériau d'électrode. La densité de capacité obtenue pour cette structure est de 35 fF/µm² avec une épaisseur de diélectrique de 20 nm.

Dans une structure planaire, la densité obtenue avec le même matériau est de 3,5 fF/µm², c'est-à-dire 10 fois inférieure à celle obtenue grâce à l'architecture 3D.

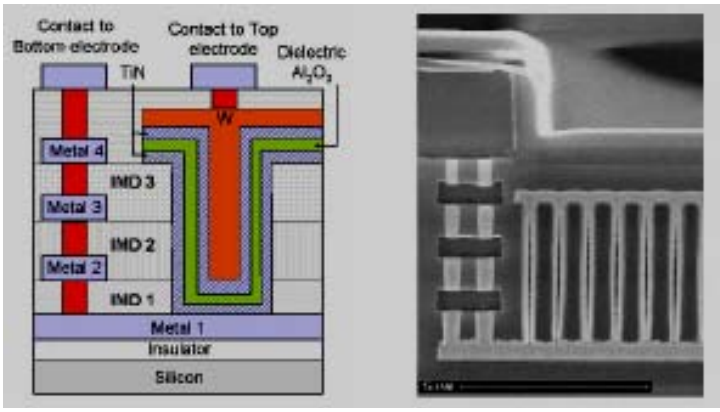



***Figure II-1 : Intégration d'une capacité 3D dans le BEOL d'une filière technologique BiCMOS de STMicroelectronics [23]***

Malgré les valeurs élevées de densité surfacique, l'intégration en 3D reste peu développée car elle est assez complexe à réaliser et à maîtriser (reproductibilité), et difficile à intégrer directement dans les chaînes de production actuelles sans surcoût.

- ***Augmentation de la constante diélectrique*** **:** Cette solution utilise des matériaux à forte permittivité ou matériaux High-k à la place des diélectriques traditionnels ($SiO_2$ et $Si_3N_4$ par exemple), ce qui permet de conserver une épaisseur de diélectrique contrôlable industriellement, une architecture simple et une intégration plus aisée dans la technologie CMOS actuelle, notamment au niveau des interconnexions métalliques (BEOL).

  C'est cette dernière solution qui a été choisie dans cette étude pour développer des capacités de forte valeur. Avant de faire une revue des différents matériaux High-k candidats au remplacement des diélectriques traditionnels ($SiO_2$ et $Si_3N_4$ par exemple), nous allons détailler les caractéristiques requises pour des capacités MIM intégrables dans une technologie CMOS.

### II.1.1 Caractéristiques requises pour les capacités MIM

Le condensateur MIM (*Métal/Isolant/Métal)*, plus communément appelé ***capacité MIM,*** est un dispositif que l'on retrouve de plus en plus dans les nouveaux produits proposés par les industriels dans une large gamme d'applications radiofréquences, applications analogiques, mémoires DRAM… Le faible nombre d'étapes technologiques nécessaires à son intégration en font un dispositif très attractif qui suscite un intérêt croissant. De plus, la capacité MIM peut être intégrée entre les niveaux d'interconnexion, c'est-à-dire réalisée après les circuits actifs, ce qui donne une forte valeur ajoutée au produit final.

En fonction de l'utilisation de la capacité MIM, les spécifications recherchées vont se focaliser principalement sur :

- La densité surfacique ou la valeur de la capacité C,
- Les courants de fuites,
- La tension et champ de claquage,
- La linéarité en fonction de la tension et de la température.

#### II.1.1.1 Densité surfacique

La structure MIM présentée sur la Figure II-2 est appelée capacité planaire. Ce dispositif fait l'objet de plusieurs études afin d'augmenter la valeur de capacité et ses performances. Les premières capacités MIM planaires étaient constituées d'électrodes en aluminium puis en Poly-silicium dopé et utilisaient de l'oxyde ($SiO_2$) ou du nitrure ($Si_3N_4$) de silicium comme diélectrique, ce qui permettait d'atteindre, respectivement, une densité surfacique de 1 fF/µm² et 2 fF/µm². Les technologies les plus avancées exigent aujourd'hui des valeurs de capacités de plus en plus élevées allant jusqu'à 10 fF/µm², valeur recommandée par l'ITRS pour les capacités RF et analogiques dont devront disposer les technologies de la période 2007-2015 (annexe 1).

La valeur d'une capacité planaire est proportionnelle à la permittivité du matériau et à la surface du composant et inversement proportionnelle à l'épaisseur du matériau, comme le montre l'équation suivante :

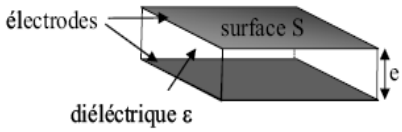



***Figure II-2 : Schéma d'une capacité MIM***

$$C = \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{S}{e} \qquad \textit{Équation 1}$$

Avec : $\varepsilon_0$, permittivité du vide (8.85 $10^{-12}$ F.m$^{-1}$),

$\varepsilon_r$, constante diélectrique relative du matériau,

***S***, surface des armatures,

***e***, épaisseur du diélectrique.

La densité surfacique est exprimée en nF/mm² ou fF/µm².

#### II.1.1.2 Pertes diélectriques

Suite à l'application d'une tension alternative aux bornes d'un condensateur, il apparaît un phénomène d'absorption d'énergie par le matériau. L'écart présenté par ce matériau, isolant réel, par rapport à un isolant parfait se traduit par des pertes diélectriques notées par **tan** δ. Les pertes diélectriques sont schématisées par l'introduction d'une résistance (R) en série ou en parallèle de la capacité (C), comme illustré sur la Figure II-3.

Les pertes diélectriques sont définies par la tangente de l'angle de perte δ. Ce dernier, étant le complément à 90° de l'angle de déphasage ϕ induit par le diélectrique entre la tension appliquée (signal d'entrée) et le courant mesuré (signal de sortie) (Figure II-4). Notons que les pertes diélectriques sont exprimées en pourcentage.

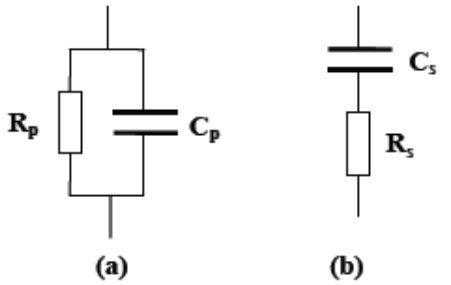



***Figure II-3 : schémas électriques équivalents d'un isolant réel (a) parallèle, (b) série.***

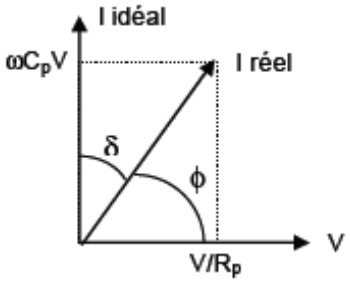



***Figure II-4 : Représentation schématique de l'angle de perte δ dans le cas d'une modélisation RC parallèle.***

Dans le cas d'une modélisation de type RC en parallèle, les pertes diélectriques sont définies par la relation suivante :

$$\tan\delta = \frac{1}{R_p C_p \omega} = \frac{1}{\rho\varepsilon\omega} \qquad \textit{Équation 2}$$

Avec : **$R_p$ et $C_p$** : Résistance et capacité du circuit équivalent ( $R_p = \rho\frac{e}{S}$ *et* $C_p = \varepsilon\frac{S}{e}$ ),

**ω** : fréquence du signal alternatif,

**ρ** : Résistivité du matériau.

#### II.1.1.3 Courants de fuite

Les courants de fuite sont les courants qui traversent le diélectrique lorsqu'on applique une tension continue entre les armatures du condensateur. L'origine de ces courants de fuite peut être attribuée aux différents types de défauts liés au diélectrique lui-même ou à la structure du composant réalisé. Dans le cas de la structure MIM, par exemple, les interfaces entre le diélectrique et les électrodes métalliques vont pouvoir favoriser le piégeage d'électrons.

#### II.1.1.4 Tension et champ de claquage

Lorsque la tension appliquée aux bornes d'un isolant dépasse une valeur critique, le matériau s'ionise et devient conducteur. Ce phénomène dégrade de façon irréversible les propriétés physiques et électriques du diélectrique. Cette valeur critique appelée tension ou champ de claquage diminue lorsque la constante diélectrique du matériau augmente. Il existe donc un compromis entre le champ de claquage et la valeur de la constante diélectrique. La Figure II-5 présente la relation entre la permittivité et le champ de claquage pour différents matériaux diélectriques en couches minces. Ainsi, l'oxyde de silicium ($SiO_2$) de constante diélectrique 3,9 présente un champ de claquage élevé (de l'ordre de 10 MV/cm), alors que le titanate de Baryum ($BaTiO_3$), qui à une constante diélectrique élevée (autour de 500) possède un champ de claquage très faible, de l'ordre de 0,5 MV/cm.

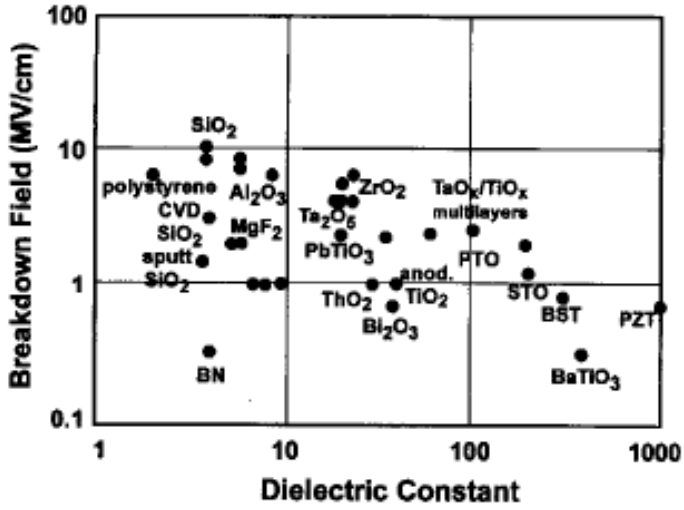



***Figure II-5 : Compromis permittivité _champ de claquage des matériaux diélectriques en couches minces [25]***

#### II.1.1.5 Linéarité en tension

Une capacité MIM est dite linéaire en tension si sa valeur reste constante en fonction de la tension appliquée à ses bornes. En règle générale, on observe une légère variation de la capacité en fonction de la polarisation appliquée à ses bornes. Cette variation est appelée non linéarité en tension. Elle suit généralement une loi polynomiale du second degré :

$$C(V) = C_0(\alpha V^2 + \beta V + 1) \qquad \textit{Équation 3}$$

Où :

**$C_0$** est la capacité mesurée à 0V,

**α** coefficient quadratique (exprimé en ppm/V²),

**β** coefficient linéaire (exprimé en ppm/V).

La Figure II-6 présente les courbes *C-V* de deux types de capacités. La caractéristique *C-V* d'une capacité MOS (*Metal Oxyde Semiconductor*) et la caractéristique *C-V* d'une capacité MIM. Par rapport à la capacité MOS, la capacité MIM semble linéaire en fonction de la tension appliquée (Figure II-6a). Cependant, l'agrandissement de cette caractéristique C-V, représentée sur la Figure II-6 (b), indique une variation relative parabolique de la capacité de l'ordre de quelques centaines de parties par million (ppm). Comme on peut le remarquer sur la Figure II-6b, la parabole n'est pas centrée sur V=0 ce qui implique que le coefficient β n'est pas nul (β≠0). L'existence de ce coefficient peut être expliquée par la présence de pièges dans le diélectrique ou par l'existence de couche d'interface entre le diélectrique et les électrodes. La concavité de la courbe C-V peut être positive ou négative selon l'importance de la contribution des deux paramètres α et β.

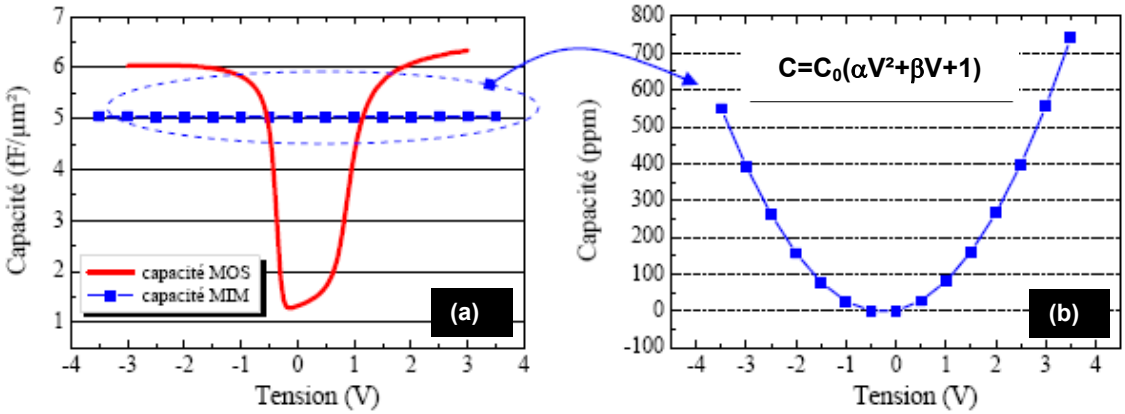



***Figure II-6 : (a) Variation de la capacité en fonction de la tension appliquée aux bornes de condensateurs MOS et MIM et (b) Variation relative de la capacité d'un condensateur MIM [26]***

La Figure II-7 présente des exemples de courbes C-V pour des structures MIM faisant intervenir des diélectriques différents [**27**]. Dans cette étude, les auteurs comparent les propriétés électriques de l'oxyde de silicium ($SiO_2$, $\varepsilon_r$=3,9), du nitrure de Silicium ($Si_3N_4$, $\varepsilon_r$=7), de l'alumine ($Al_2O_3$, $\varepsilon_r$=8), et l'oxyde de tantale ($Ta_2O_5$, $\varepsilon_r$=25). L'oxyde et le nitrure de silicium offrent de très bonnes propriétés en termes de linéarité en tension (en moyenne <30 ppm/V$^2$). Toutefois, leur densité surfacique est limitée (valeurs de l'ordre de 2 fF/µm$^2$). A l'inverse, $Al_2O_3$ et $Ta_2O_5$ présentent une grande variabilité de la capacité en fonction de la tension mais permettent d'atteindre des densités surfaciques plus élevées.

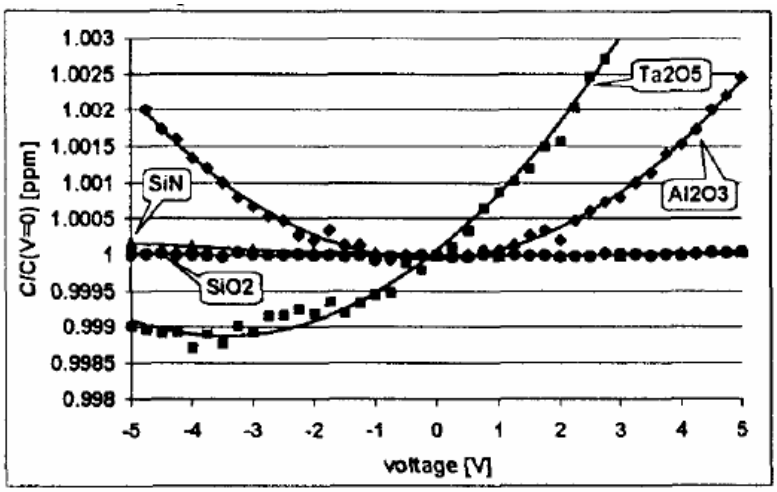



***Figure II-7 : Comparaisons des caractéristiques C-V du $SiO_2$, SiN, $Al_2O_3$ et $Ta_2O_5$ [27]***

La linéarité en tension est un paramètre important dans le choix du matériau selon l'application visée. A titre d'exemple, les valeurs de **α** et **β** recommandées par l'ITRS pour les applications RF et analogiques sont respectivement inférieures à 100 ppm/V² et 150 ppm/V. Il est donc essentiel que le diélectrique choisi pour réaliser les capacités MIM permette d'atteindre ces spécifications.

### II.1.2 Etat de l'art des matériaux High-k

De nombreuses études sur les capacités MIM ont été réalisées afin de développer de nouveaux matériaux diélectriques pour remplacer le $SiO_2$ et le $Si_3N_4$. Ces deux diélectriques permettent d'obtenir des capacités aux caractéristiques intéressantes en termes de courants de fuite, linéarité en tension et température, tension de claquage. Leur limite se situe au niveau de leur densité surfacique (1 et 2 fF/µm²). Dans cette partie nous proposons un état de l'art des matériaux diélectriques High-k les plus étudiés pour la réalisation de capacités MIM de forte densité surfacique, largement supérieure à 2 fF/µm². Cet état de l'art consiste également à évaluer les matériaux potentiels intégrables dans un procédé back-end d'une technologie CMOS.

Les matériaux High-k les plus étudiés dans la littérature, pour réaliser des capacités MIM, peuvent être classés en trois catégories :

- ***Oxydes paraélectriques*** tels que $Al_2O_3$ [**28**, **29**], $Ta_2O_5$ [**30**, **31**, **32**, **33**, **34**], $HfO_2$ [**35**, **36**,**37**, **38**, **39**], $ZrO_2$ [**40**, **41**], $Pr_2O_3$ [**42**], $LaO_2$ [**43**, **44**], $YO_2$ [**45**], $TiO_2$ [**46**, **47**] et $CeO_2$ [**48**].
- ***Oxydes ferroélectriques*** (ou pérovskites [**49**]) tels que $BaTiO_3$ [**50**], $SrTiO_3$ [**51**, **52**, **53**, **54**], BST [**55**] ou d'autre ferroelectrique tel que le BSmT [**56**].
- **Matériaux composites** (oxydes paraélectriques ou ferroélectriques dopés ou mélangés avec d'autres oxydes) tels que TiTaO [**57**, **58**, **59**, **60**], TiHfO [**61**, **62**], $TiSiO_4$ [**63**], TiLaO [**64**], TiZrO [**65**], TiPrO [**66**], $TiO_2$-$HfO_2$ et $TiO_2$-$Al_2O_3$ [**67**], $HfO_2/Al_2O_3$ [**68**, **69**], $Al_2O_3/Ta_2O_5$ [**70**], $Ta_2O_5/Nb_2O_5$ [**71**].

La structure des capacités considérée dans cette étude est une structure planaire. Elle peut être réalisée avec un seul matériau diélectrique High-k, dans ce cas la structure est dite monocouche, ou par combinaison de deux ou plusieurs diélectriques High-k ou un matériau High-k avec un matériau low-k, de manière à obtenir le meilleur compromis permittivité –courants de fuite – linéarité en tension et température, ces structures étant appelées multicouches.

Cette étude est orientée vers les matériaux potentiels aux applications RF et analogiques. Ces applications nécessitent :

- Une densité surfacique supérieure à 5 fF/µm²,
- Des courants de fuite inférieurs à $10^{-8}$ A/cm² @ 25°C,
- Une linéarité en tension : α= 100ppm/V² et β=150ppm/V,
- Une stabilité en température avec des variations inférieures à 200 ppm/°C.

#### II.1.2.1 Structures monocouches

Les matériaux précédemment cités sont donc utilisés dans des structures monocouches pour réaliser des capacités MIM de forte densité surfacique. Dans cette partie, nous développons les performances obtenues avec les matériaux High-k les plus étudiés dans la littérature. Les principaux résultats qui seront présentés sont synthétisés dans le Tableau II-3, en fin de cette partie.

Historiquement, **l'alumine ($Al_2O_3$)** a été étudiée comme première alternative aux diélectriques classiques $SiO_2$ et $Si_3N_4$, pour réaliser des capacités MIM. Son gap de 8,9 eV et sa constante diélectrique de 9 font de lui l'un des diélectriques les plus étudiés pour les applications RF et analogiques.
Les densités de capacités et courants de fuite obtenues avec l'$Al_2O_3$ sont reportées dans les gammes 3,5 - 5 fF/µm² et $3.10^{-8}$ - $1.10^{-9}$ A/cm² respectivement [28, 29].
Cependant, les densités surfaciques accessibles avec ce matériau sont limitées à 5 fF/µm². De plus, malgré de faibles courants de fuite obtenus, son utilisation comme alternative aux oxydes classiques est limitée par sa faible constante diélectrique par rapport aux autres matériaux High-k. $Al_2O_3$ est ainsi plutôt exploité dans les structures multicouches, où il intervient pour diminuer les courants de fuite de l'ensemble.

Dans un deuxième temps, **l'oxyde de tantale ($Ta_2O_5$)** a été étudié comme matériau High-k alternatif. Avec une permittivité de 25, le $Ta_2O_5$ est un diélectrique aux propriétés très intéressantes : la compagnie STMicroélectronics l'utilise ainsi pour la fabrication de capacités MIM en 3D intégrées dans des circuits analogiques et RF [31]. Les densités obtenues avec $Ta_2O_5$, pour des capacités planaires, sont typiquement de l'ordre de 5fF/µm$^2$. Pour de telles densités, les courants de fuites sont inférieurs à $10^{-6}$A/cm² à 5V [30-34]. Très récemment, une densité maximale de 12fF/µm$^2$ a même été atteinte pour des structures Ta/$Ta_2O_5$/Ta [32].

**Les oxydes métalliques** tels que **$ZrO_2$ et $HfO_2$** présentent également des propriétés physiques très similaires et sont largement étudiés en vue de leur intégration dans les générations technologiques futures. Ils ont été initialement étudiés comme matériaux potentiels au remplacement de $SiO_2$ comme oxyde de grille dans les transistors.

L'intérêt de **l'oxyde d'hafnium ($HfO_2$)** provient de sa compatibilité avec la technologie du silicium. En effet, le $HfO_2$ présente une excellente stabilité thermique vis-à-vis du silicium, une permittivité élevée, variant entre 17 et 25 [35-39] et une valeur de gap intéressante de 6 eV. Ces caractéristiques en font un matériau prometteur comme oxyde de grille dans les transistors MOSFET [35].
Les propriétés intéressantes de $HfO_2$ peuvent ainsi être exploitées pour réaliser des capacités MIM de forte densité. Par exemple, avec un dépôt par ALD de 10nm de $HfO_2$ sur des électrodes en tantale, X. Yu et al [36] ont obtenu une densité de 13 fF/µm$^2$ et des courants de fuite, de 5,9 $10^{-8}$ et 1,5 $10^{-6}$ A/cm², mesurés à 1V respectivement à 25 et 125°C. Des tensions de claquage de 2,9, 7,3 et 9,4 V sont obtenues pour des épaisseurs respectives de 10, 20 et 30 nm. En termes de stabilité en tension, des valeurs de 831 et 238 ppm/V² sont obtenues pour les épaisseurs de 10 et 30 nm. Au final, l'atout majeur de $HfO_2$ réside dans ses températures d'élaborations inférieures à 400°C, tout à fait compatibles avec des procédés BEOL.
La littérature rapporte pour **l'oxyde de zirconium ($ZrO_2$)** des valeurs de permittivité entre 20 et 40. En particulier, Lee et al [40] décrivent des densités surfaciques de 16 ~17 fF/µm$^2$ et des courants de fuite inférieurs à $10^{-7}$ A/cm² à ± -1V obtenus pour une structure MIM de $ZrO_2$ asymétrique (Pt/$ZrO_2$/W) et une couche diélectrique de 11 nm réalisée par PLD à 300°C.

J-H Kim et al [41] ont mis en évidence l'effet de la température de dépôt (225, 250 et 275°C) et de l'épaisseur des films sur les propriétés physiques et électriques de $ZrO_2$. Ainsi, des films de $ZrO_2$ d'épaisseur de 6, 8 et 10 nm ont été réalisés sur des électrodes en TiN.
Le meilleur compromis est obtenu pour une épaisseur de $ZrO_2$ de 11 nm déposé à 275°C, avec une densité de 36 fF/µm² ($\varepsilon_r$ ~43) et des courants de fuite inférieurs à $10^{-8}$ A/cm². Aucun résultat n'a été rapporté sur la linéarité en tension pour ce matériau.

Des études ont également été dédiées aux **oxydes de terre-rares** : **$Y_2O_3$, $La_2O_3$ et $Pr_2O_3$**, qui présentent des caractéristiques diélectriques intéressantes, dont une densité moyenne de 9 fF/µm² obtenue pour les trois matériaux. Ainsi, C. Wenger et al [42] ont été les premiers à décrire l'utilisation de **$Pr_2O_3$** comme diélectrique dans des capacités MIM, en réalisant son épitaxie par MBE (*Molecular Beam Epitaxy*) à 400°C sur une électrode inférieure en TiN et une électrode supérieure en Al. Pour une épaisseur déposée de 15 nm de **$Pr_2O_3$**, des densités surfaciques de 9,1 fF/µm² et des courants de fuite de l'ordre de $10^{-7}$ A/cm² ont été obtenus. Les coefficients quadratique et linéaire en tension sont de 1310 ppm/V² et 680 ppm/V, respectivement. Une densité maximale de 20 fF/µm² est reportée dans ces travaux mais avec une forte instabilité en tension. Pour étudier le potentiel des films de **$La_2O_3$**, M. Yang et al [43] ont réalisé des structures MIM suivantes : Al/$La_2O_3$/Pt, où les films $La_2O_3$ sont obtenus par oxydation thermique (45 min à 400°C) de couches de Lanthane (La) déposées sur Pt. Un coefficient quadratique ($\alpha$) de 130 ppm/V² et des densités de 9,2 et 6,9 fF/µm² sont obtenues pour des épaisseurs respectives de 22 et 29 nm. Des courants de fuites très élevés (de l'ordre de $10^{-5}$ A/cm²) sont obtenus pour la structure d'épaisseur 22 nm. Les auteurs attribuent ces courants de fuite au procédé d'élaboration par oxydation thermique qui favorise la création de défauts et les mécanismes de conduction par défauts. Des courants de fuite plus faibles de plusieurs décades (jusqu'à $10^{-10}$ A/cm²) ont été obtenus par des films $La_2O_3$ réalisés par ALCVD [44]. Dans cette même famille d'oxydes de terre-rares, Durand et al [45] ont réalisé des films d'**oxyde d'Yttrium ($Y_2O_3$),** par PE-MOCVD à 350°C sur électrode TiN, d'épaisseurs 29, 21, 13 et 8 nm, dont les résultats sont résumés dans le Tableau II-1. En diminuant l'épaisseur des films de 29 à 8 nm, la densité surfacique augmente de 2.3 à 8.5 fF/µm², soit d'un facteur 3.6, mais la linéarité en tension est fortement dégradée : augmentation du coefficient quadratique α de 248 à 14100 ppm/V² (soit d'un facteur 50) et augmentation du coefficient β de 948 à 3660 ppm/V (soit d'un facteur 3.8). Une optimisation, avec des courants de fuite inférieurs à $10^{-7}$ A/cm² à 5V, a été obtenue pour des épaisseurs supérieures à 10 nm, mais cette valeur augmente rapidement pour les faibles épaisseurs (< 10 nm).

| Epaisseur du film (nm) | Densité (fF/µm²) | Linéarité en tension | | Courants de fuite @ -2V (A/cm²) |
|---|---|---|---|---|
| | | α (ppm/V²) | β (ppm/V) | |
| 29 | 2,3 | 248 | 948 | $1{,}2.10^{-9}$ |
| 21 | 3,1 | 425 | 1590 | $1{,}2.10^{-8}$ |
| 13 | 5 | 1190 | 2290 | $2.10^{-8}$ |
| 8 | 8,5 | 14100 | 3660 | $5{,}6.10^{-7}$ |

***Tableau II-1 : Propriétés électriques de films $Y_2O_3$ tel que déposé [45].***

Le dernier diélectrique de forte permittivité également étudié est **l'oxyde de Titane ($TiO_2$)**, qui est aussi un oxyde métallique comme $ZrO_2$ et $HfO_2$. Malgré une constante diélectrique très élevée, $\varepsilon_r$ = 80~100, l'oxyde de titane est peu utilisé dans les capacités MIM en raison de sa grande instabilité et des courants de fuite élevés. Il est plutôt étudié dans le cadre d'applications de type mémoire et transistor.

Les propriétés du $TiO_2$ sont liées à la méthode de dépôt utilisée. Les meilleures caractéristiques de ce matéraiu en structure MIM ont été obtenues par Cheng et al [46] pour des capacités MIM : Ir/$TiO_2$/TaN réalisées à 300°C. La densité surfacique obtenue est de 28 fF/µm² et courants de fuite sont de $3.10^{-8}$ et $6.10^{-7}$ A/cm² mesurés à -1 V à 25 et 125°C, respectivement. Les courants de fuite augmentent rapidement ($10^{-3}$ V/cm² à -3V). Sa grande permittivité est exploitée pour réaliser des matériaux composites à base de $TiO_2$, augmentant ainsi leur densité surfacique.

A ce stade, nous pouvons souligner, que pour la majorité des études citées, les structures MIM sont asymétriques, i.e. réalisées avec des matériaux différents pour les deux électrodes. Nous reviendrons sur ce point dans le paragraphe consacré aux matériaux pour électrodes.

**Matériaux Pérovskites**

De nombreux travaux ont été réalisés sur l'utilisation des matériaux pérovskites comme diélectriques High-k potentiels en remplacement des diélectriques classiques [49]. Ces matériaux possèdent des permittivités très élevées supérieures à 100, permettant d'atteindre des densités surfaciques supérieures à 30 fF/µm². Cependant, leur instabilité en tension et en température limite leur utilisation dans des applications RF et analogiques. Ils sont plutôt utilisés dans des applications dites accordables qui nécessitent des densités élevées mais avec une moindre stabilité en tension.

L'autre contrainte liée à ces matériaux est leur température d'élaboration ou de recuit (supérieure à 500°C), températures qui dépassent largement les températures limites des étapes back-end de la technologie CMOS.

Le matériau pérovskite le plus étudié comme diélectrique permettant de réaliser des capacités MIM pour les applications RF est le $SrTiO_3$ (noté STO). Des valeurs intéressantes de densités surfaciques de 28 à 44 fF/µm² ont été obtenues par Chiang et al pour des structures TaN/$SrTiO_3$/TaN [51-54]. Des films STO, d'épaisseurs 26 à 55 nm, ont été réalisés par PVD en atmosphère réactive (Ar+$O_2$). Un recuit de 30 à 60 min à 400°C sous oxygène leur a permis d'obtenir, pour des films de 30 nm, une densité maximale de 44 fF/µm², des courants de fuite de $5.10^{-7}$ A/cm² et un coefficient quadratique α de 54 ppm/V² et β=752 ppm/V.

D'autres résultats ont été rapportés sur des films ferroélectriques amorphes de BSmT ($BaSm_2Ti_4O_{12}$) [56]. Des films de plusieurs épaisseurs (35, 60, 85 et 150 nm) ont été réalisés par PVD, à 300°C, sur des électrodes en platine (Pt). Le meilleur résultat est obtenu pour une épaisseur de 35 nm de BSmT avec une densité surfacique de l'ordre de 10 fF/µm², des courants de fuite de 1,8 $10^{-9}$ A/cm², des coefficients de linéarité α et β de l'ordre de 600 ppm/V² et -81 ppm/V respectivement. La variation en température est estimée à 236 ppm/°C.

**Matériaux composites**

Pour améliorer les performances des matériaux High-k en termes de linéarité en tension et courants de fuite, des dopages ou mélanges de matériaux ont été effectués. Le dopant le plus utilisé est le titane (Ti). Plusieurs matériaux composites ont ainsi été réalisés et leurs études reportées dans la littérature. Les matériaux composites les plus étudiés sont des matériaux à base de $TiO_2$, pour sa constante diélectrique élevée ou d'$Al_2O_3$ pour ses faibles courants de fuite. Ces matériaux sont réalisés à partir d'une cible composite ou sont formés lors d'un dépôt à partir de deux sources différentes, par co-pulvérisation.

**a. Composites à base de titane**

***Matériau composite TiTaO*** : Plusieurs études ont été menées par K.C Chiang et al [57-60] sur le matériau composite **TiTaO (**$\varepsilon_r$~39-45). Ce matériau est un mélange d'oxyde de titane ($\varepsilon_r$~80) et oxyde de tantale ($\varepsilon_r$~25). Nous avons vu, précédemment, que le $TiO_2$ est peu utilisé dans les structures MIM du fait des courants de fuite très élevés. Ces derniers sont attribués à la cristallisation et l'instabilité de films $TiO_2$ à basse température (400°C). Le mélange de $TiO_2$ avec $Ta_2O_5$ stabilise le matériau composite et permet d'avoir des films amorphes à 400°C. Ce composite profite, ainsi, de la permittivité élevée de $TiO_2$ et des faibles courants de fuite à l'état amorphe. Les auteurs ont réalisé des structures MIM à base de TiTaO, en comparant deux types d'électrodes supérieurs (Al et Ir). Les films $Ti_xTa_{1-x}O$ (x~0,6) ont été déposés par PVD suivi d'un recuit (30 min) sous oxygène à 400°C (aucune information n'a été donnée sur la composition chimique de la cible ou des cibles utilisées). Des densités surfaciques de 23 et 10 fF/µm² et des courants de fuite de $1{,}2.10^{-6}$ et $1{,}2.10^{-8}$ A/cm² ont été obtenus pour les structures Al/TiTaO(17 nm)/TaN et Ir/TiTaO(41 nm)/TaN, respectivement. Les courants de fuite obtenus sont plus faibles en utilisant une électrode en Ir, comparés à ceux obtenus avec Al. Cette diminution est attribuée à la différence des travaux de sortie des deux métaux (5,1 et 4,1 eV respectivement). Quelle que soit l'électrode utilisée, les courants de fuite de TiTaO sont 5 à 7 fois plus faibles que ceux de $TiO_2$.

Enfin, les structure MIM à base de TiTaO présentent des tensions de claquage très intéressantes (20 V) avec une densité 10 fF/µm² pour une épaisseur de 41 nm de TiTaO.

***Matériau composite TiHfO*** : En dopant l'oxyde d'hafnium par du titane, K.C. Chiang et al [61] ont obtenu un matériau composite **TiHfO** de permittivité moyenne de 45 à 50 (valeur moyenne entre le $TiO_2$~80 et $HfO_2$~20). Les films de TiHfO ont été réalisés à partir d'une cible $Ti_{0.6}Hf_{0.4}O$ à 400°C par PVD. Deux structures MIM asymétriques ont été étudiées : Al/$TiHfO_2$/TaN et Ni/$TiHfO_2$/TaN. L'impact de l'électrode supérieure sur les propriétés électriques de la capacité MIM a été étudié en comparant deux métaux, Al et Ni, avec des travaux de sortie respectifs 4,1 et 5,1 eV. Pour les deux types d'électrodes et avec une même épaisseur de TiHfO (40 nm), la densité surfacique obtenue est de 10 fF/µm². La différence réside dans les courants de fuite ($2.10^{-7}$ et $9.10^{-9}$ A/cm²) et coefficients de linéarité α (460 et 361) obtenus. En utilisant une électrode Ni, une amélioration de deux décades des courants de fuite a été observée. Les résultats obtenus sont résumés dans le Tableau II-2.

| Structure | Densité (fF/m) | courants de fuite @ 2V (A/cm²) | | Linéarité en tension (ppm/V²) |
|---|---|---|---|---|
| | | 25°C | 125°C | |
| **Al**/TiHfO/TaN | 10,6 | $2\ 10^{-7}$ | $6\ 10^{-6}$ | 460 |
| **Ni**/TiHfO/TaN | 10,8 | $9\ 10^{-9}$ | $1\ 10^{-7}$ | 361 |

***Tableau II-2 : Effet de l'électrode supérieure sur les propriétés diélectriques d'une structure MIM [61].***

Ce même composite a été étudié par H. Hsu et al [62] dans le cas de films **HfTiO** obtenus par évaporation à partir de deux sources $TiO_2$ et $HfO_2$. En réalisant une structure MIM Pt/HfTiO/TaN, une densité surfacique de 17,6 fF/µm² ($\varepsilon_r$ ~37) et des courants de fuite de l'ordre de $10^{-8}$ et $10^{-7}$ A/cm$^2$ sont obtenus, respectivement, à 25 et 125°C. Toutefois, les variations avec la tension sont élevées avec un facteur α=3730 ppm/V$^2$.

D. Brassard et al [63] ont étudié le matériau composite à base de titane et de l'oxyde de silicium. Des films de 4,5 à 160 nm ont été réalisés à température ambiante par pulvérisation d'une cible composite $TiO_2/SiO_2$ dans une atmosphère réactive ($Ar/O_2$). Les films **$TiSiO_4$** ainsi obtenus ont permis d'atteindre des densités surfaciques maximales de 30 fF/µm² pour une épaisseur de 4,5 nm, cette valeur est fortement dépendante de la tension avec un facteur α supérieur à 600 ppm/V² et des courants de fuite de l'ordre de $4\ 10^{-6}$ A/cm² à 1 MV/cm. Pour répondre aux spécifications de l'ITRS en termes de courants de fuite (de l'ordre de $10^{-8}$ A/cm²) et de linéarité en tension (α < 100 ppm/V²), la densité surfacique diminue à 3,5 fF/µm². Ce composite est ainsi un matériau prometteur, car de plus proche à deux matériaux ($SiO_2$ et $TiO_2$) bien connus de la microélectronique, permettant ainsi de faciliter son intégration.

D'autres matériaux composites à base de titane ont été étudiés, nous pouvons citer : **TiLaO** [64], **TiZrO** [65] et **TiPrO** [66].

- Des films de **$Ti_xLa_{1-x}O$** et de **$Ti_xZr_{1-x}O$** (x~0,67) ont été déposés par PVD puis soumis à un recuit à 400°C sous oxygène pour stabiliser les couches diélectriques. Des densités surfaciques de 24 et 18 fF/µm² et des courants de fuites de l'ordre de $10^{-7}$ et $10^{-8}$ A/cm² (à -1V et 25°C) ont été ainsi obtenus pour des structures Ir/TiLaO/TaN et Ni/TiZrO/TaN avec une épaisseur de diélectrique comparable de 15 et 16 nm respectivement.
- Le matériau **TiPrO** a été déposé par co-évaporation de deux cibles distinctes ($TiO_2$ et $Pr_2O_5$). Des recuits à 400°C sous oxygène ont été réalisés sur les films $Ti_xPr_{1-x}O$ (x~0,67) de 16 nm conduisant à densité maximale de 16 fF/µm² obtenue pour une structure Ir/TiPrO/TaN avec des courants de fuite suffisamment faibles par rapport aux valeurs préconisées par l'ITRS (de l'ordre de $7.10^{-9}$ A/cm² à -1 V.

Notons que dans ces trois études, un traitement plasma sous azote ($N^+$) a été effectué après le dépôt de l'électrode inférieure en TaN. Ce traitement permet d'améliorer la qualité de l'interface entre le diélectrique et l'électrode inférieure et d'améliorer ainsi les courants de fuite.

### b. Composites à base d'$Al_2O_3$

Plusieurs études sur les matériaux composites à base d'$Al_2O_3$ sont rapportées dans la littérature [**68-70**]. Le premier composite $\mathbf{(Al_2O_3)_x(HfO_2)_{1-x}}$ a été réalisé par ALD en variant la quantité (x) d'$Al_2O_3$ dans la proportion de 0 à 1 : allant d'une composition pure de $HfO_2$ à une composition pure $Al_2O_3$. Des densités de 4,6 à 2,2 fF/µm² ont ainsi été obtenues avec une diminution observée avec l'augmentation du pourcentage d'$Al_2O_3$ dans le mélange.

Pour les mêmes valeurs de x (de 0 à 1), les courants de fuites sont améliorés de 2 décades de $1{,}1.10^{-6}$ pour $HfO_2$ à $4{,}9\ 10^{-8}$ A/cm² pour l'$Al_2O_3$ à 3V et 25°C. Le meilleur compromis est obtenu pour un facteur x de 0,14 (soit une composition chimique $(Al_2O_3)_{0.14}(HfO_2)_{0.86}$), conduisant à des films diélectriques présentant une densité de 3,5 fF/µm², des courants de fuite de $9.10^{-7}$ A/cm² à 3V et une linéarité en tension de 140 ppm/V².

De meilleurs résultats ont été obtenus avec un second composite $\mathbf{Al_2O_3/Ta_2O_5}$ obtenu par 45 min d'oxydation à 400°C de films **Al /Ta** préalablement déposés sur une électrode inférieure en Pt. Une densité de 17 fF/µm² et des courants de fuite de $8{,}9\ 10^{-7}$ A/cm² à -2 V ont été obtenus pour une épaisseur de 14 nm de composite $Al_2O_3/Ta_2O_5$. Cependant, la linéarité de ce matériau composite n'a pas été rapportée dans cette étude.

Les différents résultats obtenus pour les matériaux High-k utilisés en tant que diélectrique (isolant) dans des structures MIM monocouches, cités dans cette étude non exhaustive, sont résumés dans le Tableau II-3. Nous avons les résultats obtenus dans des conditions de température compatibles avec un procédé Back-End (BEOL) en technologie CMOS soit des températures d'élaboration limitées à 400°C. Les densités de capacité obtenues se situent entre 3,5 et 44 fF/µm². Les capacités à base de $Al_2O_3$ [**27**] et $Ta_2O_5$ [**30**] présentent les densités de capacité les plus faibles, soit 3,5 et 4,4 fF/µm² respectivement. Le $SrTiO_3$ [**51-53**] présente quant à lui les densités de capacité les plus élevées entre 28 et 44 fF/µm².

Malgré toutes ces études, des efforts sont nécessaires au niveau des autres caractéristiques requises pour une structure MIM, principalement en termes de courants de fuite et de linéarité en tension. Des résultats récents très prometteurs ont été obtenus pour une capacité MIM à base de TiTaO [**59**], qui présente une densité de capacité de 10,3 fF/µm², un coefficient de linéarité en tension inférieur à 100 ppm/V² ($\alpha$ = 89 ppm/V² et $\beta$ < 200 ppm/V) et des courants de fuite de $1{,}2.10^{-8}$ A/cm² à 2 V, ce qui lui permet de répondre parfaitement aux spécifications de l'ITRS.

| Référence | Matériau | Empilement (Top ➔ Down) | Méthode de dépôt | Température de dépôt (°C) | Epaisseur du film (nm) | Permittivité $\varepsilon_r$ | Densité (fF/µm²) | Courants de fuite @ 25°C | Linéarité en tension | | Linéarité en température (ppm/°C) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | | | | α (ppm/V²) | β (ppm/V) | |
| **Oxydes paraélectriques** | | | | | | | | | | | |
| **[27]** | **$Al_2O_3$** | TiN/$Al_2O_3$/TiN | ALD | / | 50 | 7.9 | 3,5 | $10^{-9}$A/cm² @ 3V | 100 | 20 | 40 |
| **[28]** | | Al/Ti/$Al_2O_3$/Ti/Pt | Oxydation | 400 | 12 | / | 5 | 4,3 $10^{-8}$A/cm² @ 1V | 2051 | 1888 | 138 |
| **[30]** | **$Ta_2O_5$** | Cu/$Ta_2O_5$ /Cu | / | / | 40 | / | 4.4 | $10^{-8}$A/cm² @ 2V | 400 | 150 | 200 |
| **[34]** | | TiN/$Ta_2O_5$ /TiN | MOCVD | 400 | 45 | 25 | 5 | $10^{-6}$ A/cm² @-5V | 100 | / | 86 |
| **[36]** | **$HfO_2$** | Ta/$HfO_2$/Ta | ALD | 300 | 16 | / | 13 | 5,9 $10^{-8}$A/cm² @ 1V | 831 | 607 | / |
| **[37]** | | Ta/$HfO_2$/TaN | PVD | R 400 | / | 15 | 4,7 | 1 $10^{-6}$A/cm² @ 2V | 206 | -760 | / |
| **[38]** | | Al/$HfO_2$/Ta | PLD | 200 | 56 | 18,5 | 3 | 2 $10^{-9}$A/cm² @ 3V | 134 | 176 | 196 |
| **[40]** | **$ZrO_2$** | Pt/$ZrO_2$/W | ALD | 300 | 11 | 22~25 | 16~17 | $10^{-7}$A/cm² @ 1V | / | / | / |
| **[41]** | | TiN/$ZrO_2$/TiN | ALD | 275 | 8 | 43 | 36 | $10^{-8}$A/cm² @ 1V | / | / | / |
| **[42]** | **$Pr_2O_3$** | Al/$Pr_2O_3$/$TiN_x$ | MBE | 400 | 60 | 15 | 9 | $10^{-7}$A/cm² @ 1V | 1310 | 680 | / |
| **[43]** | **$La_2O_3$** | Pt/$La_2O_3$/TiN | ALD | 300+R | 22 | 27 | 9 | 2 $10^{-7}$A/cm² @ 1V | / | / | / |
| **[44]** | | Al/$La_2O_3$/Pt | Oxydation | 400+R | / | 23 | 9,2 | $10^{-5}$A/cm² @-1V | 130 | / | / |
| **[45]** | **$Y_2O_3$** | $Y_2O_3$/TiN | PE-MOCV | 350+R | 13 | / | 5 | 2 $10^{-8}$A/cm² @-2V | 1190 | 2290 | / |
| **Oxydes ferroélectriques** | | | | | | | | | | | |
| **[51]** | **$SrTiO_3$** | TaN/$SrTiO_3$/TaN | PVD | 400 | 55 | 147 | 28 | 3 $10^{-8}$A/cm² @ 2V | 92 | / | 1300 |
| **[52]** | | TaN/$SrTiO_3$/TaN | PVD | R à 450 | 43 | 169 | 35 | 7 $10^{-7}$A/cm² @ 2V | / | / | / |
| **[53]** | | TaN/$SrTiO_3$/TaN | PVD | 400 | 26 | 147 | 44 | 5 $10^{-7}$A/cm² @ 1V | 54 | 752 | 735 |
| **[56]** | **BSmT** | Pt/BSmT/Pt | PVD | 300 | 35 | 78,9 | 9,9 | 1,8 $10^{-9}$A/cm² @ 1V | 599 | -81 | 236 |
| **Matériaux composites (ou dopés)** | | | | | | | | | | | |
| **[57]** | **TiTaO** | Al/TiTaO/TaN | PVD | 400+R | 17 | 39~45 | 23 | 1,2 $10^{-6}$A/cm² @ 1V | 81 | 98 | / |
| **[59]** | | Ir/TiTaO/TaN | PVD | 400+R | 41 | 45 | 10,3 | 1,2 $10^{-8}$A/cm² @ 2V | 89 | 178 | / |
| **[60]** | | Al/TiTaO/TaN | PVD | 400 | / | 45 | 20 | 2 $10^{-6}$A/cm² @ 2V | 130 | / | / |
| **[61]** | **TiHfO** | Ni/TiHfO/TaN | PVD | 400 | 40 | 45 | 10,8 | 9 $10^{-9}$A/cm² @ 2V | 361 | / | / |
| | | Al/HfO/TaN | PVD | 400 | 40 | 45 | 10,6 | 2 $10^{-7}$A/cm² @ 2V | 460 | / | / |
| **[63]** | **$TiSiO_4$** | Pt/$TiSiO_4$/Pt | / | / | 10 | 16,8 | 8,2 | 1,5 $10^{-8}$A/cm² @ 1V | 600 | / | / |
| **[65]** | **TiZrO** | Al/TiZrO/TaN | PVD | 400 | 56 | / | 5,5 | 2,5 $10^{-7}$A/cm² @-1V | 105 | 756 | 156 |
| **[66]** | **TiPrO** | Ir/TiPrO/TaN | Evaporation | 400+R | 16 | 28~36 | 16 | 7 $10^{-9}$A/cm² @-1V | 1700 | / | / |
| **[69]** | Ta/**$(Al_2O_3)_{0.14}(HfO_2)_{0.86}$**/TaN | | ALD | 300 | 38 | / | 3,5 | 9 $10^{-7}$A/cm² @ 3V | 140 | 260 | / |

***Tableau II-3 : Etat de l'art des matériaux High-k en structures MIM (R : recuit)***

### II.1.2.2 Structures multicouches

L'utilisation de matériaux High-k permet d'obtenir des densités de capacité élevées allant de 3 à 44 fF/µm² et des courants de fuite de l'ordre de $10^{-8}$ A/cm² @ 2V (Tableau II-3). Afin de satisfaire les conditions relatives aux courants de fuite et/ou de linéarité en tension, il est nécessaire de développer de nouvelles structures diélectriques. Les multicouches ou empilement de plusieurs diélectriques font partie de ces nouvelles structures. Il s'agit d'empilement de deux (ou plus) matériaux High-k ou bien d'association de matériaux High-k avec un matériau à faible permittivité (souvent $SiO_2$). Cette combinaison de plusieurs matériaux permet d'optimiser les performances de la structure monocouche. Le challenge est de trouver un bon compromis entre la densité surfacique, les courants de fuite et la linéarité en tension de la couche globale en jouant sur l'épaisseur des matériaux mis en jeu dans la structure.

- ***Association $HfO_2/SiO_2$*** : Dans leur étude, S.J. Kim et al [**72**] ont tiré profit de la différence de courbure des caractéristiques C-V de $SiO_2$ (négative) et $HfO_2$ (positive) et réalisé ainsi un empilement **$HfO_2/SiO_2$** en fixant une épaisseur de $HfO_2$ (12 nm) et en variant l'épaisseur de $SiO_2$ (2,4, 4 et 6 nm). Une telle structure leur a permis d'améliorer la linéarité en tension du diélectrique tout en conservant une valeur de capacité élevée (Figure II-8). Le meilleur résultat est obtenu pour une épaisseur de $SiO_2$ de 4 nm conduisant à une densité de capacité de 6 fF/µm², un coefficient de linéarité en tension $\alpha$ égal à 14 ppm/V² à 100 kHz et un coefficient de linéarité en température (TCC) de 54 ppm/°C. Des courants de fuite de l'ordre de $10^{-8}$ A/cm² à 4 V pour 4 nm de $SiO_2$ et $10^{-8}$ A/cm² à 6 V pour 6 nm de $SiO_2$ à 125°C sont observés.

- ***Association $SrTiO_3$ et $Y_2O_3$*** : La même approche de compensation basée sur l'utilisation de deux matériaux présentant des courbes *C-V* de courbure opposée, a été adoptée par M. Kahn et al [**73**] en utilisant un empilement de deux matériaux High-k (**$SrTiO_3$ et $Y_2O_3$**). Le $SrTiO_3$ présente une courbe *C-V* à courbure négative tandis que le $Y_2O_3$ possède une courbe *C-V* à courbure positive.

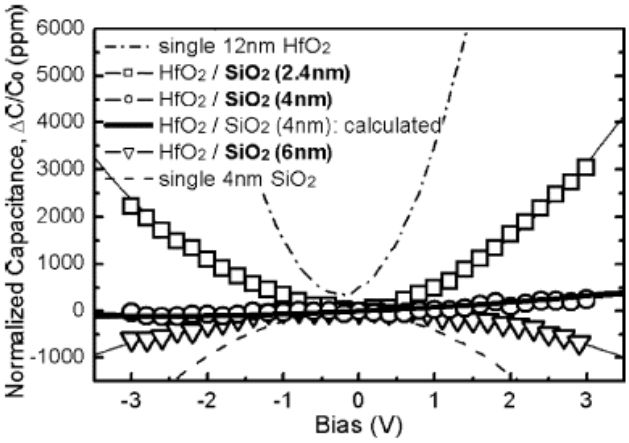



***Figure II-8 : Compensation de linéarité en tension d'un empilement $HfO_2/SiO_2$ en variant l'épaisseur de $SiO_2$ [72].***

L'étude a été effectuée sur plusieurs empilements constitués d'une couche de $SrTiO_3$ fixe (20nm) combinée avec plusieurs épaisseurs d'$Y_2O_3$ (1, 3 et 5 nm). Les résultats ont été comparés à une structure monocouche de $SrTiO_3$ de 20 nm. Les auteurs ont observé des variations de la linéarité en tension de la structure multicouche. Cette variation dépend de l'épaisseur d'$Y_2O_3$.

Ainsi, en variant l'épaisseur d'$Y_2O_3$ de 1 à 5 nm, on améliore la linéarité en tension d'un facteur 20 (le coefficient $\alpha$ passe de -16200 à -750 ppm/V²). Parallèlement, la densité de capacité est divisée par 2 (elle passe de 22,5 à 10 fF/µm²).

En comparant ces résultats à ceux obtenus pour une structure monocouche de $SrTiO_3$ de 20 nm, on remarque que la combinaison de 5 nm d'$Y_2O_3$ avec 20 nm de $SrTiO_3$ fait chuter la densité de capacité d'un facteur 3 (on passe de 32 à 10 fF/µm$^2$), mais cette combinaison permet d'améliorer le coefficient $\alpha$ d'un facteur 35 (en passe -26650 à -750 ppm/V²). La *Figure II-9* présente la variation de la capacité normalisée ($\Delta C/C_0$) en fonction du champ électrique pour les différentes structures réalisées.

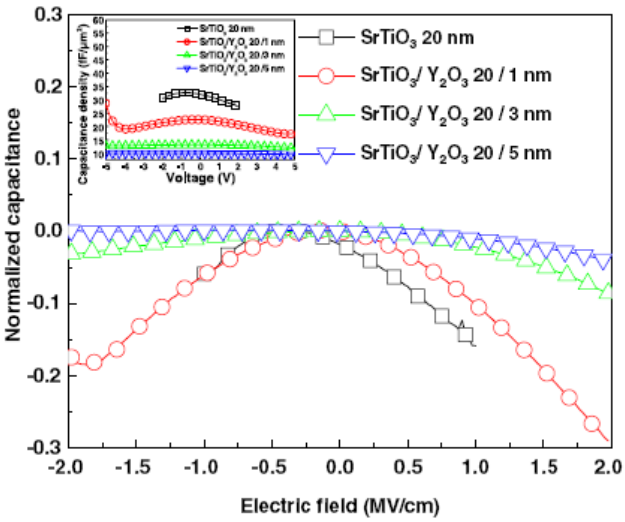



***Figure II-9 : Compensation de linéarité en tension d'un empilement $SrTiO_3/Y_2O_3$ en variant l'épaisseur d'$Y_2O_3$ [74]***

- ***Association $Sm_2O_3$ et $SiO_2$*** : J. Yang et al [**74**] ont, quant à eux, associé le matériau High-k ($Sm_2O_3$) à l'oxyde de silicium ($SiO_2$), deux matériaux présentant des coefficients quadratiques opposés. Ils ont réalisé un empilement bicouche **$Sm_2O_3/SiO_2$**, en déposant le $SiO_2$ sur une électrode en TaN par PECVD à 350°C. L'épaisseur des films réalisés varie de 3 à 7 nm. Ensuite, des films de $Sm_2O_3$ d'épaisseur entre 6 et 10 nm ont été réalisés sur $SiO_2$ par PECVD à température ambiante. Enfin, une électrode supérieure en TaN est déposée sur $Sm_2O_3$. Les résultats de cette structure sont comparés à une structure monocouche de $Sm_2O_3$ d'épaisseur 13, 20 et 26 nm déposée directement sur l'électrode en TaN. Le meilleur résultat obtenu pour une structure monocouche est une densité surfacique de 9,4 fF/µm², un coefficient $\alpha$ de 400ppm/V² et une valeur de courant de fuite de $1.10^{-7}$ A/cm² à 3 V. Tandis que pour la structure $Sm_2O_3/SiO_2$, des densités de capacité de 7,3 et 7,9 fF/µm² et des coefficients quadratiques ($\alpha$) de -46 et -56 ppm/V² sont obtenus pour des combinaisons 7,5/4 nm et 6/4 nm, respectivement, Les courants de fuite de ces deux combinaisons sont, respectivement, de $9,5.10^{-8}$ et $1,1.10^{-7}$ A/cm² à 3,3 V.

- ***Association $HfO_2$ et $Al_2O_3$*** : En réalisant un empilement de plusieurs couches de **$HfO_2/Al_2O_3$** déposé sur $TaN/SiO_2/Si$ par ALD, H. Hu et al [**75**] ont obtenu pour une épaisseur totale de 13 nm, une densité de capacité de 12,8 fF/µm² et des courants de fuites de $7,45.10^{-9}$ A/cm² à 2V. Toujours dans cette étude, les auteurs montrent que les coefficients de linéarité en fonction de la tension $\alpha$ et $\beta$ varient en fonction de l'épaisseur. Ainsi, pour une épaisseur totale de 13 nm, le coefficient $\alpha$ est estimé à 1990 ppm/V² et $\beta$ à 211 ppm/V.

En augmentant l'épaisseur à 43 nm, on diminue $\alpha$ à 207 ppm/V² et β à -65ppm/V. Ils ont pour cela allié la forte constante diélectrique du $HfO_2$ et la qualité d'interface électrode/diélectrique procurée par $Al_2O_3$. Dans une autre étude [**76**] sur les mêmes matériaux, avec un empilement **$Al_2O_3$/$HfO_2$/$Al_2O_3$** d'épaisseur 1/58/1nm, les auteurs présentent de meilleurs résultats en termes de linéarité ($\alpha$= 74 ppm/V², β= 10 ppm/V) et des courants de fuite d'environ $7{,}8.10^{-9}$ A/cm² à 1 MV/cm et 125°C, mais pour une densité de capacité moins élevée 3,1 fF/µm².

Y.S. Chung et al [**77**] ont associé un matériau High-k ($Ta_2O_5$) avec un matériau à faible permitivité ($Si_3N_4$) en réalisant une structure multi-couches : TiN/**$Ta_2O_5$/PE-SiN**/TiN. La couche de $Ta_2O_5$ (8 nm) a été réalisée par MOCVD *(Metal Organic Chemical Vapour Deposition)* et la couche de $Si_3N_4$ de 12 nm (notée PE-SiN) a été réalisée par PECVD (*Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition)*. Des résultats prometteurs ont été obtenus avec cette structure : une densité de 4,7 fF/µm², des courants de fuite de 9 $10^{-8}$ A/cm² à -3,3 V et des coefficients de linéarité α et β de 302 ppm/V² et 125 ppm/V, respectivement. Enfin, notons que cette structure présente une très bonne stabilité en température avec un facteur TCC de l'ordre de 30 ppm/°C.

Pour terminer cette revue de littérature, citons deux études plus récentes réalisées avec des structures à base de $ZrO_2$ [**78**,**79**]. En empilant une couche de $TiO_2$ (permittivité ~58) et une couche de $ZrO_2$ (permittivité ~35), S. H. Lin et al [78] ont réalisé une structure Ni/**$TiO_2$/$ZrO_2$/**TiN avec une couche de $ZrO_2$ (6,5 nm) déposée par ALD sur l'électrode inférieure en TiN et ensuite une couche de $TiO_2$ (3 nm) a été déposée par PVD sur $ZrO_2$. Après le dépôt de $TiO_2$ un recuit de 10 min sous oxygène à 400°C a été effectué sur la structure et une électrode supérieure en Ni a été déposée sur $TiO_2$. Une densité surfacique de 38 fF/µm² et des courants de fuite de 8 $10^{-8}$ A/cm² à 1V (125°C) ont été obtenus avec cette structure.
I. Jogi et al [79] ont associé quand à eux, le matériau **$Ta_2O_5$ à $ZrO_2$**. Les films ont été déposés par ALD à 300 et 340°C. Plusieurs empilements ont été testés, en variant l'épaisseur des deux matériaux (et/ou en effectuant des recuits). Une densité surfacique maximale (14 fF/µm²) est obtenue pour la structure Al/**$Ta_2O_5$/$ZrO_2$**/Mo réalisée avec des films de $Ta_2O_5$ et $ZrO_2$ d'épaisseurs respectives de 9,6 et 18,7 nm déposés à 340°C. Les courants de fuite sont élevés (supérieurs à $10^{-5}$ A/cm² à 1V).

Le Tableau II-4 résume les propriétés de quelques structures multicouches reportées dans cette revue de littérature. Les caractéristiques électriques globales de tels empilements dépendent des caractéristiques de chacun des matériaux utilisés, mais aussi de l'impact de chaque matériau sur l'autre. Par exemple, la valeur de capacité équivalente d'un empilement de plusieurs couches est dominée par la plus faible valeur de capacité, ce qui diminue la valeur de l'ensemble. L'obtention d'un compromis en termes de densité et linéarité en faisant varier l'épaisseur des matériaux diélectriques utilisés est donc nécessaire. Par exemple, dans les structures combinant un matériau High-k avec le $SiO_2$, une épaisseur trop grande de ce dernier stabilise la structure en fonction de la tension et diminue les courants de fuite mais fait chuter la densité surfacique.

| Référence | Structure | Meilleur compromis (nm) | Méthodes de dépôt | Température de dépôt | Densité (fF/µm²) | Courants de fuite | Linéarité en tension (ppm/V²) | Linéarité en température (ppm/°C) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| [72] | **Electrode TaN : 150 nm**<br>**$HfO_2$ : 12 nm**<br>**$SiO_2$: 2.4, 4 et 6 nm**<br>**Electrode TaN : 50 nm** | $HfO_2$ / $SiO_2$<br>12 / 4 | $HfO_2$ / $SiO_2$<br>↓ ↓<br>ALD / PECVD | 420°C | 6 | $1.10^{-8}$A/cm²<br>@ 6V | 14 | 54 |
| [73] | **Electrode: non précisée**<br>**$Y_2O_3$: 0, 1, 3 et 5 nm**<br>**$SrTiO_3$ : 20 nm**<br>**Electrode Pt** | $Y_2O_3$ / $SrTiO_3$<br>5 / 20 | $Y_2O_3$ / $SrTiO_3$<br>↓ ↓<br>MOCVD / IBS | $Y_2O_3$ / $SrTiO_3$<br>500°C / 25°C<br>(recuit de $SrTiO_3$ à 500°C) | 10 | $1.10^{-7}$ A/cm²<br>@ 2V | -750 | / |
| [74] | **Electrode TaN : 100 nm**<br>**$Sm_2O_3$ : 6 à 10 nm**<br>**$SiO_2$ : 3 à 7 nm**<br>**Electrode TaN : 200 nm** | $SiO_2$ / $Sm_2O_3$<br>7,5 / 4 | $SiO_2$ / $Sm_2O_3$<br>PECVD | $SiO_2$ / $Sm_2O_3$<br>350°C<br>(recuit sous $N_2$ à 400°C) | 7,3 | $1.10^{-7}$A/cm²<br>@ 3.3V | -46 | / |
| [75] | **Electrode : TaN**<br>**$HfO_2$ : 5 nm**<br>**$Al_2O_3$ : 1 nm**<br>**Electrode TaN** | Dépôt alterné de $Al_2O_3$/$HfO_2$<br>1/5/1/5/1 nm<br>➔ 13 nm | $Al_2O_3$ et $HfO_2$<br>ALD | $Al_2O_3$/$HfO_2$<br>320°C | 12,8 | $7,45.10^{-9}$ A/cm²<br>@ 2V | 1990 | 211 |

***Tableau II-4 : Résumé des résultats obtenus sur des structures multicouches reportés dans ce rapport***

### II.1.3 Matériaux pour électrodes

Indépendamment des aspects d'intégration, le choix du matériau d'électrode est très important. Les propriétés de la structure métal/diélectrique/métal dépendent des propriétés intrinsèques des différents matériaux qui la composent (métaux et diélectrique) et de la qualité de l'interface entre la couche diélectrique et les électrodes. En effet, l'état de l'interface et la présence éventuelle d'une couche interfaciale peut influencer les caractéristiques électriques de la structure MIM

La nature même de l'électrode joue un rôle prépondérant sur le niveau des courants de fuite puisqu'elle détermine la hauteur de barrière énergétique, associant le travail de sortie du métal et l'affinité électronique du diélectrique dont les porteurs doivent s'affranchir pour traverser le diélectrique. La méthode de dépôt et les traitements de surface des électrodes vont également influencer la rugosité aux interfaces électrode/diélectrique.

Or une forte rugosité peut créer, localement, des pics de champ électrique créant des chemins de conduction préférentiels pouvant favoriser le passage des électrons et augmenter ainsi les courants de fuite [**80**].Les matériaux les plus couramment utilisés comme électrodes dans des capacités MIM sont présentés dans le Tableau II-5.

| Métal | Travail de sortie (eV) | Résistivité ($\Omega.cm*10^{-7}$) |
|---|---|---|
| Al | 4,1 | 30 |
| Cu | 4,7 | 19 |
| TiN | 4,8 | 2000 |
| TaN | 4,5 | 4000 |
| Ru | 4,8 | 76 |
| Pt | 5,7 | 94 |

***Tableau II-5 : Caractéristiques des matériaux potentiels pour électrodes [81].***

- ***L'aluminium (Al)*** présente une faible résistivité (3 $10^{-6}$ Ω.cm) et un travail de sortie élevé (4.1 eV), son point faible est sa tendance à s'oxyder facilement.
- ***Le cuivre (Cu)*** présente également une très faible résistivité (1.9 $10^{-6}$ Ω.cm) et un travail de sortie élevé (4.7 eV). Cependant, ce matériau est très contaminant et s'oxyde facilement, ce qui rend délicate son utilisation et son intégration en tant qu'électrode dans un procédé CMOS.
- ***Le nitrure de titane (TiN)*** est bien connu en microélectronique. Il présente un travail de sortie élevé (4.8 eV) et bonne stabilité thermodynamique avec de nombreux diélectriques. Il est donc un bon candidat pour réaliser les électrodes d'une capacité MIM, bien qu'il ait tendance également à s'oxyder. Dans le cas de dépôts d'oxydes en milieu réactif, une interface $TiO_x$ ($TiO_xN_y$) peut se créer, ce qui augmente la résistivité de l'ensemble. Pour former une électrode aux propriétés intéressantes, on associe souvent le TiN à un métal de plus faible résistivité (souvent le Ti).
- ***Le nitrure de tantale (TaN)*** est également un matériau très connu en microélectronique. Comme pour le TiN, son utilisation est souvent associée à un métal de plus faible résistivité comme le Ta.
- ***Le Ruthénium (Ru)*** est un matériau intéressant, notamment parce que son oxyde **($RuO_2$)** est conducteur, ce qui permet de ne pas abaisser la valeur de capacité en créant des couches d'interface qui génèrent des capacités en séries avec le diélectrique.
- ***Le Platine (Pt)*** fait partie des métaux dits «nobles» qui ne s'oxydent pas, c'est un bon conducteur.

Cependant, les deux derniers matériaux (Pt et $RuO_2$) ne sont pas compatibles avec les procédés standards de la microélectronique et peuvent donc poser des problèmes d'intégration.

Le choix de matériaux adéquats pour réaliser des capacités MIM (diélectrique et électrodes) s'avère nécessaire pour obtenir des capacités aux propriétés intéressantes. Cependant, des problèmes de fiabilité, des courants de fuite et une non-linéarité en tension apparaissent dans la plupart des cas. Pour illustrer l'importance et l'impact de l électrode sur les propriétés d'une structure MIM, nous avons choisi une étude récente décrivant l'influence de l'électrode métallique sur la non-linéarité de capacités MIM à base de $Y_2O_3$, $HfO_2$ et $BaTiO_3$ [**82**]. C. Vallée et al. ont étudié et comparé plusieurs combinaisons de matériaux :

- Pt, Au, $WSi_x$ et TiN : matériaux utilisés comme électrodes inférieures,
- Al, Ti, Cr, Au, In, Cu, Ag, Ni et Co : matériaux utilisés comme électrodes supérieures.

La *Figure II-10* présente l'influence de la nature de l'électrode inférieure en Pt, TiN ou $WSi_x$ sur la non-linéarité de capacités MIM à base de $Y_2O_3$, une électrode supérieure en Au a été utilisée pour les trois structures. Comme on peut l'observer sur cette figure, la non-linéarité augmente sur une large gamme selon le matériau d'électrode utilisé. Le meilleur résultat est obtenu pour des films de $Y_2O_3$ déposés sur $WSi_2$ avec une densité surfacique de 3,1 fF/µm² soit une valeur inférieure à la densité obtenue pour des films de $Y_2O_3$ déposés sur Pt (3,7 fF/µm²).

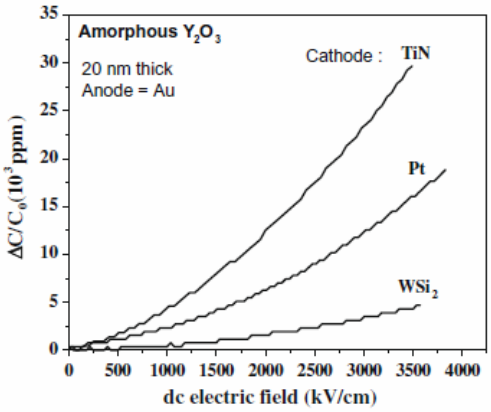



***Figure II-10 : Influence de la nature de l'électrode inférieure sur la non-linéarité de capacités MIM de $Y_2O_3$ [82].***

Les auteurs ont mis en évidence l'existence de couches d'interfaces de $TiO_x$, $PtO_x$ et $SiO_x$ entre le matériau $Y_2O_3$ et l'électrode inférieure en TiN, Pt et $WSi_x$, respectivement. L'influence de l'électrode supérieure sur la non-linéarité en tension a été également considérée pour des capacités MIM à base de $HfO_2$ (*Figure II-11a*) et $BaTiO_3$ (*Figure II-11b*). Comme on peut l'observer sur ces deux figures, quel que soit le matériau diélectrique utilisé, la linéarité de la capacité MIM dépend fortement de la nature de l'électrode supérieure. Cette dépendance est souvent reliée dans la littérature à la différence du travail de sortie de chaque matériau.

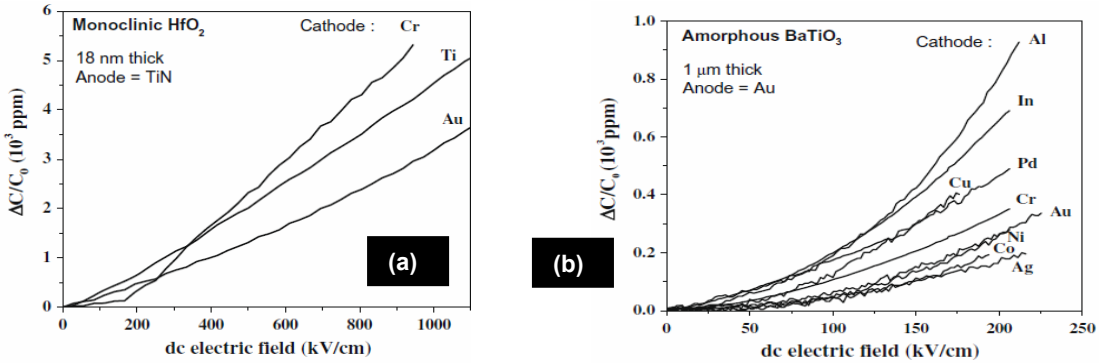



***Figure II-11 : Influence de la nature de l'électrode supérieure sur la non-linéarité de capacités MIM à base de (a) $HfO_2$ et (b) $BaTiO_3$ [82]***

## II.2 Résistances en couches minces

### II.2.1 Caractéristiques requises pour les résistances en couches minces

#### II.2.1.1 Résistivité

Une résistance en couche mince est constituée d'une couche résistive située entre deux contacts métalliques. Un exemple de résistance en couche mince est donné sur la *Figure II-12*.

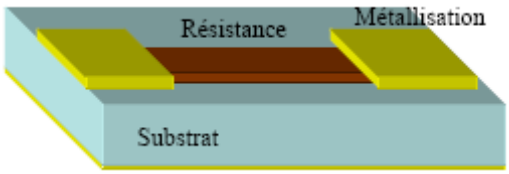



***Figure II-12 : schéma d'une résistance en couche mince***

La résistance, R **(Ω),** d'une bande de matériau de résistivité ***ρ* (Ω.cm),** de largeur ***W (cm)***, de longueur **L (cm)** et d'épaisseur **t (cm)** est définie par la formule :

$$R = \frac{\rho}{t}\frac{L}{W} \qquad \textit{Équation 4}$$

La valeur de la résistance dépend de ses dimensions et des propriétés du matériau utilisé pour sa réalisation (exemple sa résistivité). Pour un composant carré **(L=W),** on obtient une valeur de résistance indépendante de ses dimensions latérales, c'est la résistance carrée $\mathbf{R_s}$ **(ou** $\mathbf{R_{\square}}$**)** exprimée en Ohm par carré **(Ω/□)** et donnée par la formule :

$$R_s = \frac{\rho}{t} \qquad \textit{Équation 5}$$

#### II.2.1.2 Stabilité en température

Une résistance est dite stable en température, si elle ne varie pas en fonction de la température à laquelle le composant est utilisé. La variation en température d'une résistance dépend de plusieurs paramètres liés au matériau utilisé et/ou à la structure elle même (interfaces entre le matériau et les contacts métalliques…).

La résistance en fonction de la température s'écrit suivant l'équation:

$$R = R(T) \qquad \textit{Équation 6}$$

A partir de la dérivée de ***R*** par rapport à la température ***T*** on peut définir le coefficient de température ***TCR*** *(Temperature Coefficient of Resistance)* qui s'exprime en ppm/°C.

$$TCR = \frac{1}{R}\frac{\partial R}{\partial T} = \frac{1}{R}\frac{R_1 - R_0}{T_1 - T_0} \qquad \textit{Équation 7}$$

Avec : $\boldsymbol{R_0}$, $\boldsymbol{R_1}$ les résistances aux températures $\boldsymbol{T_0}$, $\boldsymbol{T_1}$ respectivement.

#### II.2.1.3 Linéarité en tension

La variation de la résistance en fonction de la tension appliquée à ses bornes est appelée non linéarité en tension. Cette variation est donnée par le coefficient ***VCR*** *(Voltage Coefficient of Resistance*) qui s'exprime en ppm/V. Le VCR est donné par la relation :

$$VCR = \frac{1}{R}\frac{\partial R}{\partial V} = \frac{1}{R}\frac{R_1 - R_0}{V_1 - V_0} \qquad \textit{Équation 8}$$

Avec : ***V*** la tension moyenne aux bornes du dispositif considéré (résistance).

$R_0, R_1$ les résistances pour des tensions appliquées $V_0, V_1$ respectivement.

#### II.2.1.4 Tolérance

La tolérance est la fourchette de valeurs extrêmes entre lesquelles le constructeur garantit la valeur réelle du composant (résistance). La variation de la valeur de la résistance est souvent liée à la fabrication du composant c'est-à-dire à la reproductibilité des composants réalisés suivant le même processus de fabrication. La valeur nominale de la résistance donnée par le fabricant est au maximum dispersée de la tolérance. La tolérance s'exprime en pourcentage ou par la valeur moyenne ± l'écart type. La tolérance pour une résistance en couches minces recommandée par l'ITRS (2008-2016) pour des applications analogiques est inférieure à 10%.

### II.2.2 Etat de l'art des matériaux résistifs

Plusieurs matériaux en couches minces ont été reportés dans la littérature pour la réalisation de résistances en couche minces, tels que le TiN [**83**, **84**], TaN [**85**, **86**, **87**, **88**, **89**, **90**, **91**, **92**], SiCr [**93**], NiCr [**94**, **95**, **96**, **97**, **98**], CrSiO [**99**, **100**], TiNxOy [**101**, **102**, **103**].

***a.*** **Résistivité :** La gamme de résistivité obtenue par les alliages métalliques : $TiN_x$, $TaN_x$, SiCr et NiCr est de l'ordre de 100 à 500 µΩ/cm, soit des résistances par carrée de quelques centaines d'Ω/□ (typiquement 20 à 250 Ω/□) pour des épaisseurs de l'ordre de 50 à 100 nm. Les valeurs de résistivité de ces alliages métalliques résultent des propriétés physiques du matériau. Elle dépendent généralement du procédé de dépôt. Les meilleurs résultats ont été obtenus par T. Riekkinen et al [90] pour des films de $TaN_x$ déposés par pulvérisation magnétron RF d'une cible de Tantale (Ta) en milieu réactif ($Ar/N_2$). Les films ont été réalisés sur des substrats silicium (type N) couverts d'une couche de 200 nm d'oxyde thermique ($SiO_2$). La résistivité de ce matériau dépend fortement du débit d'azote ($N_2$) par rapport au débit total ($Ar+N_2$). L'évolution de la résistivité (ρ en µΩ.cm) des films $TaN_x$ déposés en fonction de la quantité d'azote dans la phase gazeuse est présentée par la Figure II-13. Comme on peut l'observer sur cette figure, plus la quantité d'azote est élevée plus la résistivité est élevée.

- Une résistivité de 166 µΩ.cm a été obtenue pour un film métallique de tantale (Ta) de structure cristalline (β-Ta)) lors d'un dépôt effectué en argon pur (sans azote).
- Une résistivité de 500 µΩ.cm a été obtenue pour un film TaN de structure cristalline cubique face centré (fcc-TaN), le dépôt a été réalisé pour un débit d'azote par rapport au débit total de 15% ($N_2/(Ar+N_2)=0,15$).

Une forte augmentation de la résistivité (jusqu'à 3000 µΩ.cm) a été obtenue pour un film TaN réalisé avec 25% d'azote par rapport au débit total soit un rapport $N_2/(Ar+N_2)$ de 0,25.

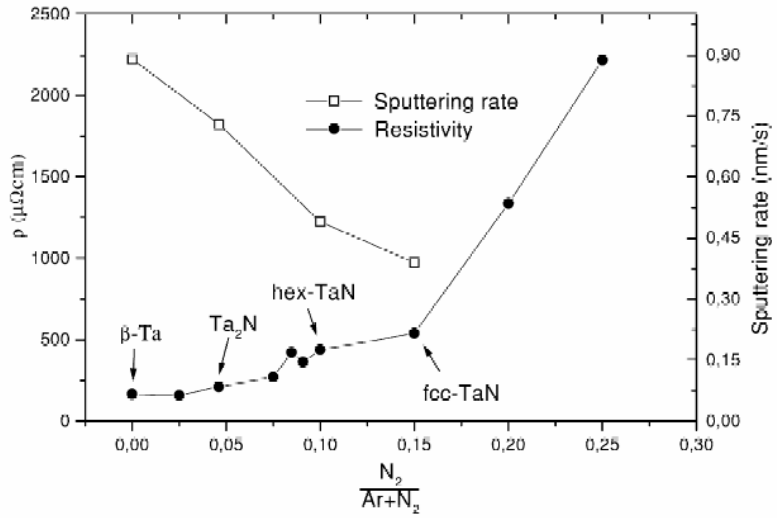



***Figure II-13 : Evolution de la résistivité de films $TaN_x$ déposés par pulvérisation réactive (RF) sur $SiO_2$/Si en fonction du débit d'azote ($N_2/(Ar+N_2)$) [90]***

Dans la littérature, les meilleures performances en termes de résistivité ont été obtenues pour l'oxynitrure de titane ($TiO_xN_y$ noté souvent TiON). Des valeurs de l'ordre de 600 Ω et 2 kΩ/□ sont reportées pour des films TiON déposés par pulvérisation magnétron DC sur des substrats $SiO_2$/Si. Les films de TiON conduisant à ces résultats ont été réalisés par des procédés différents, d'une part, des films de TiON réalisés en plasma réactif ($Ar/O_2/N_2$) et d'autre part, des dépôts de films TiN réalisés en plasma réactif ($Ar/N_2$) soumis à un recuit sous oxygène.

D. Cuong et al [102] ont réalisé à température ambiante des films de TiN par pulvérisation magnétron DC d'une cible de titane dans un milieu réactif $Ar/N_2$. Pour l'incorporation d'oxygène dans la couche, des recuits sous oxygène ont été effectués entre 100 et 500°C. Les résultats obtenus montrent que la résistivité des films évolue avec le recuit.

Ainsi, pour un recuit à 500°C la résistivité mesurée est de $18{,}3.10^{3}$ µΩ/cm (610 Ω/□ pour un film de 300 nm d'épaisseur), soit une augmentation d'un facteur 30 par rapport à la résistivité de $0{,}6.10^{3}$ µΩ/cm (20 Ω/□) mesurée pour le même film avant recuit. L'évolution de la résistivité de ces films avec le recuit est présentée sur la *Figure II-14*. Cette évolution est liée directement à l'incorporation de l'oxygène dans la couche avec une augmentation de 13 à 30% respectivement avant et après recuit à 500°C.

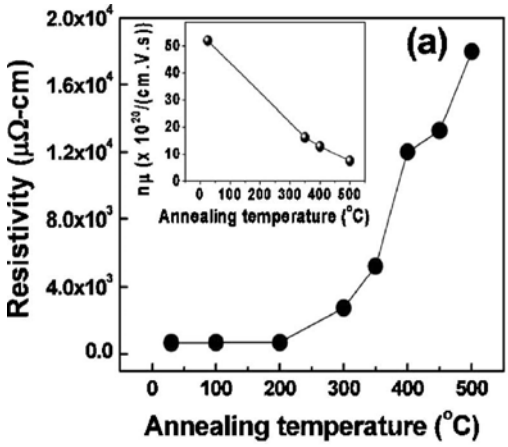



***Figure II-14 : Evolution de la résistivité de films TiON déposés sur $SiO_2$/Si en fonction de la température de recuit [102]***

Shibuya et al [103] ont réalisé des films de TiON par pulvérisation magnétron DC en plasma réactif ($Ar/O_2/N_2$) sur substrat silicium à 150°C, avec une très faible quantité d'oxygène dans le mélange réactif (0,5 ppm) pour des pressions partielles d'azote de 1 à 10 mTorr. La résistivité des films déposés augmente avec la quantité d'oxygène x ($Ti(N_{1-x/2}O_x)_y$) dans la couche. En d'autres termes, la résistivité est fixée grâce à la substitution d'atomes d'azote par des atomes d'oxygène dans la couche en augmentant la pression partielle d'azote dans la phase gazeuse qui contient 0,5 ppm d'oxygène. Une valeur de résistivité maximale de 3000 µΩ/cm est obtenue pour la proportion d'oxygène x=0,2 (*Figure II-15*).

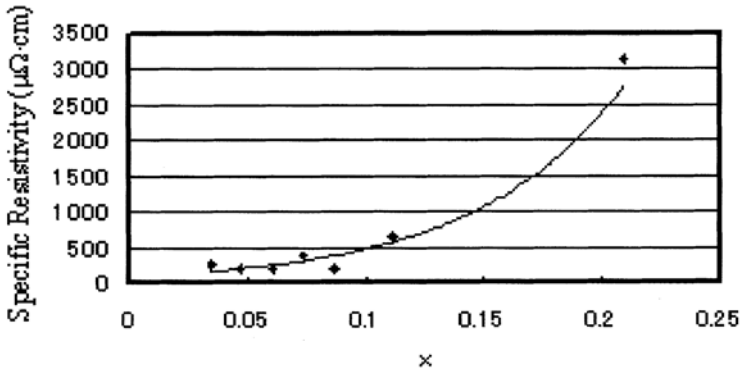



***Figure II-15 : Evolution de la résistivité de films $Ti(N_{1-x/2}O_x)_y$ en fonction de la quantité d'oxygène (x) dans la couche [103]***

Ainsi, quel que soit le procédé de dépôt utilisé pour réaliser les films de TiON (dépôt réactif avec oxygène ou recuit sous oxygène), le contrôle de la résistivité des films dépend au premier ordre de la quantité d'oxygène dans la couche, celle-ci dépendant elle-même du procédé d'élaboration et des paramètres de dépôt telles que la température de dépôt et/ou température de recuit et la pression partielle pendant le dépôt (pression des gaz réactifs $O_2$ et/ou $N_2$).

***b. Stabilité*** : Un paramètre important et critique pour les résistances en couches minces est la stabilité en température (TCR). En effet, la dissipation d'énergie par effet joule a pour effet de chauffer le composant et par conséquent modifie ses propriétés physiques et électriques.

La stabilité en température de résistances à base de TiON est (comme la résistivité) dépendante des paramètres de dépôts. D. Cuong et al [102] ont montré l'effet de la température de recuit sur le coefficient TCR de films TiON de 300 nm dans la gamme de température de recuit étudiée (25 à 500°C). En augmentant la température de recuit de 25 à 500°C, la valeur du TCR passe d'une valeur positive (55 ppm/°C) à une valeur négative (-251 ppm/°C), des valeurs proches de zéro (-5 ppm/°C) ont été obtenues pour un recuit à 350°C (Figure II-16a). A. Shibuya et al [103], quand à eux, ont démontré l'effet de la pression partielle d'azote contenant 0,5 ppm d'oxygène sur le coefficient en température (TCR) (*Figure II-16b*). Pour des mesures effectuées entre -55 et 150°C, des valeurs de l'ordre de 100 et -100 ppm/°C ont été obtenues pour des pressions partielles de $N_2$ de 3 à 10 mTorr et des valeurs proches de zéro sont reportées pour une pression de 6 mTorr.

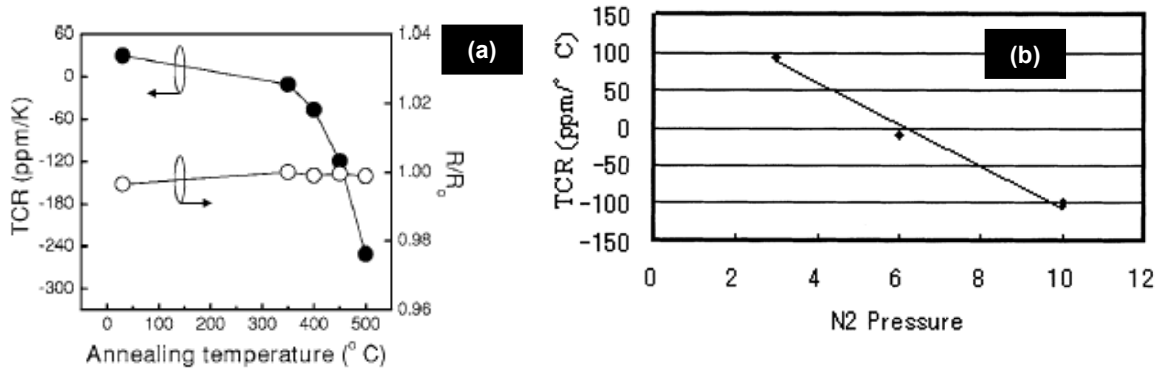



***Figure II-16 : Evolution du coefficient en température (TCR) de résistances en TiON déposées sur $SiO_2$/Si en fonction des paramètres du procédé, température de recuit sous oxygène (a) et pression partielle d'azote contenant 0,5 ppm d'oxygène (b) [102, 103].***

Les résultats extraits de la littérature sur les matériaux résistifs en couches minces, tels que le TaN et TiON, mettent clairement en évidence l'effet du procédé et des paramètres de dépôt sur les propriétés électriques (résistivité et stabilité en température) des films. Cette étude bibliographique sur les matériaux résistifs a été orientée vers les propriétés électriques de ces matériaux et de leurs dépendances vis à vis des paramètres de dépôt pour faire une synthèse des performances électriques existantes d'une part, et pour choisir un matériau potentiel pour notre étude de résistances en couches minces (10 kΩ/□ pour des épaisseurs de l'ordre de 50 nm) intégrable dans un procédé BEOL de la technologie CMOS d'autre part.

Le Tableau II-6 présente un résumé des performances électriques en termes de résistivité et de stabilité en température (TCR) pour les matériaux résistifs reportés dans la littérature pour réaliser des résistances en couches minces. Des valeurs de résistance carrée inférieures à 250 Ω/□, pour des épaisseurs de l'ordre de 50 et 100 nm, ont été obtenues avec les matériaux $TaN_x$, CrSi, NiCr, $TiN_x$ et NiP. Les deux derniers matériaux cités dans ce tableau (CrSiO et $TiN_xO_y$) permettent d'atteindre des valeurs de résistance carrée supérieures de l'ordre de 2 kΩ/□ pour des épaisseurs de 20 nm.

| Référence | Matériau | Méthode de dépôt | Température de dépôt (°C) | Epaisseur (nm) | Paramètre influant | Variations (%) | Résistivité (µΩ.cm) | Résistance Carée (Ω/□) | TCR |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **[84]** | **TiN** | PVD | 25 | 60 à 150 | Débit d'azote **$N_2/(N_2+Ar)$** | 0 | 140 | / | 250 ppm/°C |
| | | | | | | 3 | 230 | / | 9 ppm/°C |
| | | | | | | 7 | 55 | / | 730 ppm/°C |
| | | | | | | 20 | 160 | / | 250 ppm/°C |
| **[85]** | **TaN** | PVD | 25 | / | Débit d'azote **$N_2/(N_2+Ar)$** | 0 | 250 | / | -50 ppm/°C |
| | | | | | | 10 | 100 | / | 350 ppm/°C |
| | | | | | | 30 | 300 | / | -350 ppm/°C |
| | | | | | | 40 | 700 | / | -750 ppm/°C |
| | | | | | | 80 | 6000 | / | / |
| **[88]** | **TaN** | PVD-DC | 25 | 156 | % $N_2$ | 20 | 88 | 258 | -3193 ppm/°C |
| | | | | 208 | | 30 | 5270 | / | / |
| **[90]** | **TaN** | PVD-RF | / | 135 | % gaz | 0 | 166 | 12 | / |
| | | | | 44 | | 5 | 234 | 53 | -130 ppm/°C |
| | | | | 108 | | 10 | 505 | 46 | / |
| | | | | 157 | | 15 | 531 | 34 | / |
| **[92]** | **TaN** | PVD-RF | / | / | % $N_2$ | 5 | / | 16 | / |
| | | | | | | 10 | / | 141 | / |
| | | | | | | 14 | / | 1396 | / |
| **[95]** | **Ni-Cr** | Co PVD-DC | 25 | 100 | Concentration Cr | 33 | 240 | 24 | 60 ppm/°C |
| | | | | | | 50 | 330 | 33 | -40 ppm/°C |
| **[98]** | **Ni-Cr** | PVD | / | 23 | Composition chimique **% Ni:Cr** | 80:20 | 130 | 56 | 75 à 90 ppm/°C |
| | | | | 40 | | 50:50 | 150 | 38 | -25 à -15 ppm/°C |
| | | | | 40 | | 40:60 | 170 | 43 | -20 à 15 ppm/°C |
| **[101]** | **$TiN_xO_y$** | PVD-DC | 25 | 50 | Température du recuit | Sans recuit | 450 | 108 | / |
| | | | | 50 | | 350 °C | 2085 | 417 | 49 ppm/°C |
| **[102]** | **$TiN_xO_y$** | PVD-DC | 25 | 300 | Température du recuit | 100 | 600 | 20 | 20 ppm/°C |
| | | | | | | 300 | 3000 | 100 | -10 ppm/°C |
| | | | | | | 500 | 18300 | 610 | -250 ppm/°C |
| **[103]** | **$TiN_xO_y$** | PVD-DC | 150 | 20 | Pression $N_2$ (m Torr) | 3 | 600 | 300 | 100 ppm/°C |
| | | | | | | 10 | 4000 | 2000 | -100 ppm/°C |

***Tableau II-6: synthèse des propriétés et performances électriques obtenues pour différents matériaux résistifs les plus étudiés dans la littérature pour réaliser des résistances en couche minces.***

### II.3 Bilan de l'étude

Les applications RF et analogiques actuelles nécessitent des composants de plus en plus performants. Parmi ces composants figurent les capacités et résistances de fortes valeurs. La solution proposée dans cette étude concerne l'utilisation de nouveaux matériaux pour la réalisation de ces composants passifs élémentaires, avec d'une part, des matériaux diélectriques à forte permittivité pour réaliser des capacités de forte densité surfacique, et d'autre part, des matériaux de forte résistivité pour réaliser des résistances de forte valeur. Ces matériaux doivent répondre aux spécifications établies par l'ITRS et doivent être compatibles avec la technologie CMOS dans laquelle ils seront intégrés. De nombreux matériaux High-k ou résistifs sont étudiés. Un examen critique de la littérature montre qu'il n'y a actuellement pas de matériau intégré satisfaisant les recommandations nécessaires pour l'intégration des matériaux High-k dans les futures technologies CMOS.

L'oxyde de silicium $SiO_2$ est un isolant possédant d'excellentes propriétés diélectriques. Il a été le premier matériau intégré dans les condensateurs MIM avec une valeur de densité surfacique voisine de 1 fF/µm$^2$. La réduction de l'épaisseur de $SiO_2$ au-dessous de quelques dizaines de nm conduit à des courants de fuite inacceptables et des tensions de claquage très faibles. Ainsi, ce matériau a été progressivement remplacé par $Si_3N_4$ pour atteindre une densité de 2 fF/µm$^2$ en utilisant comme matériau d'électrode le TiN ou du TaN.
Plusieurs matériaux à forte permittivité (matériaux High-k) ont été étudiés en vu de remplacer ces deux diélectriques ($SiO_2$ et $Si_3N_4$). L'$Al_2O_3$ a été étudié comme première alternative au $SiO_2$ et $Si_3N_4$ du fait de son grand gap et champ de claquage élevé. Mais sa faible constante diélectrique (de l'ordre de 9) limite son intégration dans les capacités MIM.

Ensuite, des oxydes métalliques tels que le $HfO_2$, $ZrO_2$ et $Ta_2O_5$, ou encore les oxydes de terre rares $Y_2O_3$, $La_2O_3$ et $Pr_2O_3$, ont été étudiés. Ces matériaux sont intéressants en raison d'une constante diélectrique voisine de 20 et de leur température d'élaboration compatible avec le procédé BEOL (autour de 400°C), mais leur utilisation est limitée par des courants de fuite souvent très élevés.
Des matériaux pérovskites tels que BST, $BaTiO_3$ et $SrTiO_3$ sont également étudiés comme alternatives aux oxydes classiques. Ils présentent des valeurs de permittivité très élevées supérieures à 100. L'inconvénient majeur, qui limite leur utilisation dans les capacités MIM, est leur instabilité en fonction de la tension et de la température, deux paramètres importants pour les applications RF et analogiques.

Afin de limiter les courants de fuite et d'améliorer la linéarité en tension de ces différentes familles de matériaux (oxydes métalliques, oxydes pérovskites), des matériaux composites ont été étudiés tels que TiLaO, TiZrO ou TiPrO. Ces matériaux dopés ou mélanges de plusieurs matériaux présentent des propriétés intéressantes, issues de l'association des propriétés des matériaux ou éléments les constituant. Toutefois, aucun de ces matériaux composites ne satisfait toutes les spécifications souhaitées. Une solution alternative est ainsi la combinaison de deux (ou plusieurs) matériaux dans une structure multicouche.

Par exemple, l'$Al_2O_3$, matériau à grand gap est utilisé pour réduire les courants de fuite, ou encore la combinaison de $HfO_2$ et $Al_2O_3$ permet d'obtenir des caractéristiques intéressantes. Les caractéristiques électriques globales de tels empilements dépendent des caractéristiques de chacun des matériaux utilisés et de l'impact de chaque matériau sur l'autre, par exemple la valeur de capacité équivalente d'un empilement de plusieurs couches est dominée par la plus faible valeur de capacité, ce qui diminue la valeur de l'ensemble. La difficulté à utiliser ces structures multicouches réside dans leur intégration. En effet, le dépôt d'une couche ne doit pas endommager ou cristalliser la ou les couches précédentes, et la gravure des différents matériaux constituant l'empilement doit être sélective les uns par rapport aux autres, mais aussi par rapport aux autres matériaux environnants.

Concernant les matériaux résistifs, peu d'études sont consacrées à ce sujet. Le matériau le plus étudié est le TaN. Ce matériau présente une bonne stabilité en fonction de la tension et de la température mais avec des valeurs de résistivités très faibles, quelques centaines d'ohm. Des valeurs de l'ordre de 2 kΩ/□ ont été obtenus avec le TiON. Ces valeurs dépendent du procédé de dépôt et des propriétés physico-chimique du matériau, notamment sa composition chimique. Il a été démontré que la résistivité de ce matériau varie en fonction de la quantité d'oxygène dans la couche.

### II.4 Choix des matériaux pour cette étude

Le but de notre étude est de développer des matériaux à forte permittivité (High-k) permettant d'obtenir des capacités de densité surfaciques de quelques dizaines de fF/µm² et des matériaux de forte résistivité pour réaliser des résistances de forte valeur (~10 kΩ/□). Les spécificités les plus contraignantes sont la stabilité en fonction de la tension et de la température.

Actuellement, aucune solution industrielle ne permet d'obtenir des capacités de densité surfacique supérieure à 5 fF/µm² et des résistances de l'ordre de 2 kΩ/□, avec des valeurs de linéarité en température et en tension adaptées. En comparant les spécifications actuelles aux spécifications recommandées par l'ITRS pour les années à venir (Tableau I-5, chapitre 1), plusieurs critères doivent être pris en compte pour atteindre les performances recherchées pour les deux types de composants (capacités et résistances). La sélection des matériaux potentiels pour leur intégration doit répondre à ces critères que nous allons énumérer dans cette section.

#### II.4.1 Critères de choix

Parallèlement aux valeurs de permittivité diélectrique ou de résistivité élevées, les matériaux "high-κ" et matériaux résistifs envisagés doivent satisfaire d'autres critères essentiels, en vue d'une intégration dans le procédé de fabrication d'une technologie CMOS. Ces critères sont classés selon deux niveaux.

**a. Au niveau matériau**

Le matériau High-k susceptible d'être choisi doit présenter les caractéristiques suivantes :

- ***Tension de claquage élevée*** : Comme illustrée par la Figure II-5 de ce chapitre, le champ de claquage décroît lorsque la constante diélectrique augmente. Il est donc nécessaire de trouver un compromis acceptable entre constante diélectrique et champ de claquage, ce qui limite l'utilisation des matériaux à très forte permittivité tels que les pérovskites.

- ***Faibles courants de fuite*** : les courants de fuite augmentent avec la cristallinité des films, ce qui nous fait privilégier le choix de matériau plutôt amorphe que cristallin.
- ***Bonne stabilité en tension et en température*** **:** cette caractéristique est très importante pour les applications RF. Les recommandations de l'ITRS préconisent des variations en tension inférieures à 100ppm/V² et 150ppm/V et des variations en température de l'ordre de 200 ppm/°C.

Concernant le matériau résistif, le paramètre le plus important est sa stabilité en fonction de la température et de la tension avec des variations inférieures à ± 100 ppm/°C et 100 ppm/V, respectivement.

**b. Au niveau intégration**

Pour permettre l'intégration des deux types de matériaux (High-k et résistifs) dans le procédé BEOL :

- Leurs ***températures d'élaboration*** (dépôt et recuit) ne doivent pas dépasser 400°C. En effet, l'élaboration des capacités et résistances arrive en fin de procédé d'intégration (dans le BEOL), le budget thermique lui étant alloué est donc limité afin d'éviter la dégradation des composants et des interconnexions réalisés sur les niveaux précédents.
- Le procédé ***de gravure*** doit pouvoir être sélectif vis-à-vis des autres matériaux.
- Leur ***intégration*** doit se faire en utilisant les équipements de dépôt et de gravure existants et en introduisant le moins d'étapes supplémentaires.

### II.4.2 Matériaux retenus

Il apparaît clairement qu'aucun matériau en monocouche ou structure multicouche ne satisfait toutes les spécifications et propriétés pour réaliser des capacités MIM répondant aux critères de l'ITRS. La difficulté majeure, pour les deux familles de matériaux (diélectriques et résistifs), réside dans leur intégration directe dans le procédé BEOL. En prenant en compte tous les critères précédents, le choix des matériaux envisageables est relativement restreint.

Le meilleur compromis est obtenu avec le matériau **TiTaO** qui répond globalement à l'ensemble des spécifications imposées en ciblant une gamme de densité de 10 fF/µm² et des variations en fonction de la tension inférieures à 100 ppm/V.

L'oxynitrure de titane (**TiON**) est apparu comme le matériau le mieux adapté aux spécifications recherchées pour réaliser des résistances intégrées. Il a l'avantage d'avoir une valeur de résistance dans la gamme recherchée et d'être stable chimiquement dans le temps. Le $TiN_xO_y$ présente une résistivité variable en fonction de la quantité d'oxygène. La résistance carré des films de $TiN_xO_y$ peut atteindre des valeurs de 2 kΩ/□ avec un TCR de ±100 ppm/°C, comme il a été montré dans ce chapitre.

A travers cet état de l'art, les deux matériaux retenus sont le **TiTaO et le TiON** car répondant le plus favorablement aux critères du cahier des charges, pour réaliser respectivement les capacités de forte densité surfacique et les résistances de forte valeur intégrables dans la technologie CMOS 0,5 µm de l'entreprise MHS Electronics.

# *Chapitre III : Procédures expérimentales*

## III.1 Introduction

Ce chapitre est consacré à la description des techniques expérimentales : la technique de dépôt PVD, les dispositifs expérimentaux et les techniques de caractérisation que nous avons utilisées pour caractériser les différents matériaux étudiés tout au long de ce travail. Nous présenterons d'une manière succincte les différentes techniques de dépôt de matériaux en couches minces puis nous décrirons la technique de dépôt par pulvérisation (PVD) retenue pour réaliser les couches minces des différents matériaux étudiés. Le dépôt par pulvérisation magnétron a été choisi pour sa compatibilité avec les étapes technologiques de l'industrie microélectronique. Ensuite, nous ferons une description des deux réacteurs de dépôt utilisés : d'une part, l'équipement de dépôt du laboratoire LPGP (*Laboratoire de physique des Gaz et des Plasma*), et d'autre part, l'équipement de dépôt de recherche et développement (R&D) de l'entreprise MHS Electronics. Ce dernier a été défini et conçu spécialement pour ce projet, puis installé en salle blanche dans un environnement industriel de production. En fin du chapitre, nous aborderons, brièvement, les techniques de caractérisation utilisées au cours de ce travail.

## III.2 Techniques de dépôt

Dans cette partie nous présentons, de manière succincte, les méthodes les plus communément utilisées pour réaliser le dépôt de films minces. Cette partie n'a pas pour objectif de détailler les aspects théoriques de chaque méthode, mais seulement de faire une synthèse générale des principaux procédés de dépôt de couches minces.

La réalisation de couche mince consiste à déposer un matériau sur un substrat à partir d'un ou plusieurs précurseurs. L'état physique dans lequel se trouve le précurseur et la manière dont il est transféré sur le substrat permet de différencier les divers procédés. Les dépôts en couches minces sont ainsi classés suivant deux grands groupes, à savoir les dépôts par voie chimique et les dépôts par voie physique.

### III.2.1 Dépôts par voie chimique

Les dépôts par voie chimique font intervenir des réactions en phase liquide ou gazeuse, telles que la technique CSD (Chemical Solution Deposition) ou CVD (Chemical Vapor Deposition).

- ***Les procédés CSD*** désignent les techniques d'élaboration de couches minces à partir de matériaux en solution, la méthode la plus couramment utilisée étant la voie sol-gel. Cette technique consiste à obtenir une phase solide à partir de précurseurs liquides. Les précurseurs utilisés sont soit des sels inorganiques (chlorures, nitrates, etc.) en solution, soit des composés moléculaires (acétates, etc.) dissous dans un solvant approprié. On obtient soit une suspension colloïdale de fines particules, soit la formation d'un réseau de type polymère. L'hydrolyse complète du sol mène à un gel qui après dessiccation conduit à un film solide, qui peut ensuite être transformé par un traitement thermique approprié. La solution hydrolysée est déposée par dip ou spin coating à la surface d'un substrat.

- ***La technique CVD*** permet le dépôt d'un film solide sur un substrat chauffé via une ou plusieurs réactions chimiques en phase gazeuse. Le principe de la méthode est assez simple : les précurseurs liquides sont vaporisés puis transportés par un gaz porteur (azote, argon…), les précurseurs gazeux directement injectés dans la chambre de réaction où sont réalisées la décomposition des précurseurs et la recombinaison des atomes pour former le dépôt à la surface du substrat. La synthèse s'effectue directement au contact du substrat puis de la couche en cours de croissance.

### III.2.2 Dépôts par voie physique

Les dépôts par voie physique font tous intervenir des précurseurs solides qui sont transférés en phase vapeur sur le substrat. Les principales techniques sont la PLD (*Pulsed Laser Deposition* : *Ablation laser en français*) et la PVD (*Physical Vapor Deposition).*

- ***La technique PLD*** consiste à irradier le matériau-cible par un faisceau laser focalisé : une plume du matériau vaporisé est formée et va ensuite se condenser à la surface d'un substrat chauffé. Cette technique de dépôt de couches minces est de plus en plus utilisée pour le dépôt de céramiques. Elle permet la réalisation de couches minces d'un grand nombre de matériaux complexes à plusieurs éléments (ferroélectriques, semi-conducteurs, etc.) avec une bonne maîtrise de leur composition chimique. Le laser le plus utilisé est de type KrF à 248 nm.
- ***La technique PVD*** consiste à abraser avec des ions une cible constituée du matériau ou d'un ou plusieurs éléments du matériau que l'on souhaite déposer. Les particules ainsi détachées de la cible vont former le dépôt ou le film. Les ions (généralement $Ar^+$) sont issus d'un plasma basse pression généré par une tension appliquée entre la cible et le substrat.

Le Tableau III-1 présente les avantages et les inconvénients des principales techniques de dépôt de couches minces, ainsi que leur domaine d'application.

| Procédé | Méthode | Avantages | Inconvénients | Application |
|---|---|---|---|---|
| Chimique | **CSD** | – Contrôle de la stœchiométrie<br>– Mise en ouvre simple<br>– Faible coût | – Nécessite plusieurs itérations<br>– Pas d'applications industrielles | Recherche |
| | **CVD** | – Dépôt sur des surfaces irrégulières<br>– Maîtrise de la stœchiométrie<br>– Bonne reproductibilité<br>– Compatible CMOS | – Très coûteuse<br>– Température de dépôt élevée<br>– Précurseur difficile à maîtriser | Industrie |
| Physique | **PLD** | – Bon transfert de la stœchiométrie<br>– Mise en œuvre simple<br>– Cristallisation des dépôts in-situ | – Problème d'uniformité en épaisseur<br>– Peu d'applications industrielles<br>– Vitesse de dépôt faible | Recherche |
| | **PVD** | – Compatible CMOS<br>– Bonne reproductibilité<br>– Uniformité en épaisseur | – Contrôle de stœchiométrie si optimisation<br>– Necessite des cibles de grande taille | R&D Industrie |

***Tableau III-1: Comparaison des différentes méthodes de dépôt.***

Pour effectuer une évaluation de matériau et des études de faisabilité, toutes les techniques d'élaboration physiques et chimiques sont envisageables. Par contre pour des travaux de recherche et de développement menés sur des équipements industriels et des lignes pilotes compatibles CMOS, les techniques les plus adaptées restent la CVD et la PVD.
Dans le domaine de la microélectronique, la CVD est généralement utilisée pour déposer les matériaux diélectriques, par exemple l'oxyde d'isolation entre les interconnexions métalliques, et la technique PVD est principalement utilisée pour le dépôt de films métalliques. Les lignes d'interconnexions à base d'aluminium sont par exemple élaborées avec cette méthode.

De par la simplicité de sa mise en œuvre, sa flexibilité et son potentiel étendu en terme de composés, la technique PVD a été retenue dans le cadre de cette étude pour déposer les différents films minces nécessaires à la réalisation des résistances et des capacités désirées.
En plus de sa compatibilité avec la microélectronique, d'autres caractéristiques essentielles ont été prises en compte, telle que la vitesse de dépôt, la reproductibilité industrielle des dépôts réalisés, l'homogénéité en composition et l'uniformité en épaisseur sur des tranches de silicium de diamètre 6 pouces (150 mm).

- ***La pulvérisation***

La pulvérisation cathodique repose sur l'éjection de particules à partir de la surface d'un matériau, présent sous forme d'une cible solide, sous l'effet du bombardement par les ions d'un gaz neutre, généralement des ions argon ($Ar^+$). L'ionisation des atomes de gaz est obtenue lorsque se produisent des chocs entre les atomes et les électrons libres présents dans le gaz.
Il en résulte un plasma visible par l'émission de photons dus à la désexcitation des ions du gaz, lorsqu'ils absorbent un électron. Une fois les atomes ionisés positivement, ils sont accélérés vers la cathode où est fixée la cible. Lors de l'impact, ces ions pulvérisent des atomes de la cible. Ceux-ci diffusent alors dans toute l'enceinte sous vide préalable selon leur libre parcours moyen avec une énergie cinétique moyenne de quelque électrons-volts (eV). Un certain nombre d'entre eux sont recueillis sur le substrat, placé en face de la cible, conduisant ainsi à la formation d'une couche mince.
Il existe deux types de pulvérisation cathodique :

- ***la pulvérisation cathodique simple*** où le plasma est créé dans un gaz neutre (généralement l'argon)
- ***la pulvérisation cathodique réactive*** où l'un des éléments de la phase gaz intervient dans la formation du film, par exemple un mélange d'argon et oxygène pour déposer des oxydes ou argon et azote pour déposer des nitrures à partir d'une cible métallique.

Les équipements de pulvérisation sont constitués d'une enceinte sous vide poussé où règne une pression résiduelle inférieure à $10^{-5}$ Pa ($10^{-7}$ mbar), dans laquelle ont été disposées deux électrodes planes (cathode et anode) distantes de quelques centimètres. La cathode, sur laquelle le matériau à pulvériser est fixé, est reliée au pôle négatif d'un générateur de tension de quelques centaines de volts à quelques kilovolts. L'anode, sur laquelle est posé le substrat, est reliée à la masse mais peut également être polarisée pour assister le dépôt par augmentation de l'energie des ions.

Une première évolution du procédé consiste à éloigner le substrat de la zone de création de la décharge et non plus le positionner sur une des électrodes, comme dans la configuration de base. Le principe d'une installation de dépôt par pulvérisation est schématisé sur la Figure III-1.

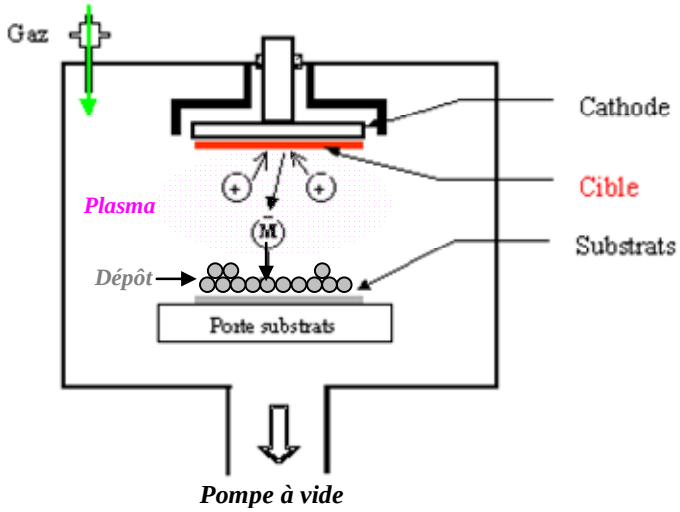



***Figure III-1 : Principe d'une installation de dépôt par pulvérisation cathodique.***

- ***Procédé Magnétron***

Le procédé magnétron est un perfectionnement du procédé de pulvérisation classique, où le champ électrique crée au niveau de la cathode et perpendiculaire à la cible est associé à un champ magnétique intense, perpendiculaire au champ électrique, généré par un ou plusieurs aimants permanents placés derrière la cible. La *Figure III-2*, présente le principe d'une pulvérisation cathodique magnétron.

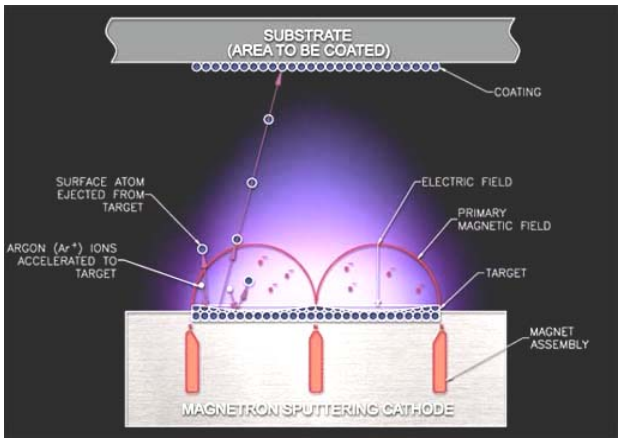



***Figure III-2 : Principe de la pulvérisation magnétron [104]***

Dans un système diode classique, les électrons qui ne rencontrent pas d'atome de gaz, s'éloignent perpendiculairement à la cathode et se dirigent vers l'anode où ils sont neutralisés. Si on superpose au champ électrique $\vec{E}$ un champ magnétique $\vec{B}$, perpendiculaire à celui-ci, c'est-à-dire parallèle à la cathode (cible), les trajectoires électroniques s'enroulent autour des lignes de champ magnétique, ce qui augmente considérablement les chances d'ioniser une molécule de gaz au voisinage de la cible.

Il s'ensuit une ionisation plus importante des gaz contenus dans l'enceinte, une augmentation de la vitesse de dépôt et un abaissement de la pression nécessaire au maintien de la décharge plasma. L'énergie des ions arrivant sur la cible n'est pas modifiée, c'est la densité des espèces qui est accrue pour une tension de polarisation de cible donnée.

La pulvérisation magnétron peut être DC (*courant continu*) ou RF (*pour Radio-Fréquence*) selon le matériau de la cible : une alimentation DC est utilisée pour les matériaux conducteurs (métaux) et une alimentation RF est nécessaire pour entretenir la décharge, dans le cas d'un matériau de cible isolant. En effet, dans ce cas, les charges électriques liées aux ions projectiles s'accumulent à la surface de la cible, et le champ créé par cette charge surfacique finit par repousser les ions, entraînant l'arrêt de la pulvérisation. Il est donc nécessaire d'utiliser une tension alternative, afin de neutraliser cette charge. Pendant l'alternance négative, la cathode magnétron attire les ions et permet de maintenir la pulvérisation de la cible. Au cours de l'alternance positive, la cathode magnétron attire les électrons qui neutralisent les charges. La pulvérisation magnétron RF fonctionne à une fréquence de 13,56 MHz.

### III.3 Dispositifs expérimentaux

Comme mentionné précédemment, deux réacteurs ont été utilisés au cours de ce travail :

- Un équipement de laboratoire de dépôt PVD installé dans une salle de laboratoire (LPGP), permettant de déposer des couches minces sur des échantillons de petite taille (typiquement quelques cm²),
- Un équipement PVD type R&D installé dans un environnement industriel (salle blanche classe 1000) pouvant accueillir des plaques 6 pouces (150 mm de diamètre).

#### III.3.1 Réacteur PVD-LPGP

Le réacteur de dépôt PVD du laboratoire LPGP, conçu et commercialisé par la société Alliance Concept, a été utilisé pour réaliser l'étude préliminaire du dépôt de films BST par pulvérisation cathodique magnétron. Le réacteur, schéma présenté sur la *Figure III-3*, est constitué d'un sas d'introduction et d'une chambre de dépôts séparés par une vanne d'isolation. La chambre de dépôt est une enceinte cylindrique en acier inoxydable, équipée de deux cibles de 4 pouces de diamètre. La distance entre la cible et le substrat est fixe à 10 cm. La cible BST est reliée à un générateur RF. Le porte substrat en position haute dans la chambre (face active vers le bas) est placé sur un plateau pouvant fonctionner selon un mode statique, dynamique (rotation continue) ou alterné (oscillation entre 2 positions définies par rapport à la position centrale de référence). Suite aux travaux de thèse de D. Benzeggouta [**105**], les films BST de cette étude ont été déposés selon un mode alterné (± 45°) qui favorise l'obtention de couches homogènes en épaisseur sur une plus grande surface qu'en mode statique.

Ce réacteur a été utilisé au cours de la première phase de notre étude, avant l'installation du réacteur de dépôt R&D. Cette étude a servi de base pour la mise en œuvre du réacteur R&D lors de son installation dans les locaux MHS.

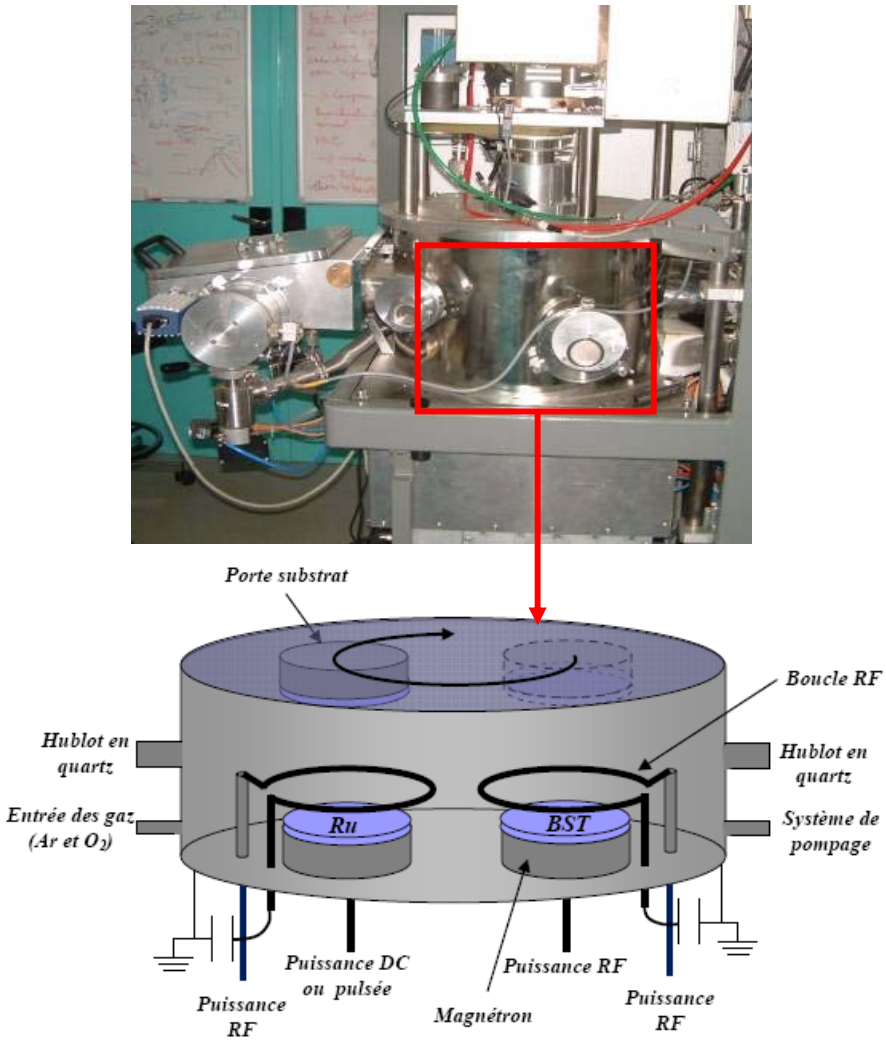



***Figure III-3 : Photo de l'ensemble du réacteur utilisé pour déposer les films de BST et schéma de l'intérieur de la chambre de dépôt [105]***

### III.3.2 Réacteur PVD-MHS

L'équipement R&D de MHS Electronics, présenté sur la Figure III-4, est composé de quatre parties essentielles : la chambre de dépôt et le sas de d'introduction, le système de pompage et le système de gestion des gaz. Un schéma de l'ensemble chambre de dépôt et sas d'introduction et une vue de l'intérieur de la chambre de dépôt à travers un hublot, où nous distinguons deux des trois magnétrons, le porte substrat et le système chauffant visible au travers de l'élément en quartz sont présentés par Figure III-5

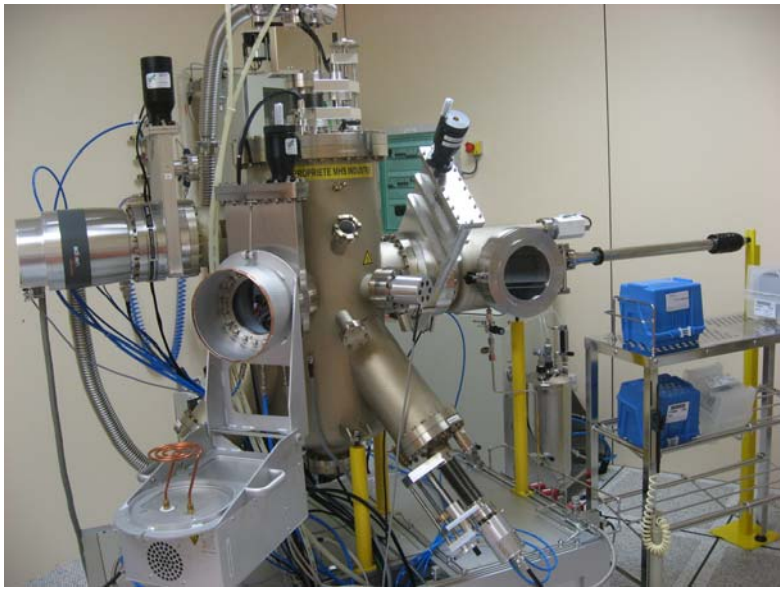


***Figure III-4 : Réacteur de dépôt R&D de MHS Electronics***

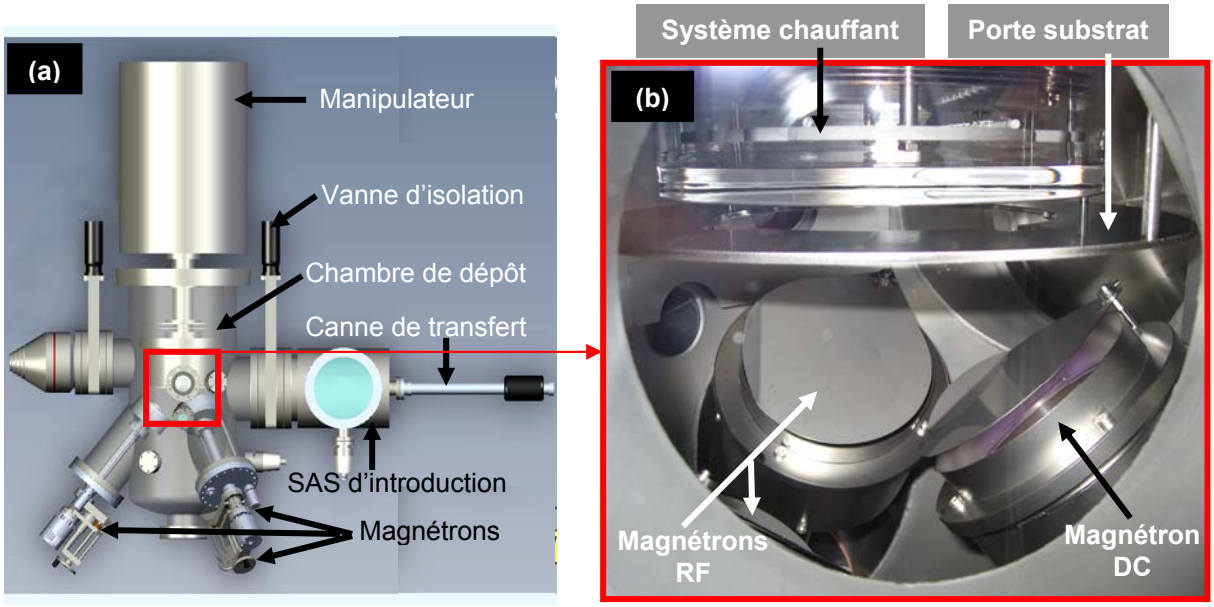



***Figure III-5 : Schéma du réacteur R&D de MHS Electronics, (a) l'ensemble chambre de dépôt et sas d'introduction et (b) vue intérieure de la chambre***

***a. La chambre de dépôt et le sas d'introduction*** sont deux enceintes cylindriques en inox inoxydable de volumes 450 et 150 L respectivement. Elles sont séparées par une vanne d'isolation, qui permet de travailler dans un vide limite de l'ordre de $10^{-8}$ mbar sans remettre la chambre de dépôt à la pression atmosphérique après chaque dépôt. Le sas sert au chargement et déchargement des plaques à l'aide d'une canne de transfert en translation horizontale. La chambre de dépôt est équipée de :

- Trois sources magnétrons de diamètre 4 pouces (100 mm). Deux sources magnétrons sont alimentées par un générateur RF (*RadioFréquence*) de puissance maximale 1000 W, destinées à des cibles céramiques isolantes. Pour notre étude, deux cibles ont été utilisées : TiTaO ($Ti_{0.6}Ta_{0.4}O$) et BST ($Ba_{0.2}Sr_{0.8}TiO_3$). La dernière source magnétron alimentée en DC (*Courant Continu*) est destinée aux cibles métalliques : nous avons utilisé une cible de Titane (Ti), pour l'étape de qualification du réacteur et les dépôts de matériau résistif TiON, dont l'étude fera l'objet du chapitre V. Les magnétrons sont inclinés d'un angle de 42° par rapport à l'axe normal de la chambre, soit 48° par rapport à la surface du substrat, qui est positionné face active vers le bas.
- Le manipulateur porte substrat est doté de deux mouvements : un mouvement de translation verticale pour le positionnement du substrat et un mouvement de rotation dans le plan du porte substrat, ce qui permet de réaliser des dépôts homogènes en épaisseur sur toute la plaque[5]. Un système chauffant, composé de résistances insérées dans un support en quartz, permet d'atteindre une température maximale de 1000°C. Le porte substrat est polarisable grâce à une alimentation RF de puissance maximale 300 W.

***b. Le système de pompage*** inclut une pompe primaire commune au sas et à la chambre de dépôt, couplée à deux pompes turbo-moléculaires, montées respectivement sur le sas et sur la chambre de dépôt. Ce système de pompage permet d'atteindre des pressions résiduelles de $10^{-7}$ et $10^{-8}$ mbar dans le sas et dans la chambre de dépôt, respectivement. La mesure de pression est assurée par plusieurs jauges, suivant le niveau du vide : une jauge capacitive (MKS 627B) pendant le dépôt et un ensemble de jauges Pirani et Penning pour les pressions inférieures à $10^{-3}$ mbar, soit les pressions résiduelles.

***c. Le système de gestion des gaz*** est relié au réseau global des gaz des équipements de production de la société. Trois lignes de gaz alimentent la chambre de dépôt : Argon (Ar), Azote ($N_2$) et Oxygène ($O_2$), et permettent de réaliser des dépôts réactifs ou non réactifs. Le débit de chaque ligne de gaz est contrôlé par un débitmètre massique (*masse flow*), avec des contrôleurs de débit maximum 100 sccm pour Ar et $N_2$. Afin d'avoir un contrôle précis du débit d'oxygène, notamment pour les faibles valeurs, deux contrôleurs de débit maximum 3 et 10 sccm sont disponibles sur la 3$^{ème}$ ligne.

L'ensemble des commandes (pompes, générateurs de puissance (RF et DC), contrôleurs de gaz…) est manuel. La mise au point des matériaux retenus (TiTaO et TiON) pour l'intégration de capacités et

[5] *Homogénéité des dépôts en épaisseur sur les plaques 6 pouces a été optimisée lors de la qualification de l'équipement grâce à un compromis entre la vitesse de rotation du substrat et la distance cible substrat.*

résistances dans la technologie CMOS, a donc été effectuée sur des plaques 6 pouces dans le réacteur R&D de l'entreprise MHS Electronics.

Avant l'étude de ces deux matériaux, le réacteur a été qualifié en mode DC avec la cible de Titane en pulvérisation non réactive (en plasma d'Ar) puis réactive en mélange $Ar/N_2$ pour le dépôt de films Ti et TiN, respectivement. Les caractéristiques des couches obtenues ont été comparées à celles obtenues avec les équipements de production existants.

Le fonctionnement en mode RF a été testé pour les deux cibles, BST et TiTaO. La qualification de l'équipement va être décrite succinctement dans le paragraphe suivant.

Chronologiquement, la première étude a été consacrée au matériau résistif TiON en plasma réactif $Ar/O_2/N_2$. Ensuite, les études se sont focalisées sur le matériau TiTaO, afin de respecter les délais imposés. Une comparaison des couches BST obtenues sur les deux types de réacteur (laboratoire et R&D en environnement industriel), bien que pertinente dans le cadre d'un transfert industriel, n'a pas été réalisée.

### III.3.3 Qualification du réacteur R&D

La mise en marche du réacteur R&D de MHS a nécessité une étape de qualification importante, afin de vérifier la fonctionnalité des différentes parties constituant l'équipement et d'évaluer les performances propres du réacteur (uniformité et vitesse de dépôt, reproductibilité…), en comparant les caractéristiques des dépôts test réalisés avec celles des dépôts issus de procédés de production bien établis.

#### III.3.3.1 Qualification physique

***a. Pression résiduelle*** : Les premiers tests ont concerné la vitesse de pompage et la pression résiduelle accessible dans la chambre de dépôt : après 30 min de pompage, la pression résiduelle dans la chambre de dépôt atteint $10^{-6}$ mbar, ce qui correspondait aux spécifications attendues.

***b. Température du substrat*** : La stabilité en température du substrat par rapport à la consigne a été vérifiée en fixant un thermocouple (type k) sur la face arrière du substrat. Le temps de stabilisation est constant (en moyenne 20 minutes) sur l'ensemble de la gamme de température étudiée (100 à 500°C, température limite du procédé BEOL).

***c. Contamination particulaire :*** L'objectif est d'estimer la contamination particulaire apportée par le chargement/déchargement des plaques avant dépôt, ce qui permet de valider l'ensemble de la structure physique de l'équipement PVD (sas d'introduction et chambre de dépôt, pompes turbo moléculaires, vannes d'isolation, canne et fourchette de transfert, etc.). La densité de défauts, de taille supérieure à 0,2 µm, mesurée lors de ces tests est de l'ordre de 0,28 défauts/cm², soit une valeur proche de la spécification visée de 0,2 défauts/cm²) hors les zones de contact plaque de silicium et plots de centrage de la fourchette, permettant de valider en mode R&D les dépôts des matériaux prévus. Le passage en mode industriel nécessitera toutefois l'utilisation d'un équipement disposant d'un système de transfert automatique de plaquettes.

***d. Démarrage des sources magnétrons*** : Les trois sources magnétrons ont été testées (amorçage et stabilité des plasmas) pour assurer leur fonctionnalité et compatibilité avec les générateurs (DC, RF) utilisés.

La source magnétron DC (équipée avec une cible de titane) n'a pas posé de problème d'amorçage sur une large gamme de pression, de $10^{-4}$ à $10^{-2}$ mbar (gamme de pression habituellement utilisée pour le dépôt PVD de films métalliques) et pour une gamme de puissance appliquée variant de 35 à 500 W (0,45 à 6,4 W/cm²). Le plasma obtenu est stable dans toutes les configurations et se module aisément par ajout d'azote ou d'oxygène pour se placer dans des conditions de pulvérisation réactive.
Les sources magnétrons RF (équipées d'une cible de BST ou de TiTaO) nécessitent une procédure spécifique pour amorcer le plasma : la phase d'amorçage de la décharge est réalisée à une pression stabilisée proche de $10^{-2}$ mbar puis le réglage des paramètres du dépôt est effectué.

***e. Contamination ionique***[6] : Il s'agit là d'évaluer la contamination ionique apportée par l'équipement après dépôt. Nous avons utilisé une plaque de silicium prélevée d'un stock de plaques de production considérée comme exempte de toute contamination ionique. Le taux de contamination moyen observé sur plaque de silicium après passage dans l'équipement est de l'ordre de $7.10^{10}$ atomes/cm², valeur inférieure au seuil de contamination acceptable pour l'industrie microélectronique qui est de $10^{11}$ atomes/cm². Ainsi, ce taux permet d'envisager l'intégration de cet équipement dans un environnement de type industriel.

### III.3.3.2 Qualification du procédé

***a. Dépôts de Titane (Ti):*** Les premiers dépôts réalisés dans l'équipement ont été effectués à partir de la cible de titane montée sur la source magnétron DC. Les premières études ont portées sur l'optimisation de l'uniformité et de l'homogénéité des dépôts sur des plaques 6 pouces. Nous avons élaboré et réalisé trois plans d'expérience en variant les paramètres expérimentaux (puissance, débit de gaz et température de dépôt). Les conditions de dépôt utilisées sont résumées dans le Tableau III-2.

| Paramètres | Valeurs |
|---|---|
| Puissance appliquée (W) | 50 - 450 |
| Débit d'Argon (sccm)<br>Pression de dépôt (mbar) | 20 - 80<br>$1,5\ 10^{-3}$ - $4,5\ 10^{-3}$ |
| Température de dépôt (°C) | 25 - 350 |
| Vitesse de rotation substrat (tr/min) | 5 - 60 |
| Distance magnétron et porte substrat (cm) | 12-18 |

***Tableau III-2 : Plan d'expérience de films de Titane***

L'épaisseur des films de titane déposés a été obtenue à partir de la mesure de la résistivité *(équation 5, chapitre 2).* La résistivité théorique du titane étant de 50 µΩ.cm, une mesure de la résistance carrée des couches déposées, effectuée en 49 points répartis sur toute la surface, permet d'estimer l'épaisseur du dépôt et les variations en épaisseur sur plaque entière. La vitesse de dépôt est typiquement de 10 nm/min, et augmente avec la puissance appliquée.

[6] *A. Charpentier, Qualification de l'équipement de dépôt PVD (AV02), rapport MHS Electronics, 2008*

L'optimisation du procédé de dépôt a permis d'obtenir une uniformité des dépôts de l'ordre de 2%, sur plaque 6 pouces, soit une uniformité comparable aux meilleurs résultats mesurés sur les équipements de production de l'entreprise (variations comprises entre 0,5% et 3,5%).
Le contrôle de la composition chimique, par EDX et XPS, des films de titane déposés sur silicium, dans les conditions du point de fonctionnement optimal (250 W, 200°C et 40 sccm d'Ar) a permis de quantifier un taux de contamination faible liée au passage à l'air des échantillons.
Les analyses par XPS donnent des taux de contamination en oxygène de 5% atomique et un taux de carbone à peine détectable. Les essais de reproductibilité de dépôt d'une plaque à l'autre, effectués en contrôle manuel (allumage/extinction du plasma, montée en puissance, durée de dépôt), valident la robustesse de ce point de fonctionnement.

***b. Dépôts de Nitrure de Titane (TiN)*** : Les dépôts de nitrure de titane ont été effectués pour évaluer la capacité de l'équipement en pulvérisation réactive, en comparant leurs caractéristiques avec les dépôts effectués sur les équipements de production de l'entreprise. La mesure de résistance a, aussi, été utilisée pour évaluer l'épaisseur et l'uniformité des dépôts, toujours via une cartographie de 49 points. En raison de l'expérience acquise avec les dépôts Titane, un seul plan d'expérience a été nécessaire pour trouver un point de fonctionnement permettant d'obtenir une uniformité de 1,8 à 2,25% sur plaque 6 pouces, soit une valeur supérieure à celle de 2,6-6% obtenue sur les équipements de dépôt en production.
Des analyses physico-chimiques comparatives ont été alors effectuées sur deux échantillons de TiN réalisés dans l'équipement R&D et dans un équipement de production, par pulvérisation DC et RF respectivement. Les résultats mettent en avant une composition chimique identique de la couche de Nitrure de Titane (Tableau III-3). Comme précédemment, le taux d'oxygène détecté par XPS est lié à la contamination des échantillons après exposition à l'air.

| **Dépôts de film TiN** | **Composition chimique** | |
|---|---|---|
| | **XPS** | **EDX** |
| **Equipment de production** | $TiN_{1.1}O_{0.6}$ | $TiN_{0,64}$ |
| **Equipement R&D** | $TiN_{1.1}O_{0.9}$ | $TiN_{0,64}$ |

***Tableau III-3 : Comparaison de la composition chimique de films de TiN réalisés par PVD dans l'équipement R&D et un équipement de production de MHS Electronics.***

Les observations par microscopie électronique à balayage (MEB) montrent une grande différence de morphologie de surface des films obtenus dans les deux réacteurs. Le film de TiN déposé dans le réacteur R&D (Figure III-6a) montre une surface beaucoup plus lisse que le film de TiN réalisé dans l'équipement de production (Figure III-6b), caractérisé par une surface très granulaire. En tant que matériau conducteur pour électrode, le matériau TiN obtenu dans le réacteur R&D apparaît ainsi mieux adapté à la réalisation ultérieure de dispositifs.

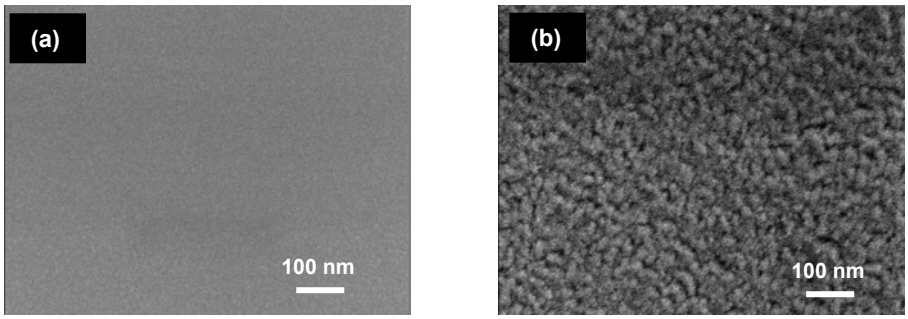



***Figure III-6 : Images MEB de la surface de films TiN déposé avec (a) le réacteur R&D et (b) l'équipement de production MHS Electronics.***

### III.3.4 Contraintes techniques

Comme décrit précédemment, les dépôts de films de TiTaO et de TiON ont été réalisés en environnement de production dans le réacteur R&D, comprenant trois sources magnétron équipées de cibles TiTaO, TiON et BST. L'objectif d'intégration des films en procédé BEOL, l'architecture de l'équipement et l'étude parallèle des matériaux TiTaO et TiON ont imposé plusieurs contraintes dans le choix des paramètres expérimentaux :

- ***La première contrainte*** est imposée par la température limite pour une intégration en procédé BEOL d'une technologie CMOS, où la température de dépôt maximale doit être inférieure à 400°C.
- ***La deuxième contrainte***, dans le cas des films TiTaO, est la limitation du débit maximal d'oxygène par la gamme du débitmètre, soit 10 sccm pleine échelle. Le pourcentage d'oxygène dans la phase gaz est défini par le rapport au débit total, soit $R = O_2/Ar+O_2$. Une variation du pourcentage d'oxygène entre 5 et 30%, pour une pression totale voisine de $10^{-3}$ mbar, a imposé une valeur du débit d'Argon de 20 sccm (débit maximal de 100 sccm).
- ***La troisième contrainte*** est liée à l'étude en parallèle des matériaux TiTaO et TiON qui fera l'objet des chapitres IV et V. Lors de l'utilisation de la cible en titane, des courts circuits, liés aux variations de la température de dépôt entre 350 et 25°C, ont été observés au niveau de la cathode. En effet, lors d'une variation de la température du substrat, la température de l'ensemble de la chambre de dépôt est modifiée et le titane déposé sur les différentes parties de la chambre, notamment les parois du magnétron en inox, se décolle. En raison de la position inclinée du magnétron (donc de la cible), le titane décollé vient se placer entre l'anode et la cathode de la cible et génère des courts circuits. Un nettoyage de la cible nécessite une interruption des dépôts et une remise à l'air de la chambre de dépôt. Une série de dépôts tests doit alors être réalisée pour retrouver le point de fonctionnement à chaque redémarrage de l'équipement après remise à l'air, d'où un coût considérable en temps. Pour éviter de telles interruptions et pallier à ces problèmes, le choix a été fait de maintenir le réacteur de dépôt à une température de 350°C pour les dépôts réactifs de TiTaO.

### III.4 Techniques d'analyse des films minces

Dans cette partie, nous allons faire un bref descriptif des techniques et équipements de caractérisation des couches minces utilisés au cours de cette étude. Cette partie n'a pas pour objectif de détailler les aspects théoriques de chaque technique, mais seulement d'en rappeler la mise en œuvre et les principaux renseignements que l'on peut obtenir, afin de faciliter la lecture des résultats expérimentaux qui vont suivre.

Nous présentons ces techniques de caractérisation de couches minces classées selon la nature de l'information obtenue: physico-chimique (morphologique, chimique, structurale…), optique ou électrique.

#### III.4.1 Analyses des propriétés physico-chimiques

***a. La Microscopie Electronique à Balayage (MEB)*** est basée sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon. Nous l'avons utilisée pour observer la morphologie des films réalisés et déterminer leur épaisseur. Les observations par MEB présentées dans cette étude ont été réalisées sur deux Microscopes Electronique à balayage :

*Microscope à émission de champ à cathode froide JEOL-6400 F*, permettant d'obtenir des grandissements jusqu'à 200000 x. La tension d'accélération des électrons est de 7 et 10 kV, et la distance détecteur-échantillon varie de 9 à 14 mm.

*Microscope à émission de champ à cathode chaude JEOL-7600 F* permettant d'obtenir des grandissements de 25 à 1000000 fois avec des tensions d'accélération des électrons de 7 kV.

Les échantillons sont préalablement collés à la laque argent sur plots métalliques, puis métallisés par évaporation d'un film de platine de 3 nm d'épaisseur afin d'assurer le contact électrique entre l'échantillon et le support et éviter toute accumulation de charge sur l'échantillon pendant l'analyse.

***b. La Spectroscopie de Dispersion d'énergie de rayons X (EDX)*** permet de déterminer la composition chimique des films, des différents matériaux étudiés. Les analyses ont été effectuées sur un microscope *JEOL-5800* équipé d'une sonde microanalyse X (*PGT IMIX-PTS*). L'énergie des électrons est de 7 et 10 kV ce qui correspond à un volume d'analyse d'environ 1 $\mu m^3$. La procédure de préparation des échantillons est la même que pour les analyses par MEB.

***c. La Microscopie Electronique à Transmission (MET)*** a été utilisée pour les analyses de la microstructure de quelques échantillons en haute résolution : **HRTEM** *(pour High Resolution Transmission Electron Microscopy*). Les observations en HRTEM ont été réalisées au Centre de MicroCaractérisation (CMC) de l'IMN par Nicolas Gautier. L'appareil d'analyse utilisé est de type *Hitachi HF 2000* utilisant un canon à émission de champ, et une tension d'accélération des électrons de 300 kV. Tous les échantillons analysés par HRTEM ont été préparés par faisceau d'ions focalisés *(FIB pour Focused Ion Beam)* à l'IEMN, *Institut d'Electronique de Microélectronique et de Nanotechnologie de Lille par David Troadec.*

***d. La Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS)*** permet de mesurer l'énergie des niveaux de coeur des atomes. Les photons utilisés pour cette analyse sont issus de la transition de la raie Kα de l'aluminium (ou du magnésium) leur conférant une énergie de 1486,6 eV (1253,6eV).
L'analyse spectroscopique des énergies inférieures à l'énergie du faisceau incident fournit des informations sur les éléments présents à la surface d'un échantillon (analyse qualitative), la nature des liaisons chimiques et la composition chimique d'une couche (analyse semi-quantitative). Une analyse quantitative absolue nécessite de disposer d'échantillons étalons de composition chimique parfaitement connues, analysés avec le même appareillage. En configuration standard (angle d'émission à 90°), la profondeur d'analyse est au maximum de 10 nm. Les analyses XPS de nos échantillons ont été effectuées sur les deux appareils disponibles à l'IMN: Spectromètre *Leybold (LHS 12)* et *Kratos Axis (Ultra K 98 03).*
Toutes les analyses ont été réalisées avec la raie Al Kα en « pass energy » 160 eV et 20 eV, respectivement pour les spectres larges et l'analyse des niveaux de cœur. Les données ont été traitées avec le logiciel CasaXPS, en utilisant le mode *Shirley* pour la soustraction du fond continu et un mélange *Gaussien-Lorentzien* pour la décomposition des niveaux de cœur en composantes élémentaires.

***e. La Diffraction des rayons X* (DRX)** permet de caractériser la structure cristalline des films déposés et les propriétés cristallines, en donnant accès au paramètre de maille et à l'orientation cristalline. Les analyses ont été réalisées sur un diffractomètre Siemens D5000, en utilisant la radiation Cu Kα de longueur d'onde $\lambda_{cuivre}$ = 0,154 nm, en configuration Θ-2Θ avec un angle d'incidence rasant (1°) permettant de sonder les faibles profondeurs. Les diagrammes sont acquis dans une gamme d'angle 10° à 60°, dans les conditions d'acquisition : pas angulaire de 0,03°, temps de comptage 3,5 secondes.

### III.4.2 Analyse des propriétés optiques

***L'ellipsométrie*** est une technique de caractérisation optique, non destructive et sans contact. Elle est basée sur la mesure du changement de polarisation de la lumière lors d'une réflexion spéculaire en incidence oblique sur une surface plane. Les mesures ont été réalisées ex-situ avec un ellipsomètre à modulation de phase UVISEL de la société Horiba Jobin Yvon, installé en salle blanche de l'entreprise MHS Electronics. Il est possible, à partir des 2 grandeurs expérimentales mesurées (Is et Ic)[7] pour chaque valeur de l'énergie lumineuse, d'accéder aux propriétés optiques (indice de réfraction **n** et coefficient d'absorption **k**) d'une couche mince et à son épaisseur **e,** typiquement entre 1 et 1000 nm (1µm). L'équipement est adapté aux mesures sur plaques 6 pouces et les mesures peuvent êtres réalisées en un seul point ou plusieurs points répartis sur toute la surface de la plaque en donnant accès à des cartographies. Les analyses spectroscopiques ont été réalisées avec un angle d'analyse de 70° dans la gamme 1,5 à 5 eV (soit 275 - 825 nm) et le logiciel *DeltaPsi2* a été utilisé pour l'interprétation des mesures.

---

*[7] Is et Ic sont exprimés en fonction des angles ellipsométriques Ψ et Δ tel que : Is = ±A sin2Ψsin Δ et Ic = ±M ±A sin2Ψcos Δ, ±M et ±A correspondent au signe des angles di modulateur (M) et de l'analyseur (A).*

### III.4.3 Caractérisation des propriétés électriques

Dans ce paragraphe, nous allons voir brièvement les différentes techniques utilisées pour évaluer les propriétés électriques des matériaux étudiés : les caractéristiques capacité-tension (C-V) et caractéristiques courant-tension (*I-V*) dans le cas des capacités (MIM et MOS) et les mesures de résistivité par la méthode 4 pointes dans le cas des résistances.
Les mesures électriques ont été réalisées, d'une part sur des équipements de production chez MHS Electronics et d'autre part, sur les équipements du laboratoire IREENA.

***a. La caractérisation par C-V et I-V :*** Les caractérisations électriques des capacités MOS ont été effectuées à partir d'un analyseur *Agilent 4155* pour la mesure *I-V*, et les mesures *C-V* ont été effectuées sur un analyseur d'impédance *HP4194.* Toutes ces caractérisations ont été réalisées sur les échantillons tels que déposés, sans traitement avant ou après dépôt.

***b. La méthode 4 pointes*** a été utilisée pour mesurer la résistivité des films TiON. Cette technique consiste à mesurer une couche déposée en surface par un système de 4 pointes en ligne. Selon l'écartement des pointes et la taille du substrat, la mesure peut être qualifiée comme de surface. L'unité de mesure est typiquement ***l'ohm/carré (Ω/□)*** (résistance carrée) mais on peut aussi exprimer la résistivité en ***ohm.cm (Ω.cm),*** il faut alors connaître l'épaisseur de la couche déposée. Les appareils de mesure de résistivité sont disponibles en plusieurs niveaux de sophistication selon la taille du substrat à mesurer, la possibilité ou pas de cartographie (mesure en plusieurs points pour évaluer l'homogénéité & l'uniformité). Dans notre étude nous avons utilisé un résistivimètre semi-automatique (chargement de plaques manuel et mesure automatisée). L'appareil est installé en salle blanche de l'entreprise, il est adapté aux mesures de plaques 6 pouces et permet de faire des cartographies. Les pointes utilisées (probe) sont distantes de 1,6 mm pour des mesures de forte résistivité. Une image de l'appareil de mesure et les pointes utilisées est présentée par la *Figure III-7*.

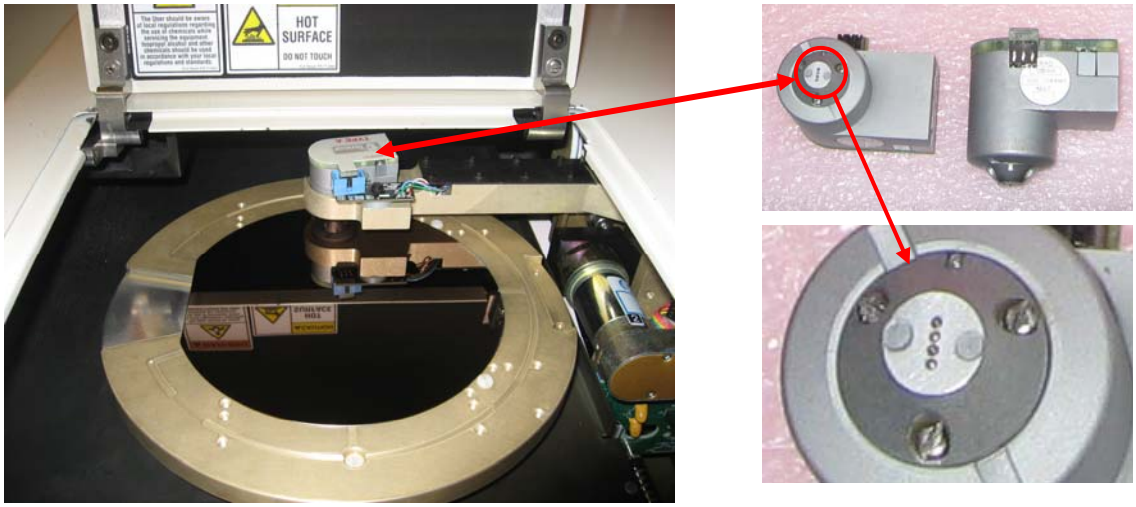



***Figure III-7 : Equipement utilisé pour la mesure de la résistivité des couches TiON : (a) vue d'ensemble, (b) et (c) vues de détail des pointes de mesure.***

Le *Tableau III-4* présente une synthèse des différentes techniques d'analyses de surface de couches minces utilisées au cours de cette étude.

| Technique | Niveau | Excitation | Détection | Type d'analyse | Informations obtenues | Résolution en profondeur (nm) | Résolution spatiale (nm) | Points forts | Points faibles |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **DRX** | 1 | Rayons X | Rayons X | Structurale | – Degré de cristallinité et orientation des films | / | / | – Grande sensibilité aux phases secondaires | – Pas d'analyse des matériaux amorphes |
| **MEB** | 1 | Electrons | Electrons | Morphologique | – Imagerie : surface et section<br>– Topographie | / | 50 | – Bonne résolution<br>– Facile à utiliser | – Métallisation des isolants |
| **TEM** | 3 | Electrons | Electrons | | – Microstructure<br>– Phases cristallines | <100 | 0.1 | – Haute résolution | – Destructive<br>– Préparation des échantillons délicate |
| **EDX** | 1 | Electrons | Photons | Composition Chimique | – Les éléments et leur pourcentage atomique | >1000 | 5000 | – Compatible MEB | – Destructive<br>– Peu sensible<br>– Faible résolution latérale |
| **XPS** | 2 | Rayons X | Photo-Electrons | | – Identification des éléments<br>– Liaisons chimiques<br>– Quantification/Concentration des éléments | <10 | 10000 | – Liaisons chimiques<br>– Tous les matériaux<br>– Analyse quantitative aisée<br>– Analyse sous vide | – Faible résolution spatiale<br>– Temps d'acquisition long |
| **Ellipsométrie [106]** | | Réflexion de polarisation (photons) | | Optique | – Epaisseur,<br>– Indices optiques (n, k, $E_g$)<br>– Densité | 4 | 25 µm | – Non destructive<br>– Analyse ambiante ou sous vide | – Nécessite la connaissance du matériau et des couches pour établir un modèle de simulation. |

***Tableau III-4 : Comparaison des différentes techniques de caractérisations physico-chimiques***

1 : analyses de routine,
2 : analyses de second ordre,
3 : analyses de pointe,
4 : Varie suivant la nature des matériaux de quelques dizaines de nanomètres à quelques dizaines de micromètres.

# *Chapitre IV : Etude des matériaux diélectriques : BST et TiTaO*

**Introduction**

Durant des décennies, la miniaturisation des dispositifs microélectroniques à base de technologie CMOS, basée principalement sur la réduction de la dimension minimum des composants unitaires intégrés, a permis d'améliorer la densité d'intégration et les performances des circuits intégrés.
La poursuite de la réduction des dimensions impose aujourd'hui de relever de nouveaux défis technologiques et scientifiques, nécessitant un investissement conséquent tant en moyens matériels qu'humains.
Par exemple, pour ce qui concerne les capacités MIM, la densité surfacique, limitée par la faible constante diélectrique du matériau standard utilisé ($SiO_2$ et $Si_3N_4$), ne permet plus de réaliser des capacités intégrées de très forte valeur, nécessaires au bon fonctionnement de dispositifs électroniques (capacités de découplages, capacités RF etc.). De même, la diminution progressive de l'épaisseur du diélectrique, permettant de s'affranchir de cette contrainte (faible valeur de constante diélectrique), entraîne à terme une augmentation inacceptable des courants de fuite des capacités réalisées, une réduction de leur tension de claquage, en pénalisant alors les performances et la fiabilité des dispositifs réalisés.

Une des voies de recherche pour contourner et résoudre ce problème consiste à remplacer les diélectriques classiques par un matériau de constante diélectrique élevée (matériau dit High-k), permettant de maximiser l'épaisseur physique et donc de réduire les courants de fuite des capacités réalisées.
Une partie du deuxième chapitre de cette étude a été consacrée à réaliser un état de l'art des matériaux diélectriques High-k, en ciblant spécifiquement les candidats potentiels au remplacement des diélectriques $SiO_2$ et $Si_3N_4$. Comme nous l'avons montré, plusieurs matériaux présentent des propriétés physiques et électriques intéressantes.
Dans le cadre de notre étude, le choix s'est effectué en prenant en compte les critères suivants :

- Les propriétés intrinsèques du matériau,
- Les spécificités techniques de l'application visée, i.e. celles des applications RF qui nécessitent des densités surfaciques élevées et une grande stabilité en fonction de la tension et de la température d'utilisation.
- Les contraintes industrielles liées à l'intégration du matériau retenu dans la technologie CMOS.

Parmi la revue des matériaux High-k effectuée, le TiTaO a été retenu comme candidat susceptible de servir de matériau diélectrique pour la réalisation de capacités de forte densité. En effet, en théorie, ce matériau devrait présenter des propriétés intermédiaires entre le $Ta_2O_5$ et le $TiO_2$, qui sont deux matériaux utilisés en microélectronique, et permettent d'obtenir une permittivité élevée (caractéristique de $TiO_2$ ) et un faible niveau de courants de fuites (caractéristique de $Ta_2O_5$).
Avant de passer à l'étude industrielle de l'intégration de capacités MIM dans une technologie CMOS 0,5 µm, la première étape consiste à étudier les propriétés physico-chimiques, optiques et électriques de ce matériau. Pour cela, nous avons choisi une structure simple, la capacité MIS (*Métal Isolant Semi-conducteur*) ou MOS dans le cas où l'isolant est un oxyde.

La simplicité de sa structure, largement étudiée et caractérisée depuis de nombreuses années, et sa facilité de réalisation font d'elle la structure incontournable pour caractériser les matériaux diélectriques utilisés dans le cadre de notre étude.

Parallèlement à cette première phase de choix de matériaux pour les applications visées, une étude préliminaire sur des films BST a été réalisée au début de la thèse dans le cadre d'une collaboration avec le *Laboratoire de Physique des Gaz et des Plasma* (LPGP) sur la base de travaux réalisés préalablement sur ce matériau. Le but était d'étudier l'impact du matériau d'électrode et de l'étape de recuit sur les propriétés d'un matériau High-k. Cette étude préliminaire devait faciliter le choix du matériau d'électrode pour réaliser ensuite les capacités MIM avec le matériau retenu pour l'application industrielle, soit des capacités intégrées de forte densité surfacique.

Ce chapitre est divisé en deux parties. La première partie est consacrée, d'une part, à l'étude préliminaire de films BST ($Ba_xSr_{1-x}TiO_3$) et à l'étude de l'interface de films BST déposés sur deux types d'électrodes Pt et $RuO_2$ et, d'autre part, à l'étude de l'effet du recuit sur les propriétés du BST déposé sur $RuO_2$. L'étude de capacités MOS à base de TiTaO fera l'objet de la deuxième partie de ce chapitre.

## IV.1 Partie 1 : Etude préliminaire de films BST

### IV.1.1 Contexte de l'étude

Les couches minces ferroélectriques telle que $BaTiO_3$, $SrTiO_3$, BST ($Ba_xSr_{1-x}TiO_3$) ont fait et font l'objet de nombreuses recherches, comme mentionné dans le deuxième chapitre. Leurs propriétés diélectriques (forte permittivité et/ou accordabilité) leur confèrent un grand intérêt pour le développement de nouvelles applications. Cependant, l'essor de ces couches minces ferroélectriques est actuellement en déclin en raison des forts courants de fuite et des pertes diélectriques élevées qui les caractérisent. Les valeurs élevées de ces deux paramètres trouvent leur origine dans la qualité moyenne des films et les phénomènes d'interfaces. D'une manière générale, les études menées sur ces films concernent principalement leurs propriétés physico-chimiques, diélectriques, ferroélectriques et l'effet des paramètres de dépôt sur ces propriétés [**107, 108, 109**], mais, à ce jour, peu d'études sont consacrées à l'interface entre le matériau et l'électrode [**110**]. Dans le cadre d'une l'étude préliminaire consacrée au dépôt de films de BST, nous nous sommes intéressés d'une part à l'étude de l'interface de ces films BST sur deux types d'électrodes (le platine (Pt) et l'oxyde de ruthénium ($RuO_2$)), et d'autre part, à l'effet d'un recuit sous oxygène sur les propriétés des films telles que leur structure et leur composition chimique.

### IV.1.2 Description de l'étude

#### IV.1.2.1 Conditions expérimentales

Les couches minces de BST ($Ba_xSr_{1-x}TiO_3$) ont été réalisées par pulvérisation magnétron RF d'une cible BST 50/50 (c'est-à-dire de composition $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$), de 10 cm de diamètre, en plasma non réactif d'Argon pur dans le réacteur du LPGP décrit au chapitre précédent. Les dépôts ont été effectués sur des substrats de $SiO_2$/Si et pour deux types d'électrodes : platine (Pt) et Oxyde de ruthénium ($RuO_2$), avec les conditions expérimentales suivantes :

- Puissance RF de 75 W
- Pression de 2 Pa en Argon pur
- Températures de dépôt : ambiante et 200°C.
- La distance cible-substrat a été fixée à 10 cm, le support de l'échantillon n'étant pas polarisé (potentiel flottant).

Les électrodes de $RuO_2$, ont été réalisées par pulvérisation magnétron DC d'une cible de ruthénium (Ru) en milieu réactif ($Ar/O_2$), en utilisant une puissance cible de 200 W, une pression de 0,5 Pa et une température de substrat de 450°C. Les électrodes de Pt ont été réalisées par pulvérisation magnétron RF[8] en plasma d'Ar d'une cible Pt (5 cm de diamètre), en utilisant une puissance de 100 W et une pression de 1,4 Pa.

Les principales conditions de dépôts utilisées sont reportées dans le Tableau IV-1.

[8] *La pulvérisation du Pt peut être réalisée en magnétron DC, mais a été ici réalisée en RF pour des raisons de disponibilité de réacteur.*

| Matériau | Cible | Puissance (W) | Pression (Pa) | Gaz (sccm) | Distance cible-substrat (cm) |
|---|---|---|---|---|---|
| **BST** | $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ | 75 | 2 | Ar : 20 | 10 |
| **$RuO_2$** | Ru | 200 | 0,5 | Ar / $O_2$: 15/8 | 10 |
| **Pt** | Pt | 100 | 1,4 | Ar : 100 | 7 |

***Tableau IV-1: Conditions expérimentales utilisées pour le dépôt des films de BST et des électrodes $RuO_2$ et Pt***

### IV.1.2.2 Description des échantillons

L'étude de l'interface BST/électrode a été réalisée par Spectroscopie de Photoélectrons (XPS), sur des films de faible épaisseur (de 1 à 50 nm) réalisés sur des substrats de $Pt/TiO_2/SiO_2/Si$ et de $RuO_2/SiO_2/Si$, au cours du même dépôt. L'effet du recuit sur la composition chimique et sur la structure cristalline des films a été étudié par Spectroscopie de Dispersion en Energie (EDX) et Diffraction des Rayons X (DRX) sur des films de BST de 150 nm déposés sur une électrode en $RuO_2$ (200 nm) et soumis à un recuit sous flux d'oxygène à 400 et 600°C pendant 1heure.

Enfin, les caractéristiques électriques des films de BST ont été mesurées à partir de structures MIM ($RuO_2/BST/RuO_2/SiO_2/Si$), l'épaisseur du film de BST étant de 50 et 100 nm.

Le Tableau IV-2 regroupe les données concernant les différents échantillons réalisés et les techniques de caractérisations utilisées.

| Etude | Empilement | Epaisseur (nm) | Température de dépôt | Recuit | Analyses |
|---|---|---|---|---|---|
| **Interface** | BST/Pt | 1, 2, 5, 10, 50 | Ambiante | Non | XPS |
| | $BST/RuO_2$ | | | | |
| **Effet du recuit** | $BST/RuO_2$ | 150 | Ambiante | 1h à 400 et 600°C sous flux $O_2$ | XPS, EDX, DRX, MEB et TEM |
| | | | 200°C | | |
| | $RuO_2/BST/RuO_2$ | 50 et 100 | Ambiante | | Tests électriques |
| | | | 200°C | | |

***Tableau IV-2: Description des films de BST réalisés et les techniques d'analyses associées.***

Les films de BST étudiés sont classés en trois séries dont la composition est détaillée sur la Figure IV-1 Pour chaque série, les épaisseurs relatives des différentes couches sont précisées.

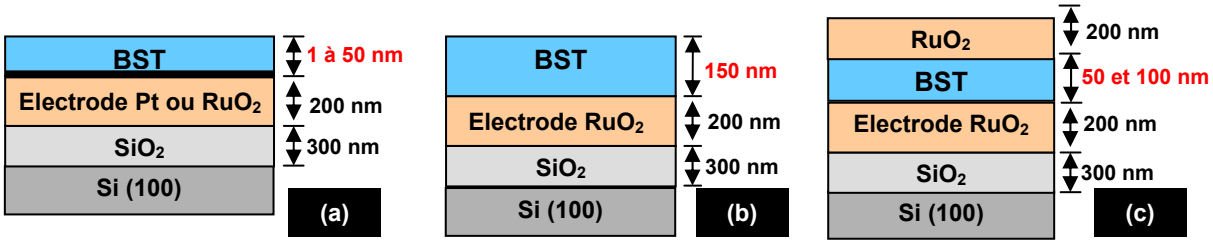



***Figure IV-1 : Schéma des différentes séries de films de BST réalisées pour: (a) l'étude de l'interface, (b) l'étude de l'effet du recuit et (c) la caractérisation des propriétés électriques.***

Une image TEM d'une structure BST de la deuxième série, réalisée avant recuit, est présentée sur la *Figure IV-2.* Les différentes couches présentes dans la structure sont aisément identifiables (de bas en haut) : substrat de silicium, couche isolante de $SiO_2$, électrode en $RuO_2$ (200 nm) et enfin, couche de BST (150 nm). Sur ce cliché, la structure de la couche de BST apparaît différente de celle de l'électrode $RuO_2$.

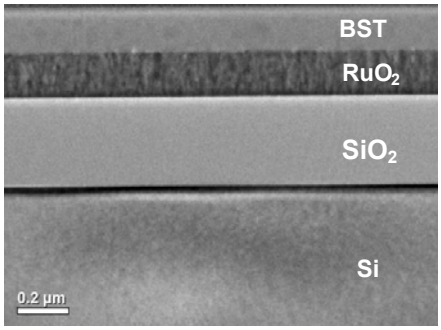



***Figure IV-2 : Image TEM d'une structure BST (150 nm) / $RuO_2$ (200 nm)/$SiO_2$/Si avant recuit***

### IV.1.3 Etude de l'interface de films de BST sur Pt et $RuO_2$

L'interface de films de BST sur des électrodes de Pt et $RuO_2$ a été analysée par XPS (ex-situ) pour des films de BST d'épaisseur 1, 2, 5, 10 et 50 nm, déposés simultanément (au cours du même dépôt) sur une électrode de type Pt et de type $RuO_2$.

Des substrats vierges de $Pt/TiO_2/SiO_2/Si$ et de $RuO_2/SiO_2$ ont également été analysés comme références. A titre d'exemple et d'illustration de l'étude réalisée, nous présentons ici, de manière détaillée, les spectres des deux références, et ceux des films BST d'épaisseur 2 et 10 nm.

Pour les films de BST d'épaisseur supérieure à 10 nm, seuls les pics relatifs au dépôt de BST sont observés. Pour une épaisseur inférieure à 10 nm, les pics relatifs aux films de BST et des deux électrodes sont observés.

#### IV.1.3.1 Analyses XPS des films de BST sur Pt et sur $RuO_2$

Les spectres larges des films de BST d'épaisseur 2 et 10 nm et un spectre référence pour chaque matériau d'électrode (Pt ou $RuO_2$) sont présentés respectivement sur la Figure IV-3 et Figure IV-4 respectivement. Les spectres larges ont été enregistrés pour un angle d'émission normal à l'échantillon (90°) sur une fenêtre de 1100 eV. L'analyse chimique des films de BST a été réalisée à partir des niveaux de cœur des éléments constituant le matériau, soit le niveau Ba 3d pour le Baryum, le niveau Ti 2p pour le Titane, le niveau Sr 3d pour le Strontium et le niveau O 1s pour l'Oxygène. Les éléments constituant les électrodes ont été analysés à partir des niveaux de cœur Pt 4f pour le Platine et le niveau Ru 3d pour le dioxyde de Ruthénium ($RuO_2$).

Les analyses étant réalisées ex-situ, le niveau de cœur C 1s a permis d'évaluer la contamination carbonée des films. Le pic C 1s du carbone a été pris comme pic de référence à une énergie de 284,7 eV et les spectres, décalés suite à un phénomène de charge des échantillons, ont été repositionnés par rapport à cette valeur de référence. Ainsi, l'échantillon de BST déposé sur Pt (Figure IV-3) présente un pic C 1s à 286,2 eV et toutes les énergies ont été recalées de 1,3 eV. Dans le cas des films de BST déposés sur $RuO_2$, un décalage de 0,5 eV a été observé.

***Pour les films de BST réalisés sur Pt*** (Figure IV-3), un pic de fluor F 1s de faible intensité, localisé à 685 eV, a été détecté. Nous l'avons attribué à une contamination des échantillons lors du stockage dans des boites plastiques.

Les niveaux de cœur Pt $4f_{7/2}$ et Pt $4f_{5/2}$, localisés à 74,5 et 71,2 eV respectivement, sont observés pour l'échantillon référence de Pt et le film de BST de 2 nm. Aucun pic relatif au Pt n'a été observé sur les spectres des films de BST d'épaisseur supérieure à 10 nm.

***Pour les films de BST réalisés sur $RuO_2$*** (Figure IV-4), nous observons la seule contamination de surface en carbone liée au passage à l'air des échantillons. Le traitement de données des spectres des niveaux de cœur des films d'épaisseur inférieure à 10 nm s'est avéré plus délicat en raison de la superposition des niveaux de cœur de certains éléments :

- Zone 450-500 eV : superposition du pic Ti $2p_{1/2}$ à haute énergie avec les pics Ru 3p.
- Zone 260-295 eV : superposition des pics Ru 3d et du pic Sr $3p_{1/2}$ à plus haute énergie avec le niveau C 1s.

***Pour les deux types de films*****,** le dédoublement de spin est observé sur les spectres des niveaux de cœur Ba 3d, Sr 3d et Ti 2p :

- Les niveaux Ba $3d_{5/2}$ et Ba $3d_{3/2}$ sont localisés à 779,5 et 794,8 eV respectivement, soit une différence d'énergie de 15,4 eV.
- Les niveaux Sr $3d_{5/2}$ et Sr $3d_{3/2}$ sont localisés à des énergies respectives de 132,5 et 134,3 eV, soit une différence d'énergie de 1,8 eV.
- Les niveaux Ti $2p_{3/2}$ et Ti $2p_{1/2}$ sont localisés à 457,4 et 462,9 eV soit un écart de 5,5 eV.

Chaque pic de niveau de cœur a été décomposé en une seule composante élémentaire, correspondant à l'environnement chimique de chacun des trois éléments dans le matériau BST. Les valeurs de déplacement chimique observées pour les trois éléments sont cohérentes avec celles reportées dans la littérature [**111**,**112**].

Pour le niveau de cœur O 1s, la décomposition en composantes élémentaires diffère entre les deux types de films :

- Pour les films de BST déposés sur Pt, le niveau O 1s comporte 2 composantes : l'une à faible énergie de liaison (529 eV) correspondant à de l'oxygène dans un environnement BST, soit une composante de volume, et l'autre à haute énergie de liaison (530,9 eV) correspondant à de l'oxygène lié au carbone de contamination, soit une composante de surface.
- Pour les films de BST déposés sur $RuO_2$, le niveau de cœur O 1s comporte une composante supplémentaire à plus faible énergie de liaison (530 eV), uniquement pour les films d'épaisseur intérieure à 10 nm. Cette troisième composante est associée à de l'oxygène dans un environnement chimique de $RuO_2$.

Les Tableau II-3 et Tableau II-4 présentent une synthèse des grandeurs issues du traitement des spectres XPS des niveaux de cœur pour les deux types de films déposés sur des électrodes de Pt et de $RuO_2$, respectivement. Pour chaque niveau de cœur analysé et pour chaque film, le déplacement chimique et la largeur à mi-hauteur du pic XPS sont répertoriés. Les niveaux Ba 3d, Sr 3d et Ti 2p font apparaître les deux composantes liées au dédoublement de spin : 5/2 et 3/2 pour les niveaux 3d , 3/2 et 1/2 pour le niveau 2p. Le pic du niveau O 1s présenté est celui de la composante élémentaire associée au matériau BST.

| Films de BST sur Pt | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Epaisseur de film BST (nm) | Ba 3d | | | | O 1s | | Ti 2p | | | | Sr 3d | | | |
| | Ba $3d_{5/2}$ | | Ba $3d_{3/2}$ | | O-BST | | Ti $2p_{3/2}$ | | Ti $2p_{1/2}$ | | Sr $3d_{5/2}$ | | Sr $3d_{3/2}$ | |
| | Position | LMH | Position | LMH | Position | LMH | Position | LMH | Position | LMH | Position | LMH | Position | LMH |
| **1** | 779,9 | 1,88 | 794,3 | 1,78 | 529,4 | 1,85 | 457,4 | 2,35 | 460,2 | 2,50 | 132,9 | 2,50 | 134,7 | 2,00 |
| **2** | 779,5 | 2,09 | 794,8 | 2,04 | 529,1 | 1,74 | 457,4 | 1,71 | 463,0 | 2,60 | 132,5 | 1,96 | 134,3 | 1,93 |
| **5** | 779,4 | 2,13 | 794,7 | 2,09 | 529,2 | 1,85 | 457,7 | 1,84 | 463,2 | 2,90 | 132,7 | 1,92 | 134,5 | 1,86 |
| **10** | 779,3 | 1,81 | 794,7 | 1,78 | 529,1 | 1,24 | 457,5 | 1,28 | 463,3 | 2,27 | 132,5 | 1,53 | 134,3 | 1,44 |
| **50** | 779,4 | 1,93 | 794,7 | 1,88 | 529,0 | 1,32 | 457,4 | 1,30 | 462,9 | 2,40 | 132,5 | 1,65 | 134,3 | 1,54 |

***Tableau IV-3 : Déplacements chimiques et largeurs à mi-hauteur (LMH) issus de l'analyse XPS des niveaux de cœur Ba 3d, Ti 2p, Sr 3d et O 1s pour les films de BST déposés sur électrode de Pt. Les niveaux Ba 3d, Sr 3d et Ti 2p font apparaître les deux composantes liées au dédoublement de spin : 5/2 et 3/2 pour les niveaux 3d et 3/2 et 1/2 pour le niveau 2p. Le pic du niveau O 1s présenté est celui de la composante élémentaire associée au matériau BST.***

| Films de BST sur $RuO_2$ | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Epaisseur de film BST (nm) | Ba 3d | | | | O 1s | | Ti 2p | | | | Sr 3d | | | |
| | Ba $3d_{5/2}$ | | Ba $3d_{3/2}$ | | O-BST | | Ti $2p_{3/2}$ | | Ti$2p_{1/2}$ | | Sr $3d_{5/2}$ | | Sr $3_{d3/2}$ | |
| | Position | LMH | Position | LMH | Position | LMH | Position | LMH | Position | LMH | Position | LMH | Position | LMH |
| **1** | 779,5 | 2,39 | 794,8 | 2,18 | 529,2 | 1,65 | 457,8 | 2,14 | / | / | 133,0 | 2,00 | 134,8 | 2,00 |
| **2** | 779,6 | 2,29 | 795,0 | 2,25 | 529,2 | 1,68 | 456,7 | 1,68 | / | / | 132,7 | 2,00 | 134,4 | 1,95 |
| **5** | 779,7 | 2,21 | 795,0 | 2,14 | 529,1 | 1,62 | 457,5 | 1,64 | 463,5 | 2.62 | 132,2 | 1,91 | 134,0 | 1,82 |
| **10** | 779,8 | 2,16 | 795,1 | 2,11 | 529,3 | 1,66 | 457,6 | 1,65 | 463,5 | 2.43 | 132,3 | 1,82 | 134,1 | 1,72 |
| **50** | 779,7 | 2,19 | 795,0 | 2,13 | 529,2 | 1,66 | 457,5 | 1,69 | 463.3 | 2.42 | 132,3 | 1,89 | 134,1 | 1,77 |

***Tableau IV-4 : Déplacements chimiques et largeurs à mi-hauteur (LMH) issus de l'analyse XPS des niveaux de cœur Ba 3d, Ti 2p, Sr 3d et O 1s pour les films de BST déposés sur électrode de $RuO_2$. Les niveaux Ba 3d, Sr 3d et Ti 2p font apparaître les deux composantes liées au dédoublement de spin : 5/2 et 3/2 pour les niveaux 3d et 3/2 et 1/2 pour le niveau 2p (sauf pour le 1 et 2 nm où le pic de $Ti2p_{1/2}$ est superposé au pic Ru 3d). Le pic du niveau O 1s présenté est celui de la composante élémentaire associée au matériau BST.***

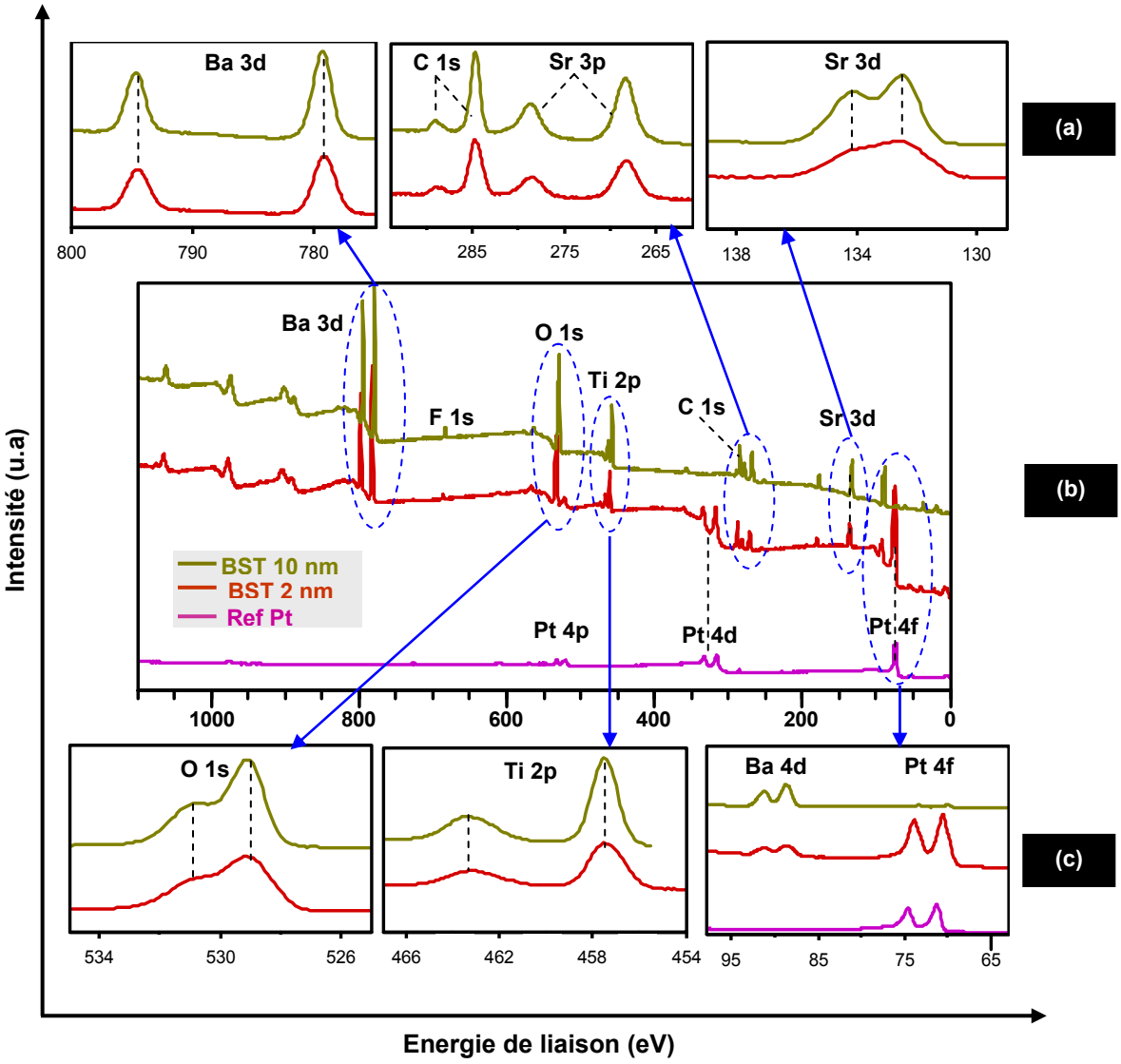



***Figure IV-3: Spectres XPS des films de BST déposés sur Pt, du haut vers le bas : film de BST de 10 nm (vert), film de BST de 2 nm (rouge) et référence de Pt (rose).***

***(a) Niveaux de cœur Ba 3d, C 1s, Sr 3p, Sr 3d,***
***(b) Spectre large entre 0 et 1100 eV,***
***(c) Niveaux de cœur O 1s, Ti 2p, Ba 4d et Pt 4f.***

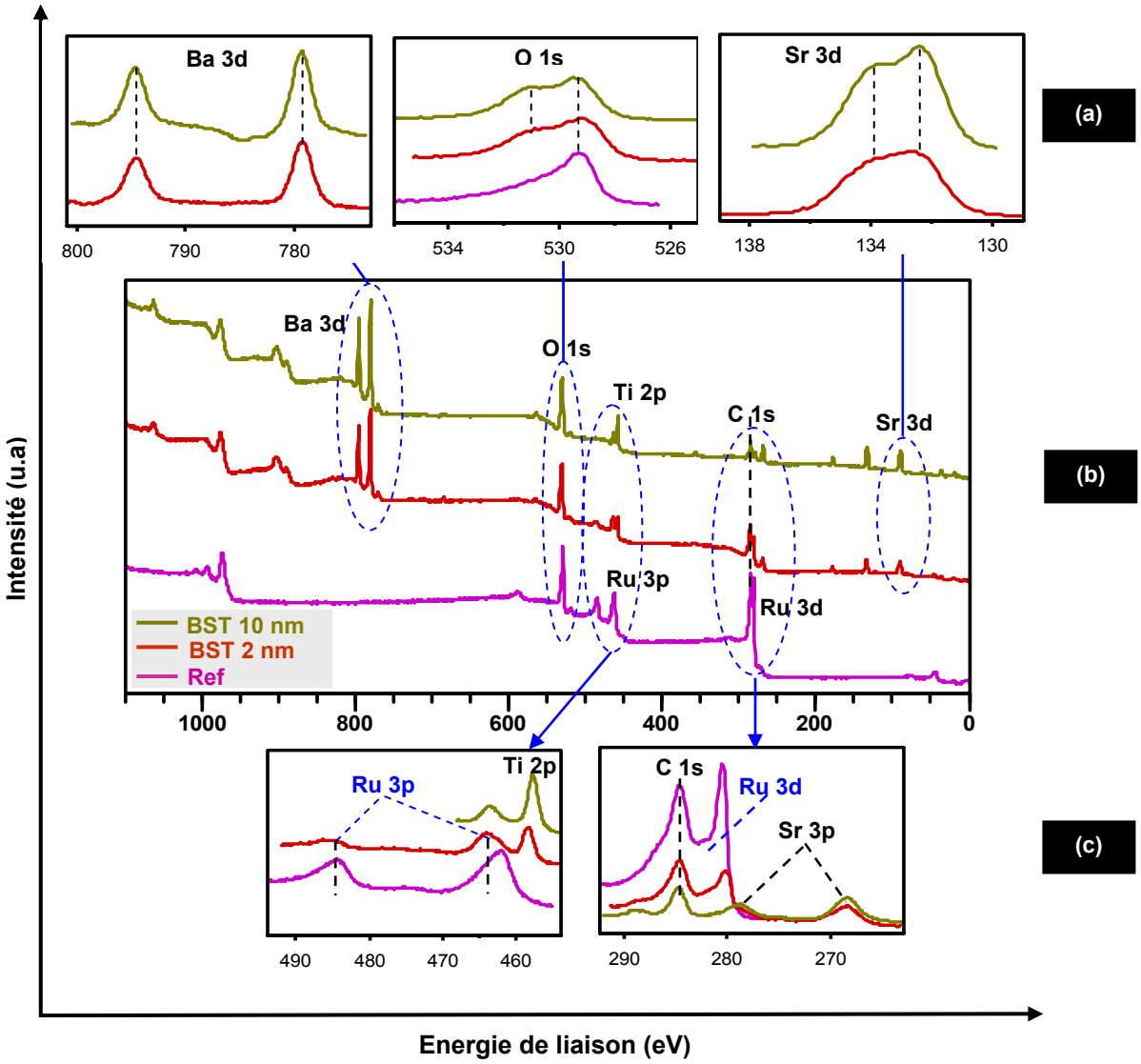



***Figure IV-4 : Spectres XPS des films de BST déposés sur $RuO_2$, du haut vers le bas : film de BST de 10 nm (vert), film de BST de 2 nm (rouge) et référence de $RuO_2$ (rose).***

***(a) Niveaux de cœur Ba 3d, O 1s, Sr 3d,***
***(b) Spectre large entre 0 et 1100 eV,***
***(c) Niveaux de cœur Ru 3p, Ti 2p, C 1s, Ru 3d et Sr 3p.***

### IV.1.3.2 Composition chimique de surface des films de BST sur Pt et $RuO_2$

L'analyse des niveaux de cœur Ba 3d, Sr 3d, Ti 2p et O 1s a permis de déterminer les concentrations atomiques de chaque élément au sein des films de BST. Ces analyses ne sont pas présentées en détail pour tous les films analysés. Nous présentons ici une synthèse des résultats d'analyse. Un exemple de décomposition des pics de niveaux de cœur sera présenté dans la suite du document aux paragraphes *IV.1.4.4 et IV.1.4.5.*

Pour l'oxygène, la composante élémentaire associée à l'oxygène de contamination lié au carbone, soit le pic situé à énergie de liaison supérieure, n'a pas a été considérée. Nous avons fait le choix d'exprimer les concentrations atomiques dans les films de BST en prenant le Titane comme référence et avons déterminé les rapports de concentration de chaque élément par rapport à la concentration en Titane. Le Tableau IV-5 présente la composition chimique des films déterminée par XPS pour tous les films de BST déposés à température ambiante sur les deux types d'électrodes Pt et $RuO_2$.

| Echantillon | | Epaisseur de BST (nm) | Composition chimique (XPS)[(a)] | Composition chimique (EDX)[(a)] |
|---|---|---|---|---|
| **Composition chimique de la cible : $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$** | | | | |
| **BST/Pt** | Pt-1 | 1 | $Ba_1 Sr_{0.8}TiO_{2.6}$ | / |
| | Pt-2 | 2 | $Ba_{0.9}Sr_{0.7}TiO_{2.8}$ | / |
| | Pt-3 | 5 | $Ba_{0.9}Sr_{0.8}TiO_{2.5}$ | / |
| | Pt-4 | 10 | $Ba_{0.8}Sr_1TiO_{2.3}$ | / |
| | Pt-5 | 50 | $Ba_{0.8}Sr_{0.9}TiO_{2.4}$ | $Ba_{0.4}Sr_{0.4}TiO_3$ |
| **BST/$RuO_2$** | Ru-1 | 1 | $Ba_{0.9}Sr_{0.6}TiO_{2.6}$ | / |
| | Ru-2 | 2 | $Ba_{0.9}Sr_{0.6}TiO_{2.7}$ | / |
| | Ru-3 | 5 | $Ba_{0.9}Sr_{0.7}TiO_{2.6}$ | / |
| | Ru-4 | 10 | $Ba_{0.8}Sr_{0.7}TiO_{2.7}$ | / |
| | Ru-5[(b)] | 50 | $Ba_{0.8}Sr_{0.7}TiO_{2.8}$ | $Ba_{0.5}Sr_{0.3}TiO_5$ |

***Tableau IV-5 : Variation de la composition chimique des films de BST déposés sur $RuO_2$ et Pt en fonction de l'épaisseur,*** *(a) La composition chimique est exprimée par rapport à la concentration en Titane,* (b) Dans la quantification par EDX, la quantité d'oxygène est surestimée car incluant l'oxygène provenant du $RuO_2$.

La Figure IV-5 présente l'évolution du rapport atomique (Ba+Sr)/Ti pour les deux types d'électrode Pt et $RuO_2$, en fonction de l'épaisseur des films de BST. Sur cette figure, comme dans le Tableau IV-5, nous observons que la concentration en Ba et Sr, déterminée par XPS à partir de l'analyse des niveaux de cœur correspondant, est toujours supérieure à celle attendue, c'est à dire un rapport (Ba+Sr)/Ti = 1.

Pour les films d'épaisseur inférieure à 5 nm, la composition chimique des films varie de manière significative. La plus grande variation est observée pour les films déposés sur $RuO_2$ et pour des épaisseurs de 1 et 2 nm. Au delà de 5 nm d'épaisseur, la composition chimique se stabilise mais toujours avec des compositions riches en Ba et Sr et un rapport (Ba+Sr)/Ti constant égal à 1,8 et 1,6 pour les films déposés sur platine et sur $RuO_2$ respectivement.

Pour les deux types d'électrodes, les analyses XPS mettent ainsi en évidence une première phase pour les épaisseurs inférieures à 5 nm, que nous avons attribuée à la phase d'accrochage du matériau BST. Au-delà de 5 nm, les films de BST présentent une composition chimique stable dite de volume. L'évolution de la composition chimique des films BST avec l'épaisseur est plus significative pour les films déposés sur $RuO_2$ que pour ceux déposés sur Pt. Ce résultat est cohérent avec les résultats antérieurs obtenus par J. Wang et al [**110**] qui ont étudié l'évolution de la composition chimique de films de BST sur plusieurs types d'électrodes (Pt, Ru, $RuO_2$ et $Pt/RuO_2$). Ainsi, les deux phases ont été mises en évidence sur les différents types d'électrodes avec une grande variation à l'interface pour les films de BST déposés sur Ru et $RuO_2$.

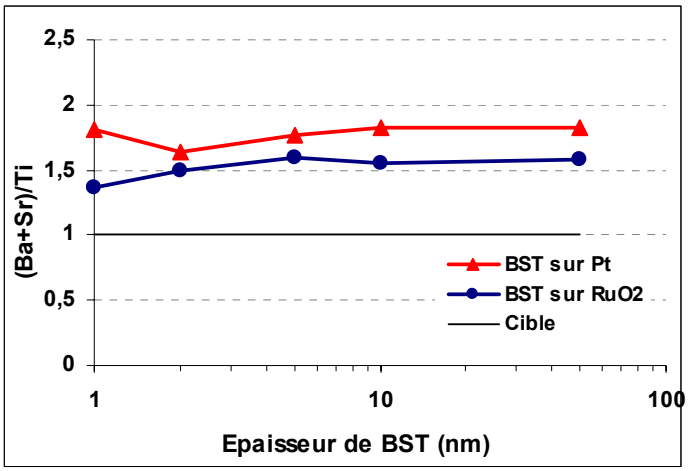



***Figure IV-5 : Evolution du rapport (Ba+Sr)/Ti obtenu par XPS en fonction de l'épaisseur pour des films BST déposés sur Pt et $RuO_2$***

Le Tableau IV-5 compare également la composition chimique déterminée par EDX et par XPS pour les films de BST d'épaisseur 50 nm. Pour les deux types de films, la composition chimique déterminée par EDX[9] est plus proche de celle de la cible, avec des concentrations en Ba et Sr inférieures à celles déterminées par XPS (différences bien supérieures aux incertitudes des deux analyses) $Ba_{0.4}Sr_{0.4}TiO_3$ et $Ba_{0.5}Sr_{0.4}TiO_5$ respectivement sur Pt et $RuO_2$. Les rapports Ba/Ti et Sr/Ti obtenus par XPS sont environ deux fois supérieurs à ceux obtenus par EDX. ***Ces résultats mettent ainsi en évidence une composition chimique de surface des films de BST enrichie en Ba et Sr par rapport au volume de la couche.*** Cette observation a été confirmée par des analyses XPS à angle d'émission variable qui seront exposées dans la suite du document au paragraphe *IV.1.4.5.*

### IV.1.4 Effet du recuit sur les films BST déposés sur $RuO_2$

L'analyse par Diffraction des Rayons X des films de BST déposés et non recuits confirme que les films sont amorphes. Nous avons donc étudié l'effet d'un recuit *ex-situ* sous oxygène sur les propriétés de films BST de 150 nm déposés à température ambiante et à 200°C sur $RuO_2$. Des recuits de 1h ont été réalisés sous flux d'oxygène pour deux températures : 400 et 600°C.

[9] *L'analyse par XPS donne accès à la composition chimique des premiers 10 nm, alors que l'analyse par EDX est représentative du volume de la couche mince.*

### IV.1.4.1 Analyse de la structure cristalline

La structure cristalline des films de BST de 150 nm déposés sur $RuO_2$ a été déterminée par Diffraction des Rayons X (DRX), sur un diffractomètre Siemens D5000, en configuration Θ-2Θ. La Figure IV-6 présente l'évolution du diagramme DRX pour les films de BST déposés à température ambiante (Figure IV-6a) et à 200°C (Figure IV-6b). Pour les deux températures de dépôt (ambiante et 200°C), les diagrammes avant recuit (tracés bleus sur les Figure IV-6), montrent plusieurs pics de diffraction pour des angles 2Θ de 25, 35.1, 39.8 et 54.2°, ces pics correspondent aux pics de diffraction de $RuO_2$, tels que répertoriés dans la fiche JCPDS N° 021-1172. Pour une température de recuit de 400°C (tracés verts sur la Figure IV-6), aucun pic de diffraction supplémentaire n'est observé pour les films déposés à température ambiante ou à 200°C, confirmant que les films de BST sont toujours amorphes. Pour un recuit à 600°C (tracés rouges sur la Figure IV-6), nous observons des pics de diffraction, qui confirment que les films de BST sont cristallisés pour cette température de recuit. Bien que les conditions d'analyse soient identiques, le diagramme obtenu pour le film de BST déposé à 200°C (Figure IV-6b), présente des pics de diffraction plus intenses. Les pics observés aux angles 2Θ de 22.5, 32, 39.5, 46 et 57.2° correspondent aux angles de diffractions du BST (tracés noirs issus de la fiche JCPDS N° 039-1395) et aux orientations (100), (110), (111), (200) et (211) respectivement. Les pics de diffractions associés aux plans (110) et (111) (2Θ à 32, 39.5° respectivement) présentent des intensités plus importantes.

Pour l'angle 2Θ voisin de 40°, nous observons un pic intense, associé à la superposition du pic de diffraction (111) du BST et du pic (200) de $RuO_2$, qui ont des angles 2Θ très proches: 39.5 et 39.8°, respectivement. Par contre, le pic de diffraction à 46° est observé avec une intensité inférieure à celle de l'intensité théorique d'un diagramme de poudre.

En conclusion, il est difficile de confirmer de manière certaine l'existence d'une orientation cristalline préférentielle des films de BST. **La réalisation du dépôt de BST à 200°C semble favoriser une meilleure cristallisation du film pendant le recuit *ex-situ*.**

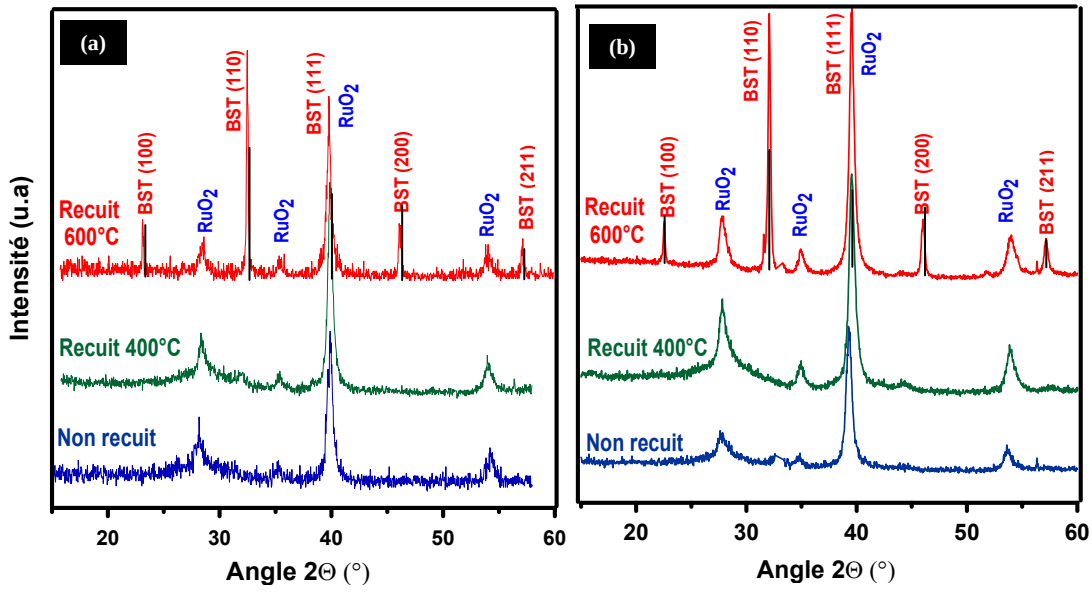



***Figure IV-6 : Evolution du diagramme DRX de films de BST déposés sur $RuO_2$ à : température ambiante (a) et 200°C (b) (films avant recuit et après recuit à 400 et 600°C pendant 1h sous flux d'oxygène).***

### IV.1.4.2 Analyse de la morphologie par MEB

La morphologie de surface des films BST avant et après recuit a été observée par Microscopie Electronique à Balayage (MEB). Nous présentons ici les observations pour les films réalisés à température ambiante. La morphologie des films de BST avant recuit (Figure IV-7a) et après recuit à 400°C (Figure IV-7b) apparaît similaire avec une surface granulaire et une taille de grains entre 20 et 50 nm. La structure après recuit à 400°C apparaît plus compacte mais aucune modification significative de l'aspect des grains n'est observée.

L'observation des films de BST après recuit à 600°C montre de nombreuses craquelures sur toute la surface analysée (Figure IV-7c). Ces observations sont cohérentes avec les analyses par DRX et confirment que la cristallisation des films apparaît à 600°C, accompagnée d'une densification qui conduit à la formation de fissures probablement sous l'effet de l'apparition de contraintes dans les films.

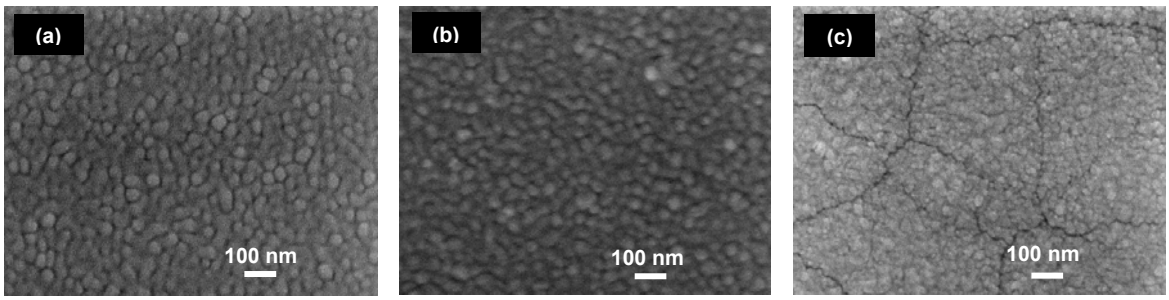



***Figure IV-7 : Images MEB de la morphologie de surface de films de BST déposés sur $RuO_2$ (a) avant recuit,(b) après recuit à 400 °C, (c) après recuit à 600°C pendant 1h sous flux d'oxygène.***

### IV.1.4.3 Analyse de la microstructure par HRTEM

Afin de caractériser plus finement la microstructure des films de BST, nous avons analysé par Microscopie Electronique à Transmission (TEM) une structure BST/$RuO_2$/$SiO_2$ avant et après recuit à 600°C. Les analyses ont été réalisées sur des lames minces préparées par faisceau d'ions focalisé (FIB)[10]. La Figure IV-8 rassemble les clichés obtenus sur la structure (BST/$RuO_2$/$SiO_2$) avant et après recuit. Avant recuit (Figure IV-8a), nous distinguons clairement les trois couches constituant la structure, soit du bas vers le haut : la couche de $SiO_2$ amorphe, puis la couche de $RuO_2$ cristallisée (dépôt réalisé à 450°C) et enfin la couche de BST.

Nous n'avons observé aucune zone de début de cristallisation dans le volume de la couche de BST. Nos observations par TEM confirment que la couche de BST est totalement amorphe. Une observation en haute résolution de l'interface BST/$RuO_2$ (Figure IV-8a.1) confirme la bonne adhésion entre les deux couches et l'absence de zone cristallisée dans le volume du film de BST. De même, nous n'observons aucune couche d'interface intermédiaire entre les deux matériaux BST et $RuO_2$.

[10] *La préparation par FIB des lames pour les observations TEM a été réalisée sur la plateforme de l'IEMN par David TROADEC.*

La Figure IV-8b présente une vue générale de la structure BST/$RuO_2$/$SiO_2$ après un recuit de 1h à 600°C sous flux d'oxygène. Ici encore, nous distinguons clairement les trois couches constituant la structure. Les deux couches inférieures $SiO_2$ et $RuO_2$ ne présentent aucun changement significatif par comparaison avec la Figure IV-8a.

Le cliché en haute résolution de la couche de $RuO_2$ (Figure IV-8b.1) montre une évolution en volume, avec des plans de cristallisation beaucoup plus nets, qui sont cohérents avec les diagrammes de diffraction de la Figure IV-6, où le diagramme de droite (Figure IV-6b) montre des pics de diffraction mieux définis. Une modification de morphologie significative est observée pour la couche de BST, dans laquelle apparaissent des grains de taille moyenne entre 100 et 150 nm.

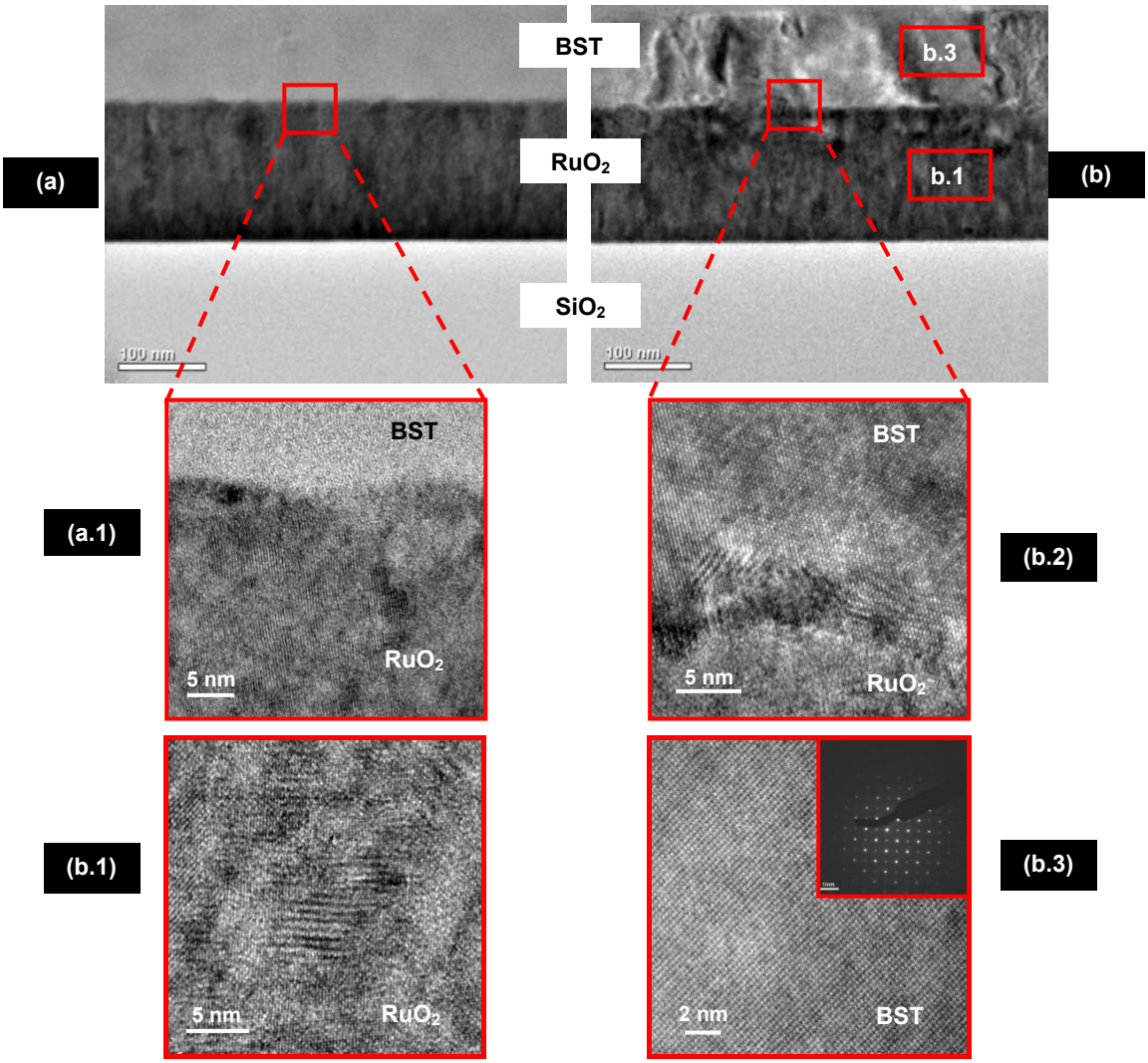



***Figure IV-8 : Images TEM et HRTEM des films de BST déposés sur $RuO_2$ : (a) et (a.1) structure et interface BST/$RuO_2$ avant recuit (b), (b.1), (b.2) et (b.3) structure et interface BST/$RuO_2$ après recuit 1h à 600°C sous flux d'oxygène.***

Une observation en haute résolution (Figure IV-8b.3) confirme l'état cristallisé de la couche de BST, le cliché de diffraction en insert pris sur un grain confirme le caractère monocristallin. Le zoom sur la zone d'interface BST/$RuO_2$ (Figure IV-8b.2) montre une interface abrupte sans zone intermédiaire, qui confirme que le recuit à 600°C n'a pas généré la formation d'une couche d'interface.

Ainsi qu'il est reporté dans la littérature sur l'étude de l'interface de films de BST sur plusieurs types d'électrodes ($RuO_2$, Pt et $RuO_2$/Pt) [**113**], ces analyses confirment la bonne compatibilité du matériau $RuO_2$ comme matériau d'électrode inférieure pour le dépôt de films de BST.

***Ces observations confirment l'efficacité des conditions de recuit utilisées pour la cristallisation des films de BST. Toutefois les fissures observées montrent que des contraintes importantes sont également générées et devraient être minimisées.***

#### IV.1.4.4 Analyse de la composition chimique

Le Tableau IV-6 présente la composition chimique détectée par EDX et XPS pour des films de BST avant et après recuit (400 et 600°C). Les analyses EDX montrent une composition chimique moyenne proche de celle de la cible ($Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$), que ce soit avant recuit ou après recuit. Les rapports Ba/Ti et Sr/Ti restent proches de la valeur théorique de 0,5 (Ba/Ti = Sr/Ti = 0,5), avec des variations respectives dans les gammes suivantes : (0.4<Ba/Ti<0.5) et (0.4<Sr/Ti<0.5). Ainsi, pour les deux températures du recuit, la composition chimique des films en volume ne varie pas de manière très significative.

| Echantillon | Composition chimique (EDX)[(a)] | Composition chimique (XPS)[(a)] |
|---|---|---|
| **Avant recuit** | $Ba_{0.4}Sr_{0.4}TiO_3$ | $Ba_{0.5}Sr_{0.9}TiO_2$ |
| **Recuit à 400°C** | $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ | $Ba_{0.5}Sr_{0.8}TiO_2$ |
| **Recuit à 600°C** | $Ba_{0.45}Sr_{0.45}TiO_3$ | $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ |

***Tableau IV-6 : Composition chimique déterminée par EDX et XPS pour les films de BST déposés à température ambiante sur $RuO_2$ avant et après recuit pendant 1h à 400 et 600°C sous flux d'oxygène.*** *(a) La composition chimique est exprimée par rapport au Titane.*

La colonne de droite du tableau donne la composition chimique déterminée par analyse XPS des niveaux de cœur, ainsi que détaillé précédemment au *paragraphe IV.1.3.2.*

- ***Pour le film avant recuit***, nous observons à nouveau un enrichissement en Ba et Sr, qui est très significatif pour le Sr avec un rapport Sr/Ti variant de 0.4 à 0.9 du volume à la surface du film, respectivement déterminé par EDX et XPS.
- ***Pour les films après recuit,*** la concentration en Ba diminue légèrement. La concentration en Sr reste pratiquement constante après un recuit à 400°C, mais diminue de moitié après le recuit à 600°C. Ces résultats associés aux analyses par DRX et HRTEM laissent supposer que cette variation de composition en surface est liée à la cristallisation du film BST.

Ce résultat est cohérent avec les travaux de M.C. Chiu et al. [**114**] menés sur l'effet de la température de substrat (entre 25 et 550°C) sur la composition chimique des films de BST déposés sur Pt. Ainsi, ils ont observé l'augmentation du rapport atomique (Ba+Sr)/Ti en fonction de la température du substrat de 0,8 à 1,06 pour des films déposés à 25 et 550°C respectivement, cette augmentation est liée à la cristallisation des films obtenue pour un film réalisé à 550°C.

Afin d'analyser ces évolutions, une analyse plus poussée des niveaux de cœur XPS a été réalisée avec un angle d'analyse normal à la surface de l'échantillon (90°). La Figure IV-9 présente l'évolution des niveaux de cœur Ba 3d, O 1s, Ti 2p et Sr 3d pour un film de BST de 150 nm déposé à température ambiante sur $RuO_2$

- Les spectres (a) correspondent au film sans recuit,
- Les spectres (b) et (c) sont associés au film après recuit de 1h à 400°C et 600°C respectivement, pour une analyse à angle normal d'émission (90° par rapport à la surface de l'échantillon)[11].

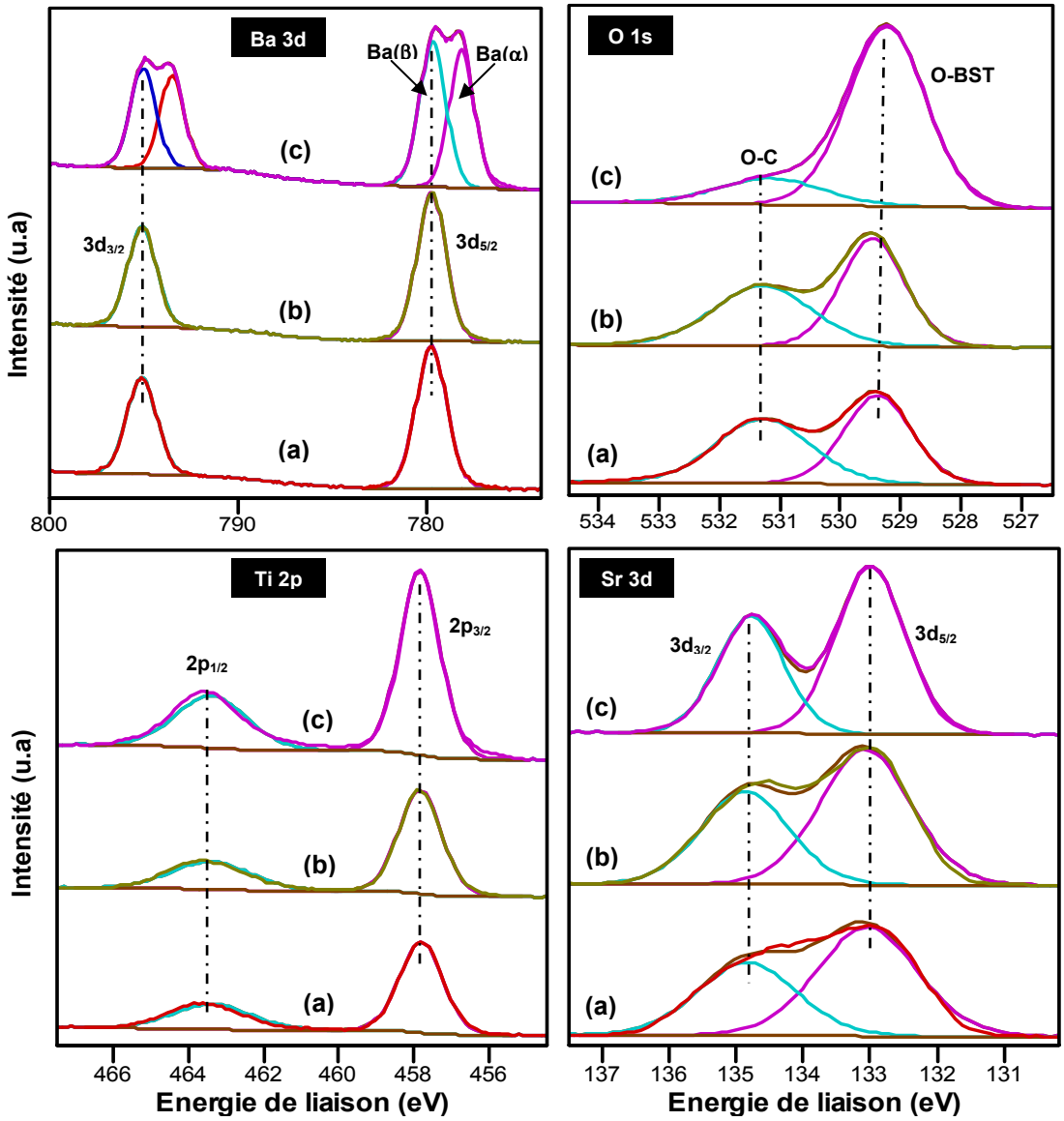



***Figure IV-9 : Spectres XPS des niveaux de cœur Ba 3d, O 1s, Ti 2p et Sr 3d des films de BST déposés sur $RuO_2$ en fonction du recuit : (a) avant recuit, (b) et (c) respectivement, après 1h de recuit à 400 et 600°C sous flux d'oxygène.***

[11] *Les analyses ayant été réalisées ex-situ, les films de BST présentent une contamination en carbone et oxygène assez importante (supérieure à 20 %), notamment pour les films avant recuit. Le recuit sous flux d'oxygène permet de diminuer cette contamination de surface, ce qui explique la plus forte intensité des pics après une étape de recuit, en raison d'une contamination moins importante et donc d'une atténuation moindre de l'intensité du signal.*

L'analyse des niveaux de cœur des éléments Ba, Ti et Sr met en évidence une évolution de la largeur à mi-hauteur (LMH) présentée dans le
*Tableau* IV-7. Les valeurs de LMH pour les trois niveaux de cœur Ba 3d, Ti 2p et Sr 3d diminuent avec le recuit et de manière plus significative quand la température de recuit passe de 400°C à 600°C. Par exemple, la LMH du pic Ti $2p_{3/2}$ passe de 1,34 avant recuit à 1,26 eV après recuit à 600°C. Cette diminution de la LMH pour les niveaux de cœur de ces trois éléments est caractéristique d'un ordre local plus important et peut donc être associée au caractère cristallin des films après recuit à 600°C.

| Référence Spectre | Température de recuit (°C) | LMH (eV) | | |
|---|---|---|---|---|
| | | Ba $3d_{5/2}$ (779,7 eV) | Ti $2p_{3/2}$ (457,8 eV) | Sr $3d_{5/2}$ (132,3 eV) |
| (a) | Sans recuit | 1,9 | 1,34 | 1,8 |
| (b) | 400 | 1,8 | 1,32 | 1,5 |
| (c) | 600 | 1,6 | 1,26 | 1,2 |

***Tableau IV-7 : Evolution de la largeur à mi-hauteur (LMH) des niveaux de cœur Ba $3d_{5/2}$, Ti $2p_{3/2}$ et Sr $3d_{5/2}$ pour un film de BST déposé à température ambiante (a) avant recuit, (b) et (c) après recuit à 400 et 600°C respectivement.***

- Le pic de ***niveau de cœur de l'oxygène*** (*Figure IV-9*) se décompose en deux contributions élémentaires : un pic à faible énergie de liaison (529,2 eV) et un pic à plus haute énergie de liaison (531,1 eV), que nous attribuons respectivement à l'oxygène dans le BST (noté O-BST) et à l'oxygène de contamination lié au carbone (noté O-C). La *Figure IV-9* met également en évidence la diminution de la contribution de la composante de contamination (O-C) : le rapport des deux composantes O-C/O-BST est égal à 1 avant recuit (spectre O1s (a)) est de 0,85 après recuit à 400°C (spectre O1s (b)) et devient inférieur à 0,2 après recuit à 600°C (spectre O1s (c))[12].
- Le ***niveau de cœur Ti 2p*** (*Figure IV-9*) présente des pics aux mêmes valeurs de déplacement chimique : 457,8 et 463,35 eV pour les pics Ti $2p_{3/2}$ et Ti $2p_{1/2}$ respectivement.
- Pour le ***niveau de cœur Sr 3d***, les deux pics 5/2 et 3/2 sont observés avec un décalage de spin constant de 1,8 eV, mais présente une légère évolution des valeurs de déplacement chimique de 0,6 eV vers les plus faibles énergies de liaison.
- Le ***niveau de cœur Ba 3d*** montre l'évolution la plus importante :
  - Pour le film avant recuit et le films après recuit à 400°C, les deux pics Ba $3d_{5/2}$ et Ba $3d_{3/2}$ sont constitués d'une seule composante,
  - Pour le film après un recuit à 600°C, les deux pics Ba $3d_{5/2}$ et Ba $3d_{3/2}$ se dédouble en deux composantes. Une première composante est localisée à basse énergie (778,1 eV) et une deuxième composante décalée de 1,6 eV à plus haute énergie (779,7 eV). Les analyses réalisées en plusieurs points du même échantillon montrent qu'il ne s'agit pas d'inhomogénéités en surface. Des observations similaires des deux composantes sont souvent mentionnées dans la littérature pour les films de BST. Afin de mieux caractériser l'origine des deux composantes nous avons réalisé une analyse angulaire par XPS.

[12] *Cette contamination des films est liée à leur analyse ex-situ et au stockage à l'air. L'étape de recuit permet de diminuer cette contamination de manière plus importante à 600°C : dans le même temps la contamination totale en carbone est diminuée d'un facteur 2.*

### IV.1.4.5 Analyse angulaire par XPS d'un film BST après recuit à 600°C

Pour conformer le résultat précédent et étudier l'origine des deux composantes observées sur le niveau de cœur Ba 3d, nous avons analysé un film de BST après un recuit à 600°C à plusieurs angles d'émission :

- Angle normal à la surface de l'échantillon (90°),
- Angle de 45°,
- Angle rasant de 20°, pour lequel l'analyse est sensible à l'extrême surface de l'échantillon, soit environ une profondeur de 3 nm.

L'évolution observée pour les pics des niveaux Ti 2p et Sr 3d est peu importante, seule une diminution de l'intensité des pics est observée avec la diminution de l'angle d'émission. Le niveau Ti 2p (*Figure* IV-10*)* illustre la diminution d'intensité enregistrée lorsque l'angle d'émission diminue. Par contre une évolution très significative est observée sur le niveau de cœur Ba 3d, comme le montre la (*Figure IV-10).* La décomposition du niveau Ba 3d montre à nouveau la contribution de deux composantes, séparées de 1,6 ± 0,1 eV, composantes à haute et faible énergie de liaison, notées Ba(β) et Ba(α) respectivement[13].

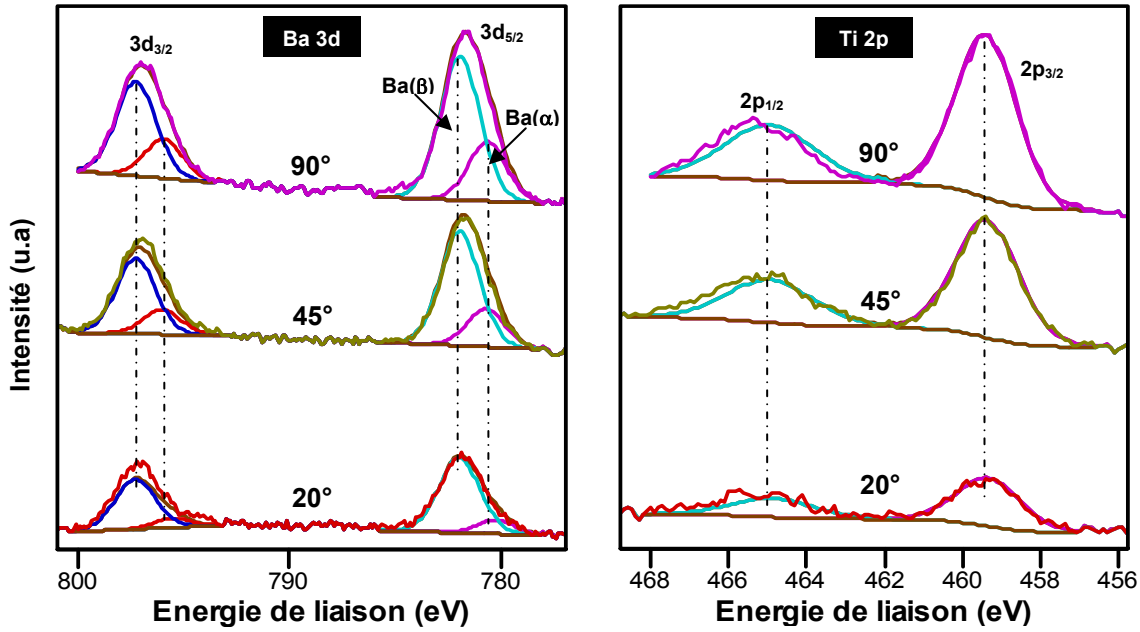



***Figure IV-10 : Spectres XPS des niveaux de cœur Ba3d et Ti 2p mesurés à plusieurs angles d'analyses de films de BST (150 nm) déposés sur $RuO_2$ après recuit à 600°C***

[13] *Le rapport d'intensité Ba(β)/Ba(α) est plus important que précédemment sur la Figure IV-9. Nous avons attribué cette évolution du rapport relatif entre les deux composantes à l'antériorité de la première analyse et à une modification possible de la structure du film liée à son vieillissement entre les deux analyses.*

Le rapport d'intensité entre ces deux composantes varie avec l'angle d'analyse : la composante Ba(β) est plus importante quel que soit l'angle d'analyse.

- La contribution de la composante Ba(α) varie de manière très significative, pour un angle d'analyse de 20°, cette contribution est très faible, ce qui signifie qu'il s'agit là d'un environnement chimique peu présent en surface et plutôt présent dans le volume du film.
- La contribution Ba(β) est plus importante pour ce même angle d'analyse (20°) significative de l'environnement chimique de Ba présent à la surface du film BST. Cette observation est confirmée par la *Figure IV-11* où nous avons tracé la variation du rapport d'intensité Ba(β)/Ba(α) des deux composantes du pic Ba 3d en fonction de l'angle d'analyse XPS.

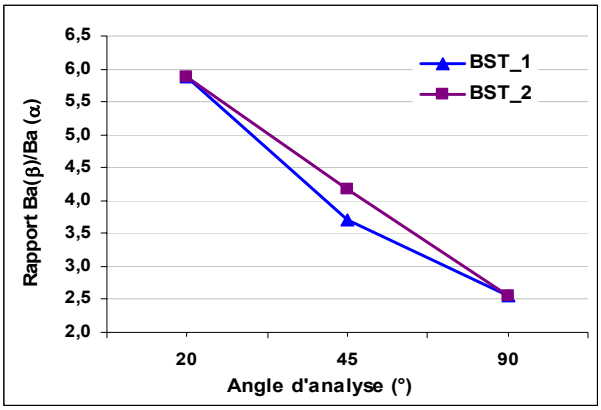



***Figure IV-11 : Evolution du rapport Ba(β)/Ba(α) en fonction de l'angle d'analyse XPS pour deux points d'analyse 1 et 2 d'un film BST après recuit à 600°C.***

***Nous confirmons ainsi que l'élément Ba est associé après recuit à 600°C à deux environnements chimiques différents : l'un noté Ba(β) et localisé en surface du film de BST et l'autre noté Ba(α) et localisé plutôt dans le volume du film***

Comme nous l'avons mentionné dans le paragraphe précédent, l'existence de ces deux composantes est reportée dans la littérature par plusieurs auteurs dans le matériau BST [**115**,**116**,**117**,**118**,**119**] et dans le matériau $BaTiO_3$ [**120**]. Si tous les auteurs s'accordent sur l'existence de ces deux composantes, les interprétations sur leur origine varient d'un auteur à l'autre.

- Un consensus est observé pour la composante à faible énergie de liaison (778,1 eV) qui est associée à Ba dans un environnement chimique de type perovskite et notée Ba(α).
- Plusieurs hypothèses ont été avancées pour expliquer l'origine de la composante Ba(β). Les avis divergent sur l'interprétation de cette composante localisée à plus haute énergie de liaison (779,7 eV). Dans plusieurs travaux, Ba(β) est associée à un environnement chimique du Baryum dans une phase non pérovskite [**115-118**], ou à une phase déficiente en oxygène [**119**]. S. Halder et al. [**121**] associent cette deuxième composante à une phase de carbonate du baryum. Par ailleurs, les travaux de J.D. Baniecki [**122**] amènent une dernière interprétation et associent cette deuxième composante à du Baryum dans une phase perovskite relaxée localisée en surface. Le point commun dans ces travaux est l'association de cette phase Ba(β) à un environnement chimique localisé en surface.

Nos analyses à différents angles d'émission ont mis en évidence une modification très significative des concentrations atomiques en baryum, strontium et titane en fonction de l'angle d'analyse, ainsi que nous le représentons sur la Figure IV-12.

Lorsque l'angle d'analyse varie de 90 à 20°, les concentrations atomiques en Baryum (Ba) et Strontium (Sr) augmentent de 14 et 12 % à environ 16% respectivement (tracés bleu et rouge sur la (Figure IV-12) à l'inverse, la concentration en Ti diminue de 21 à 14% (tracé vers sur la (Figure IV-12), soit une diminution d'un facteur 1/3.

Ainsi, la présence de la phase Ba(β) en surface du film peut être associée à une concentration en Ba et Sr légèrement supérieure et une concentration en titane faible en surface.

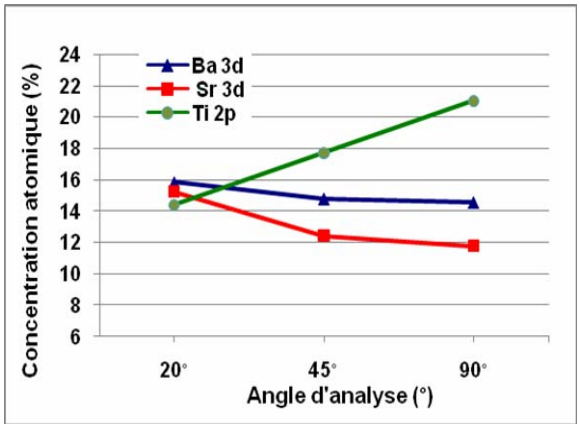



***Figure IV-12 : Evolution des concentrations atomiques des éléments Ba, Sr et Ti en fonction de l'angle d'analyse XPS pour le même film de BST après recuit à 600°C.***

***Les analyses XPS des niveaux de cœur de films de BST permettent de conclure que :***

- ***Le recuit à 600°C modifie de manière significative la structure des films de BST et qu'une évolution majeure a lieu au-dessus de 400°C.***
- ***La présence en surface du film de BST, après recuit à 600°C, d'une phase Ba (β) pauvre en Titane et enrichie en Baryum et Strontium [123][14].***

### IV.1.5 Etudes des propriétés électriques

Les mesures électriques ont été réalisées sur des structures MIM ($RuO_2$/BST/$RuO_2$) pour deux épaisseurs de films BST (50 et 100 nm). Les films de $RuO_2$, réalisés à 450°C, sont cristallisés et présentent une résistivité de 80 µΩ.cm.

Les structures MIM réalisées avec les films BST de 50 nm sont toutes en court-circuit. Plusieurs hypothèses peuvent expliquer l'origine de ces courts-circuits. Une première hypothèse est liée à la morphologie des couches peu denses en volume, qui pourrait favoriser le passage du courant et créer les courts-circuits. La deuxième hypothèse est liée à la réalisation du recuit après le dépôt de l'électrode supérieure en $RuO_2$ qui peut permettre la diffusion du ruthénium dans le volume de la couche pendant le recuit et la rendre conductrice.

Cependant, les mesures réalisées sur des couches de 100 nm réalisés à température ambiante, une fréquence de 100 kHz et à une tension de 0 V, ont permis d'obtenir des valeurs de constante diélectrique de l'ordre de 550.

[14] *Les résultats de ces analyses ont été présentés par oral à l'édition EMRS-2009 et ont fait l'objet d'une publication dans Thin Solid Films.*

La Figure IV-13 présente l'évolution de la constante diélectrique en fonction de la tension appliquée pour des films BST après recuit de 30 min et 1h à 600°C. L'allure des courbes est caractéristique d'un matériau ferroélectrique dans la phase paraélectrique [**124**,**125**, **126**]. Nous avons déterminé une constante diélectrique ε de 550 après le recuit de 1h à 600°C.

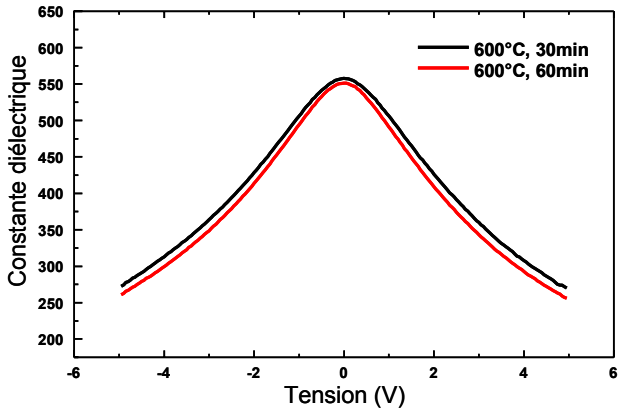



***Figure IV-13 : Evolution de la constante diélectrique de films BST sur $RuO_2$ en fonction de la tension appliquée et la durée de recuit à 600°C***

Les mesures électriques montrent également des pertes diélectriques élevées qui augmentent avec la durée du recuit ce qui suggère que les pertes sont liées à des mécanismes de conduction et à la diffusion d'espèces chimiques au cours du recuit : diffusion favorisée par un recuit long.

La Figure IV-14 présente une vue de surface obtenue par MEB (Figure IV-14a) et une vue de coupe obtenue par TEM d'un échantillon de BST après recuit à 600°C (Figure IV-14b).

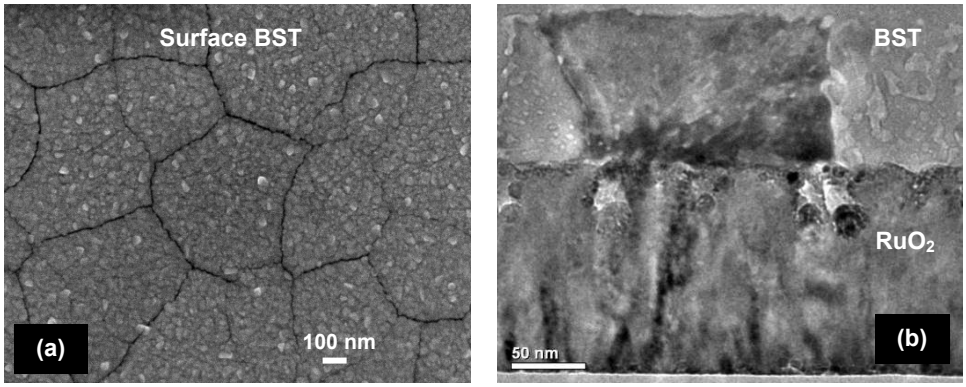



***Figure IV-14 : Images MEB (a) et TEM (b) des films de BST déposés sur $RuO_2$ après recuit à 600°C pendant 1h.***

Des craquelures évidentes sont observées en surface sur les observations MEB (Figure IV-14a) des échantillons après recuit à 600°C. Les observations par TEM (Figure IV-14b) montrent de larges grains cristallisés de taille moyenne 100 nm, soit de hauteur équivalente à l'épaisseur de la couche. Les joints de grains peuvent ainsi constituer des chemins de conduction préférentiels.

### IV.1.6 Bilan de l'étude

Le dépôt de films de BST ($Ba_xSr_{1-x}TiO_3$) a été réalisé par pulvérisation magnétron radiofréquence en Argon pur d'une cible BST de composition chimique $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$. Les analyses par EDX montrent une composition chimique moyenne de volume proche de celle de la cible, soit $Ba_{0.47}Sr_{0.45}TiO_3$. Ce résultat montre qu'il est possible de transférer par PVD en plasma non réactif la composition chimique de la cible dans les films réalisés. Les analyses de surface par XPS des couches minces de BST, d'épaisseur 1 à 50 nm, ont montré que pour les deux types d'électrodes (Pt et $RuO_2$), la composition chimique évolue avec deux phases distinctes : une phase d'accrochage du film de BST jusqu'à une épaisseur de 5 nm, puis pour des épaisseurs supérieures, la composition chimique se stabilise avec une composition chimique de $Ba_{0.84}Sr_{0.98}TiO_{2.4}$ et $Ba_{0.80}Sr_{0.77}TiO_{2.8}$ pour des films déposés sur électrode en Pt et $RuO_2$ respectivement. Un recuit sous flux d'oxygène à 600°C permet d'obtenir la cristallisation des films, sans qu'une variation significative de la composition chimique ne soit observée par analyses EDX. Des analyses par XPS à angle d'émission rasant nous ont permis de mettre en évidence la présence d'une phase pauvre en Titane et enrichie en Baryum et Strontium localisée en surface des films, phase reportée dans la littérature comme la phase Ba($\beta$). Les mesures électriques sur structures MIM ($RuO_2$/BST/$RuO_2$) ont été réalisées pour deux épaisseurs de film BST 50 et 100 nm, réalisés à température ambiante. Pour les films de 50 nm, les courts-circuits observés ont été attribués au caractère peu dense des couches minces et/ou à une diffusion du ruthénium dans la couche pendant le recuit. Les caractérisations des couches minces BST de 100 nm ont permis de déterminer une valeur de constante diélectrique élevée et satisfaisante de 550 à 100 kHz, associée toutefois à des pertes très élevées.

## IV.2 Partie 2 : Etude de capacités MOS à base de TiTaO

### IV.2.1 Contexte de l'étude

Au cours des trente dernières années, l'oxyde de tantale ($Ta_2O_5$) a fait l'objet de nombreux travaux en raison des nombreuses applications potentielles où il peut-être utilisé. Mais, depuis une décennie, c'est surtout pour ses propriétés électriques que l'oxyde de tantale est intensément étudié. En effet, sa constante diélectrique de l'ordre de 25 [30-34] à l'état amorphe, est bien supérieure à celle des diélectriques classiques $SiO_2$ et $Si_3N_4$ habituellement utilisés. Toutefois, la densité de capacité maximale accessible avec ce matériau est limitée à 5 fF/µm². Pour lever ces limites en termes de densité, un dopage par l'oxyde de titane ($TiO_2$) a été étudié dans la littérature comme solution pour augmenter la permittivité de $Ta_2O_5$. Par ailleurs, l'utilisation de l'oxyde de titane, de permittivité environ 80 dans des capacités MIM intégrées est limitée par des courants de fuite très élevés. L'association de ces deux matériaux High-k, en un matériau composite TiTaO permet de combiner leurs caractéristiques intéressantes tout en minimisant leurs points faibles. La revue de la littérature, présentée au deuxième chapitre, confirme que le matériau TiTaO est un excellent candidat pour réaliser des capacités MIM de forte densité surfacique.

Dans cette partie, nous présentons l'étude menée sur le TiTaO[14] et sur des structures MOS à base de ce matériau (TiTaO). Les capacités MOS sont utilisées comme outil pour extraire et valider les caractéristiques électriques intrinsèques du matériau avant son intégration dans une technologie CMOS silicium. Comme pour tout matériau en couche mince, les propriétés de TiTaO dépendent fortement du procédé de fabrication. Une première étape a été consacrée à l'étude des propriétés physico-chimiques et optiques des couches minces de TiTaO en fonction des paramètres de dépôt afin d'optimiser ses propriétés pour la réalisation de capacités MIM répondant aux objectifs décrits dans le Tableau I-5. Ensuite, nous avons évalué les propriétés électriques de TiTaO dans une structure MOS ce qui a constitué la deuxième étape de validation du procédé de dépôt avant la réalisation de capacités MIM proprement dites.

### IV.2.2 Description de l'étude

#### IV.2.2.1 Conditions expérimentales

Dans la littérature, les propriétés intéressantes du matériau TiTaO sont reportées pour des films de composition chimique $Ti_{0.60}Ta_{0.40}O$ [57-60]. Dans notre étude, les dépôts de films de TiTaO ont donc été effectués par pulvérisation magnétron RF d'une cible commerciale de composition chimique $Ti_{0.60}Ta_{0.40}O$. Des plaques de silicium type-N (150 mm), d'orientation (100) et de résistivité 1,6 à 6,5 Ω.cm ont été utilisées comme substrats. Aucun traitement préalable des substrats avant dépôt n'a été effectué, tel que l'élimination de l'oxyde natif d'épaisseur moyenne 1 nm présent en surface des substrats silicium.

---

*[14] Par abus de language, nous avons utilisé la notation TiTaO pour simplifier l'ecriture du matériau composite ($Ti_xTa_yO$). Celle-ci ne correspond pas à une composition chimique Ti :Ta :O = 1 :1 :1 définie par la convention habituelle en chimie du solide.*

Au cours de la qualification de l'équipement après son installation, une distance optimale cible-substrat[15] de 15 cm a été déterminée pour obtenir des films homogènes sur une plaque 6 pouces. Cette distance a donc été choisie pour réaliser nos dépôts.

Nous avons démontré au cours de l'étude consacrée au matériau BST qu'il est possible de reporter par pulvérisation en plasma d'Argon pur, la composition chimique de la cible utilisée dans les films minces réalisés. De même, la littérature met en évidence qu'un dépôt en plasma réactif $Ar/O_2$ est susceptible d'améliorer les propriétés électriques d'un matériau diélectrique en couches minces. Sur la base de ces résultats, deux séries d'échantillons ont été réalisées : une première série en plasma d'Argon pur et une deuxième série en plasma réactif $Ar/O_2$, que nous nommerons respectivement par la suite ***dépôts non réactifs*** et ***dépôts réactifs***.

### *a. Dépôts non réactifs*

Les dépôts non réactifs ont été réalisés avec une puissance RF comprise entre 100 et 350 W soit des densités de puissance de 1,25 à 4,45 W/cm², pour deux températures de dépôt (ambiante et 350°C) et deux débits d'Argon (20 et 80 sccm), soit des pressions partielles de $1.10^{-3}$ et $4,45.10^{-3}$ mbar, respectivement.

### *b. Dépôts réactifs*

Pour tenir compte des contraintes techniques présentées dans le troisième chapitre, la température de dépôt a été fixée à 350°C et le débit d'Argon à 20 sccm. Sur la base des résultats de la première série d'échantillons réalisée en plasma non réactif, nous avons fait le choix d'une puissance RF de 350 W (4,45 W/cm²), qui permet d'obtenir une vitesse de dépôt élevée. Le débit d'oxygène a été varié entre 1 et 9 sccm, correspondant à un pourcentage volumique d'oxygène dans la phase gazeuse ($O_2/Ar+O_2$), variant entre 4,5 et 31%. Les conditions de dépôts utilisées pour réaliser les deux séries d'échantillons sont résumées dans le Tableau IV-8.

| Paramètres de dépôt | Série 1 : Dépôts non réactifs | Série 2 : dépôts réactifs |
|---|---|---|
| Cible | $Ti_{0.6}Ta_{0.4}O$ (100 mm de diamètre) | |
| Puissance RF (W) | 100, 250, 350 | 350 |
| Température de dépôt (°C) | 25, 350 | 350 |
| Débit d'Ar (sccm) | 20, 80 | 20 |
| Débit de $O_2$ (sccm) | 0 | 1 à 9 (soit 4,5 à 31%)* |
| Pression de dépôt (mbar) | $1.10^{-3}$ et $4,45.10^{-3}$ | $1.10^{-3}$ à $1,5.10^{-3}$ |

***Tableau IV-8 : Paramètres de dépôt utilisés pour réaliser les deux séries de films de TiTaO déposés sur substrats silicium de type-N***

** Débit d'oxygène en % volumique par rapport au débit total ($O_2/Ar+O_2$)*

[15] *La distance considérée est prise entre le centre de la cible et le centre du substrat (plaque 6 pouces), le magnétron (cible) est incliné d'un angle de 48° par rapport à la surface du substrat. Le porte-substrat est doté d'un mouvement de rotation ce qui permet d'effectuer des dépôts homogènes et uniformes sur toute la plaque. Les deux paramètres (distance cible-substrat et vitesse de rotation du substrat) ont été optimisés lors de la qualification et la mise en marche de l'équipement R&D de MHS Electronics.*

### IV.2.2.2 Caractérisation des échantillons

Les films de TiTaO ont été caractérisés par différentes techniques : la composition chimique a été déterminée par EDX, l'épaisseur et la morphologie des films ont été déterminées par MEB et la microstructure des films a été observée par TEM.

Une caractérisation par ellipsométrie spectroscopique a permis, d'une part, de déterminer les propriétés optiques du matériau et, d'autre part, de confirmer l'épaisseur des couches mesurée parallèlement au MEB. La caractérisation par ellipsométrie spectroscopique permet en particulier de valider l'épaisseur de couches inférieures à 100 nm, pour lesquelles une analyse au MEB ne permet pas d'obtenir une précision suffisante. Les propriétés électriques ont été déterminées sur des structures MOS (Al/TiTaO/Si) avec un analyseur de paramètres semi-conducteurs *Agilent 4155* pour les mesures *I-V* et un analyseur d'impédance *HP4194* pour les caractéristiques *C-V*. Toutes ces caractérisations ont été réalisées directement sur les échantillons après dépôt, sans traitement thermique ultérieur (recuit).

***Remarque* : Suite aux analyses de la composition chimique des dépôts, nous avons fait le choix de les exprimer sous la forme simplifiée $Ti_xTa_yO_z$ et non sous la forme conventionnelle Ti: Ta: O = x: y: z. De fait, cette notation ne correspond pas à une phase cristalline définie. Nous considérons ensuite les compositions chimiques obtenues par rapport à la composition chimique initiale de la cible, que nous notons par abus de language sous-stoechiométriques lorque la composition est pauvre en Ti et Ta par rapport à la cible.**

### IV.2.2.3 Vitesse de dépôt

La vitesse de dépôt est obtenue simplement à partir de l'épaisseur des films mesurée au MEB, avec une erreur de mesure estimée au maximum à 5% pour des épaisseurs variant de 1350 à 100 nm.

#### *a. Dépôts non réactifs en plasma d'Ar*

L'évolution de la vitesse de dépôt en fonction de la puissance appliquée est représentée sur les Figure IV-15a *et* Figure IV-15b pour les deux débits d'Argon (20 et 80 sccm) et les deux températures de dépôt (25 et 350°C). Dans tous les cas, nous observons une augmentation linéaire de la vitesse de dépôt avec l'augmentation de la puissance RF appliquée. Lorsque la puissance RF augmente de 100 à 350 W, la vitesse de dépôt augmente quasi linéairement de 4 à 14,6 nm/min, soit une augmentation d'un facteur 3,6.

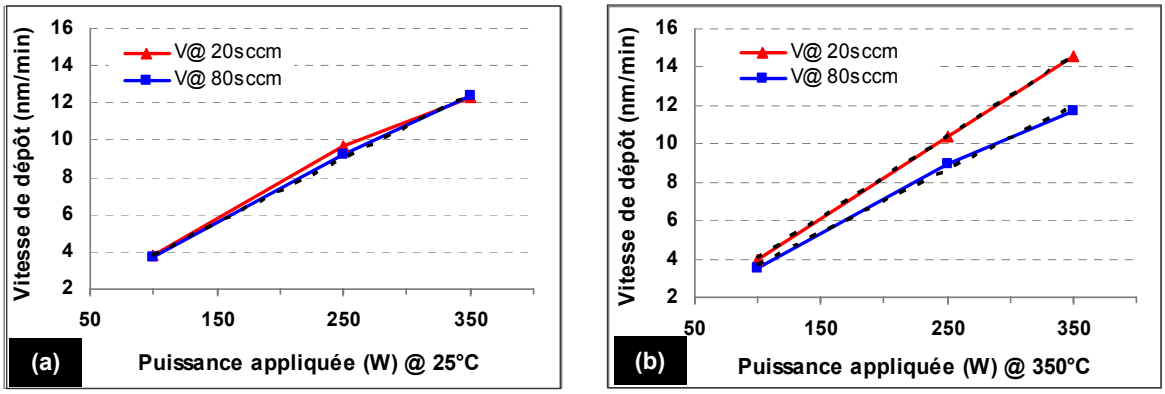



***Figure IV-15 : Evolution de la vitesse de dépôt avec la puissance RF appliquée pour des films de TiTaO réalisés sur silicium pour deux débits d'Ar (20 et 80 sccm) et deux températures de dépôt : (a) 25°C et (b) 350°C.***

Pour les dépôts réalisés à température ambiante (Figure IV-15a) et à puissance constante, la vitesse de dépôt n'est pas sensible au débit d'Ar (ou à la pression de dépôt). Par contre, pour une température de 350°C et une puissance constante (Figure IV-15b), une diminution de la vitesse de dépôt est observée lorsque le débit d'Ar passe de 20 à 80 sccm : soit une variation de 2,5 nm/min pour une puissance RF de 350 W. La vitesse de dépôt la plus élevée (14,6 nm/min) est obtenue pour un dépôt réalisé à 350°C, à faible débit d'Argon (20 sccm) et une puissance de 350 W.

### *b. Dépôts réactifs en plasma $Ar/O_2$*

Les dépôts en plasma réactif $Ar/O_2$ ont été réalisés pour une température de substrat de 350°C, une puissance RF de 350 W et un débit d'Argon de 20 sccm. La Figure IV-16 présente l'évolution de la vitesse de dépôt de films de TiTaO en fonction du débit d'oxygène en volume par rapport au débit total ($Ar+O_2$) soit pour des pressions partielles d'oxygène dans le mélange gazeux variant de $1.10^{-3}$ à $1,5.10^{-3}$ mbar. Le premier point de la courbe à 0% de $O_2$ est un dépôt non réactif réalisé dans les mêmes conditions expérimentales.

Nous observons qu'en introduisant de l'oxygène dans la phase gazeuse, la vitesse de dépôt diminue lorsque le débit d'oxygène augmente. Une variation de débit de 1 à 9 sccm, soit une variation du pourcentage d'oxygène en volume par rapport au débit total ($Ar+O_2$) de 4,5 à 31%, induit une diminution de la vitesse de dépôt de 14,6 à 2 nm/min, soit une variation relative de l'ordre de 85 %. Cette décroissance est liée à la variation conjointe de la pression de dépôt (de $1.10^{-3}$ à $1,5.10^{-3}$ mbar) et de la tension d'autopolarisation.

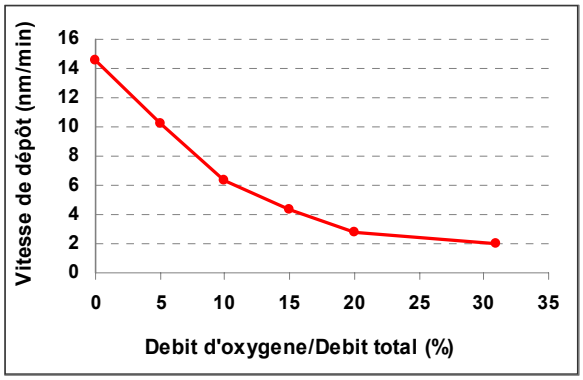



***Figure IV-16 : Evolution de la vitesse de dépôt de films TiTaO déposés sur silicium en milieu réactif ($Ar/O_2$) en fonction du pourcentage d'oxygène par rapport au débit total ($O_2/Ar/O_2$).***

Dans nos conditions expérimentales, l'ajout de gaz réactif $O_2$ à quantité d'Ar constante dans la phase gazeuse modifie la pression de dépôt et s'accompagne d'une diminution de la tension d'autopolarisation de la cible Vc passant de 400 V (dépôt non réactif) à 384 V (dépôt réactif avec 31% d'oxygène par rapport au débit total $Ar+O_2$). Les deux variations ont ainsi des effets simultanés et additifs: l'augmentation de la pression de dépôt réduit l'énergie moyenne des espèces et la diminution de la tension $V_C$ baisse le rendement de pulvérisation de la cible. Cet effet additif des deux variations explique la variation non proportionnelle de la vitesse de dépôt avec celle du débit d'oxygène introduit dans la phase gazeuse.

### IV.2.3 Etude des propriétés physico-chimiques

Dans cette partie nous allons nous intéresser aux propriétés physico-chimiques des films de TiTaO réalisés: composition chimique, morphologie et microstructure.

#### IV.2.3.1 Composition chimique

La composition chimique des films de TiTaO a été déterminée par analyse EDX des dépôts réalisés sur silicium pour une tension d'accélération des électrons incidents de 7 kV, soit une profondeur d'analyse d'environ 1 µm. L'incertitude sur les pourcentages atomiques des éléments : Ti, Ta et O déterminés par EDX est d'autant plus élevée que l'épaisseur de la couche est faible.
Nous avons choisi d'exprimer la composition chimique des films à partir des rapports atomiques des éléments Ti et Ta en relatif par rapport à la quantité d'oxygène dans la couche.

***a. Dépôts non réactifs (Ar)***

Le Tableau IV-9 présente les pourcentages atomiques des éléments Ti, Ta et O et la composition chimique des films de TiTaO de la première série obtenus en plasma non réactif. Les faibles variations de concentration atomique observées restent dans la marge d'erreur d'une analyse par EDX et sont peu significatives. Les pourcentages atomiques obtenus sont de 28, 19 et 52% (± 2%) pour les éléments Ti, Ta et O, respectivement. Ces pourcentages varient peu avec les trois paramètres étudiés dans les gammes considérées. Ainsi, la composition chimique moyenne des films est voisine de $Ti_{0.56}Ta_{0.37}O$, quels que soient les paramètres de dépôt, soit une composition chimique très proche de celle de la cible ($Ti_{0.6}Ta_{0.4}O$).

| Echantillon | Température (°C) | Débit d'Ar (sccm) | Puissance (W) | Pourcentages atomiques [(a)] | | | Composition chimique |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | % Ti | % Ta | % O | |
| **Composition chimique de la cible** | | | | | | | **$Ti_{0,6}Ta_{0,4}O$** |
| **TiTaO-1** | 350 | 20 | 100 | 28,8 | 18,6 | 52,6 | $Ti_{0,55}Ta_{0,35}O$ |
| **TiTaO-2** | | | 250 | 28,9 | 19,2 | 51,9 | $Ti_{0,56}Ta_{0,37}O$ |
| **TiTaO-3** | | | 350 | 28,1 | 19,3 | 52,6 | $Ti_{0,53}Ta_{0,37}O$ |
| **TiTaO-4** | | 80 | 100 | 28,4 | 18,9 | 52,6 | $Ti_{0,54}Ta_{0,36}O$ |
| **TiTaO-5** | | | 250 | 29,3 | 19,6 | 51,2 | $Ti_{0,57}Ta_{0,38}O$ |
| **TiTaO-6** | | | 350 | 28,6 | 20,3 | 51,1 | $Ti_{0,56}Ta_{0,40}O$ |
| **TiTaO-7** | 25 | 20 | 100 | 28,3 | 18,8 | 52,9 | $Ti_{0,53}Ta_{0,36}O$ |
| **TiTaO-8** | | | 250 | 28,0 | 19,3 | 52,7 | $Ti_{0,53}Ta_{0,37}O$ |
| **TiTaO-9** | | | 350 | 28,0 | 19,5 | 52,5 | $Ti_{0,53}Ta_{0,37}O$ |
| **TiTaO-10** | | 80 | 100 | 29,2 | 20,1 | 50,8 | $Ti_{0,58}Ta_{0,40}O$ |
| **TiTaO-11** | | | 250 | 28,1 | 19,3 | 52,6 | $Ti_{0,53}Ta_{0,37}O$ |
| **TiTaO-12** | | | 350 | 29,2 | 20,0 | 50,8 | $Ti_{0,57}Ta_{0,39}O$ |

***Tableau IV-9 : Composition chimique de films TiTaO réalisés en plasma non réactif (Ar) des échantillons TiTaO de la première série.***
*(a) concentration déterminée par analyses EDX.*

En considérant la variation des rapports atomiques Ti/O et Ta/O en fonction de la puissance RF, pour les deux températures et les deux débits d'Argon étudiés (Figure IV-17a et Figure IV-17b*)*, certaines tendances peuvent être mises en évidence :

- A faible pression (Figure IV-17a*)*, une augmentation du rapport Ta/O de 0,35 à 0,37 est observée pour les deux températures de dépôt, ambiante et 350°C. Pour le rapport Ti/O, deux effets sont observés : aucune variation à température ambiante et une diminution entre 250 et 350 W pour une température de dépôt de 350°C.
- A forte pression (*Figure IV-17b*), les effets observés sont moins nets. Seul le rapport Ta/O montre une augmentation pour une variation de puissance de 100 à 350 W et une température de 350°C.

Ces variations sont bien sûr également liées à la variation de la quantité d'oxygène dans les films. En conclusion, en plasma non réactif d'Ar et dans nos conditions expérimentales, la composition chimique des films de TiTaO obtenues ne varie pas de manière significative avec la puissance RF, dans la gamme 100 à 350 W.

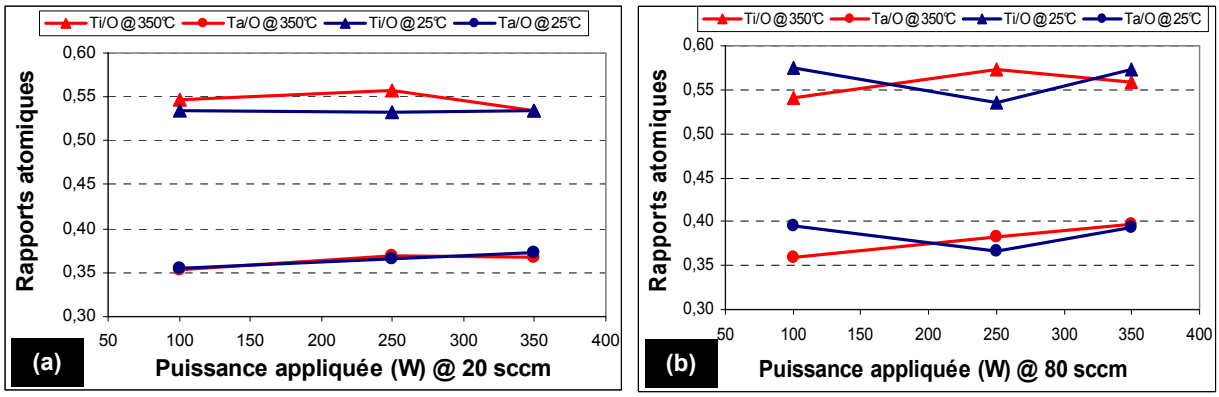



***Figure IV-17 : Effet de la puissance RF sur les rapports atomiques Ti/O et Ta/O de films TiTaO déposés sur silicium à 25 et 350°C pour deux débits d'Argon (a) 20 sccm et (b) 80 sccm***

Ces résultats confirment la possibilité de transposer la composition chimique d'une cible céramique dans des films minces réalisés par pulvérisation magnétron en Argon pur. Nous retrouvons ainsi un résultat analogue à celui obtenu dans l'étude précédente pour le dépôt de films de BST.

### *b. Dépôts réactifs ($Ar/O_2$)*

Le Tableau IV-10 rassemble les valeurs des pourcentages atomiques et les compositions chimiques des films de TiTaO réalisés en milieu réactif. A titre comparatif, les résultats obtenus pour un dépôt de la 1ère série en plasma non réactif, soit sans oxygène sont également reportés dans ce tableau. Une première observation montre deux variations majeures par rapport à la 1ère série :

- Une valeur moyenne de la concentration atomique en oxygène proche de 70% soit plus élevée de 30 à 40 %,
- Une diminution très notable des concentrations en Ti et Ta : de 20% à presque 40 % pour le Ti et de 30 à 60 % pour le Ta. Dans toute la gamme étudiée, la composition chimique des films est sous stœchiométrique en Ti et Ta par rapport à celle de la cible utilisée.

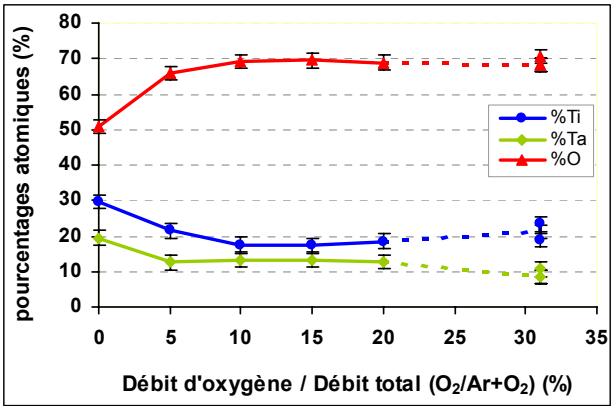
Les concentrations atomiques obtenues pour les deux dépôts TiTaO-18 avec 31% d'oxygène dans la phase gaz montrent des variations d'un dépôt à l'autre. Pour cette dernière condition, l'épaisseur des films analysés est de l'ordre de 100 nm (épaisseur des autres films supérieure à 250 nm). La variation importante des pourcentages atomiques des éléments peut être en partie attribuée à la précision de la mesure par EDX.

| Echantillon | Température & puissance | Débit total (sccm) | Débit $O_2$ (sccm) | Débit $O_2/D_{total}$ (%) | Pourcentages atomiques | | | Composition chimique |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | % Ti | % Ta | % O | |
| Composition chimique de la cible | | | | | | | | $Ti_{0,60}Ta_{0,40}O$ |
| TiTaO-3[(a)] | 350°C 300W | 20 | 0 | 0 | 28,1 | 19,3 | 52,6 | $Ti_{0,53}Ta_{0,37}O$ |
| TiTaO-21 | | 21 | 1 | 4,5 | 21,5 | 12,6 | 66,0 | $Ti_{0,31}Ta_{0,19}O$ |
| TiTaO-22 | | 22,4 | 2,4 | 10 | 17,6 | 13,2 | 69,2 | $Ti_{0,26}Ta_{0,19}O$ |
| TiTaO-23 | | 23,5 | 3,5 | 15 | 17,2 | 13,4 | 69,4 | $Ti_{0,25}Ta_{0,19}O$ |
| TiTaO-20 | | 25 | 5 | 20 | 18,6 | 12,6 | 68,8 | $Ti_{0,28}Ta_{0,20}O$ |
| TiTaO-18.1 | | 29 | 9 | 31 | 23,3 | 8,4 | 68,3 | $Ti_{0,35}Ta_{0,11}O$ |
| TiTaO-18.2 | | | | | 18,5 | 10,6 | 70,5 | $Ti_{0,27}Ta_{0,15}O$ |

***Tableau IV-10 : Composition chimique des films TiTaO réalisés en plasma réactif ($Ar/O_2$) pour les échantillons de la deuxième série. (a) TiTaO-3 est un dépôt non réactif de la première série.***

L'évolution des pourcentages atomiques des éléments Ti, Ta et O en fonction du pourcentage d'oxygène dans la phase gazeuse est présentée sur la Figure IV-18.

***Figure IV-18 : Evolution des pourcentages atomiques des éléments Ti, Ta et O pour les films de TiTaO déposés en plasma réactif $O_2/Ar$ en fonction du volumique d'oxygène.*** *Paramètres expérimentaux : température 350°C, puissance RF 300 W et 20 sccm d'Ar.*




Cette figure met en évidence une évolution de la composition chimique des films de TiTaO selon deux phases :

- Dans une première phase, l'introduction d'oxygène dans le plasma (débit d'oxygène variant de 0 à 10%) induit une augmentation de la quantité d'oxygène dans la couche de 52 à 69% (± 2%). En parallèle, les pourcentages atomiques de Ti et Ta diminuent de 28 à 17% et de 19 à 13%, respectivement, soit une diminution plus importante de la quantité de Ti.
- Dans une deuxième phase, correspondant à une variation du débit d'oxygène de 10 à 31%, la quantité d'oxygène dans la couche reste stable autour de 69% (± 2%). Dans le même temps, de faibles variations sont observées pour les pourcentages de Ti et Ta. A partir de concentrations en oxygène supérieures à 10%, la composition chimique peut être considérée comme constante.

Nous observons ainsi une transition dans le procédé de dépôt pour une concentration de gaz réactif entre 10 et 20%. Une telle transition est assez caractéristique des dépôts en plasma réactif, notamment lors de la pulvérisation de cible métallique, où le procédé de dépôt passe d'un régime dit « métallique » à un régime dit « oxyde » où la surface de la cible est oxydée avant d'être pulvérisée [**127**, **128**]. Dans le cas d'une cible d'oxyde, la transition est moins marquée.

Toutefois, un taux d'oxygène voisin de 20% est souvent reporté dans la littérature comme étant une valeur de transition dans le procédé et optimum pour la pulvérisation réactive de nombreux matériaux.

Un effet majeur de l'introduction d'oxygène dans la phase gazeuse est donc l'augmentation de la concentration en oxygène dans les films de TiTaO. Nous verrons, dans la suite de cette étude, l'effet d'une telle variation sur les autres propriétés des films, et notamment sur leurs propriétés électriques.

#### IV.2.3.2 Morphologie des couches

L'analyse de la morphologie de surface et de volume des films de TiTaO réalisés en plasma réactif et non réactif a été effectuée par Microscopie Electronique à Balayage (MEB). La morphologie des films de TiTaO ne varie pas de manière significative avec les paramètres de dépôt considérés.

En effet, quelles que soient les conditions de dépôt, les films de TiTaO présentent une surface très lisse, qui a été caractérisée ensuite par AFM, et une structure dense et homogène en volume.

L'observation en section transverse ne montre pas de structure colonnaire ou granulaire. A titre d'exemple, la Figure IV-19 présente les images MEB de deux films de TiTaO déposés en plasma non réactif (Figure IV-19a) et en plasma réactif (Figure IV-19b). Les dépôts ont été réalisés à une température de 350°C et une puissance RF de 350 W pour un débit d'Ar de 20 sccm et un débit d'oxygène de 5 sccm, soit 20 % d'oxygène dans la phase gazeuse pour le dépôt réactif. Les épaisseurs observées sont de 480 nm pour le dépôt non réactif et de 320 nm pour le dépôt réactif.

Compte tenu de la surface très lisse de ces dépôts et de la limite en résolution des observations au Microscope à Balayage, les mêmes échantillons TiTaO-3 (480 nm) et TiTaO-20 (320 nm) ont été analysés au Microscope à Force Atomique, (AFM) en mode "tapping" (équipement Nanoscope III, fabriqué par Digital Instrument, Inc.). Ces observations confirment le caractère très lisse de la surface des films pour les deux types de dépôt : non-réactif (Figure IV-20a) et réactif (Figure IV-20b). L'analyse sur des surfaces de 2x2 et 5x5 µm² donne des valeurs moyennes de rugosité (RMS : Root Mean Square) de 1,5 et 1 nm respectivement pour le dépôt non-réactif et le dépôt réactif. Nous observons également une très faible rugosité des films sur l'échelle verticale en z, reportée sur la droite des images, dont l'amplitude est de seulement 1 nm. Le passage en procédé réactif permet ainsi de diminuer la rugosité de surface d'un facteur 1/3. Une étude systématique de l'évolution de la rugosité avec l'épaisseur des films n'a pas été réalisée, faute de temps. Toutefois, sur la base de travaux précédents sur d'autres matériaux diélectriques obtenus par procédé plasma [**129**], il est raisonnable de supposer que des films de faible épaisseur, notamment inférieure à 100 nm, présenteraient très probablement des rugosités inférieures au nanomètre. Ces faibles valeurs de rugosité de surface sont tout à fait adaptées à la réalisation de couches minces pour des dispositifs microélectroniques.

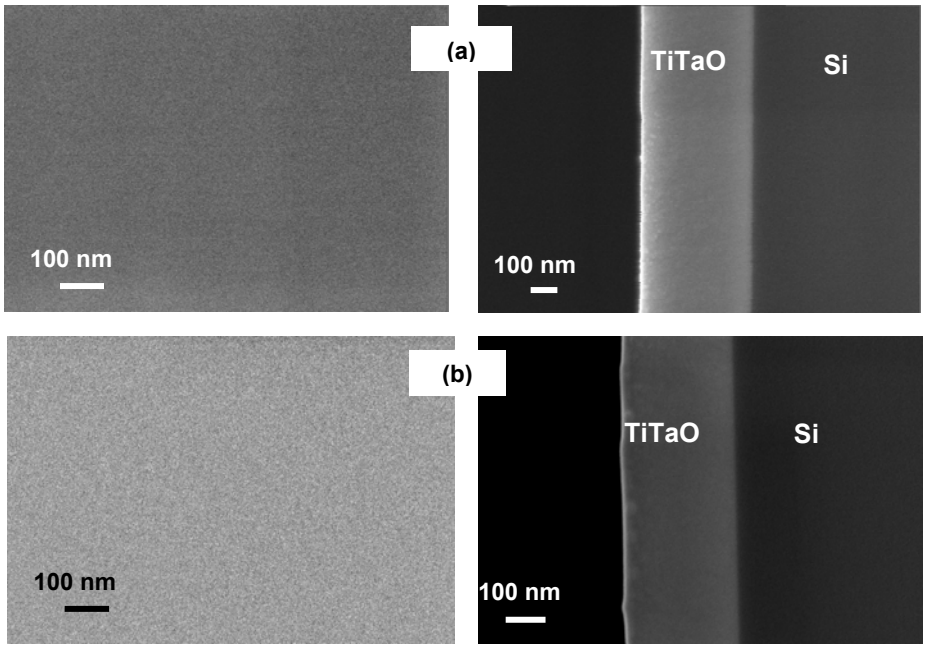



***Figure IV-19 : Images MEB de la surface et de la tranche de films de TiTaO déposés sur silicium (a) dépôt non réactif TiTaO-3 et (b) dépôt réactif TiTaO-20.***
*Paramètres expérimentaux : température 350°C, puissance RF 350 W,*
*(a) Ar : 20 sccm et (b) $O_2$/Ar = 5/20 sccm*

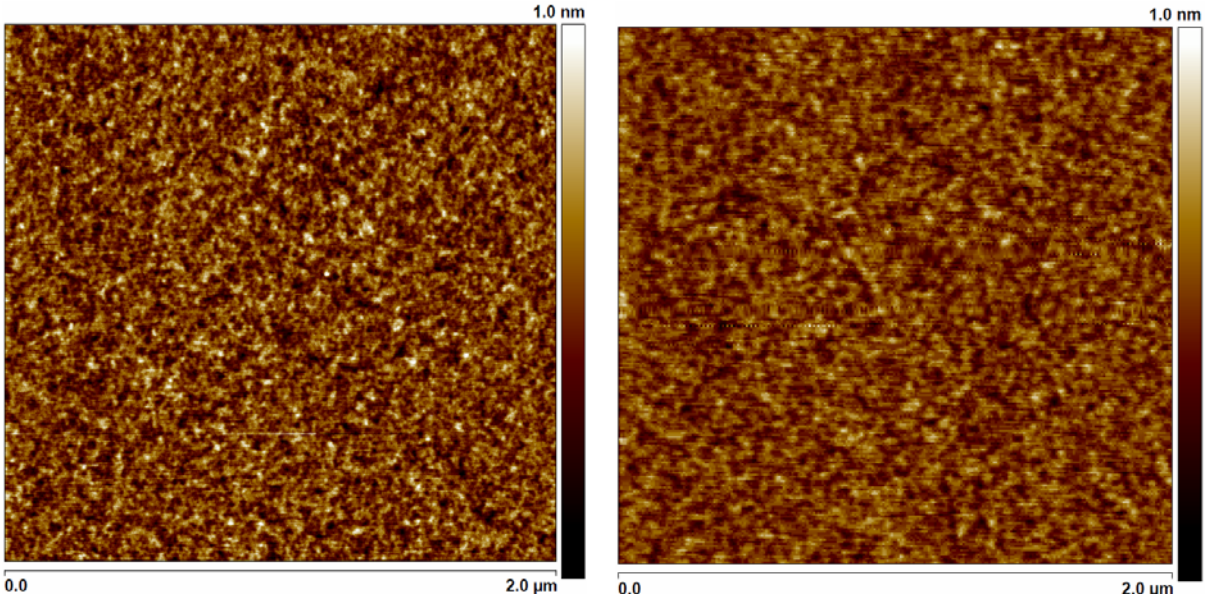



***Figure IV-20 : Morphologie de surface par AFM [16] des mêmes films de TiTaO de la Figure IV-19 (a) dépôt non réactif TiTaO-3 et (b) dépôt réactif TiTaO-20.***
*Paramètres expérimentaux : température 350°C, puissance RF 350 W,*
*(a) Ar : 20 sccm et (b) $O_2$/Ar = 5/20 sccm*

[16] *Les caractérisations par AFM ont été réalisées par M. Carette.*

#### IV.2.3.3 Analyse de la microstructure par HRTEM

Les observations en Microscopie Electronique en Transmission[17] confirment la structure homogène et dense des couches de TiTaO. Les clichés TEM de plusieurs films de TiTaO sont présentés sur la Figure IV-21 pour un film de TiTaO obtenu en plasma non réactif (Figure IV-21a) et deux films obtenus en plasma réactifs pour 15 et 31% d'oxygène (Figure IV-21b) et (Figure IV-21c) respectivement. Les clichés confirment que les films de TiTaO sont amorphes (aucune trace de cristallisation visible), ce que confirment les analyses par DRX où aucun pic de diffraction n'a été détecté.

Les observations HRTEM mettent en évidence la présence d'une couche d'interface entre la couche de TiTaO et le substrat silicium pour tous les échantillons analysés. Cette couche d'interface a une épaisseur qui varie de 1,2 à 3 nm. L'épaisseur maximale de 3 nm est observée pour les films réalisés avec les concentrations d'oxygène les plus élevées (20 et 31%). Pour rappel, les substrats de silicium ne sont soumis à aucun traitement avant dépôt. Un oxyde natif $SiO_2$ d'environ 1 nm est présent en surface avant le dépôt. Une interface de 1,2 nm est effectivement observée pour le film TiTaO-3 réalisé en plasma non réactif (Figure IV-21a). Notre hypothèse est qu'une oxydation du substrat a lieu dans la phase de démarrage du dépôt par diffusion au travers de la couche d'oxyde natif. Cette oxydation est d'autant plus importante que le pourcentage d'oxygène est élevé dans la phase réactive avec une épaisseur maximale de 3 nm observée pour les forts débits d'oxygène dans la phase gazeuse soit 20 et 31%. La formation d'une interface entre la couche d'oxyde High-k et le substrat silicium a été reportée dans la littérature pour plusieurs matériaux High-k déposés sur silicium tel que $La_2O_3$ [**130**], $HfO_2$ [**131**,**132**], $SrTiO_3$ [**133**].

#### IV.2.3.4 Caractérisation de l'interface par HRTEM

Afin de caractériser plus précisément la couche d'interface observée entre les films de TiTaO et le substrat de silicium, nous avons caractérisé par HRTEM deux films de TiTaO réalisés dans les mêmes conditions expérimentales et pour deux temps de dépôt : 12 et 36 min correspondant respectivement à des épaisseurs de TiTaO de 25 et 100 nm.

La Figure IV-22 montre les clichés TEM à faible résolution (a et b) et haute résolution (c et d) pour les deux films considérés. Dans les deux cas, la couche d'interface présente une épaisseur d'environ 3 nm, qui ne varie pas avec le temps de dépôt, soit une épaisseur constante quelle que soit l'épaisseur du film de TiTaO. Cette couche d'interface semble donc liée aux conditions de dépôt, i.e. à la concentration en oxygène dans la phase gazeuse et non au temps de dépôt. Cette observation semble être cohérente avec le fait que l'oxydation du substrat de silicium sous-jacent se fait probablement par diffusion. Par conséquent, ce phénomène ne peut plus intervenir au-delà d'une épaisseur donnée, soit 3 nm dans nos conditions expérimentales.

Une confirmation supplémentaire de cette hypothèse serait de réaliser des films TiTaO en plasma réactif pour différentes températures de substrat : température ambiante et 400 ou 450°C par exemple, afin de vérifier la dépendance de l'épaisseur de la couche interfaciale avec la température : à priori une température plus élevée devrait favoriser la croissance de cette couche.

---

*[17] Les observations par HRTEM ont été réalisées au centre de micro-caractérisation par Nicolas Gautier (IMN), sur des lames préparées par FIB (Faisceau d'ions focalisés) sur la Plateforme de l'IEMN par David Troadec.*

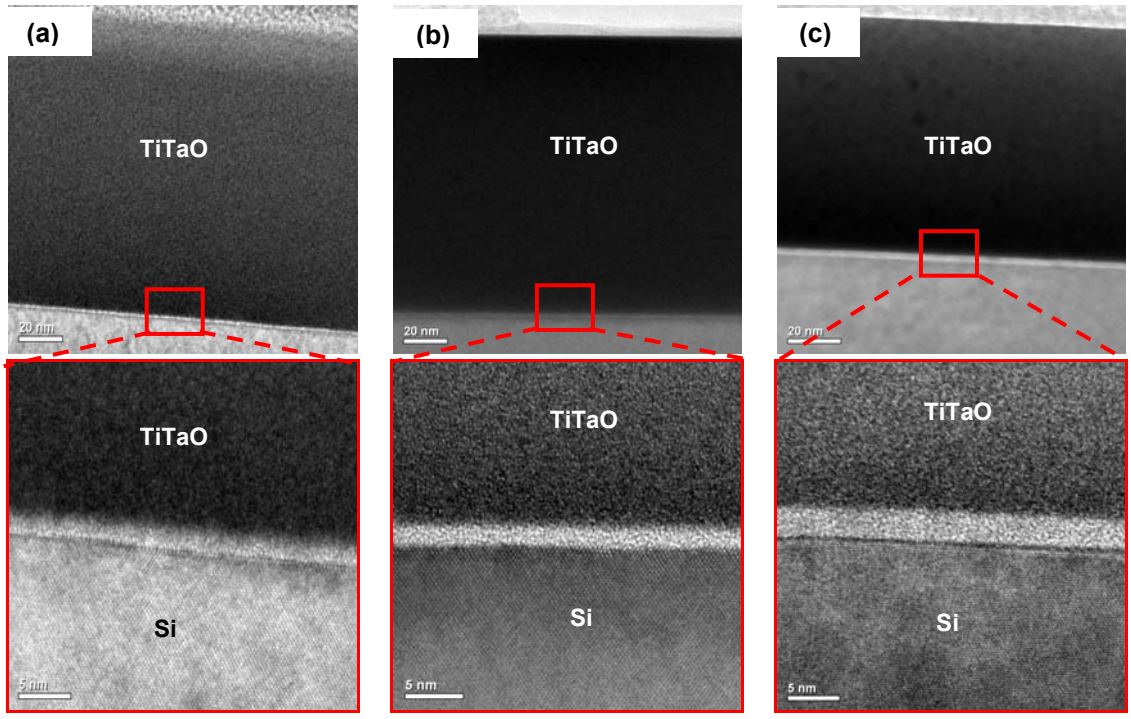



***Figure IV-21 : Observations HRTEM de films de TiTaO obtenus (a )en plasma non réactif, (b) en plasma réactif avec 15 % d'oxygène et (c) en plasma réactif avec 31 % d'oxygène.***

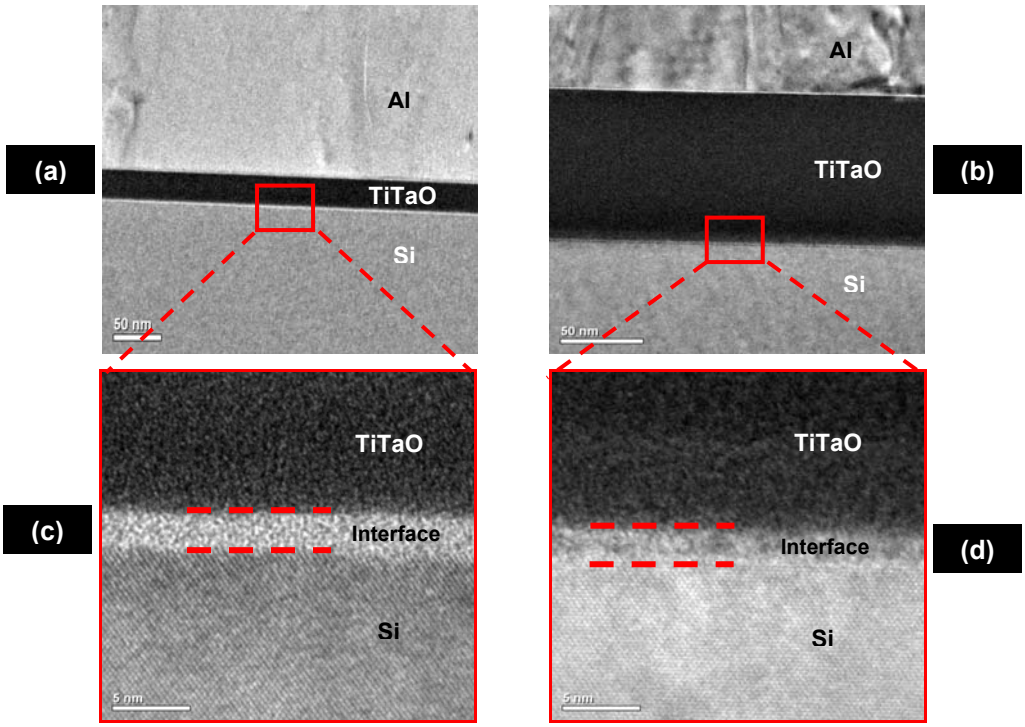



***Figure IV-22 : Vue en coupe effectuée au TEM d'une capacité MOS (Al/TiTaO/Si) de films TiTaO-20 pour deux épaisseurs 25 et 100 nm.***

### IV.2.4 Etude des propriétés optiques des films de TiTaO

Les propriétés optiques des films de TiTaO ont été étudiées à partir de mesures par ellipsométrie spectroscopique réalisées dans le domaine spectral 1,5 à 5 eV (λ = 248 à 826 nm) avec un angle d'incidence (Φ) de 70°. Nous avons également étudié l'effet de l'épaisseur et de la quantité d'oxygène dans la phase gazeuse (dépôts réactifs) sur les propriétés optiques du matériau.

#### IV.2.4.1 Description du modèle ellipsométrique utilisé

A notre connaissance, aucun modèle ellipsométrique n'existe dans la littérature pour des films de TiTaO. Afin d'établir un modèle permettant de décrire les propriétés optiques des films de TiTaO, nous avons fait un choix le plus rigoureux possible de la structure à analyser (type de substrat et nombre de couches) et de la loi de dispersion utilisée.

En effet, l'analyse par ellipsométrie d'un échantillon caractérise l'ensemble « Substrat + Film » et la contribution du substrat ne peut être directement séparée de celle du film. Ainsi, le choix d'un substrat déjà modélisé par ellipsométrie permet de définir les paramètres liés au substrat et donc les paramètres variables sont ceux du matériau à étudier. Tous les films de TiTaO ont été réalisés sur un substrat de silicium, dont les paramètres ellipsométriques sont bien connus.

La Figure IV-23 représente schématiquement la structure des échantillons analysés (TiTaO/Si) et le modèle associé utilisé :

- Le substrat de silicium (Si) a été modélisé par une référence (C-si-isa.ref),
- La couche de TiTaO, supposée homogène, isotrope et d'épaisseur uniforme (à l'échelle du spot lumineux) a été modélisée par un modèle de dispersion (TiTaO.dsp) décrit ci après.

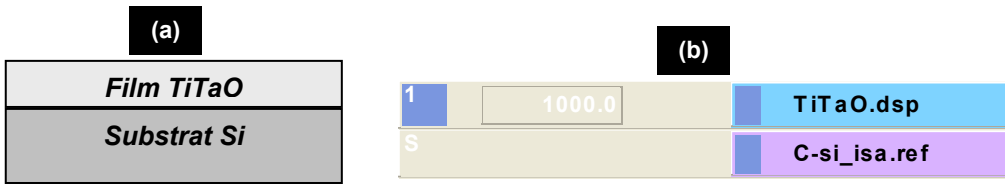



***Figure IV-23 : Schéma de l'empilement utilisé pour l'analyse des films TiTaO par ellipsométrie : (a) structure de l'échantillon et (b) modèle ellipsométrique associé***

Nous avons utilisé comme loi de dispersion le modèle de Tauc Lorentz, développé par Jellison et Modine [**134, 135**]. Ce modèle permet de décrire la fonction diélectrique pour des matériaux amorphes à partir d'une loi de dispersion basée sur un oscillateur de Lorentz et une densité d'états jointe de Tauc. Dans ce modèle, la dépendance en énergie (*E*) de la partie imaginaire de la fonction diélectrique $\varepsilon_{i,TL}$ est donnée par la relation:

$$\varepsilon_{i,TL}(E) = \varepsilon_{i,L} \times \varepsilon_{i,T} = \begin{cases} \dfrac{1}{E} \dfrac{AE_0C(E-E_g)^2}{(E^2-E_0^2)^2 + C^2E^2} & pour\ E > E_g \\ 0 & pour\ E < E_g \end{cases} \qquad \textit{Équation 9}$$

La partie réelle de la fonction diélectrique est obtenue par le biais de la relation de Kramers-Kronig suivante :

$$\varepsilon_r(E) = \varepsilon_\infty + \frac{2}{\pi} P \int_{Eg}^{\infty} \frac{\xi \varepsilon_i(\xi)}{\xi^2 - E^2}\, d\xi \qquad \textit{Équation 10}$$

Où $P$ représente la partie principale de l'intégrale.

Le modèle est bien adapté à la description des matériaux diélectriques amorphes ou semi-conducteurs, présentant un gap dont l'énergie $E_g$ est inférieure à l'énergie maximale de la gamme spectrale utilisée. Ce modèle décrit les transitions interbandes et considère le matériau totalement transparent pour $E<E_g$.

Les 5 paramètres de cette loi de dispersion permettant de caractériser la structure du matériau sont les suivants:

$\varepsilon_\infty$ : Constante diélectrique à haute énergie ; on a typiquement $1<\varepsilon_\infty<4$

**A (eV)**: Pré-facteur contenant les éléments de la matrice des transitions optiques qui traduit la densité du matériau, ce facteur varie proportionnellement avec l'amplitude du pic de résonance, typiquement 10<A<200.

**C (eV)**: Paramètre lié à la largeur du pic de $\varepsilon_{i,TL}$, avec 0<C<10

**$E_g$ (eV)**: Gap optique du matériau.

**$E_0$ (eV)**: Ecart énergétique entre le milieu de la bande de valence et le milieu de la bande de conduction telle que $E_0-E_g>0$.

La connaissance des parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique complexe permet de déduire l'indice complexe de réfraction $\tilde{N}$ par la relation suivante :

$$\tilde{N} = n - ik = \sqrt{\tilde{\varepsilon}} = \sqrt{\varepsilon_r - i\varepsilon_i} \qquad \textit{Équation 11}$$

$$\text{Soit} \quad n = \sqrt{\frac{\varepsilon_r + \sqrt{\varepsilon_r{}^2 + \varepsilon_i{}^2}}{2}} \quad et \quad k = \frac{\varepsilon_i}{2n} \qquad \textit{Équation 12}$$

La détermination de l'épaisseur et de l'indice de réfraction (n) d'une couche mince passe par une étape de régression non linéaire (fit) utilisant les lois de Fresnel et une loi de dispersion du (des) matériau(x) étudiés en décrivant la variation de l'indice optique du matériau en couche mince grâce à un ensemble de variables : n (A, C, $E_0$, $E_g$, $\varepsilon_\infty$ ; E).

Ainsi, l'ajustement des paramètres du modèle de Tauc Lorentz et de l'épaisseur de la couche mince, pour un échantillon donné, se fait par un processus de minimisation de l'écart entre les couples ($I_s$,$I_c$) mesurés et ($I_s$,$I_c$) calculés par le logiciel Delta Psi2 de dépouillement des données.

Un exemple de courbe obtenue pour un silicium massif amorphe en utilisant la loi de dispersion de Tauc Lorentz est présenté sur la *Figure IV-24* [**136**], les paramètres utilisés dans la loi que nous venons de décrire (A, C, $E_g$ et $E_0$) y sont donnés.

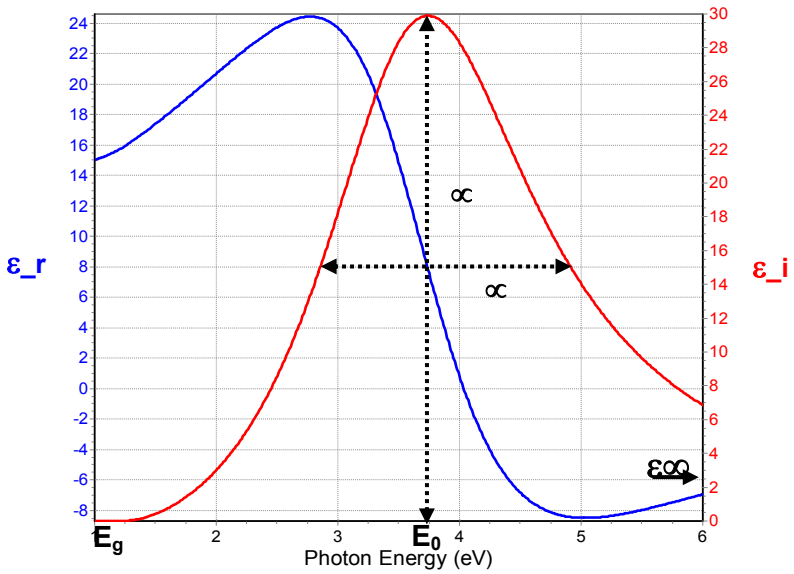



***Figure IV-24 : Modèle de Tauc Lorentz pour un échantillon massif de silicium amorphe. Paramètres utilisés: $E_g$=1.22 eV, $\varepsilon_\infty$=1, A=144, $E_0$=3.74 eV et C=2.19 [136]***

### IV.2.4.2 Détermination de l'épaisseur et de l'indice optique des films TiTaO

Pour déterminer les paramètres optiques des films de TiTaO, nous avons analysé, dans les conditions d'acquisition décrites précédemment, tous les échantillons réalisés (dépôts non réactifs et dépôts réactifs). Nous avons ensuite simulé les différentes courbes expérimentales en utilisant le modèle ellipsométrique décrit dans le paragraphe *IV.2.4.1.*

Le modèle est parfaitement adapté pour les dépôts réalisés en plasma réactif, comme le montre le Tableau IV-11, qui résume les résultats de mesures par ellipsométrie pour les échantillons TiTaO déposés en plasma réactif.

Par contre, le modèle réalisé est moins adapté aux dépôts non réactifs, qui ne sont pas décrits de manière satisfaisante avec ce modèle. Des valeurs élevées sont obtenues pour la fonction d'erreur $\chi^2$, et les épaisseurs issues de la modélisation sont très différentes des épaisseurs mesurées par MEB. De même, pour l'échantillon de TiTaO déposé à très faible débit d'oxygène de 1 sccm (TiTaO-21), la fonction d'erreur $\chi^2$ est voisine de 40 et l'écart entre l'épaisseur issue de la modélisation et celle mesurée au MEB est d'environ 30%. Notre hypothèse est que ces films ont un caractère conducteur plus important qui rend ce modèle bien moins adapté. Etant donné que ces films ont été réalisés en plasma d'Argon pur, nous pouvons supposer que ce caractère plus conducteur est lié à la présence de lacunes d'oxygène dans le volume du diélectrique.

Pour les films de TiTaO réalisés en plasma réactif avec un débit d'oxygène supérieur à 2,5 sccm, soit un rapport $O_2/Ar+O_2$ supérieur à 10%, le modèle devient pertinent. En effet, les épaisseurs mesurées par ellipsométrie sont très voisines des épaisseurs mesurées par MEB : les valeurs présentent une dispersion de seulement ± 3%. Compte tenu de l'erreur de mesure de l'épaisseur par MEB estimée à ± 5%, les deux séries de valeurs d'épaisseur sont donc en très bon accord.

| Echantillon | Débit d'oxygène (sccm) | Quantité de $O_2$ dans la couche (%) | Epaisseur mesurée par MEB (nm) | Epaisseur mesurée par ellipsomètre (nm) | n @ (1,96eV) | $E_g$ (eV) | $\chi^2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **TiTaO-21** | **1** | **66,6** | **145** | **101** | **2,38** | **3,22** | **39,4** |
| TiTaO-22 | 2,4 | 67,8 | 103 | 105 | 2,28 | 3,43 | 3,23 |
| TiTaO-23.1 | 3,5 | 69,2 | 105 | 107 | 2,28 | 3,42 | 4,24 |
| TiTaO-23.2 | 3,5 | 69,4 | 137 | 135 | 2,27 | 3,42 | 5,89 |
| TiTaO-20 | 5 | 68,8 | 95 | 97 | 2,29 | 3,47 | 1,79 |
| | | | 175 | 173 | 2,28 | 3,44 | 4,03 |
| | | | 256 | 262 | 2,27 | 3,39 | 6,8 |
| | | | 320 | 327 | 2,28 | 3,41 | 5,63 |
| TiTaO-18 | 9 | 70,5 | 105 | 98 | 2,3 | 3,43 | 1,62 |

***Tableau IV-11 : Résumé des propriétés optiques de films de TiTaO déposés sur silicium dans un milieu réctif ($Ar/O_2$) @ 350°C, 350W, 20 sccm d'Ar et débit d'oxygène de 1 à 9 sccm.***

La Figure IV-25a présente l'évolution de l'indice de réfraction (***n***) à 1,96 eV (633 nm) en fonction de la quantité d'oxygène dans la couche. Nous observons une très faible variation de l'indice (***n***) associée à la faible variation de la quantité d'oxygène dans les films : l'indice optique est proche de 2,3 dans tous les cas. La Figure IV-25b illustre l'évolution de l'indice (***n***) en fonction de l'épaisseur des films pour des films de TiTaO réalisés dans les conditions expérimentales du film TiTaO-20.

Pour des épaisseurs de films de TiTaO variant de 95 et 320 nm, l'indice optique (***n***) est stable et égal à 2,28 ± 0.01. Ce résultat confirme à nouveau la validité du modèle ellipsométrique utilisé ainsi que l'homogénéité volumique des films de TiTaO. L'indice (**n**) de TiTaO à une longueur d'onde λ de 550 nm est égale à 2,31, soit une valeur intermédiaire entre l'indice de $TiO_2$ (**n** = 2,55) [**137**] et l'indice de $Ta_2O_5$ (n = 2,07) [**138**] obtenus pour la même longueur d'onde (550 nm) et pour des films déposés par pulverisation.

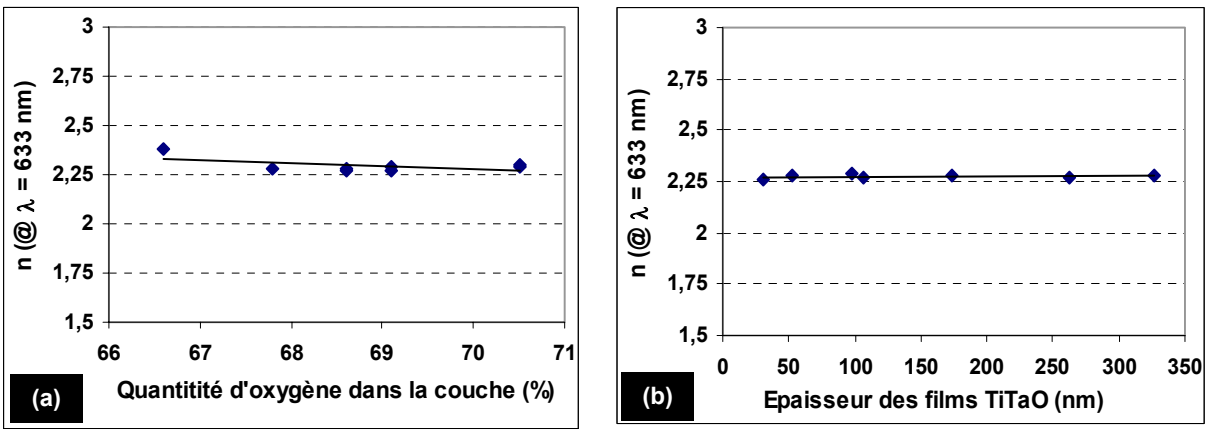



***Figure IV-25 : Evolution de l'indice de réfraction n @ 1.96 eV(633 nm) des films de TiTaO en fonction (a) Concentration en oxygène et (b) épaisseur des films TiTaO déposés sur Si.***
***Paramètres expérimentaux :*** *Température de substrat 350°C, Puissance RF 350 W, Pression 1,3 $10^{-3}$ mbar, débits $Ar/O_2$ = 20/5 sccm (soit 20% d'oxygène)*

Un exemple de tracé de l'évolution des indices spectroscopique (***n*** et ***k)*** est présenté sur la *Figure* IV-26 pour un film de TiTaO d'épaisseur 100 nm (déposé dans les conditions expérimentales du TiTaO-20 du *Tableau IV-11.* L'indice de réfraction (***n)*** est égal à 2,29 (*k=0)* à 1,96 eV (633 nm) et les paramètres issus du modèle ellipsométrique sont : $E_g$=3,47 eV, $\varepsilon_\infty$=2,3, A=187, $E_0$=4,66 eV et C=2,19.

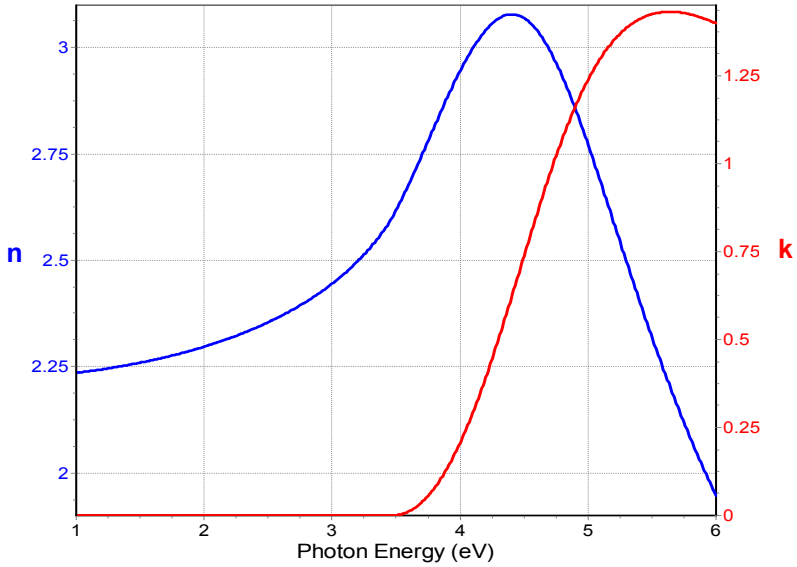



***Figure IV-26 : Indices optiques (n, k) en fonction de la longueur d'onde en énergie pour un échantillon TiTaO (100 nm) déposé à 350°C, 350W, 20 sccm d'Ar et 5 sccm de $O_2$.***
*Paramètres du modèle ellipsométrique : $E_g$=3.47 eV, $\varepsilon_\infty$=2.3, A=187, $E_0$=4.66 eV et C=2.19*

### IV.2.4.3 Détermination du gap optique

Le gap optique ($E_g$) est le troisième paramètre extrait des analyses par ellipsométrie. Il s'agit d'un paramètre important dans l'étude d'un matériau diélectrique, puisqu'il est directement lié aux propriétés d'isolations électriques. Pour un matériau isolant, le gap optique est typiquement supérieur à 4 eV. Dans notre cas, la valeur du gap optique pour les films de TiTaO est de 3,43 ± 0,02 eV, soit une valeur de gap relativement faible par rapport à celui de $SiO_2$ ($E_g$ égal à environ 8 eV). Cette valeur est toutefois très cohérente car elle est intermédiaire entre les valeurs de gap optique de $TiO_2$ à l'état amorphe ($E_g$ = 3.15 eV [**136**]) et de celui de $Ta_2O_5$ ($E_g$=4,08 à 4,54 eV [**139**]).

La Figure IV-27 présente l'évolution du gap optique ($E_g$) en fonction de l'épaisseur pour des films TiTaO déposés à 20% d'oxygène (TiTaO-20). Nous observons une faible diminution de $E_g$ d'environ 3,6 à 3,4 eV pour une augmentation de l'épaisseur des films de 25 à 320 nm.

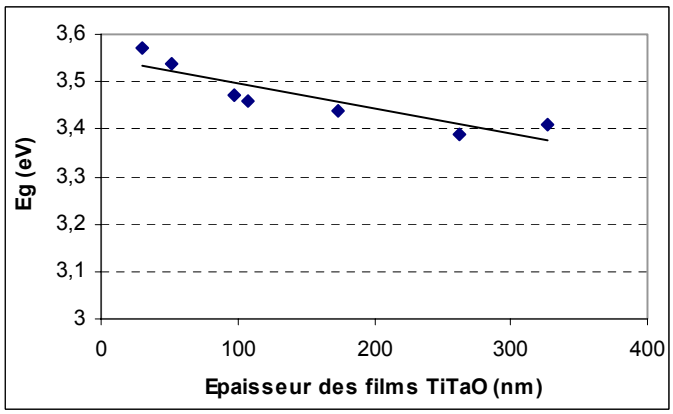



***Figure IV-27 : Evolution du gap optique en fonction de l'épaisseur de films TiTaO déposé sur silicium à*** *350°C, 350W, rapport $Ar/O_2$ de 20/5 sccm.*

Dans la littérature, aucune référence bibliographique n'est à notre connaissance, consacrée aux propriétés optiques du matériau TiTaO, permettrant de comprendre l'origine d'une telle variation. Seuls, les travaux de M. Stamate et al [139] sur des films $TiO_2$ déposés par pulvérisation magnétron (DC) montrent des variations de $E_g$ en fonction de l'épaisseur des films. Les auteurs ont attribué ces variations (de l'ordre de 10%) à une nanostructuration des films.

Dans le cas de nos films de TiTaO, les observations par HRTEM n'ont pas mis en évidence de variation notable de la structuration des films à petite échelle. Les résultats expérimentaux obtenus sur ces échantillons ne permettent pas donc de conclure sur l'origine de la variation du gap optique avec l'épaisseur des films.

#### IV.2.4.4 Caractérisation de l'interface par ellipsométrie

Dans le paragraphe *IV.2.3.4*, nous avons mis en évidence par Microscopie Electronique en Transmission, une couche d'interface que nous avons identifiée comme étant une couche d'oxyde. Notons qu'une interface avec le silicium est également reportée dans la littérature pour des films $Ta_2O_5$ déposés sur Silicium par CVD [**140**]. L'hypothèse la plus probable est l'oxydation du substrat silicium par diffusion de l'oxygène dans les premiers stades du dépôt et lors de l'injection de l'oxygène dans le réacteur avant un dépôt réactif. Afin de confirmer la nature de cette couche d'interface, nous avons réalisé des mesures par ellipsométrie spectroscopique de la manière suivante:

- Une plaque de silicium a été caractérisée par ellipsométrie via une cartographie en 49 points de la surface.
- Nous avons ensuite introduit la plaque dans le réacteur de dépôt à une pression résiduelle de 1,3 $10^{-8}$ mbar et une température de 350°C, pendant une durée de 20 min, correspondant à l'étape de stabilisation en température avant le démarrage d'un dépôt en plasma réactif.
- Le plasma a ensuite été initié dans les conditions de dépôt de l'échantillon TiTaO-20, soit une puissance RF de 350 W et un rapport de gaz $Ar/O_2$ de 20/5 sccm (i.e. un pourcentage d'oxygène de 20%). Aucun dépôt n'a été effectué directement sur la plaque, le cache de la cible a été maintenu fermé pendant 30 min, soit un temps correspondant à un dépôt d'une épaisseur de 100 nm.
- Nous avons ensuite effectué à nouveau une cartographie par ellipsométrie en 49 points sur la même plaque.

Le résultat des deux mesures a été modélisé avec le modèle Tauc Lorentz d'une couche d'oxyde de silicium sur silicium ($SiO_2$/Si) présenté sur la *Figure IV-28*.

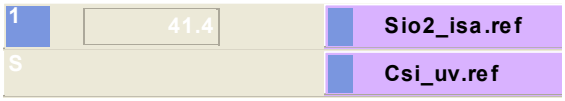



***Figure IV-28 : Modèle ellipsométrique utilisé pour la modélisation de l'interface***

La modélisation de la mesure ellipsométrique avant dépôt nous donne une épaisseur d'oxyde de 1,2 nm (12 Å), qui correspond bien à l'oxyde natif présent en surface des plaques de silicium utilisées.

La Figure IV-29 montre les courbes (Is, Ic) issues de la modélisation des mesures ellipsométriques réalisée après exposition du substrat à la phase gazeuse $Ar/O_2$ (20/5 sccm) pendant une durée de 30 mn, soit un temps équivalent à un dépôt de 100 nm : la courbe expérimentale est en trait plein et la courbe théorique simulée en pointillés, un très bon accord est obtenu avec un écart $\chi^2$ de 0,17 entre les deux courbes.

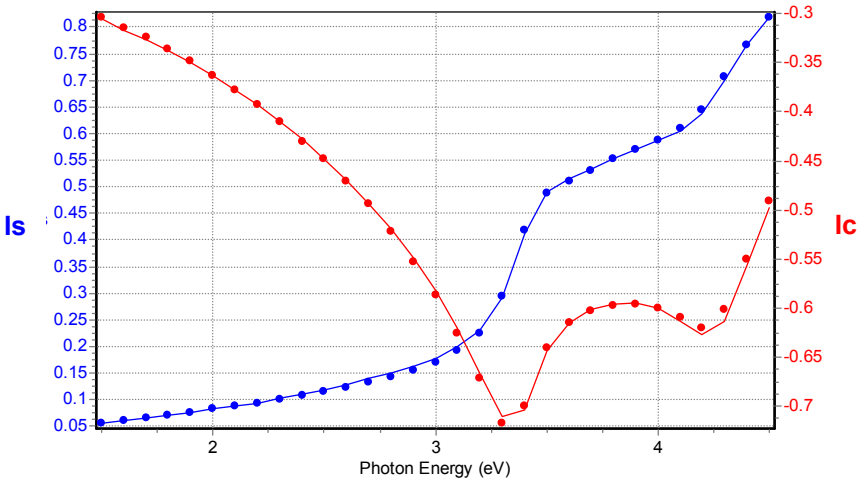



***Figure IV-29 : Résultat de l'ajustement des paramètres du modèle Tauc Lorentz (courbe en trait plein) et de la couche d'interface (oxyde) sur silicium ( $\chi^2$ = 0,17)***

Le modèle nous donne une épaisseur d'oxyde de 4,1 nm (41,4 Å), soit une épaisseur de 3 nm supplémentaire ajoutée à l'oxyde natif de 1,2 nm mesuré avant dépôt. Ce résultat est cohérent avec les observations par TEM (Figure IV-22) de l'interface de l'échantillon TiTaO réalisé dans les mêmes conditions de dépôt que celles utilisées pour cette analyse. ***Nous confirmons ainsi l'hypothèse que cette couche d'interface est créée par réaction avec l'oxygène introduit dans le réacteur pendant la phase de préparation de la cible avant dépôt.***

### IV.2.5 Etude des propriétés électriques des films TiTaO

La caractérisation détaillée des propriétés électriques des films de TiTaO que nous avons développés a fait l'objet d'un chapitre de la thèse de S. Salimy [**2**]. Nous présentons ici une synthèse des résultats obtenus et notamment ceux relatifs à l'évaluation des propriétés diélectriques en fonction des paramètres de dépôt. L'extraction des grandeurs qui permettent d'évaluer la qualité du matériau choisi pour répondre aux objectifs de caractéristiques électriques recherchées avant son intégration en technologie CMOS est présentée.

Les mesures électriques ont été réalisées sur des structures MOS (Al/TiTaO/Si), pour des épaisseurs de TiTaO inférieures à 500 nm. Des électrodes en aluminium, d'épaisseur 400 nm et de surface de $25.10^{-4}$ cm², ont été déposées par évaporation thermique à 400°C. La *Figure IV-30* présente le schéma de la structure MOS utilisée.

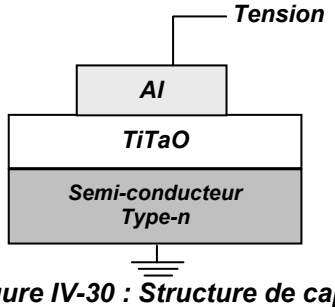



***Figure IV-30 : Structure de capacité MOS (Al/TiTaO/Si)***

La Figure IV-31 montre les clichés MEB d'une structure MOS (Al/TiTaO/Si) et les plots d'aluminium déposés à la surface du film TiTaO (Figure IV-31a) ainsi que les différentes couches de la structure en vue transversale (Figure IV-31b).

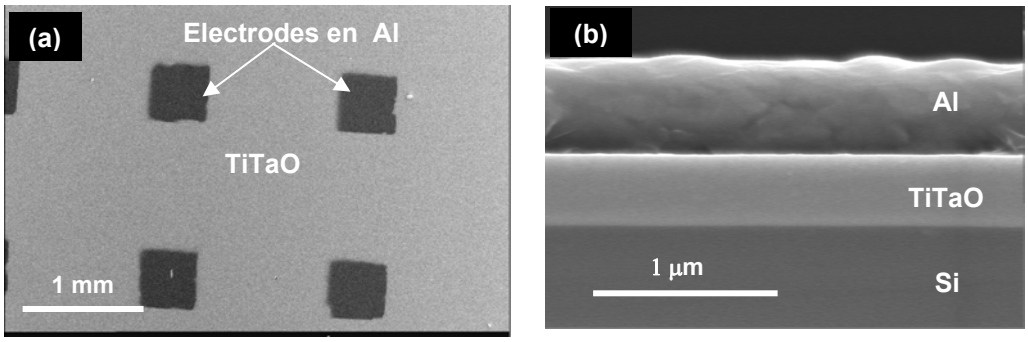



***Figure IV-31 : Clichés MEB d'une structure MOS (Al/TiTaO/Si) : (a) vue de la surface et (b) vue en section transverse.***

### IV.2.5.1 Caractérisations C-V

La courbe C-V caractéristique d'une capacité MOS est présentée sur la *Figure IV-32*. Nous distinguons sur la courbe C-V les trois régimes caractéristiques d'une capacité MOS sur substrat de type-n : i) inversion à polarisation négative, ii) accumulation à polarisation positive et iii) la zone de déplétion intermédiaire. La valeur de la constante diélectrique effective d'une structure MOS ($\varepsilon_{High\text{-}k}$) est déterminée directement à partir de la courbe *C*-V. Elle est extraite à partir de la valeur maximale de la capacité mesurée en régime d'accumulation ($C_{High\text{-}k}$).

En effet, la capacité MOS en régime d'accumulation s'apparente à un condensateur plan Métal isolant Métal, où le substrat silicium est équivalent à une électrode inférieure. L'épaisseur du diélectrique ($e_{High\text{-}k}$) et la surface de la capacité étant connues, la permittivité du matériau est alors déterminée à partir de l'équation 1 décrite au chapitre II.

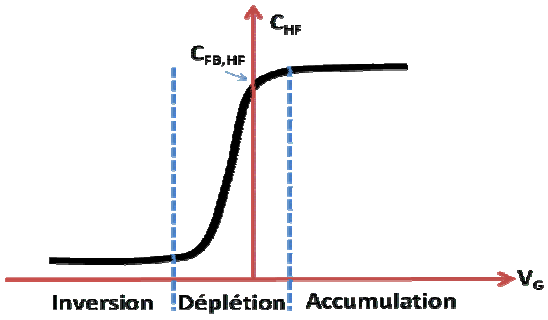



***Figure IV-32 : caractéristique C-V d'une capacité MOS***

***a. Permittivité des films TiTaO***

- ***Films de TiTaO en plasma non réactif***

Une première série de mesures *C-V* a été effectuée pour les films de TiTaO réalisés en plasma d'Ar non réactif, et pour des épaisseurs dans la gamme 300 à 500 nm. Aucune courbe *C-V* n'a pu être obtenue car les condensateurs MOS réalisés à partir de ces films de TiTaO étaient tous en court circuit. Les caractérisations physico-chimiques n'ont pas permis de comprendre l'origine des courts-circuits obtenus. Seules les mesures par ellipsométrie réalisées sur ces échantillons et avec un modèle de matériau diélectrique peu adapté à ces films conduisent à l'hypothèse que les films de TiTaO obtenus à partir de dépôts non réactifs ont un caractère conducteur, ce qui se révèle être cohérent avec les courts-circuits observés.

- ***Films de TiTaO en plasma réactif $Ar/O_2$***

Les échantillons de TiTaO déposés en plasma réactif ($Ar/O_2$) ont permis de réaliser des mesures *C-V* et d'extraire la valeur de permittivité du film. Un exemple de courbe *C-V* est donné sur la *Figure IV-33* pour les films TiTaO-20 et TiTaO-23, avec l'application d'une rampe en tension continue croissante (*UP*) ou décroissante *(DOWN).*

Les trois régimes de fonctionnement d'une capacité MOS sont observés sur ces courbes. Le film TiTaO-23 (courbes en vert et en jaune) réalisé avec un débit d'oxygène de 3,5 sccm (soit 15%) présente l'hystérésis la plus importante et la plus faible excursion de la capacité en régime d'accumulation par rapport au film TiTaO-20 (courbes en rouge et bleu) réalisé avec un débit d'oxygène de 5 sccm (soit 20%). Les valeurs de permittivité extraites de ces courbes pour ces deux films (TiTaO-23 et TiTaO-20) sont de 41 et 31 respectivement.

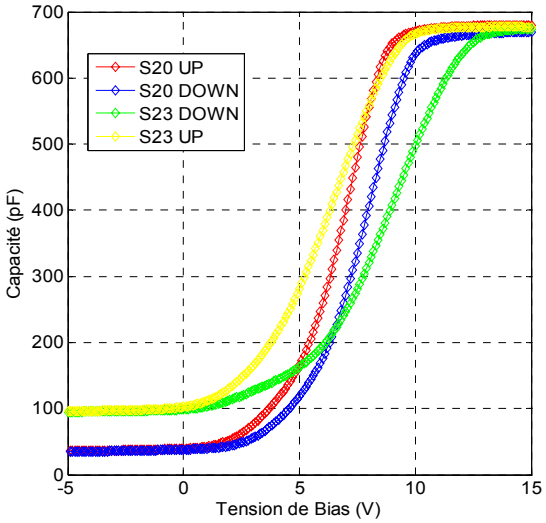



***Figure IV-33 : Caractéristiques C-V de films TiTaO réalisés en plasma réactif ($Ar/O_2$)***

Les films caractérisés présentent des épaisseurs différentes ce qui peut avoir une influence sur la valeur de permittivité extraite de la courbe *C-V.* Le Tableau IV-12 présente les valeurs de permittivité obtenues en fonction de la quantité d'oxygène dans la phase gazeuse (% volumique) et dans le film réalisé (concentrations atomiques déterminées par EDX). Les valeurs de permittivité des films TiTaO-21 et TiTaO-22 n'ont pas été reportée, ici, du fait de la non-reproductibilité des mesures électriques (C-V) effectuées sur ces échantillons.

| Echantillon | Débit $O_2/(Ar+O_2)$ (%) | Quantité de $O_2$ dans la couche [(a)] (%) | Epaisseur de TiTaO par TEM (nm) | Permittivité mesurée |
|---|---|---|---|---|
| **TiTaO-21** | 4,5 | 66 | 110 | * |
| **TiTaO-22** | 10 | 67,8 | 98 | * |
| **TiTaO-23** | 15 | 69,4 | 125 | 41 |
| **TiTaO-20** | 20 | 68,8 | 100 | 31 |
| **TiTaO-18** | 31 | 70,5 | 105 | 33 |

***Tableau IV-12 : Permittivité des films de TiTaO réalisés en plasma réactif ($A/O_2$) en fonction du pourcentage volumique en oxygène dans la phase gazeuse et de la concentration en oxygène dans les films,*** *(a) concentration déterminée par analyse EDX.*
* Mesures électriques non reproductibles

Nous observons une variation de la permittivité des films de TiTaO avec la concentration en oxygène, sans aucune tendance significative : une valeur maximale de 41 est obtenue pour le film TiTaO-23 réalisé avec 15% d'oxygène dans la phase gazeuse. Sur la base de ces mesures, une étude des propriétés en fonction de l'épaisseur a été réalisée pour des films réalisés avec 20% d'oxygène en phase gazeuse.

### b. Evolution de la permittivité avec l'épaisseur

Nous avons montré précédemment (paragraphes IV.2.3.4 et IV.2.4.4) l'existence d'une couche d'interface entre les films TiTaO et le substrat silicium considéré en régime d'accumulation comme étant électrode inférieure de la capacité. Cette couche d'interface d'épaisseur ($e_{interface}$) forme une capacité d'interface ($C_{interface}$) en série avec celle du matériau High-k ($C_{High-k}$). La capacité totale de la structure est alors équivalente à deux capacités en série ($C_{High-k}$ *et* $C_{interface}$), comme cela est illustré par la relation suivante :

$$\frac{1}{C_{totale}} = \sum_i \frac{1}{C_i} = \frac{1}{C_{High-k}} + \frac{1}{C_{interface}} = \frac{1}{s.\varepsilon_0}\left[\frac{e_{High-k}}{\varepsilon_{High-k}} + \frac{e_{interface}}{\varepsilon_{interface}}\right] \qquad \textit{Équation 13}$$

En considérant la capacité équivalente de l'empilement, la contribution de la couche d'interface, généralement de plus faible permittivité, est prépondérante sur la valeur de la capacité totale de la structure. Nous avons donc étudié l'impact de la couche d'interface sur la permittivité des films de TiTaO. Des mesures *C-V* ont été réalisées sur des structures MOS avec des films de TiTaO, réalisés dans les mêmes conditions expérimentales de TiTaO-20 (température de 350°C, puissance RF de 350 W et débit $Ar/O_2$=20/5 sccm), seul le temps de dépôt diffère (12 min et 2h30 pour les films de 25 et 320 nm respectivement). Nous supposons que les propriétés physico-chimiques observées pour les échantillons épais (250 et 320 nm) sont conservées pour les films de plus faibles épaisseurs, telle que la morphologie et la composition chimique ($Ti_{0,28}Ta_{0,19}O$).

La Figure IV-34 illustre les réponses *C-V* obtenues pour les trois capacités MOS, construites à partir de films de TiTaO d'épaisseur 25, 100 et 320 nm. La mesure présentée ici consiste en l'application d'une rampe en tension continue croissante (*UP*) ou décroissante (*DOWN*), à laquelle un signal alternatif de fréquence 1 MHz est superposé. Les trois régimes de fonctionnement d'une capacité MOS sont observés sur les trois courbes, qui présentent un cycle d'hystérésis plus ou moins prononcé entre les mesures *UP* et *DOWN*.

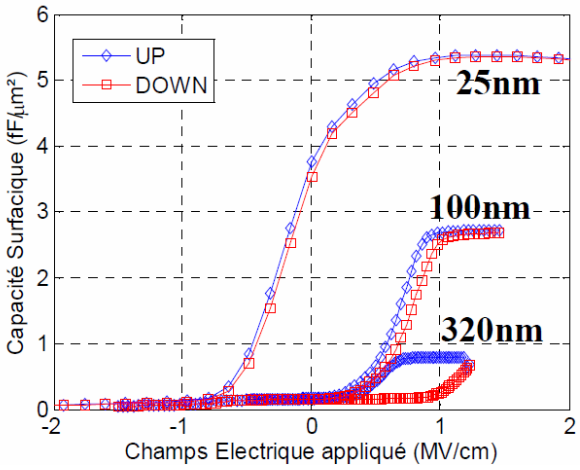



***Figure IV-34 : Caractéristiques C-V de films TiTaO-20 réalisé à 5 sccm d'oxygène (350°C, 300 W et 20 sccm d'Ar).***

Notons qu'une réduction du cycle d'hystérésis est constatée lorsque l'épaisseur du film de TiTaO diminue de 320 à 25 nm. La présence du cycle d'hystérésis est directement liée à la qualité du diélectrique. En effet, ce phénomène résulte de la présence de charges piégées dans le diélectrique et/ou aux interfaces avec le substrat Si ou avec l'électrode Al. Les valeurs de permittivité obtenues à partir de ces courbes sont de 16, 31 et 36 pour les films de TiTaO de 25, 100 et 320 nm.

En théorie, la permittivité d'un matériau n'est pas fonction de l'épaisseur. Toutefois, en considérant la dépendance avec l'épaisseur de la permittivité obtenue ici à partir de la capacité mesurée en régime d'accumulation (Figure IV-35a), une augmentation de la permittivité des films de TiTaO est observée pour des épaisseurs inférieures à 250 nm, puis une saturation pour des épaisseurs supérieures est observée. Nous attribuons cette dépendance de la permittivité avec l'épaisseur du diélectrique à l'impact de la couche d'interface observée par TEM entre les films de TiTaO et le substrat de silicium.

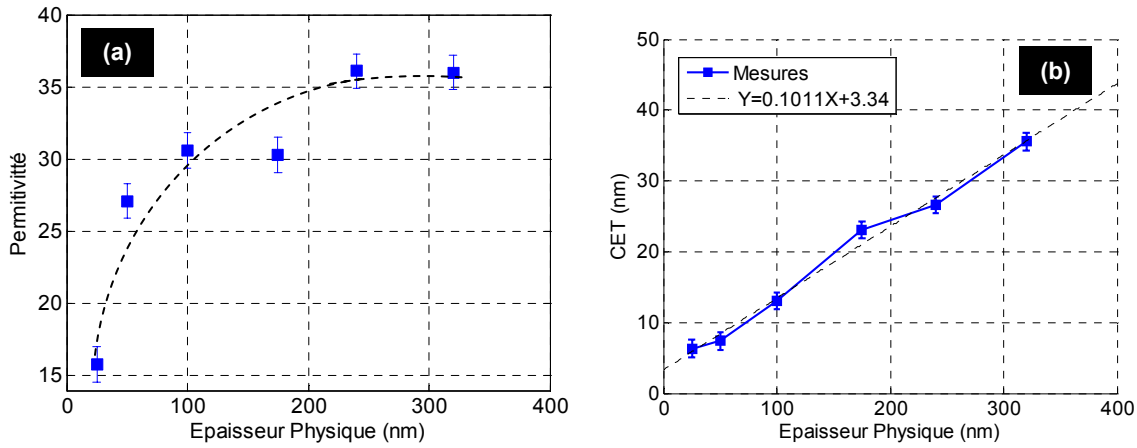



***Figure IV-35 : Evolution de la permittivité en fonction de l'épaisseur de films de TiTaO réalisés à 5 sccm d'oxygène (350°C, 300 W et 20 sccm d'Ar)***

Afin d'extraire la permittivité intrinsèque des films de TiTaO, une épaisseur de capacité équivalente, notée CET pour *Capacitance Equivalent Thikness* est considérée : la valeur CET représente l'épaisseur d'oxyde de silicium nécessaire pour obtenir une capacité égale à celle mesurée sur la même surface. La valeur de CET est calculée avec la relation suivante :

$$CET = e_{High-k}\frac{\varepsilon_{SiO_2}}{\varepsilon_{High-k}} = e_{TiTaO}\frac{\varepsilon_{SiO_2}}{\varepsilon_{TiTaO}} \qquad \textit{Équation 14}$$

La Figure IV-35b présente l'évolution du paramètre CET en fonction de l'épaisseur physique du film de TiTaO. Lorsque l'épaisseur physique du film de TiTaO tend vers zéro, la courbe doit théoriquement passer par l'origine. Dans le cas contraire, la valeur du CET à l'origine est égale à l'épaisseur de la couche d'interface entre le TiTaO et le silicium. Ainsi, par extrapolation linéaire de cette caractéristique à l'axe des ordonnées, nous pouvons estimer l'épaisseur de la couche d'interface à 3 nm. Ce résultat est cohérent avec les observations par TEM et la modélisation par ellipsométrie de cette couche d'interface, qui conduisent pour les mêmes conditions de dépôt à la même estimation (de 3 nm) de l'épaisseur de la couche d'interface.

En connaissant l'épaisseur et la nature de la couche d'interface, la permittivité intrinsèque de la couche de TiTaO est calculée à partir de l'Équation 13. En prenant comme permittivité de la couche d'interface celle de l'oxyde de silicium de 3.9, la permittivité des films de TiTaO considérés (dépôts réactifs avec 20% d'oxygène) est de l'ordre de 40 quel que soit l'épaisseur, ce qui est cohérent avec les résultats antérieurs obtenus par Cheng et al. [57-60].

En appliquant la même équation (Équation 13) pour tous les échantillons, la permittivité relative des films de TiTaO réalisés à partir de différentes conditions de dépôt en plasma réactifs est donnée par le Tableau IV-13. Nous observons une légère variation de la permittivité des films de TiTaO avec la concentration en oxygène en phase gazeuse. Toutefois, le faible nombre d'échantillons ne permet pas de conclure sur la tendance des valeurs.

| Echantillon | Débit $O_2/(Ar+O_2)$ (%) | Epaisseur de la couche (nm) | Epaisseur de l'interface (nm) | Permittivité mesurée* | Permittivité de TiTaO** |
|---|---|---|---|---|---|
| **TiTaO-23** | 15 | 125 | 2,2 | 38 ,6 | 44,7 |
| **TiTaO-20** | 20 | 100 | 3 | 31 | 40 |
| **TiTaO-18** | 31 | 105 | 3 | 33,2 | 41,9 |

***Tableau IV-13 : Permittivité des films TiTaO réalisés en plasma réactif ($A/O_2$) en fonction du débit d'oxygène/Débit total ($Ar+O_2$)***
* permittivité mesurée sur les structures MOS (TiTaO/Si)
** permittivité relative de TiTaO en considérant la couche d'interface.

### IV.2.5.2 Caractérisations *I-V*

#### *a. Analyses I-V en tension*

La mesure des courants de fuites du diélectrique s'effectue en plaçant la capacité MOS en régime d'accumulation, c'est-à-dire sous polarisation positive pour une structure MOS de type-N. En effet, de cette manière les courants mesurés sont ceux relatifs à la conduction dans le diélectrique uniquement et le substrat silicium joue ainsi le rôle de l'électrode inférieure de la capacité.

La Figure IV-36 présente les courants de fuite en fonction du champ électrique appliqué aux films de TiTaO réalisés dans les conditions de dépôt du TiTaO-20, et pour des épaisseurs entre 25 et 320 nm. La réponse en courant des films de TiTaO est similaire pour toutes les épaisseurs dans la gamme étudiée. L'évolution de la densité de courant en fonction du champ électrique appliqué à la structure présente trois zones de variation, avec des changements de pente pour des valeurs données du champ électrique qui varient selon l'épaisseur du film diélectrique.

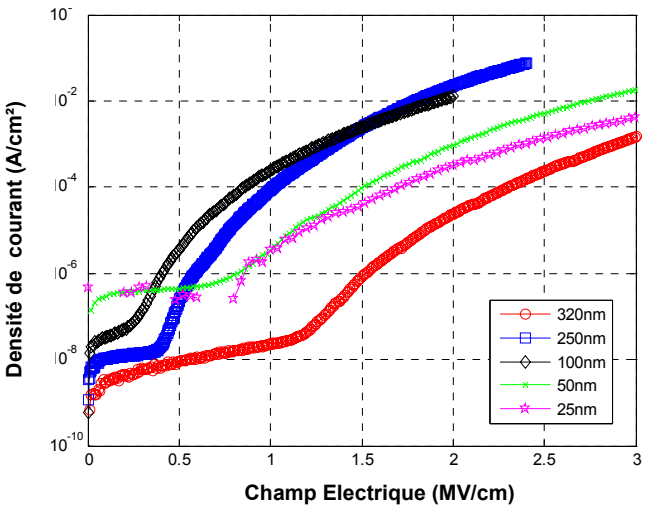



***Figure IV-36 : Evolution des courants de fuite en fonction du champ électrique pour des films TiTaO-20 d'épaisseur variant entre 25 et 320 nm***

Différentes constations peuvent être effectuées à partir de ces caractérisations :

- A faible champ électrique, les courants de fuite augmentent lorsque l'épaisseur des films diminue (de 320 à 25 nm).
- Pour un champ électrique supérieur à 0,5 MV/cm, les films de faibles épaisseurs (25 et 50 nm) présentent des courants de fuite inférieurs à ceux des films plus épais (100 et 250 nm).
- Le comportement du film de 320 nm diffère de celui des films plus minces avec des courants de fuite inférieurs aux autres films dans tous les cas.

Des courants de fuite supérieurs à $10^{-6}$ A/cm$^2$ sont obtenus à 0,7 MV/cm pour les films de TiTaO de 100 et 250 nm. Dans le cas des films plus minces (25 et 50 nm), une telle valeur de courant de fuite est observée dès 0,5 MV/cm. Le film de TiTaO de 320 nm atteint ces valeurs de courant seulement pour un champ électrique supérieur à 1,2 MV/cm.

Dans ses travaux de thèse, S. Salimy a montré que le mécanisme de conduction dans les films de TiTaO s'apparente à une conduction limitée par les charges d'espaces (*ou SCLC pour Space Charge Limited Current*). Ce mecanisme est caractéristique d'un phénomène de transport du courant piloté par le volume du diélectrique, et est par ailleurs corrélé à la présence de charges piègées dans le volume du diélectrique [2].

### *b. Analyses I-V en température*

Une étude des courants de fuites en fonction de la température a été effectuée pour un échantillon d'épaisseur 100nm, réalisé à partir de conditions de dépôt équivalentes aux échantillons TiTaO-20. La dépendance de la densité de courant en température est présentée sur la Figure IV-37 pour des mesures effectuées entre 25 et 125°C par pas de 25°C. A faible champ électrique, le mécanisme de transport du courant limité par les charges d'espaces présente un régime de conduction ohmique, où le courant est alors constant pour une tension appliquée au diélectrique.

Lorsque la température augmente, nous pouvons observer une diminution notable de la valeur du champ électrique de transition entre le régime ohmique et un autre régime de conduction (dit de forte injection) lorsque la température est supérieure à 75°C. Au delà, dans la gamme de température de 75 à 125°C, la transition vers un régime de forte injection est anticipée à champ électrique plus faible. L'origine de la diminution du champ de transition lorsque la température augmente est attribuée à la génération de porteurs de charges par activation thermique [**141**]

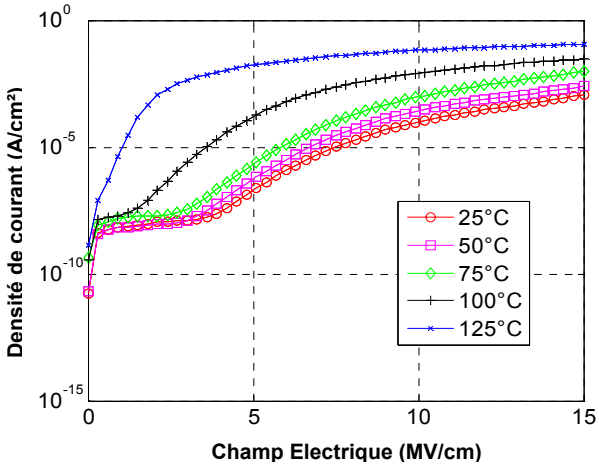



***Figure IV-37 : Evolution des courants de fuite en fonction du champ électrique et de la température entre 25 et 125°C pour le film TiTaO-20 de 100 nm***

### IV.2.6 Bilan de l'étude

Deux séries de films de TiTaO ont été réalisées sur des substrats de silicium par pulvérisation magnétron RF en atmosphère non réactive d'Argon pur et en atmosphère réactive $Ar/O_2$. Leurs propriétés physico-chimiques, optiques et électriques ont été analysées. Les films de TiTaO des deux séries sont homogènes et denses indépendamment des conditions de dépôt. Les analyses par HRETM montrent des films de TiTaO totalement amorphes sans aucun grain cristallisé visibles, en parfaite cohérence avec les analyses par DRX.

Les films de TiTaO de la première série, en plasma non réactif, présentent une composition chimique proche de celle de la cible commerciale $Ti_{0.60}Ta_{0.40}O$ utilisée. Cette composition chimique est indépendante des paramètres de dépôt (puissance RF, température de substrat et débit d'Argon) dans les gammes étudiées. Toutefois, les films de cette série ne présentent pas les propriétés diélectriques attendues (structures MOS en court-circuit) et ont un caractère fortement conducteur, mis en évidence par les analyses ellipsométriques. Ce caractère conducteur a été attribué ici à la présence probable de lacunes d'oxygène en volume.

La deuxième série de films de TiTaO réalisés en plasma réactif $Ar/O_2$, pour une concentration en oxygène entre 5 et 30%, présente des propriétés diélectriques beaucoup plus intéressantes. Dans toute la gamme étudiée, la composition chimique des films est sous-stœchiométrique en Ti et Ta par rapport à la cible utilisée. Une stabilisation de la composition chimique autour de $Ti_{0,3}Ta_{0,2}O$ a été obtenue pour des concentrations en oxygène supérieures à 10%. L'effet majeur de l'introduction d'oxygène dans la phase gazeuse est une augmentation de la concentration en oxygène dans les films TiTaO. Les observations HRTEM mettent en évidence la présence d'une couche d'interface entre la couche TiTaO et le substrat silicium pour tous les échantillons analysés. L'épaisseur de la couche d'interface varie de 1,5 à 3 nm avec une épaisseur maximale de 3 nm observée pour les concentrations d'oxygène les plus élevées (20 et 31%). L'épaisseur de cette couche d'interface est apparue comme étant liée aux conditions de dépôt, i.e. à la concentration en oxygène dans la phase gazeuse.

Un modèle optique, basé sur une loi de dispersion de Tauc Lorentz, a été créé et nous a permis, à partir des mesures par spectroellipsométrie, de caractériser les propriétés optiques des films de TiTaO obtenus en plasma réactif : les films de TiTaO présentent un indice de réfraction moyen de 2,3 (à 1,96 eV) et un gap optique voisin de 3,43, soit une valeur intermédiaire entre les valeurs des gaps optiques de $TiO_2$ et $Ta_2O_5$. Cette caractérisation des propriétés optiques de TiTaO et la définition d'un modèle permettant de décrire parfaitement les caractéristiques optiques des films de TiTaO n'ont à ce jour, jamais été reportées dans la littérature.

Les caractérisations électriques confirment les qualités diélectriques du matériau TiTaO avec l'obtention d'une permittivité diélectrique de 40 extraite pour des couches de 25 à 250 nm, Cette valeur est comparable à la valeur de 45 reportée dans la littérature. Notons que des courants de fuites de $10.10^{-6}A/cm^2$ sont obtenus à 5 V pour des films de 100 nm.

***Cette étude constitue une première étape dans l'optimisation d'un procédé de dépôt de films de TiTaO. Les résultats obtenus confirment le fort potentiel de ce matériau pour l'intégration de capacités de forte densité surfacique en technologie CMOS. En effet, à partir de la constante diélectrique obtenue, une densité de 15 fF/µm$^2$ peut être obtenue pour des capacités MOS réalisées avec des couches de 25nm de TiTaO.***

# *Chapitre V : Résistances intégrées à base d'oxynitrure de Titane (TiON)*

## V.1 Introduction

L'oxynitrure de titane (TiON ou $TiO_xN_y$) présente des propriétés physiques et électriques intermédiaires entre les oxydes de titane (composés semi-conducteurs ou isolants largement utilisés dans l'industrie optique) et les nitrures de titane (composés conducteurs dédiés à des applications dans l'industrie mécanique ou électronique). La structure et la composition chimique de ce matériau varient du TiN au $TiO_2$, selon le rapport O/N dans la couche.

Les principales utilisations de l'oxynitrure de titane concernent les mêmes domaines d'applications que le TiN et le $TiO_2$, à savoir l'industrie microélectronique, mécanique ou optique.

Dans le cadre de cette étude, nous nous sommes intéressés à la synthèse de ce matériau en couches minces pour développer et intégrer des résistances de forte valeur dans une filière silicium CMOS.

En effet, comme nous l'avons exposé dans le chapitre II (§ état de l'art), le TiON peut présenter une résistance par carré de l'ordre de 2 kΩ/□ pour une épaisseur de 50 nm, soit une résistivité de l'ordre de 0,05 Ω.cm.

La résistivité des films de TiON dépend fortement des propriétés volumiques du matériau et particulièrement de la concentration en oxygène et en azote (soit le rapport O/N) dans la couche.

Ce chapitre est divisé en deux parties, l'une dédiée à l'étude des propriétés du matériau TiON et l'autre se rapportant à l'intégration de résistances en couches minces à base de TiON dans la technologie CMOS.

Dans la première partie, après avoir décrit les conditions de dépôt utilisées pour réaliser les films de TiON, nous nous intéresserons à l'effet des paramètres de dépôt sur la vitesse de dépôt et les propriétés physico-chimiques des films de TiON réalisés sur substrat de silicium. Nous présenterons ensuite les caractéristiques électriques des films de TiON déposés sur $SiO_2$, et nous conclurons par la présentation des conditions de dépôts retenues pour réaliser les résistances intégrées.

Dans la deuxième partie, nous décrirons le procédé d'intégration des couches minces résistives (TiON) dans le procédé BEOL de la technologie CMOS silicium. Les performances électriques des résistances après intégration seront mesurées via une caractérisation incluant une mesure de la résistivité et de la linéarité en fonction de la tension et de la température.

## V.2 Description de l'étude

### V.2.1 Conditions expérimentales

Les dépôts de films de TiON ont été effectués par pulvérisation magnétron DC en plasma réactif ($Ar/O_2/N_2$) d'une cible métallique de Titane pur (99.999%) sur des plaques de silicium de type-P (150 mm), d'orientation (100) et de résistivité 5 à 20 Ω.cm. Nous avons utilisé une distance cible-substrat de 15 cm et une vitesse de rotation du substrat de 60 tr/min, valeurs déterminées comme optimales pour l'obtention de films homogènes sur des plaques 6 pouces, au cours de la qualification et de la mise en service de l'équipement[18].

[18] *La distance cible-substrat est mesurée entre le centre de la cible et le centre du substrat (plaque 6 pouces), Les deux paramètres (distance et vitesse de rotation du substrat) ont été optimisés lors de la qualification et mise en marche de l'équipement R&D de MHS Electronics (description au chapitre III).*

La plage de variation explorée pour les autres paramètres dépôt est la suivante :

- Une puissance DC comprise entre 100 et 450 W,
- Une température de dépôt comprise entre 25 et 350°C,
- Un débit de gaz (débit total $Ar+O_2+N_2$) compris entre 16 et 100 sccm, induisant une pression totale dans la chambre de dépôt comprise entre $1.10^{-3}$ et $5.10^{-3}$ mbar, respectivement.
- Le débit d'oxygène a fait l'objet de deux séries d'étude :
    - Fort débit d'oxygène : variation comprise entre 1 et 5 sccm, soit un pourcentage volumique $O_2/N_2$ variant entre 10 et 20%.
    - Faible débit d'oxygène : variation comprise entre 0,25 et 1,5 sccm, soit un pourcentage volumique $O_2/N_2$ inférieur à 10% (de 3 à 6 %).

Les conditions de dépôts utilisés pour réaliser ces deux séries d'échantillons de TiON sont résumées dans le *Tableau V-1.*

| Paramètres de dépôt | Série 1 : fort débit d'oxygène | Série 2 : faible débit d'oxygène |
|---|---|---|
| Cible | Titane (100 mm de diamètre) | |
| Puissance DC (W) | 100 - 450 | 150 - 350 |
| Température de dépôt (°C) | 25 - 350 | 25 - 350 |
| Débit total ($Ar+O_2+N_2$) (sccm) | 16 - 100 | 16 - 50 |
| $O_2/N_2$ (%) | 10 - 20 | 2 - 6 |
| Pression de dépôt (mbar) | $1.10^{-3}$ et $5.10^{-3}$ | $1.10^{-3}$ à $2,76.10^{-3}$ |

***Tableau V-1 : Paramètres expérimentaux utilisés pour réaliser les deux séries de films de TiON.***

Les analyses par EDX de la première série de dépôts de films de TiON, réalisés à fort débit d'oxygène (première série), ont mis en évidence une composition chimique de type $TiO_x$ (x compris entre 1,77 et 2,15), sans aucune incorporation d'azote. Ces premiers résultats nous ont conduits à réaliser une seconde série de films, en réduisant le débit d'oxygène pour tenter d'obtenir une incorporation d'azote et ainsi des films de type $TiO_xN_y$. Seule cette deuxième série nous a permis d'obtenir des films de type TiON. Les résultats de cette deuxième série seront détaillés et discutés dans la partie consacrée à l'étude des propriétés physico-chimiques et électriques des films TiON.

### V.2.2 Caractérisation des échantillons

Les propriétés physico-chimiques de films de TiON ont été étudiées pour des films déposés sur des substrats de silicium, la composition chimique a été détectée par EDX, l'épaisseur et la morphologie des films ont été effectuées par MEB, la structure cristalline a été déterminée par DRX et la microstructure des films a été observée par TEM.

Les propriétés électriques ont été caractérisées sur des films de TiON déposés sur des substrats de silicium avec une couche d'oxyde thermique $SiO_2$ de 30 nm, couche isolante nécessaire pour les mesures de résistivité via la méthode de quatre pointes. Afin de comparer l'homogénéité et l'uniformité des dépôts sur les plaques 6 pouces (150 mm), toutes les caractérisations MEB et EDX ont été effectuées au centre et au bord de la plaque de chaque échantillon. Les variations de l'épaisseur et des concentrations atomiques obtenues, sur ces deux points de mesures, sont respectivement de l'ordre de 6 et 2%. Les résultats présentés dans cette étude sont ceux obtenus au centre de la plaque.

### V.2.3 Effet des paramètres expérimentaux sur la vitesse de dépôt

Dans cette partie, nous allons étudier l'influence des paramètres expérimentaux sur la vitesse de dépôt des couches minces de TiON. Les vitesses de dépôts ont été calculées à partir de l'épaisseur des films mesurée par MEB avec une erreur de mesure estimée de ± 5 nm, soit une précision variant de 1 à 5% pour des épaisseurs variant de 650 à 100 nm, respectivement.

#### V.2.3.1 Effet de la puissance DC

La puissance appliquée à la cible de titane a été variée entre 150 et 350 W, ce qui correspond à des densités de puissance comprises entre 1,9 à 4,5 W/cm respectivement.

La Figure V-1 présente l'évolution de la vitesse de dépôt en fonction de la puissance DC allant de 150 à 350 W, pour des films de TiON réalisés à une température de substrat de 200°C, une pression de dépôt de $2{,}76.10^{-3}$ mbar et un rapport de gaz réactifs $O_2/N_2$ de 2%.

La vitesse de dépôt augmente linéairement avec la puissance DC appliquée. Lorsque la puissance DC passe de 150 à 350 W, la vitesse de dépôt augmente de 1,3 à 4 nm/min, soit une augmentation d'un facteur 3.

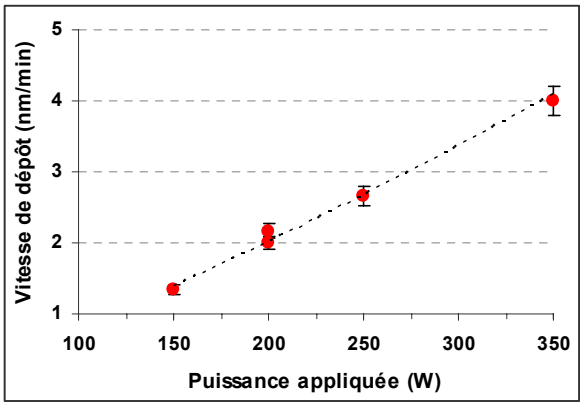



***Figure V-1** : **Evolution de la vitesse de dépôt de films de TiON en fonction la puissance DC appliquée pour des dépôts réalisés à :** 200°C, $2{,}76.10^{-3}$ mbar avec $O_2/N_2$ = 2%*

La puissance DC appliquée à la cible de Titane joue directement sur l'énergie fournie aux atomes d'argon pour pulvériser la cible. Elle constitue ainsi un paramètre de premier ordre pour le rendement de pulvérisation, et par conséquent pour la vitesse de dépôt. Ainsi, comme attendu, la vitesse de dépôt augmente linéairement avec la puissance appliquée. A puissance très élevée, les ions incidents acquièrent une énergie assez grande pour pénétrer à l'intérieur de la cible et le rendement de pulvérisation diminue, ce que nous n'avons pas observé dans la gamme de puissance étudiée.

#### V.2.3.2 Effet de la température de dépôt

L'influence de la température du substrat sur la vitesse de dépôt a été étudié pour trois températures (25, 200 et 350 °C), avec une puissance DC de 350 W, un débit total de gaz ($Ar+O_2+N_2$) de 16 sccm soit une pression de dépôt de $1.10^{-3}$ mbar et un rapport de gaz réactifs $O_2/N_2$ de 3%. La Figure V-2 présente l'évolution de la vitesse de dépôt de films de TiON en fonction de la température de dépôt.

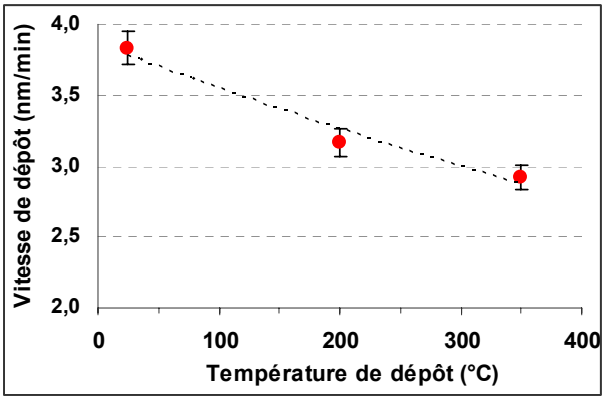



***Figure V-2 : Evolution de la vitesse de dépôt en fonction la température pour des films de TiON** déposés à 350W, $1.10^{-3}$mbar et $O_2/N_2$ de 3%*

Nous observons une diminution linéaire de la vitesse de dépôt avec l'augmentation de la température du substrat. La vitesse de dépôt passe de 3,7 à 2,8 nm/min lorsque la température augmente de 25 à 350°C. Une telle dépendance de la vitesse de dépôt avec la température est généralement reportée dans la littérature, par exemple dans la thèse de A. Ziani pour le dépôt de films LaTiON par pulvérisation cathodique RF [**142**]. La diminution de la vitesse de dépôt en fonction de la température est reliée à une augmentation de la probabilité de rétro-diffusion des espèces parvenant sur le substrat à haute température. De plus, dans le cas des plasmas très concentrés en azote (50 à 70%), une forte densité de fragments moléculaires fortement azotés a été observée, conduisant à une diminution du rendement de pulvérisation. Dans notre cas, le pourcentage volumique en azote dans la phase gazeuse ($N_2$/Ar+$O_2$+$N_2$) est de 50%, nous pouvons donc supposer que ces deux phénomènes s'ajoutent.

En résumé, la vitesse de dépôt est influencée par la puissance DC transmise à la cible et par la température du substrat. D'autres paramètres tels que la pression totale dans l'enceinte de pulvérisation et le pourcentage de gaz réactifs peuvent également influencer la vitesse de dépôt, comme nous l'avons démontré précédemment dans l'étude des films de TiTaO où la vitesse de dépôt diminue en augmentant le débit du gaz réactif l'oxygène (chapitre IV). Afin d'optimiser le nombre d'expériences dans cette série d'échantillon, nous avons travaillé à deux pressions totales de dépôt ($1.10^{-3}$ et $2{,}76.10^{-3}$ mbar). Ainsi, nous avons fait le choix de ne pas étudier l'effet du paramètre pression, bien qu'il puisse avoir un impact non négligeable sur la vitesse de dépôt.

### V.3 Propriétés physico-chimiques des films TiON

Dans ce paragraphe, nous présentons les propriétés physico-chimiques : composition chimique, morphologie et structure cristalline de films de TiON déposés sur silicium.

#### V.3.1 Composition chimique

La composition chimique des films de $TiO_xN_y$ a été déterminée par EDX pour une tension d'accélération des électrons incidents de 7 kV. Nous avons choisi d'exprimer la composition chimique des films à partir des rapports atomiques des éléments oxygène et azote (O et N) par rapport à l'élément titane (Ti) dans la couche. Les résultats obtenus montrent que la composition chimique varie en fonction des paramètres de dépôt étudiés : puissance DC, température de dépôt et débits des gaz réactifs oxygène et azote exprimé par le rapport $O_2/N_2$.

##### V.3.1.1 Effet de la puissance DC sur la composition chimique

Nous avons montré dans le paragraphe précédent que la puissance de dépôt a un effet du premier ordre sur la vitesse de dépôt. Nous avons également étudié l'effet de ce paramètre sur la composition chimique des films. Le Tableau V-2 présente les concentrations atomiques des éléments Ti, O et N et la composition chimique des films de TiON pour les différentes puissances DC appliquées, entre 150 et 350 W, avec les autres paramètres de dépôt fixes: température du substrat à 200°C, débit total des gaz à 50 sccm, soit une pression de dépôt de $2{,}76.10^{-3}$ mbar et un rapport $O_2/N_2$ de 2%.

| Echantillon | Puissance (W) | Autres paramètres | Concentrations atomiques [(a)] (%) | | | O/N | Composition chimique |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | Ti | N | O | | |
| **TiON-$P_1$** | **150** | 200°C<br>50 sccm<br>$2{,}76.10^{-3}$ mbar<br>$O_2/N_2$ = 2% | 28,8 | 6,7 | 64,5 | 9,63 | **$TiO_{2,24}N_{0,23}$** |
| **TiON-$P_{2a}$** | **200** | | 32,2 | 12,2 | 55,6 | 4,56 | **$TiO_{1,73}N_{0,37}$** |
| **TiON-$P_{2b}$** | **200** | | 31,7 | 13,3 | 55 | 4,14 | **$TiO_{1,74}N_{0,42}$** |
| **TiON-$P_3$** | **250** | | 32,8 | 18,8 | 48,4 | 2,57 | **$TiO_{1,48}N_{0,57}$** |
| **TiON-$P_4$** | **350** | | 36,2 | 26,8 | 37 | 1,38 | **$TiO_{1,02}N_{0,74}$** |

***Tableau V-2 : Concentration atomique et composition chimique de films de TiON déposés sur substrat silicium en fonction de la puissance DC appliquée à la cible,*** *(a) concentrations atomiques détectées par EDX*

En augmentant la puissance DC de 150 à 350 W, nous observons les variations suivantes :

- Le pourcentage de Titane augmente de 28,8 à 36,2%, soit une augmentation de 25%,
- Le pourcentage d'oxygène suit une tendance inverse, il varie de 64,5 à 37%, soit une diminution de 40%.
- La quantité d'azote varie fortement dans les films de TiON avec une augmentation de 6,7 à 26,8% soit une croissance d'un facteur 4.

En augmentant la puissance appliquée à la cible de 150 à 350 W, la tension de polarisation de la cible croît de 425 à 457 V, ce qui fait augmenter le nombre de particules éjectées de la cible. La présence d'un plus grand nombre de particules pulvérisées dans le plasma augmente considérablement le nombre de collisions ce qui réduit le libre parcours moyen des espèces et entraîne une diminution de l'énergie des atomes venant former la couche TiON sur le substrat. La re-pulvérisation d'espèces adsorbées sur le substrat est ainsi diminuée, ce qui favorise l'incorporation d'azote devant celle d'oxygène.

L'évolution des pourcentages atomiques des éléments Ti, O et N en fonction de la puissance DC appliquée pour des films de $TiO_xN_y$ est présentée sur la Figure V-3a. Les pourcentages atomiques des trois éléments (Ti, O et N) varient linéairement en fonction de la puissance appliquée, avec une variation très significative des concentrations en oxygène et azote par rapport à celle du titane. Une composition chimique $TiO_{1,02}N_{0,74}$ est obtenue pour un dépôt réalisé à 350 W.

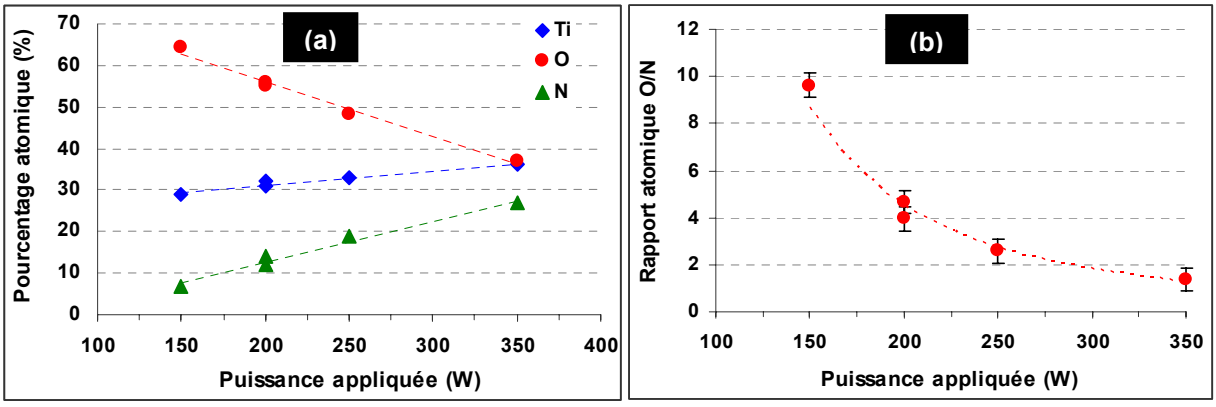



***Figure V-3 : Effet de la puissance DC appliquée à la cible sur (a) les pourcentages atomiques des éléments Ti, O et N et (b) rapport atomique O/N dans les films de TiON déposés à :*** *Température : 200°C, pression totale : $2{,}76.10^{-3}$ mbar avec $O_2/N_2$ = 2%.*

En traçant le rapport des quantités d'oxygène et d'azote dans la couche (O/N) en fonction de la puissance DC (*Figure V-3b*), nous observons une décroissance exponentielle du rapport O/N avec la puissance DC. L'incorporation d'oxygène et d'azote dans la couche est ainsi très sensible à la puissance DC appliquée à la cible.

***L'avantage d'une telle variation est la possibilité de contrôler la quantité d'oxygène et d'azote incorporée dans les films TiON en variant la puissance appliquée à débit de gaz réactifs constant.***

#### V.3.1.2 Effet de la température de dépôt sur la composition chimique

Le deuxième paramètre étudié est l'effet de la température du substrat sur la composition chimique. Le *Tableau V-3* présente les concentrations atomiques des éléments Ti, O et N et la composition chimique des films de TiON en fonction de la température du substrat. Une variation significative est observée pour les pourcentages d'azote et d'oxygène dans la couche.

- La quantité d'oxygène dans les films de TiON est d'autant plus élevée que la température de dépôt est faible, une diminution de l'ordre de 30% est observée en variant la température du substrat de 25 à 350°C.
- Un gain de 20% sur la quantité d'azote est obtenu en augmentant la température de dépôt de 25 à 350°C
- Le pourcentage de Ti varie peu (5%) avec la température de dépôt et reste dans la marge d'erreur des pourcentages atomiques détectés par analyses EDX.

| Echantillon | Température (°C) | Autres paramètres | Concentrations atomiques [(a)] (%) | | | O/N | Composition chimique |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | Ti | N | O | | |
| **TiON-$T_1$** | **25** | 350 W<br>16 sccm<br>$1.10^{-3}$ mbar<br>$O_2/N_2$=3% | 43,5 | 38,1 | 18,4 | 0,48 | **$TiO_{0,9}N_{0,4}$** |
| **TiON-$T_2$** | **200** | | 42,7 | 42,5 | 14,8 | 0,35 | **$TiO_1N_{0,35}$** |
| **TiON-$T_3$** | **350** | | 41,4 | 46 | 12,6 | 0,27 | **$TiO_{1,1}N_{0,3}$** |

***Tableau V-3 : Concentrations atomiques et composition chimique de films de TiON déposés à plusieurs température du substrat***
*(a) concentrations atomiques détectées par EDX*

L'évolution des pourcentages atomiques des éléments Ti, O et N dans les films $TiO_xN_y$ en fonction de la température du substrat est présentée sur la Figure V-4a. Les concentrations atomiques des trois éléments évoluent linéairement avec la température, avec une variation légèrement plus significative pour l'oxygène et l'azote. Toutefois, la dernière colonne du Tableau V-3 montre que la variation est peu significative sur la composition chimique globale qui est voisine de $TiON_{0.35}$. La réactivité de l'oxygène avec le titane est supérieure à celle de l'azote, d'où la difficulté d'incorporer de l'azote dans les films réalisés dans la première série. Dans le cas de films de $TiO_x$ pur, une élévation de température provoque une augmentation de la teneur en oxygène dans la couche. De plus, la littérature met en évidence, pour des oxydes de titane, une rupture des liaisons Ti-O favorisée pour des températures supérieures à 400°C.

Cependant, dans notre cas et dans la gamme de température étudiée (25-350°C), nous observons plutôt une diminution de la quantité d'oxygène dans le film. L'effet observé est faible, mais la gamme de température étudiée l'est également. Nous pouvons donc supposer que l'augmentation de température favorise la rupture de liaisons Ti-O, pouvant permettre la formation de liaisons Ti-N et ainsi l'incorporation d'azote dans le matériau. Des dépôts à une température supérieure à 400°C auraient pu permettre de confirmer cette hypothèse. Toutefois d'un point de vue technologique, cette voie allait à l'encontre des objectifs fixés et n'a pas été retenue pour deux raisons :

- L'augmentation de température est associée à une diminution de la vitesse de dépôt (Figure V-2),
- Le procédé BEOL nous impose la mise au point de procédés à une température inférieure à 400°C.

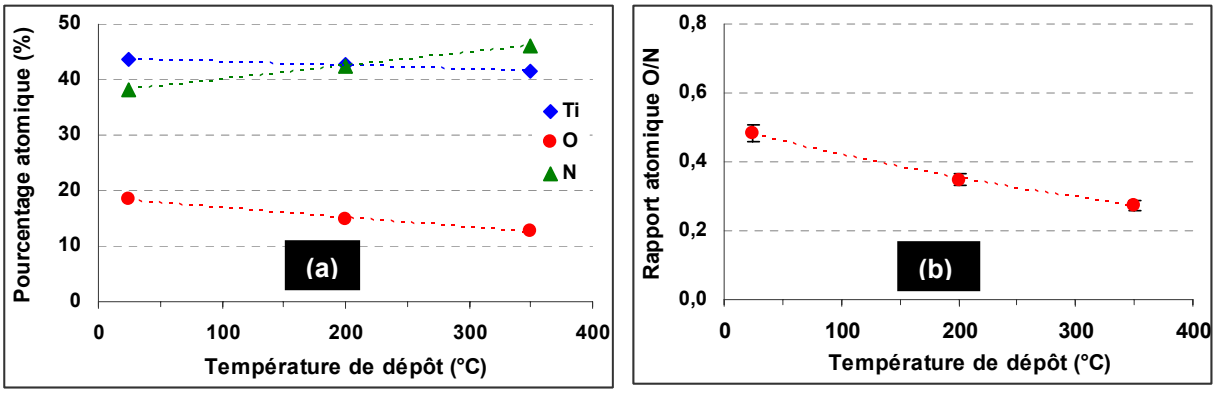



***Figure V-4 : Effet de la température du substrat sur (a) les pourcentages atomiques des éléments Ti, O et N et (b) rapport atomique O/N dans les films de TiON déposés à :*** *Puissance DC : 350 W, pression totale : 1.10$^{-3}$ mbar avec $O_2/N_2$ = 3%.*

### V.3.1.3 Effet du rapport de gaz $O_2/N_2$ sur la composition chimique

Le Tableau V-4 présente les concentrations atomiques des éléments Ti, O et N et la variation de la composition chimique des films TiON avec le débit de gaz réactif $O_2/N_2$. La variation du rapport de gaz $O_2/N_2$ a été étudiée pour un débit d'azote fixe de 25 sccm et un débit d'oxygène variant entre 0,2 et 0,5 sccm, en maintenant une pression totale de 2,76.10$^{-3}$ mbar grâce à l'ajustement du débit d'argon dans la phase gazeuse. Pour une faible variation du rapport $O_2/N_2$, entre 0,8 et 2, nous observons une quantité de titane stable et une variation significative des pourcentages d'azote et d'oxygène:

- La concentration en oxygène augmente de 48,8 à 55,4%, soit une augmentation de 15%.
- La concentration en azote diminue de 18,9 à 12,8%, soit une diminution de l'ordre de 30%, ce qui est équivalent à deux fois le gain en oxygène.

Les travaux de la littérature montrent que le débit d'oxygène joue un rôle de premier ordre sur la composition chimique des films de TiON. Etant donné que le contrôle de ce paramètre est délicat et afin de vérifier la reproductibilité des dépôts et des concentrations atomiques obtenues par EDX, nous avons reproduit les mêmes conditions de dépôt pour les deux échantillons TiON-$D_{3a}$ et TiON-$D_{3b}$ (Tableau V-4) avec un rapport $O_2/N_2$ de 2%.

Le résultat obtenu en terme de concentrations atomiques est identique et bien reproductible, les fluctuations des valeurs observées sont de l'ordre de 2% et donc dans la marge d'erreur d'analyse par EDX de l'ordre de 5%.

| Echantillon | $O_2/N_2$ (%) | Autres paramètres | Concentration atomique [(a)] (%) | | | O/N | Composition chimique |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | Ti | N | O | | |
| TiON-$D_1$ | 0,8 | 200 °C 200 W 50 sccm $2,76.10^{-3}$ mbar | 32,3 | 19 | 49 | 2,6 | $TiO_{1,5}N_{0,6}$ |
| TiON-$D_2$ | 1,6 | | 33 | 14 | 53 | 3,7 | $TiO_{1,6}N_{0,4}$ |
| TiON-$D_{3a}$ | 2 | | 32 | 12,3 | 55,6 | 4,5 | $TiO_{1,7}N_{0,4}$ |
| TiON-$D_{3b}$ | 2 | | 32 | 13 | 55,4 | 4,3 | $TiO_{1,7}N_{0,4}$ |

***Tableau V-4 : Evolution des concentrations atomiques et de la composition chimique des films de TiON en fonction du rapport des débits de gaz réactifs $O_2/N_2$.***
*(a) concentrations atomiques déterminées par EDX*

L'évolution des pourcentages atomiques des éléments Ti, O et N dans les films $TiO_xN_y$ en fonction du rapport des gaz réactifs $O_2/N_2$ est présentée sur la *Figure V-5a*. Les concentrations atomiques des trois éléments évoluent linéairement en fonction du rapport $O_2/N_2$. En traçant le rapport de concentration O/N dans les films en fonction du rapport $O_2/N_2$ dans la phase gazeuse (Figure V-5b), nous observons une augmentation linéaire du rapport O/N. La concentration en oxygène dans les films augmente logiquement avec celle du débit d'oxygène dans la phase gazeuse pour un débit d'azote et une pression totale constants. Il s'agit d'une évolution classique souvent reportée dans la littérature [**143**, **144**] pour les films d'oxynitrure réalisés en atmosphère réactive ($O_2/N_2$).

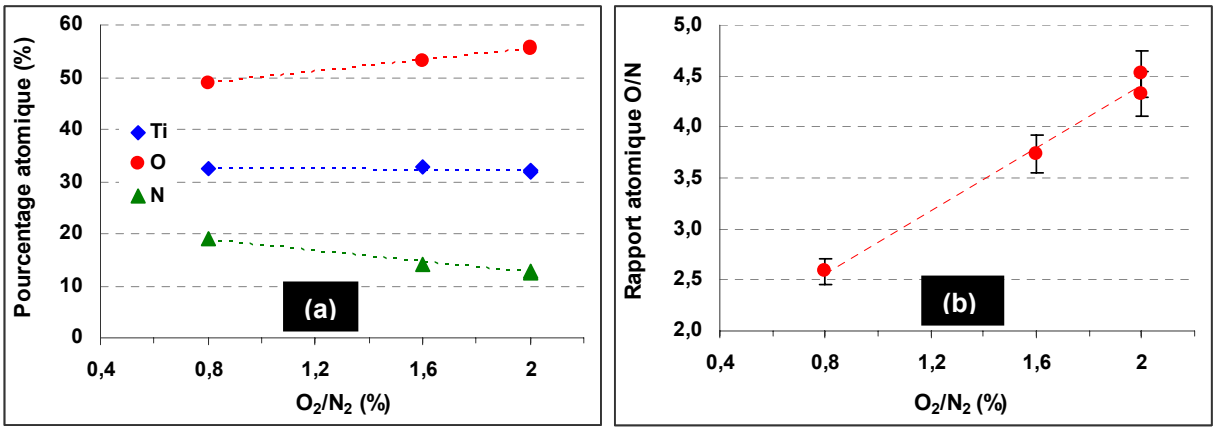



***Figure V-5 : Effet du rapport $O_2/N_2$ dans la phase gazeuse sur (a) les pourcentages atomiques des éléments Ti, O et N et (b) rapport atomique O/N des films de TiON réalisés à :***
*température : 200°C, puissance DC : 200 W et pression totale : $2,76.10^{-3}$mbar*

***Les résultats des analyses par EDX montrent que la composition chimique des films de TiON déposés sur silicium dépend fortement des paramètres de dépôt: puissance DC, température du substrat et bien sûr quantité d'oxygène dans la phase gazeuse, exprimée par le rapport $O_2/N_2$. Si la puissance appliquée et la température du substrat favorise l'incorporation d'azote par rapport à celle de l'oxygène, la quantité d'oxygène en phase gazeuse produit l'effet inverse soit une incorporation d'oxygène au dépend de celle de l'azote dans les films. Parallèlement à ces deux évolutions, la concentration en titane peut être considérée constante, elle est plus sensible à la puissance appliquée qu'aux deux autres paramètres.***

### V.3.1.4 Effet de l'interaction des différents paramètres

Dans la partie précédente, nous avons étudié l'effet de chaque paramètre sur la composition chimique, indépendamment les uns des autres. le paramètre étudié est varié dans une gamme de valeurs en fixant les autres paramètres. Or au cours d'un procédé de dépôt de couches minces, des interactions ou synergies entre deux ou plusieurs paramètres de dépôt peuvent exister. Donc, pour étudier l'interaction de ces paramètres et leur effet sur la composition chimique, nous avons réalisé un plan d'expérience en considérant deux valeurs pour chaque paramètre :

- Une puissance appliquée de 200 et 350 W
- Une température de 25 et 350°C
- Un rapport $O_2/N_2$ inférieur à 6% avec une pression totale de $2{,}76.10^{-3}$ mbar.

Etant donné que le rapport $O_2/N_2$ est en lien direct avec le débit d'oxygène dans la phase gazeuse, nous avons choisi de tracer l'évolution des concentrations atomiques en fonction du débit d'oxygène pour cette série d'échantillons.

Les résultats des mesures par EDX sont résumés dans le Tableau V-5.

| Puissance (W) | Débit de $O_2$ (sccm) | Concentrations atomiques [(a)] (%) | | | | | | Rapports atomiques | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | ambiante | | | 350°C | | | ambiante | | | 350°C | | |
| | | O | N | Ti | O | N | Ti | O/Ti | N/Ti | O/N | O/Ti | N/Ti | O/N |
| 200 W | **0,25** | 30 | 28,5 | 42 | 19 | 38 | 42,7 | 0,7 | 0,7 | 1 | 0,45 | 0,9 | 0,5 |
| | **0,5** | 39 | 22 | 37,5 | 32,4 | 27,7 | 40 | 1 | 0,6 | 1,76 | 0,8 | 0,7 | 1,17 |
| | **0,75** | 45,7 | 16 | 38 | 39,5 | 22,4 | 38 | 1,2 | 0,4 | 2,8 | 1 | 0,6 | 1,76 |
| | **1,5** | 60 | 4 | 36 | 60 | 4 | 36 | 1,7 | 0,12 | 14,37 | 1,7 | 0,1 | 15,2 |
| 350 W | **0,25** | 18,4 | 38 | 43,5 | 15 | 42,5 | 42,7 | 0,4 | 0,9 | 0,9 | 0,35 | 1 | 0,35 |
| | **0,5** | 26,7 | 33 | 40,4 | 19 | 39,7 | 41,4 | 0,66 | 0,8 | 0,8 | 0,46 | 0,96 | 0,5 |
| | **0,75** | 33,4 | 26,7 | 40 | 27 | 33,5 | 39,5 | 0,84 | 0,67 | 1,25 | 0,7 | 0,85 | 0,8 |
| | **1,5** | 50,7 | 12,5 | 37 | 45 | 17,5 | 37,5 | 1,4 | 0,34 | 4 | 1,2 | 0,47 | 2,6 |

***Tableau V-5 : Concentrations et rapports atomiques de films de TiON en fonction des différents paramètres influents (puissance DC, température du substrat et débit d'oxygène)***
*(a) concentrations atomiques détectées par EDX*

Pour une variation du débit d'oxygène de 0,25 à 1,5 sccm, les pourcentages atomiques des trois éléments (Ti, O et N) varient de la manière suivante :

***A température ambiante :***

- La quantité d'oxygène incorporée dans le film de TiON augmente de 29 à 60% à 200 W et de 18 à 50% à 350 W.
- La quantité d'azote suit la tendance inverse avec une diminution de 28 à 4% à 200 W et de 38 à 12% à 350 W.

***A une température de 350°C :***

- La quantité d'oxygène incorporée dans le film de TiON varie de 19 à 60% à 200 W et de 14 à 45% à 350 W.
- La quantité d'azote subit un effet antagoniste et diminue de 38 à 4% à 200 W et de 42 à 17% à 350 W.

La quantité de titane varie entre deux valeurs moyennes de 42 à 36% pour les deux puissances et les deux températures considérées ici.

La Figure V-6 reprend ces résultats et présente l'évolution des pourcentages atomiques des éléments Ti, O et N des films TiON en fonction du débit d'oxygène pour les deux températures de substrat (25 et 350°C) et les deux puissances DC (200 et 350 W). Les concentrations atomiques des différents éléments évoluent linéairement en fonction du débit d'oxygène quelque soit la température et la puissance de dépôt.

La concentration d'oxygène dans la couche augmente avec le débit d'oxygène, tandis que les concentrations d'azote et de titane suivent la tendance inverse, soit une diminution de leur concentration en fonction du débit d'oxygène avec notamment une variation importante pour l'azote.

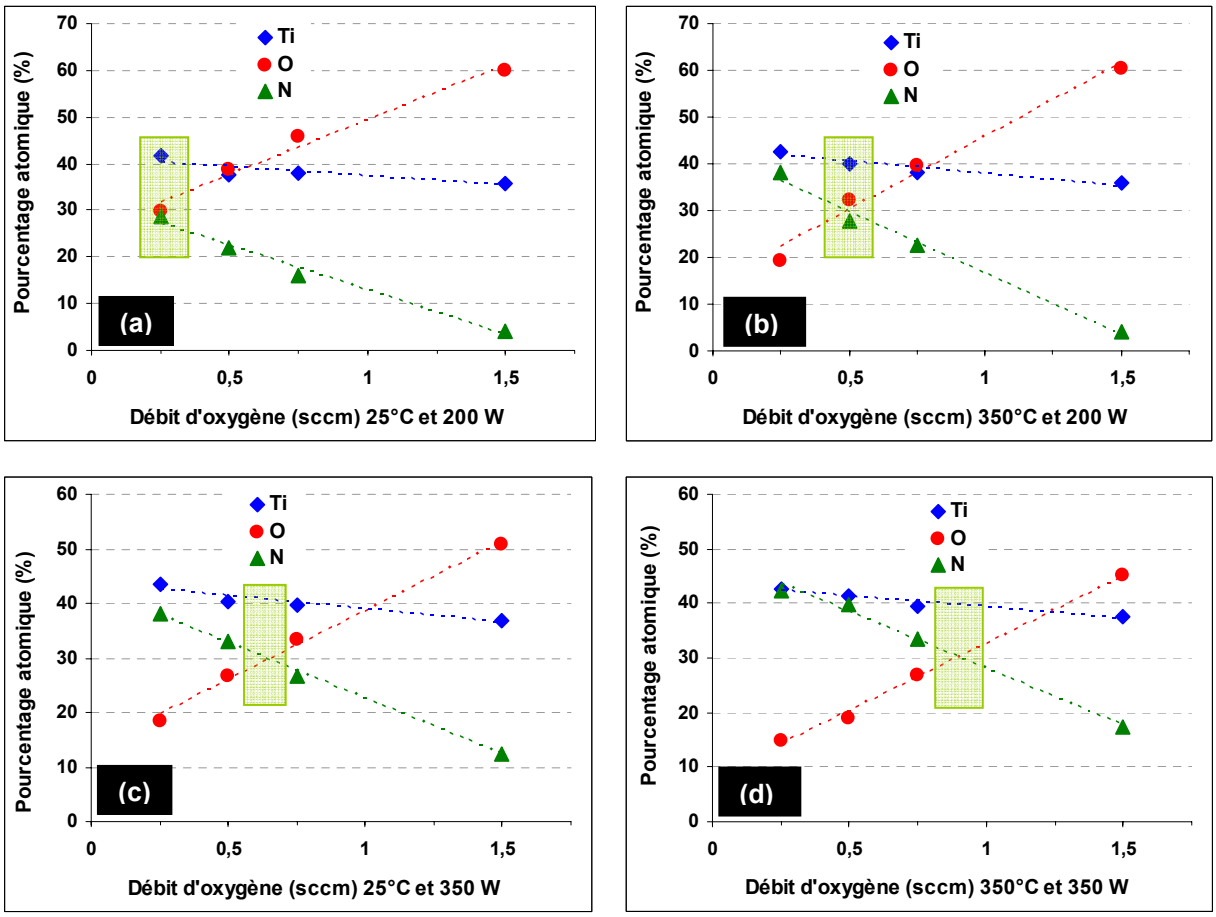



***Figure V-6 : Evolution des pourcentages atomiques en fonction du débit d'oxygène avec***
*(a) @ 25°C et 200 W et (b) @ 350°C et 200 W*
*(c) @ 25°C et 350 W et (d) @ 350°C et 350 W*

Nous observons également, qu'en variant le débit d'oxygène, un pourcentage d'azote et d'oxygène identique de 30% et un pourcentage de titane de 40% sont obtenus pour différentes configurations des paramètres de dépôt. Nous pouvons considérer ces pourcentages atomiques comme un point d'équilibre, illustré par le carré vert sur la *Figure V-6*. Ce point est translaté vers les forts débits d'oxygène au fur et à mesure que la puissance DC et/ou la température du substrat augmentent. Ainsi, une même composition chimique ($TiO_{0.75}N_{0.75}$) peut être obtenue en variant un seul des paramètres de dépôt : la température du substrat ou la puissance DC, et ce, dans une gamme de débits d'oxygène relativement faible.

D'un point de vue procédé technologique, une telle observation est particulièrement intéressante car elle peut permettre de retrouver une composition précise $TiO_xN_y$, en variant l'un ou l'autre des paramètres expérimentaux pour compenser la variation d'un autre paramètre, dont la valeur serait limitée par des contraintes techniques sur le procédé.

***Par exemple, un film de même composition chimique peut être obtenu à température ambiante ou à 350°C en adaptant la valeur de puissance DC ou inversement.***

La Figure V-7 présente l'évolution du rapport atomique O/N dans les films TiON de cette série en fonction du débit d'oxygène pour les deux températures de substrat et les deux puissances DC considérées. Nous observons une évolution exponentielle du rapport O/N en fonction du débit d'oxygène avec une grande variation pour les films réalisés à faible puissance (200 W).
L'effet de la température sur le rapport O/N dans la couche est significatif pour les films réalisés :

- A faible température (25°C), lorsqu'elle est associée à une faible puissance (200 W) et un faible débit d'oxygène (0,25 à 0,5),
- A température élevée (350°C), lorsqu'elle est associée à une puissance élevée (350 W) et un fort débit d'oxygène (0,75 à 1,5).

Ce résultat confirme, à nouveau, l'impact et l'importance de la puissance appliquée à la cible et la température du substrat sur l'incorporation d'azote et d'oxygène dans les films TiON.

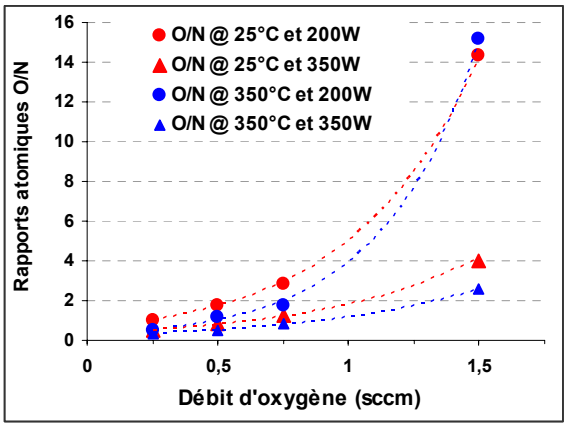



***Figure V-7 : Evolution du rapport atomique O/N en fonction de débit d'oxygène pour les films de TiON réalisés à une température de substrat de 25 et 350°C et une puissance DC de 200 et 350 W***

En résumé, La quantité d'oxygène dans les films de TiON est d'autant plus élevée et la quantité d'azote est d'autant plus faible que :

- Le débit d'oxygène dans la phase gazeuse est élevé,
- La puissance DC et la température du substrat sont faibles.

Ainsi pour les films de TiON déposés par pulvérisation magnétron DC, dans la gamme considérée dans cette étude et pour les paramètres étudiés, le débit d'oxygène et la puissance DC sont des paramètres de premier ordre. La température de dépôt est par contre un paramètre au second ordre dans les variations de la composition chimique des films. Une interaction entre ces trois paramètres expérimentaux est mise en évidence et peut modifier la composition chimique des films TiON obtenus.

***Pour conclure, une modification des pourcentages d'oxygène et d'azote dans la couche à débit d'oxygène constant est envisageable par un ajustement de la puissance de dépôt et/ou de la température du substrat, soit deux paramètres beaucoup plus facile à contrôler finement qu'un faible débit d'oxygène. Nos résultats montrent ainsi qu'il est possible de faire varier et de contrôler le rapport O/N des couches d'oxynitrure de titane en optimisant la température et la puissance de dépôt. Ces résultats sont tout à fait originaux et n'ont, à notre connaissance, encore jamais été reportés dans la littérature[19].***

### V.3.2 Morphologie des films de TiON

L'effet des paramètres de dépôt sur la morphologie des couches TiON n'a pas fait l'objet d'une étude détaillée et systématique. Cependant, deux paramètres (température du substrat et pression de dépôt) sont souvent reportés dans la littérature comme les paramètres les plus influents sur la structure d'une couche mince.

En effet, d'après Thornton [**145**], un modèle qualitatif décrit la microstructure d'une couche mince pulvérisée en fonction de la pression de travail et du rapport des températures $T_s/T_f$ avec $T_s$ la température du substrat et $T_f$ la température de fusion du matériau. Ce modèle est basé sur les travaux de Movchan et Demchishin proposé à l'origine pour des films réalisés par évaporation. Dans ce modèle, Thornton décrit trois zones de morphologies distinctes et une zone de transition, représentatives des quatre types de morphologies (*Figure V-8*).

Les limites de chaque zone dépendent de la pression de travail (en mTorr) et du rapport $T_s/T_f$.

- ***La zone I :*** présente une structure colonnaire caractérisée par des colonnes séparées par des espaces vides formant un film poreux. Cette morphologie s'explique par l'absence de diffusion de surface des atomes à faible température.
- ***La zone T :*** présente une morphologie fibreuse très dense. Cette zone traduit, à basse pression, l'effet du bombardement du film en croissance par les atomes de vapeur plus énergétiques.
- ***La zone II :*** présente une structure colonnaire séparée par des joints de grains bien définis, la structure devient très dense grâce à la diffusion rapide des atomes à température plus élevée.
- ***La zone III :*** présente une microstructure caractérisée par une taille des grains plus importante et la présence de joints de grains parallèle à surface du substrat.

[19] *Un article à soumettre dans une revue internationale est actuellement en préparation.*

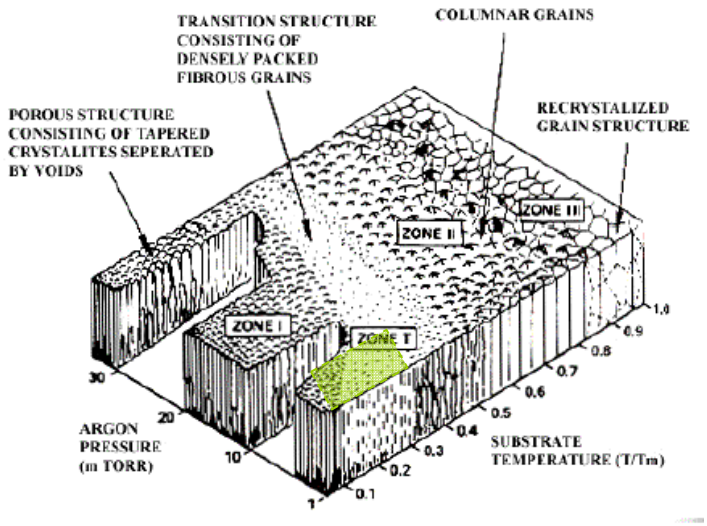



***Figure V-8 : Classification de la morphologie des couches minces de Thornton en fonction du rapport de température ($T_s/T_f$) et de la pression de dépôt [145].*** *Le rectangle vert illustre la gamme des paramètres expérimentaux utilisés pour les dépôts de TiON de cette étude.*

Dans notre cas, les films de TiON observés par MEB ont été réalisés à deux températures de substrat 25 et 350°C et une pression de dépôt inférieure à $2{,}76.10^{-3}$ mbar soit une pression inférieure à 2 mTorr. Le rapport $T_s/T_f$ est calculé pour une température de fusion de TiON comprise entre les températures de fusion de TiN:O et de $TiO_2$ : N[20] ($T_f$ *[TiN]*= 3223 K et $T_f$ *[$TiO_2$]=2113 K).*

- Pour des dépôts à température ambiante (298 K), $T_s/T_f$ est compris entre 0,1 et 0,14,
- Pour des dépôts réalisés à 350°C (623 K), $T_s/T_f$ est compris entre 0,19 et 0,3.

Si nous considérons ces deux températures, le rapport $T_s/T_f$ est donc compris entre 0,1 et 0,3. Théoriquement, dans la gamme étudiée, nous évoluons donc entre la ***zone I*** et la zone de transition (***Zone T***), soit la zone illustrée par le rectangle vert sur la *Figure V-8.*

Les observations MEB des films de TiON réalisés sur silicium mettent en évidence, sur la tranche, une structure colonnaire très dense avec des colonnes plus au moins prononcées (*Figure V-9*). Les colonnes sont visuellement plus distinctes pour les films d'épaisseur 580 nm déposés à température ambiante (*Figure V-9a*) qui se classent donc dans la ***zone I*** du modèle Thornton. Les films d'épaisseur 500 nm déposés à 350°C (*Figure V-9b*) présentent une structure plus dense et se classent ainsi dans la ***zone T*** du même modèle. Ces observations sont bien positionnées dans la zone théorique déterminée à partir du modèle Thornton.

Les *Figure V-9c* et *Figure V-9d* présentent une vue de surface de ces deux films : nous observons une surface granulaire avec une taille de grains relativement faible sans aucune variation visible à l'échelle de notre analyse pour les deux températures de dépôt. Des mesures AFM complémentaires pourraient permettre une étude plus fine de la morphologie de surface.

[20] *Les notations TiN:O et de $TiO_2$:N sont utilisées pour désigner un matériau TiN contenant de l'oxygène, et un matériau $TiO_2$ contenant de l'azote, respectivement.*

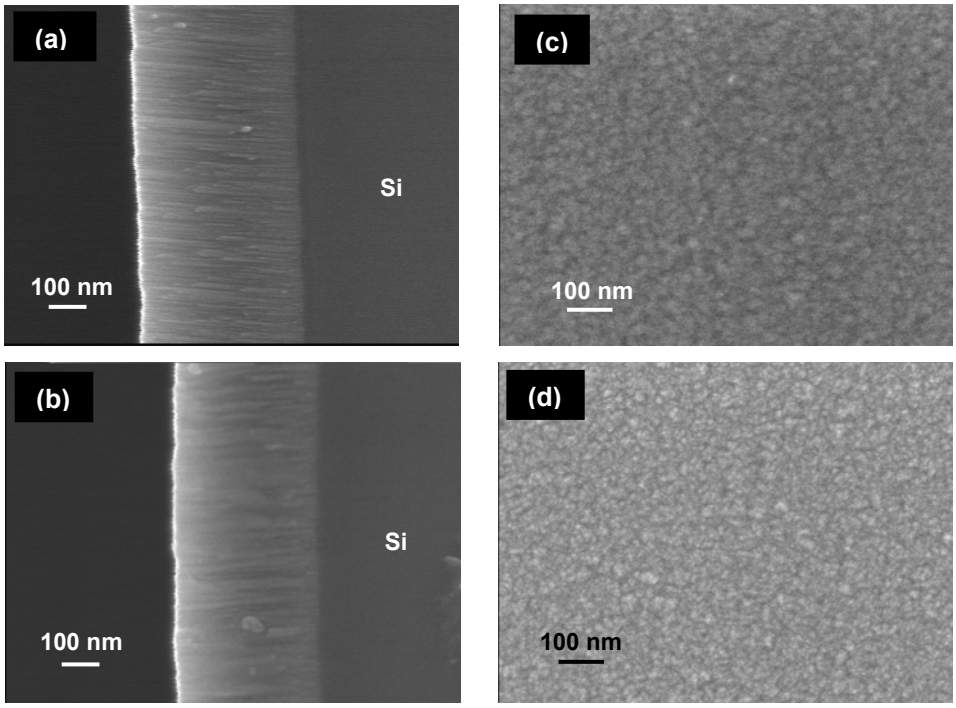



***Figure V-9 : Images MEB de la surface et de la tranche de films TiON déposés sur silicium (a) à température ambiante (b) à 350°C***
*Paramètres expérimentaux : puissance DC 350 W, pression $1.10^{-3}$ mbar avec $O_2/N_2$ = 3%*

***Les films TiON observés par MEB présentent une surface granulaire avec une faible taille de grains et une morphologie colonnaire avec de fines colonnes bien distinctes, notamment dans le cas d'un dépôt à 25°C. Pour une température de 350°C, les colonnes apparaissent de façon moins nettes et la couche est plus dense. Ces observations sont en accord avec le modèle Thornton décrit dans cette section.***

### V.3.3 Structure cristalline des films de TiON

La structure cristallographique des films de TiON reste plutôt méconnue et peu d'informations sont reportées dans la littérature. Cette structure est généralement décrite comme un mélange de deux phases bien connues : TiN et $TiO_x$. Les études cristallographiques révèlent dans la plupart des cas une phase cubique à faces centrées (cfc) de type NaCl correspondant à une solution solide de TiN et TiO et notée Ti(N,O) [**146**, **147**].

Les analyses DRX, en mode Θ-2Θ, des couches minces de $TiO_xN_y$ élaborées sur silicium (100), ne révèlent aucun pic de cristallisation pour les films réalisés à température ambiante et faible puissance (200 W). Cependant, les diagrammes des films obtenus à 350°C avec une puissance DC de 350 W mettent en évidence un matériau cristallisé. Les pics de diffraction correspondant aux plans (111), (200) et (220) sont observés à des valeurs de 2Θ intermédiaires entre les valeurs théoriques des pics des phases TiN et TiO (fiches JCPDS : 087-0626 et 073-1774 respectivement). Nous concluons ainsi à l'obtention d'un film constitué d'un mélange des phases TiN et TiO et de paramètre de maille cristalline intermédiaire.

Les intensités relatives des pics de diffraction des diagrammes de la Figure V-10 diffèrent sensiblement des intensités d'un diagramme de poudre, et suggèrent que les couches minces de TiON présentent une orientation préférentielle selon la direction (200). Cette texture est assez surprenante car, dans la littérature est mentionnée le plus souvent pour des films de TiN, une orientation préférentielle selon le plan (111) [**148**]. Cependant, une telle orientation préférentielle selon (200) a déjà été reportée par M-H. Chan et al [**149**] et est associée à l'incorporation d'oxygène dans la structure TiN. Nous observons, également, que l'intensité des pics évolue en fonction du rapport O/N dans la couche avec des pics plus intenses pour un rapport O/N faible (0,5) soit pour le film de TiON de composition chimique $TiO_{0.46}N_{0.96}$. Ce résultat peut laisser supposer que dans ce cas, la structure est plus proche de celle de TiN et par conséquent plus éloignée de celle de TiO.

***Ainsi, sur la base de ces analyses, nous pouvons considérer la structure cristalline des films TiON comme celle d'une matrice TiN ayant incorporé des atomes d'oxygène.***

| Spectre | Composition chimique | Rapport O/N |
|---|---|---|
| (a) | $TiO_{1.2}N_{0.47}$ | 2,5 |
| (b) | $TiO_{0.68}N_{0.85}$ | 0,8 |
| (c) | $TiO_{0.46}N_{0.96}$ | 0,5 |

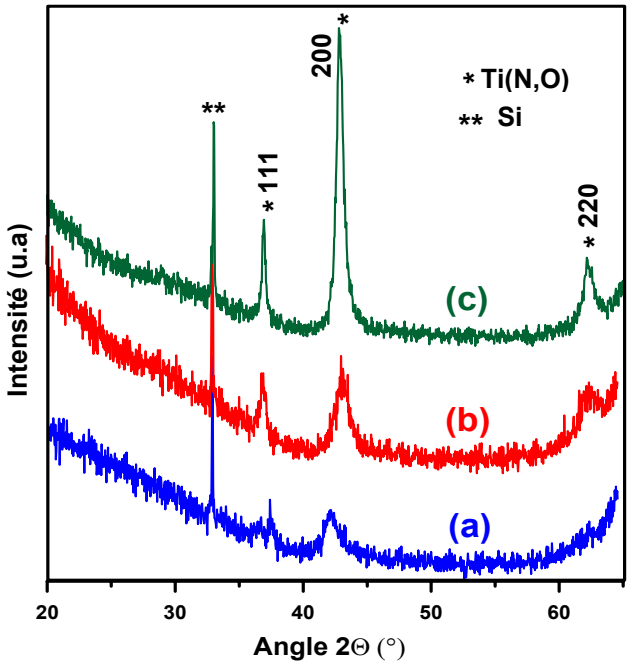
***Figure V-10 : Diagrammes DRX de films de TiON déposés sur silicium en fonction de la composition chimique :***

*(a) Film* ***$TiO_{1.2}N_{0.47}$*** *réalisé @ 350°C, 350 W, 2.76.10$^{-3}$ mbar et $O_2/N_2$ = 6%.*

*(b) Film* ***$TiO_{0.68}N_{0.85}$*** *réalisé @ 350°C, 350 W, 2.76.10$^{-3}$ mbar et $O_2/N_2$ = 3%.*

*(c) Film* ***$TiO_{0.46}N_{0.96}$*** *réalisé @ 350°C, 350 W, 1.10$^{-3}$ mbar et $O_2/N_2$ = 6%.*

** Pics de diffraction de la phase Ti(O,N)*
*** Pic associé à l'interface film/substrat silicium*




## V.4 Effet du recuit sur les films de TiON

L'effet du recuit sur la composition chimique et la microstructure des films de TiON a été étudié par analyses EDX et observations TEM pour des films déposés sur silicium après recuit de 30 min sous flux d'oxygène à 400±10°C. Le recuit a été réalisé dans un four de production, à géométrie horizontale, constitué d'un tube en quartz de volume 76 L, adapté aux plaques 6 pouces. Ce four, adapté à la technologie microélectronique, est configuré pour des recuits basses températures à 600°C, ce qui a nécessité un nouvel étalonnage pour la réalisation de recuits à 400°C. Quelques essais ont été réalisés au préalable sur des plaques factices afin de tester la stabilité en température à 400°C et de contrôler le débit d'oxygène dans le tube. Le recuit a été effectué pour un débit d'oxygène de 2500 sccm, soit un débit volumique de 3,3%.

### V.4.1 Effet du recuit sur la composition chimique

Les concentrations atomiques des éléments Ti, O et N et la composition chimique déterminés par EDX pour des films de TiON avant et après un recuit de 30 min sous flux d'oxygène à 400°C sont rassemblés dans le Tableau V-6 Les analyses par EDX montrent, après recuit, un enrichissement en oxygène de la composition chimique ainsi qu'une très faible diminution de l'azote : soit une augmentation d'environ 20% de la concentration en oxygène dans les films avec le recuit dans les conditions considérées pour cette étude.

| Echantillon | Dépôt | Concentrations atomiques (%) [(a)] | | | | | | Compositions chimiques | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | avant recuit | | | Après recuit | | | | |
| | | O | N | O/N | O/N | O | N | Avant recuit | Après recuit |
| **TiON-1** | 350°C 200 W | 40 | 22,5 | **1,8** | **2,3** | 44 | 19,3 | $TiO_1N_{0,6}$ | $TiO_{1,2}N_{0,5}$ |
| **TiON-2** | | 32,4 | 27,6 | **1,2** | **1,8** | 41,6 | 22,7 | $TiO_{0,8}N_{0,7}$ | $TiO_{1,2}N_{0,64}$ |
| **TiON-3** | | 19 | 38 | **0,5** | **1** | 33,3 | 29,5 | $TiO_{0,45}N_{0,9}$ | $TiO_{0,9}N_{0,8}$ |
| **TiON_4** | 25°C 200 W | 45,7 | 16,2 | **2,8** | **3** | 48,6 | 16 | $TiO_{1,2}N_{0,4}$ | $TiO_{1,4}N_{0,45}$ |
| **TiON_5** | | 38,6 | 22 | **1,8** | **2,2** | 44,2 | 20 | $TiO_1N_{0,7}$ | $TiO_{1,24}N_{0,6}$ |
| **TiON_6** | | 29,6 | 28,4 | **1** | **1,5** | 38,4 | 25,4 | $TiO_{0,7}N_{0,7}$ | $TiO_1N_{0,7}$ |

***Tableau V-6 : Concentrations atomiques et compositions chimiques de films TiON déposés sur silicium avant et après un recuit de 30 min sous flux d'oxygène à 400°C***
*(a) concentrations atomiques déterminées par EDX*

L'évolution du rapport atomique O/N dans les films de TiON avant et après recuit est représentée sur la Figure V-11. Ce tracé met en évidence l'influence du recuit sur la composition chimique des films de TiON. Nous observons ainsi une augmentation similaire de la concentration d'oxygène dans le film avec le recuit, et ce, pour les deux températures de dépôt (25 et 350°C). Le tracé linéaire en vert, correspondant à un effet nul du recuit sur le rapport O/N, illustre que nous avons un enrichissement en oxygène dans tous les cas.

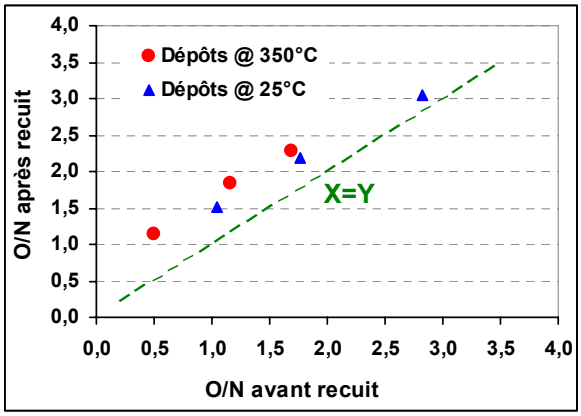



***Figure V-11 : Evolution du rapport atomique O/N avec le recuit de 30mn sous oxygène à 400°C***
*Le tracé linéaire en vert correspond à une situation ou le recuit n'a aucun effet sur le rapport O/N, soit X=Y.*

***Ainsi, dans les conditions de recuit choisies, l'enrichissement en oxygène observé ne se fait pas au détriment de la concentration en azote, ce qui aurait été à l'encontre du résultat recherché, à savoir une concentration d'azote suffisante dans les films.***

### V.4.2 Effet du recuit sur la microstructure

L'effet du recuit sur la microstructure des films de TiON a été analysé par l'observation TEM de structures TiON/Si avant et après recuit à 400°C. La Figure V-12a et la Figure V-12b présentent une vue générale d'une structure TiON/Si avant et après recuit respectivement.

Une observation de l'interface TiON/Si en haute résolution (HRTEM) (Figure V-12c) révèle une bonne adhésion du film de TiON sur le substrat silicium et l'absence de couche d'interface intermédiaire avant recuit dans les conditions de dépôt considérées.

Après un recuit de 30 min à 400°C sous flux d'oxygène, le cliché HRTEM (Figure V-12d) montre clairement l'existence d'une couche d'interface, d'environ 3 nm, entre le film de TiON et le substrat de silicium. Cette couche d'interface a très probablement été générée par une diffusion de l'oxygène vers le silicium pendant le recuit.

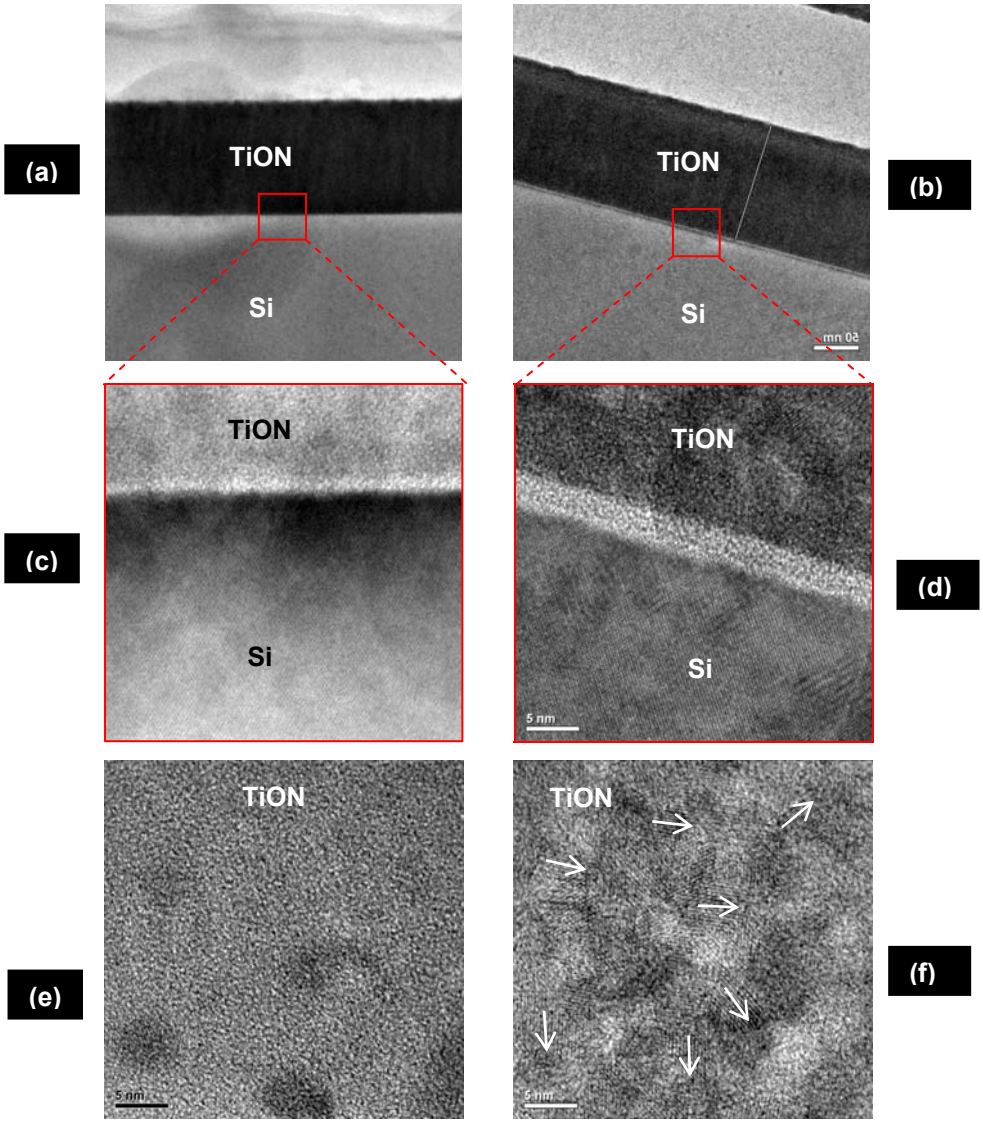



***Figure V-12 : Images TEM et HRTEM de structures TiON/Si vues globale de la structure (a, b), vues de l'interface TiON/Si (c, d) et microstructures en volume du film TiON (e, f) avant et après recuit respectivement.***

L'analyse HRTEM du film en volume avant recuit (Figure V-12e) ne montre pas de zones de cristallisation. Par contre après recuit, une modification significative de la microstructure de la couche de TiON en volume est observée, avec l'observation très nette de plans de cristallisation (Figure V-12f).

Les diagrammes DRX réalisés sur ces deux types de structures ne montrent aucun pic de cristallisation, mais nos analyses HRTEM mettent en évidence la présence de petites cristallites d'environ 5 nm réparties de manière homogène dans tout le volume de la couche de TiON.

***Ainsi, les films de TiON présentent, après un recuit de 30 min sous flux d'oxygène à 400°C, une structure majoritairement amorphe, avec des zones cristallisées à une échelle nanométrique (cristallites d'environ 5 nm).***

### V.5 Propriétés électriques des films de TiON

L'objectif principal de notre étude est de réaliser des films minces d'oxynitrure de titane présentant une résistance par carré (Rs) de l'ordre de 10 kΩ/□. La dépendance de la résistivité des films de TiON en fonction des paramètres de dépôt (température du substrat et débit des gaz réactifs) a déjà été mise en évidence dans la littérature [**150**, **151**]. L'obtention des valeurs de résistances ou des résistivités visées pour nos applications (Tableau I-5) est conditionnée à une sélection optimale des paramètres de dépôt. Comme nous l'avons démontré précédemment, les paramètres de dépôt considérés dans notre étude ont un impact très significatif sur les propriétés physico-chimiques des films de TiON déposés sur silicium. Nous avons donc étudié l'influence de ces paramètres sur la résistivité de films de TiON d'épaisseurs inférieures à 200 nm, déposés sur des substrats $SiO_2$(30 nm)/Si. Il s'agit ici de définir les conditions de dépôts optimales pour l'intégration de couches minces de TiON pour la réalisation de résistances de fortes densités dans la technologie CMOS 0,5 µm de la société MHS Electronics.

Pour corréler les propriétés électriques des films de TiON avec leurs propriétés physico-chimiques et en particulier leur composition chimique, l'influence des paramètres de dépôt sur la résistivité des films de TiON a été étudiée pour des films réalisés sur substrat $SiO_2$/Si dans les mêmes conditions de dépôts que celles utilisées pour l'évaluation des propriétés physico-chimiques du matériau, i.e. dans les mêmes gammes de variation pour chaque paramètre.

#### V.5.1 Résistivité de films TiON en fonction des paramètres de dépôt

Afin de ne considérer que la contribution des films d'oxynitrure de titane, les mesures électriques (résistance par carré) ont été effectuées sur des couches minces déposées sur substrat isolant ($SiO_2$/Si). La résistivité des films a ensuite été calculée en intégrant dans l'équation 5 (chapitre II) l'épaisseur de la couche (mesurée par MEB) et la résistance par carré obtenue par la méthode quatre pointes. Les mesures ont été réalisées sur des plaques 6 pouces via une cartographie en 49 points répartis sur toute la surface. Ainsi, les valeurs de résistivité obtenues représentent une moyenne de 49 valeurs de résistance par carré avec une dispersion moyenne de l'ordre de ±10% sur l'ensemble des plaques mesurées.

### V.5.1.1 Résistivité en fonction de la puissance DC

Comme pour les propriétés physico-chimiques, le premier paramètre étudié a été la puissance DC, dont l'effet a été étudié dans une gamme de 150 à 350 W, en fixant la température du substrat à 200°C, la pression totale de dépôt à $2{,}76.10^{-3}$ mbar avec un rapport $O_2/N_2$ de 2%. Sur la *Figure V-13* est illustrée l'évolution de la résistivité en fonction de la puissance DC dans ces conditions expérimentales.

Comme on peut l'observer sur la figure 13 ci-contre, la résistivité des films diminue avec la puissance DC. La résistivité passe de 2 à 0,04 Ω.cm pour une puissance DC variant de 150 à 350 W, soit une diminution d'un facteur 50. L'évolution de la résistivité, en fonction de la puissance DC appliquée à la cible, suit ainsi la même décroissance exponentielle que le rapport O/N dans les films TiON déposés sur silicium dans les mêmes conditions de variation de puissance (voir Figure V-3b).

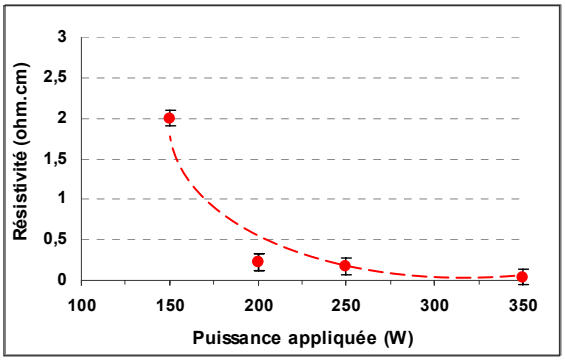



***Figure V-13 : Evolution de la résistivité en fonction de la puissance DC de films de TiON déposés à :*** *température 200°C et pression totale $2{,}76.10^{-3}$ mbar avec $O_2/N_2$ de 2%*

Nous constatons ainsi une forte corrélation entre les propriétés physico-chimiques et électriques des films TiON. Cette corrélation, souvent reportée dans la littérature pour bon nombre de matériaux, sera abordée à la fin de ce chapitre dans une discussion plus large mettant en relation l'interaction des différents paramètres expérimentaux et les valeurs de résistivité des films.

### V.5.1.2 Résistivité en fonction de la température de dépôt

L'influence de la température du substrat sur la résistivité a été étudiée pour des températures de 25, 200 et 350°C, une puissance DC de 350 W, une pression totale de $1.10^{-3}$ mbar avec un rapport de gaz réactifs $O_2/N_2$ de 3%. Les résultats obtenus sont présentés sur la *Figure V-14.*

Nous observons une décroissance de la résistivité avec l'augmentation de la température du substrat. La résistivité des films passe de $2{,}5.10^{-3}$ à $0{,}5.10^{-3}$ Ω.cm lorsque la température augmente de 25 à 350°C soit une évolution d'un facteur 5. Cette diminution est comparable à la variation de la quantité d'oxygène dans la couche, qui diminue également avec la température.

Cependant, la tendance observée sur cette courbe reste à confirmer en raison du faible nombre de mesures effectuées.

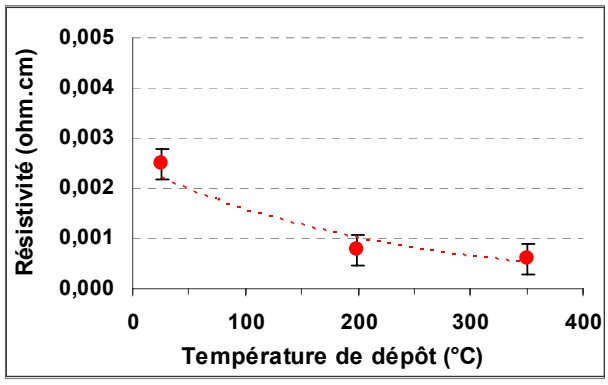



***Figure V-14: Evolution de la résistivité en fonction de la température du substrat pour des films de TiON,*** *obtenus dans les conditions suivantes : puissance DC 200 W, pression totale $1.10^{-3}$ mbar et rapport $O_2/N_2$ de 3%*

La dépendance de la résistivité de films de TiON en fonction de la température est cohérente avec les observations de J. Guillot et al [**152**] dans le cas de films de TiON déposés par MOCVD à des températures variant entre 450 et 750°C.

### V.5.1.3 Résistivité en fonction du rapport de gaz $O_2/N_2$

Le débit de gaz réactif (oxygène et/ou azote) est souvent reporté dans la littérature comme le paramètre le plus influant sur la résistivité d'un matériau donné, ainsi que nous l'avons illustré dans le Tableau II-6 pour les films de TiN [84], de TaN [85-92] et de TiON [103]. Dans le cas du TaN [90], par exemple, la résistivité du matériau augmente avec le débit d'azote utilisé pendant le dépôt, ce qui correspond à une augmentation de la concentration d'azote dans les films. Nous avons donc étudié l'effet du débit de gaz réactifs (rapport $O_2/N_2$) en variant le débit d'oxygène entre 0,2 et 0,5 sccm à débit d'azote constant (25 sccm) pour une température du substrat de 200°C, une puissance DC de 200 W et une pression totale de $2{,}76.10^{-3}$ mbar.

L'évolution de la résistivité en fonction du rapport de gaz réactifs $O_2/N_2$ est présentée sur la Figure V-15. La résistivité augmente avec l'augmentation du rapport $O_2/N_2$. Comme pour la température, la tendance de cette courbe est à interpréter avec précaution en raison du faible nombre de points de mesure. Toutefois, la dépendance observée est similaire à celle citée dans la littérature, à savoir une augmentation de la résistivité avec le rapport de gaz réactifs $O_2/N_2$, ceci est également relié à une augmentation de la concentration en oxygène dans la couche (comme illustré sur la Figure V-5)

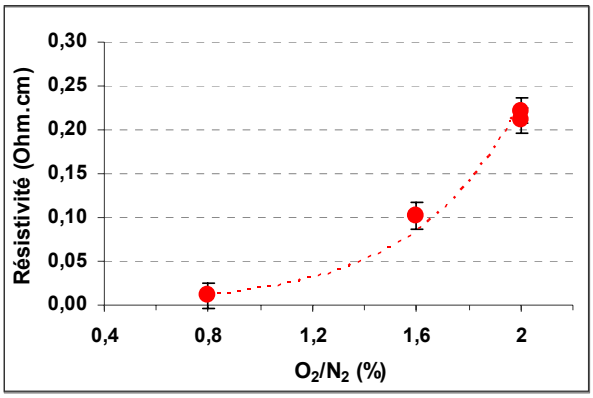



***Figure V-15 : Evolution de la résistivité en fonction du rapport $O_2/N_2$ de films de TiON, avec** : une puissance DC 200 W, une température de 200°C et une pression totale $2{,}76.10^{-3}$ mbar*

### V.5.2 Corrélation entre résistivité et composition chimique dans les films de TiON

Nous avons mis en évidence, dans les paragraphes V.3 et V.5 précédents, l'effet des paramètres expérimentaux sur les propriétés physico-chimiques (composition chimique) et les propriétés électriques (résistivité) des films de TiON déposés sur Si et $SiO_2$/Si respectivement. Afin d'étudier la corrélation entre ces deux propriétés, l'évolution de la résistivité en fonction du rapport O/N déterminé par analyses EDX a été tracée pour toutes les conditions de dépôt confondues (Figure V-16a). La Figure V-16b présente un agrandissement de la zone des faibles rapports O/N représenté en vert sur la Figure V-16a.

Nous observons sur cette figure qu'indépendamment des paramètres de dépôt, la résistivité des films de TiON augmente de manière exponentielle avec le rapport O/N dans les films. La résistivité augmente de 0,001 à 2 Ω.cm pour un rapport O/N variant de 0,3 à 9,6 soit pour des valeurs de résistance par carré de 200 Ω/□ à 400 kΩ/□ pour des épaisseurs de 50 nm. Ainsi, nous pouvons atteindre une large gamme de résistivité de films de TiON en variant le rapport O/N dans la couche.

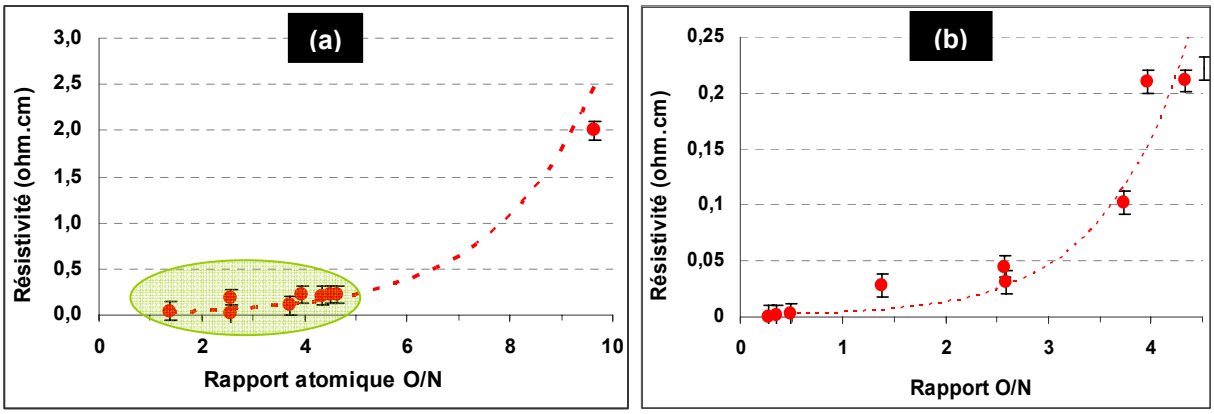



***Figure V-16 : Evolution de la résistivité en fonction du rapport O/N dans la couche des films TiON déposés sur $SiO_2$/Si pour différents paramètres expérimentaux.***

A nouveau, comme souligné au début de cette section, le contrôle de la résistivité par les paramètres de dépôt est intéressant d'un point de vue technologique, car pouvant permettre de retrouver une résistivité précise, en variant l'un ou l'autre des paramètres expérimentaux afin de compenser la variation d'un des autres paramètres dont la valeur serait limitée par des contraintes techniques du procédé : une valeur de résistivité donnée peut être ciblée en variant le rapport O/N dans le film, caractéristique elle-même contrôlée au niveau du procédé de dépôt en variant les paramètres expérimentaux adaptés : puissance DC, température du substrat et/ou débit d'oxygène.

***Ce résultat est tout à fait original à deux titres :***

- ***A notre connaissance, les valeurs reportées dans la littérature pour les films résistifs en général et les films deTiON en particulier sont inférieures à 2 kΩ/□.***
- ***La tendance mise en évidence sur la Figure V-16, illustre parfaitement la corrélation étroite existant entre les propriétés physico-chimiques et les propriétés électriques des films de TiON réalisés par pulvérisation.***

### V.5.3 Reproductibilité des dépôts

Afin de tester la reproductibilité de nos mesures électriques sur les films de TiON, nous avons reproduit un certain nombre de dépôts. Les résultats présentés ici sont ceux de la série de films de TiON déposés sur $SiO_2$/Si pour trois températures de substrat (200, 300 et 350°C), une puissance DC de 200 W et pression totale de $1.10^{-3}$ mbar avec un rapport $O_2/N_2$ de 5%. Cette série a été reproduite trois fois de manière non simultanée sur une période de 6 semaines. Les mesures électriques ont été effectuées par la méthode quatre pointes via une cartographie en 49 points répartis sur une surface circulaire de 140 mm d'une plaque 6 pouces (150 mm). Afin d'augmenter la statistique des mesures, les tests ont été réalisés trois fois sur chaque plaque. L'évolution de la résistivité des films en fonction de la température de dépôt est représentée sur la Figure V-17.

Ainsi, nous confirmons la tendance observée *(Figure V-14*) de l'effet de la température du substrat sur la résistivité : celle-ci décroît lorsque la température augmente de 200 à 350°C. Nous observons également la bonne reproductibilité des dépôts avec une dispersion des valeurs de résistivité de 10 à 20% sur une même plaque et une dispersion inférieure à 5% d'un dépôt à l'autre, ce qui confirme la reproductibilité de nos résultats en termes de procédé et de mesures de résistivité.

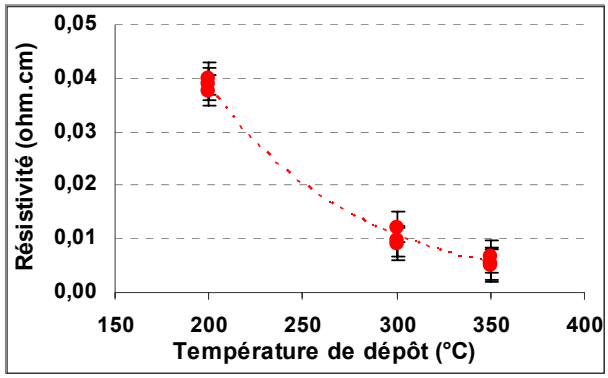



***Figure V-17: Evolution de la résistivité en fonction de la température du substrat de films de TiON déposés à** : puissance DC de 200 W, pression totale de 1.10$^{-3}$ mbar avec $O_2/N_2$ de 5%*

## V.6 Bilan et choix des conditions de dépôt pour l'intégration

Dans cette section, nous présenterons un bilan des principaux résultats de caractérisations physico-chimiques et électriques des films de TiON réalisés sur substrats Si et $SiO_2$/Si. Rappelons, que ce matériau a été choisi pour développer des résistances en couches minces de forte densité (10 kΩ/□) soit une résistivité de 0,05 Ω.cm pour des épaisseurs de 50 nm.

Les films de TiON ont été réalisés par pulvérisation magnétron DC d'une cible de Titane en plasma réactif ($Ar/O_2/N_2$). Nous avons déterminé la composition chimique des films par analyses EDX, la morphologie et l'épaisseur des couches par analyses MEB, la structure cristalline par analyses DRX et enfin la microstructure par observations TEM. Les mesures électriques par la méthode des quatre pointes ont permis de mesurer la résistance par carré et de déterminer la résistivité des films.

Des mesures (épaisseur et composition chimique) au centre et au bord de la plaque ont permis de valider l'homogénéité et l'uniformité des dépôts sur des plaques 6 pouces avec des variations en épaisseur et en concentrations atomiques inférieures à 6 et 2 % respectivement. Suite à ce résultat, l'étude a été menée sur des échantillons pris au centre de la plaque.
Dans cette étude, nous avons mis en évidence l'effet des paramètres de dépôts : la température du substrat, la puissance DC et le rapport des gaz réactifs ($O_2/N_2$) sur les propriétés physico-chimiques et électriques des films TiON.

- La puissance appliquée et la température du substrat favorisent l'incorporation d'azote par rapport à celle de l'oxygène. La quantité d'oxygène en phase gazeuse produit l'effet inverse, soit une incorporation d'oxygène aux dépends de celle de l'azote. Parallèlement à ces deux évolutions, la concentration en titane est quasi-stable, elle est plus sensible à la puissance appliquée qu'aux deux autres paramètres. Ainsi, une modification des pourcentages d'oxygène et d'azote dans la couche à débit d'oxygène constant est envisageable par ajustement de la puissance de dépôt et/ou de la température du substrat, soit deux paramètres beaucoup plus faciles à contrôler qu'un débit d'oxygène dans une gamme de valeurs relativement faible (0,2 à 1,5 sccm).

- Les films de TiON présentent une surface granulaire (analyses MEB), une faible taille de grains est observée. Une morphologie colonnaire dense avec des colonnes fines mieux identifiées pour les films déposés à faible température de dépôt (25°C) que ceux déposés à 350°C sont constatées. Ces observations sont en bon accord avec le modèle théorique de Thornton.

- Concernant les propriétés électriques (résistivité), nous observons une dépendance décroissante de la résistivité (résistance par carré) lorsque la puissance ou la température de dépôt augmente. A l'inverse, l'augmentation du débit d'oxygène a pour effet de faire croître la résistivité, et une tendance similaire est observée lorsque le rapport O/N augmente dans les films de TiON. Une large gamme de résistance par carré de 200 Ω/□ à 400 kΩ/□ a ainsi été obtenue pour un rapport O/N variant de 0,3 à 9,6 soit des valeurs de résistivité entre 0,001 et 2 Ω.cm pour des épaisseurs de 50 nm.

***En conclusion de cette première partie, notre étude met en évidence la possibilité d'atteindre une large gamme de résistivité en variant le rapport O/N dans les films de TiON. Ce résultat est novateur et tout à fait original car, à notre connaissance, les valeurs reportées dans la littérature pour des films résistifs de films de TiON sont inférieures à 2 kΩ/□.***
***La résistivité de films de TiON est, donc, liée au premier ordre au rapport des concentrations atomiques de l'oxygène et de l'azote dans la couche, qui est, lui-même, dépendant des paramètres de dépôt. Ainsi, une gamme de résistivité peut être ciblée en choisissant une composition chimique bien déterminée.***

**Choix des conditions de dépôt pour l'intégration des résistances de fortes valeurs**

L'objectif principal de ce travail est de réaliser des résistances de fortes valeurs (10 kΩ/□) à base de films minces d'oxynitrure de titane, intégrables dans une technologie CMOS tel que défini dans le Tableau I-5. Théoriquement, une valeur de résistance par carré de l'ordre de 10 kΩ/□ correspond à une résistivité de 0,05 Ω.cm pour une épaisseur de 50 nm.
Au vu des résultats obtenus lors de l'étude précédente des propriétés physico-chimiques et électriques des films de TiON, des valeurs de résistances par carré de l'ordre de 10 kΩ/□ sont obtenues pour un rapport O/N de 1,15. Ce rapport est déterminé pour un film de composition chimique moyenne $TiO_{0,8}N_{0,7}$, obtenu pour une température de dépôt de 350°C.
Sur cette base, nous avons choisi deux températures de substrat : **ambiante et 350°C et deux conditions de dépôt**:

- **Une puissance DC de 200 W et une pression totale de $1.10^{-3}$ mbar avec $O_2/N_2$ = 6 %.**
- **Une puissance DC de 350 W et une pression totale de $2,76.10^{-3}$ mbar avec $O_2/N_2$ = 3 %.**

Pour une sélection de dépôts, un recuit à 400°C sous flux d'oxygène a été effectué.
Ces différentes conditions de dépôt ont ainsi été choisies afin de valider les valeurs de résistance des films réalisés après intégration, ainsi que la linéarité en température (TCR) et en tension (VCR).

CONFIDENTIEL

CONFIDENTIEL

CONFIDENTIEL

CONFIDENTIEL

CONFIDENTIEL

Des mesures électriques ont été effectuées sur des nouvelles plaques réalisées dans les deuxième et troisième séries. Les performances électriques post-intégration obtenues sur ces plaques seront présentées dans cette partie.

La *Figure* V-18 présente l'évolution de la résistance par carré des films de TiON après intégration en fonction du rapport O/N déterminé par analyses EDX pour les films de TiON déposés sur silicium (résultats que nous avons présentés dans la première partie de ce chapitre). Nous observons sur la figure ci-contre, une diminution de la résistance par carré avec la température de dépôt : les symboles bleus (dépôts à 350 °C) sont inférieurs aux symboles noirs (dépôts à 25°C), et une augmentation de la résistance par carré avec le recuit est observée quelle que soit la température de dépôt (symboles rouges et roses).

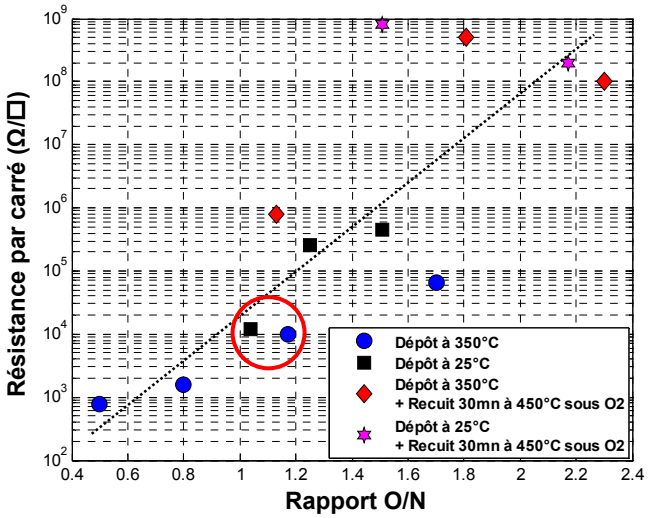



***Figure V-18 : Evolution de la résistance par carré des films TiON après intégration en fonction du rapport O/N dans le film. L'objectif visé de 10 kΩ/□ est signalé en rouge***

Nous observons également que, indépendamment des conditions de dépôt (température de dépôt et/ou recuit), la résistance par carré augmente avec l'augmentation du rapport O/N dans le film. Après recuit et pour les deux températures de dépôt (25 et 350°C), nous atteignons des valeurs de résistances trés élevées supérieures à 100 MΩ/□. Nous retrouvons ainsi des valeurs très proches de celles obtenues sur les films de TiNO déposés pleine plaque sur silicium (soit les résultats obtenus avant intégration et présentés dans la première partie de ce chapitre). Nous confimons ainsi l'obtention d'une large gamme de résistances après intégration du matériau TiON dans un procédé industriel et notons également un effet très significatif du recuit sur la valeur finale de la résistance. La gamme des valeurs de résistance accessibles via ce procédé est donc :

- de 200 Ω/□ à 400 kΩ/□ pour des dépôts TiON sans recuit,
- des valeurs supérieures à 100 MΩ/□ pour des dépôts TiON après un recuit de 30min à 450°C sous oxygène,

***Après intégration, des valeurs de résistances de l'ordre de 10 kΩ/□ (cercle rouge sur la Figure V-18), soit des valeurs conformes aux objectifs fixés, ont été obtenues pour un rapport O/N variant entre 1 et 1,2 soit un rapport identique à celui déterminé avant l'étape d'intégration, i.e. un rapport O/N de 1,15. Ce résultat confirme le choix pertinent des conditions de dépôt et la cohérence des études réalisées au cours de ce travail avant et après intégration de films de TiON.***

**La linéarité en fonction de la température et de la tension**

- ***Linéarité en température***

La linéarité des résistances en température est exprimée par le coefficient TCR en ppm/°C et présentée sur la *Figure* V-19. Quel que soit le procédé mis en oeuvre (i.e. avec ou sans recuit), nous observons une augmentation en valeur absolue du coefficient TCR avec l'augmentation du rapport O/N dans les films (*Figure V-19a).* De plus, ce tracé met en évidence une dispersion croissante des valeurs autour de la valeur moyenne, qui correspond au tracé noir (*Figure V-19a)*. Les valeurs élevées du TCR sont obtenues pour les films déposés à basse température (25°C) et pour les films après recuit. Pour rappel, les dépôts à température ambiante et l'étape de recuit ont été mis en œuvre afin d'étudier leur effet sur le paramètre (TCR). Nous illustrons ainsi l'effet négatif des conditions de recuit considérées sur le facteur TCR, résultat inverse à celui attendu. La meilleure linéarité en température (soit les faibles valeurs du TCR) a été obtenue pour des films TiON réalisés à 350°C, ce qui confirme le choix pertinent des conditions de dépôt pour la réalisation de résistances intégrées. La *Figure* V-19*b* reporte la variation du facteur TCR en fonction de la résistance par carré et met en évidence l'augmentation du TCR en fonction de la résistance par carré, avec une dispersion plus importante pour les résistances de très fortes valeurs (supérieures à 100 MΩ/□).

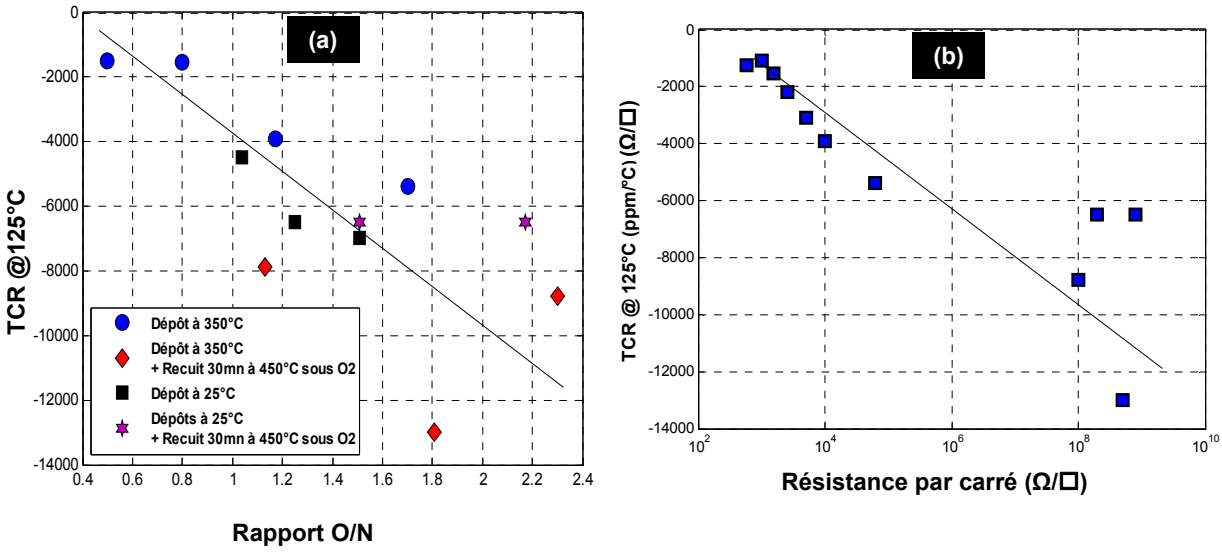



***Figure V-19 : Variation du coefficient en température (TCR) @ 125°C avec le rapport O/N dans les films TiON (a) et avec la résistance par carré (b) des films après intégration.***

- ***Linéarité en tension***

La linéarité en fonction de la tension (VCR exprimé en ppm/V) a été étudiée pour une tension de 10V. La Figure V-20a présente l'évolution du coefficient en tension (VCR) en fonction du rapport O/N dans les films TiON. L'augmentation du rapport O/N de 0,5 à 2,3 fait basculer le coefficient VCR de valeurs négatives (environ -2000 ppm/V) vers des valeurs positives (2000 ppm/V). Des valeurs proches de zéro ont été observées pour une valeur du rapport O/N variant entre 0,8 et 1,8, soit des films déposés à 350°C (points bleus de la Figure V-20a).

La *Figure V-20b* présente l'évolution du coefficient VCR en fonction des valeurs de résistance par carré. Nous observons une dépendance lineaire du VCR avec la résistance par carré (résistivité), avec à nouveau une inversion de signe, allant de valeurs négatives (-500 ppm/V) pour les faibles résistances par carré à des valeurs positives (supérieurs à 500 ppm/V) pour les plus fortes valeurs de résistances : l'inversion de la tendance est observée pour des valeurs de résistances carrées de l'ordre $10^6$ Ω/□.

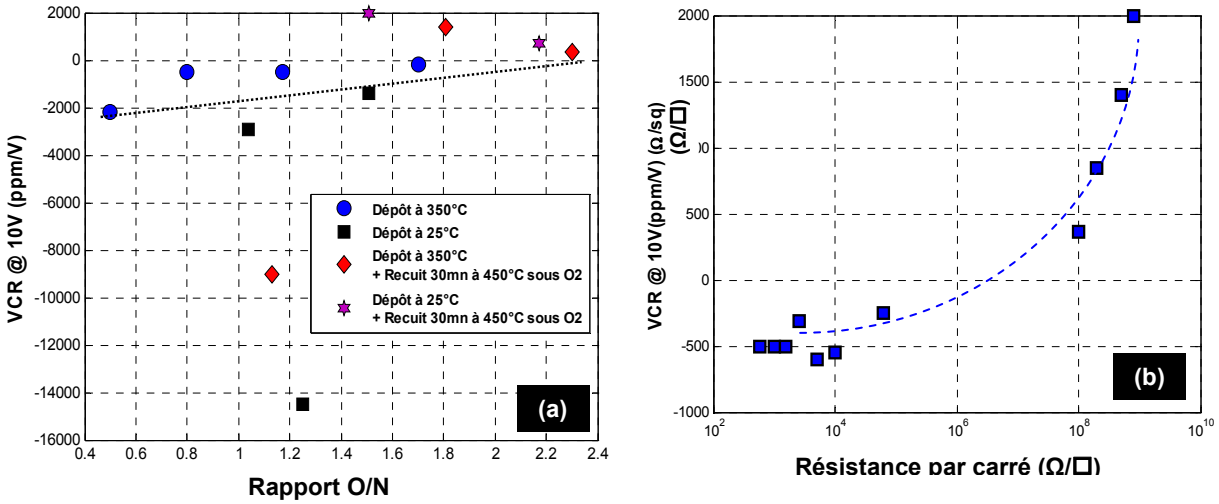



***Figure V-20 : Effet du rapport O/N dans le film (a) et de la résistance par carré (b) de films TiON sur le coefficient en tension (VCR)@10 V***

***Sur la base des résultats de mesures électriques réalisées sur résistances intégrées, les meilleures performances sont obtenues pour des films TiON déposés à 350°C sans recuit. Ces films présentent ainsi le meilleur compromis en termes de résistance par carré (résistivité), linéarité en tension et linéarité en température, soit les valeurs suivantes:***

- ***Résistance par carré de 10kΩ,***
- ***Linéarité en température TCR à 125°C de -3900 ppm/°C,***
- ***Linéarité en tension VCR à 10 V de -500 ppm/V.***

## V.7 Bilan de l'étude de TiON

Dans ce chapitre, nous avons présenté une étude sur TiON allant du matériau au composant intégré. D'une part, nous avons présenté une étude classique de matériau en couches minces à travers l'analyse des propriétés physico-chimiques et électriques des films d'oxynitrure de titane déposés sur substrats Si et $SiO_2$/Si. D'autre part, nous avons étudié les performances de ce matériau en tant que résistances intégrées dans une filière CMOS.

***Dans la première partie,*** nous avons mis en évidence l'effet des paramètres de dépôt (température du substrat, puissance DC appliquée à la cible et rapport de gaz réactifs $O_2/N_2$) sur les propriétés physico-chimiques et électriques des films TiON déposés par pulvérisation magnétron DC en atmosphère réactive ($Ar/O_2/N_2$). Le challenge majeur de cette étude était de trouver les conditions expérimentales permettant d'incorporer suffisamment d'azote dans les films.

La puissance DC appliquée à la cible et la température du substrat favorisent l'incorporation d'azote par rapport à celle de l'oxygène, tandis que le rapport de gaz $O_2/N_2$ produit l'effet inverse soit une incorporation d'oxygène aux dépends de celle de l'azote dans les films.
Parallèlement à ces deux évolutions, la concentration en titane est quasi-stable et plus sensible à la puissance DC qu'aux deux autres paramètres. Notre étude montre qu'une modification des pourcentages d'oxygène et d'azote dans la couche à débit d'oxygène constant est envisageable par ajustement de la puissance de dépôt et/ou de la température du substrat. D'un point de vue technologique, une telle observation est particulièrement intéressante car elle peut permettre de retrouver une composition précise $TiO_xN_y$, en variant l'un ou l'autre des paramètres expérimentaux pour compenser la variation d'un des autres paramètres dont la valeur serait limitée par des contraintes techniques sur le procédé.

Nous avons démontré également que la résistivité des films TiON est liée au premier ordre au rapport des concentrations atomiques de l'oxygène et de l'azote dans la couche (soit le rapport O/N), qui est, lui-même, dépendant des autres paramètres de dépôt. Ce résultat illustre parfaitement la corrélation étroite existant entre les propriétés physico-chimiques et les propriétés électriques des films TiON réalisés par PVD. Ainsi, une large gamme de résistance par carré (de 200 Ω/□ à 400 kΩ/□) peut être atteinte en choisissant une composition chimique $TiO_xN_y$ bien déterminée du même matériau TiON, Les valeurs de résistances ainsi atteintes sont largement supérieures à celles répertoriées dans la littérature pour des résistances intégrées en couches minces de TiNO sur silicium (valeur maximale de 2 kΩ/□).

***Dans la deuxième partie,*** nous avons démontré la faisabilité d'intégrer des couches d'oxynitrure de titane en couches minces dans le procédé BEOL d'une filière CMOS. L'objectif en terme de résistance de fortes valeurs est tout à fait satisfait avec des performances intéressantes en stabilité en tension, un paramètre souvent masqué dans la littérature par la tolérance acceptée, i.e. des variations en tension (VCR) de l'ordre de 500 ppm/V pour des résistances de l'ordre de 10 kΩ/□.

Enfin, par rapport à l'état de l'art, un paramètre reste encore critique à l'heure actuelle. Il s'agit de la linéarité en température (TCR). En effet, des valeurs de TCR de l'ordre de 50 ppm/°C ont été démontrées pour des résistances de l'ordre de 2 kΩ/□, ce qui reste bien inférieur aux valeurs de coefficient de stabilité en température obtenues (1200 ppm/°C) dans la gamme de paramètres étudiés. Toutefois, une poursuite de l'optimisation est encore envisageable en réévaluant les conditions de dépôt à la lumière des résultats déjà obtenus et/ou en réalisant des recuits sous azote par exemple.

Les performances obtenues sur les résistances intégrées à base d'oxynitrure de Titane sont supérieures aux performances actuelles des résistances standard en polysilicium disponibles dans la filière CMOS, Pour ce qui concerne la gamme de valeur disponible et la linéarité en tension mesurée. Une optimisation est encore nécessaire pour obtenir une linéarité en température comparable.

# *Conclusion générale*

L'objectif de ce travail de thèse était de développer des couches minces de matériaux à forte permittivité (High-k) et à forte résistivité pour réaliser des composants passifs (condensateurs et résistances) de forte densité surfacique intégrables dans le procédé BEOL (*Back End Of Line*) d'une filière technologique industrielle CMOS 0,5µm. La démarche universellement adoptée pour le développement des composants passifs en couches minces dans un même circuit que les composants actifs repose sur l'utilisation d'architectures de conception classiques planaires (structures MIM par exemple). Cette architecture permet de reporter les contraintes en termes de performances au niveau des propriétés volumiques des matériaux utilisés.

Notre étude a concerné deux types de composants : des condensateurs MIM (capacités) et des résistances en couches minces de forte densité. Au travers de l'état de l'art initial consacré aux matériaux à forte permittivité (High-k) et matériaux de forte résistivité, notre choix s'est orienté vers un oxyde diélectrique (TiTaO) et un oxynitrure de titane (TiON). Le choix de ces deux matériaux a été justifié par leurs performances électriques prometteuses reportées dans la littérature, ainsi que leur compatibilité avec les procédés CMOS.

Comme mentionné en préambule de ce manuscrit, le premier volet de l'intégration de nouveaux matériaux en couches minces dans un procédé industriel consiste à étudier et valider les propriétés volumiques intrinsèques du matériau en optimisant les conditions expérimentales permettant de conférer au matériau ses meilleures propriétés. Ce premier niveau d'analyse centré sur les propriétés (physico-chimiques, optiques et électriques) du matériau en couches minces a été mis en œuvre pour les deux matériaux (TiTaO et TiON) retenus pour la réalisation de capacités et résistances intégrées de forte densité. Nous avons présenté les résultats obtenus au cours de cette thèse et apporté des innovations à plusieurs niveaux :

- ***Niveau matériau*** : Le choix des matériaux TiTaO et TiON s'est révélé pertinent puisqu'il nous a permis de satisfaire les objectifs visés par le cahier des charges. L'étude des propriétés intrinsèques de ces matériaux en couches minces réalisées par PVD et l'optimisation des paramètres expérimentaux a permis d'extraire d'une part les meilleures propriétés volumiques pour chaque matériau et d'autre part de définir un procédé de dépôt compatible avec une intégration, tout en satisfaisant les objectifs visés.
- ***Niveau technologique*** : Cette étude a démontré la faisabilité d'intégrer un matériau à forte résistivité en couches minces dans une filière CMOS. L'étude réalisée a mis en évidence la possibilité de transférer les propriétés volumiques du matériau (TiON) en couches minces au niveau du composant, i.e. après l'étape d'intégration.

En début de thèse, nous avons réalisé une étude préliminaire sur un matériau High-k de la famille des perovskites BST ($Ba_xSr_{1-x}TiO_3$) afin d'évaluer l'impact des paramètres expérimentaux de pulvérisation magnétron (PVD), l'effet du matériau d'électrode inférieure et l'effet du recuit sur les propriétés d'un matériau à forte permittivité en couche mince.

Les travaux effectués ont mis en évidence la possibilité de transférer par PVD en plasma non réactif la composition chimique d'une cible ($Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$) de stoechiométrie complexe, contenant plusieurs éléments chimiques, dans les films réalisés. Des analyses de surface par XPS, pour des films d'épaisseur 1 à 50 nm, ont montré que pour les deux types d'électrodes considérées : le platine (Pt) et l'oxyde du ruthénium ($RuO_2$), la composition chimique évolue avec l'épaisseur selon deux phases distinctes : une phase d'accrochage du film BST pour une épaisseur inférieure à 5 nm et une phase de stabilisation dite de volume pour des épaisseurs supérieures à 5 nm, avec une composition chimique de surface enrichie en Baryum (Ba) et Strontium (Sr). Un recuit sous flux d'oxygène à 600°C permet d'obtenir la cristallisation des films. Des analyses par XPS à angle d'émission rasant ont mis en évidence la présence en surface d'une phase pauvre en Titane et enrichie en Baryum et Strontium, phase reportée dans la littérature comme la phase Ba($\beta$) ou phase non perovskite par opposition à la phase perovskite Ba($\alpha$) présente en volume. Ce résultat est tout à fait original car encore jamais reporté dans la littérature. Les mesures électriques sur des structures MIM ($RuO_2$/BST/$RuO_2$), réalisées pour des films de BST de 100 nm, montrent une valeur de constante diélectrique élevée et satisfaisante de 550 à 100 kHz, associée toutefois à des pertes diélectriques très élevées.

Les films minces de TiTaO réalisés par pulvérisation magnétron d'une cible $Ti_{0.60}Ta_{0.40}O$ en plasma d'argon pur, présentent une composition chimique proche de celle de la cible, en bon accord avec l'étude précédente réalisée sur le BST. La composition chimique de ces films est indépendante des paramètres de dépôt (puissance RF, température de substrat et débit d'Argon) dans les gammes de paramètres étudiées. Les films réalisés en plasma réactif ($Ar/O_2$) présentent, quant à eux, une composition chimique sous-stœchiométrique en Ti et Ta par rapport à celle de la cible utilisée dans la gamme des paramètres expérimentaux considérés. Une stabilisation de la composition chimique autour de $Ti_{0,3}Ta_{0,2}O$ est obtenue pour des débits d'oxygène supérieurs à 10%, dans la gamme étudiée de 5 à 30%. ***La concentration en oxygène dans la phase gazeuse est un paramètre majeur du procédé pour l'augmentation de la concentration en oxygène dans les films TiTaO.*** Les observations HRTEM mettent en évidence la présence d'une couche d'interface, d'épaisseur maximale de 3 nm, entre la couche de TiTaO et le substrat de silicium. Cette couche d'interface est liée à la concentration en oxygène dans la phase gazeuse.

Les propriétés optiques des films TiTaO, obtenus en plasma réactif, ont été déterminées par Spectroellipsométrie, sur la base d'un modèle optique développé avec une loi de dispersion de Tauc Lorentz. Les films de TiTaO présentent un indice de réfraction (**n**) moyen de 2,3 (à 1,96 eV) et un gap optique de 3,43, soit des valeurs intermédiaires à celles reportées dans la littérature pour des films de $TiO_2$ et de $Ta_2O_5$ déposés par pulvérisation. ***La caractérisation des propriétés optiques de TiTaO et la définition d'un modèle permettant de décrire parfaitement les caractéristiques optiques des films de TiTaO sont des résultats originaux, qui n'ont, à notre connaissance, jamais été reportées dans la littérature.***

Les caractérisations électriques ont été effectuées sur des structures MOS (*Métal Oxyde Semi-conducteur*), choisie pour sa simplicité de réalisation et son adéquation à l'analyse des propriétés électriques. Nos résultats confirment les qualités diélectriques du matériau TiTaO avec l'obtention d'une permittivité diélectrique de l'ordre de 40 et des courants de fuite de l'ordre de $10^{-6}$ A/cm pour des films de 25 à 320 nm, valeurs tout à fait en accord avec les valeurs reportées dans la littérature (permittivité de 45) pour les films TiTaO réalisés par pulvérisation.

***Cette étude constitue une première étape dans l'optimisation du procédé de dépôt de films TiTaO. Les résultats obtenus confirment le fort potentiel de ce matériau pour l'intégration de capacités de forte densité surfacique en technologie CMOS.*** En effet, à partir de la constante diélectrique extraite, une densité de 15 fF/µm$^2$ peut être obtenue pour des capacités MOS réalisées avec des films de TiTaO de 25 nm.

***Une étude plus complète allant du matériau en couches minces jusqu'au composant intégré a pu être réalisée sur le matériau TiON.*** Ce matériau a été choisi pour réaliser les résistances de forte valeur intégrées dans la technologie CMOS. Nous avons donc étudié et analysé les propriétés de ce matériau avant et après intégration sur des couches minces déposées sur des substrats de silicium et des résistances intégrées. Dans la première étape, nous avons mis en évidence l'effet des paramètres de dépôt (température du substrat, puissance DC appliquée à la cible et rapport de gaz réactifs $O_2/N_2$) sur les propriétés physico-chimiques et électriques des films TiON déposés par pulvérisation magnétron DC d'une cible de Titane en atmosphère réactive ($Ar/O_2/N_2$)***. Le challenge majeur de cette étude était de trouver les conditions expérimentales permettant d'incorporer suffisamment d'azote dans les films déposés par pulvérisation.*** Ainsi, la puissance DC appliquée à la cible et la température du substrat favorisent l'incorporation d'azote par rapport à celle de l'oxygène, tandis que le rapport de gaz $O_2/N_2$ produit l'effet inverse, soit une incorporation d'oxygène aux dépends de celle de l'azote dans les films. Parallèlement à ces deux évolutions, la concentration en titane est quasi constante. Notre étude montre qu'une ***modification des pourcentages d'oxygène et d'azote dans la couche pour un débit d'oxygène constant est envisageable par le seul ajustement de la puissance de dépôt et/ou de la température du substrat.*** D'un point de vue technologique, une telle observation est particulièrement intéressante car elle peut permettre de retrouver une composition précise $TiO_xN_y$, en variant l'un ou l'autre des paramètres expérimentaux pour compenser la variation d'un des autres paramètres dont la valeur serait limitée par des contraintes techniques sur le procédé.

***Nous avons démontré également que la résistivité des films TiON est liée au premier ordre au rapport des concentrations atomiques de l'oxygène et de l'azote (O/N) dans la couche*** qui est, lui-même, dépendant des autres paramètres de dépôt. Ce résultat illustre parfaitement la corrélation étroite existant entre les propriétés physico-chimiques et les propriétés électriques des films TiON réalisés par PVD. Ainsi, une ***large gamme de résistance par carré (de 200 Ω/□ à 400 kΩ/□) peut être atteinte*** en choisissant une composition chimique $TiO_xN_y$ bien déterminée du même matériau TiON.

Les valeurs de résistances ainsi obtenues sont largement supérieures à celles répertoriées dans la littérature pour des résistances en couches minces de TiNO sur silicium (valeur maximale de 2 kΩ/□).

Nous avons, également, démontré la faisabilité d'intégrer des résistances d'oxynitrure de titane (TiON) en couches minces dans le procédé BEOL d'une filière CMOS. ***L'objectif en terme de résistance de fortes valeurs (10 kΩ/□) a été satisfait*** avec, de plus, ***des performances intéressantes au niveau de la stabilité en tension avec des variations de l'ordre de 500 ppm/V***. La linéarité en température (1200 ppm/°C) reste bien inférieure aux objectifs visés (500 ppm/°C) dans la gamme des paramètres expérimentaux étudiés. Le bilan de notre étude est positif et satisfaisant puisque les performances obtenues dans ce travail pour les résistances intégrées à base d'oxynitrure de Titane sont supérieures aux performances des résistances standard en poly silicium actuellement disponibles en filière CMOS, en termes de valeurs et de linéarité en tension, et équivalentes aux performances en termes de linéarité en température.

***Au travers de cette étude, nous avons accompli un véritable challenge allant de l'étude fondamentale d'un matériau en couches minces à l'application industrielle du même matériau pour aboutir à une technologie complète proposant un circuit intégrant les composants passifs et actifs sur une même puce.***

Les perspectives de ce travail sont nombreuses au niveau des deux types de matériaux développés. Concernant le matériau High-k, TiTaO, l'étape suivante serait la réalisation de capacités MIM afin de poursuivre l'évaluation des propriétés électriques de ce matériau, notamment sa linéarité en tension et en température. Le choix judicieux des matériaux d'électrodes devrait permettre d'améliorer les courants de fuite, qui restent relativement élevés. Il resterait à trouver le meilleur compromis entres les performances électriques et la faisabilité d'intégration dans la filière CMOS.

Pour ce qui est du matériau résistif TiON, la première étape serait de poursuivre l'optimisation du matériau afin d'améliorer le coefficient de linéarité en température qui est en dessous des objectifs visés. Parmi les pistes à explorer, une optimisation plus poussée des conditions de dépôt et la réalisation de recuits sous atmosphère d'azote devraient être considérées. D'autre part, une caractérisation électrique d'un véhicule de test conçu avec des règles de dessins adaptées permettrait de valider l'ensemble des résultats obtenus sur le matériau et le procédé et de le transférer ensuite en chaîne de production afin de réaliser le produit final.

# *Annexe*

## Spécifications ITRS pour les composants passifs intégrés entre 2007-2015

| *Year of Production* | *2007* | *2008* | *2009* | *2010* | *2011* | *2012* | *2013* | ***2014*** | ***2015*** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *DRAM ½ Pitch (nm) (contacted)* | *65* | *57* | *50* | *45* | *40* | *36* | *32* | ***28*** | ***25*** |
| *Resistor [1]* | | | | | | | | | |
| Max Sheet resistance, Rs (Ohm/sq) | 1K | 1K | 1K | 10K | 100K | 100K | 500K | 500K | 500K |
| Tolerance (%) [2] | <10% | <10% | <5% | <10% | <10% | <5% | <10% | <10% | <5% |
| Temp. linearity (ppm/°C) | <500 | <300 | <300 | <500 | <300 | <300 | <500 | <300 | <300 |
| Min Sheet resistance, Rs (Ohm/sq) | 100 | 100 | 100 | 100 | 10 | 10 | 10 | 10 | 5 |
| Tolerance (%) [2] | <10% | <5% | <3% | <1% | <10% | <5% | <3% | <1% | <10% |
| Temp. linearity (ppm/°C) | <300 | <200 | <200 | <200 | <300 | <200 | <200 | <200 | <300 |
| *Capacitor [3]* | | | | | | | | | |
| Density (nF/cm²) | >2 | >2 | >5 | >5 | >5 | >5 | >10 | >10 | >10 |
| Tolerance (%) [2] | <10% | <7% | <10% | <7% | <7% | <5% | <10% | <7% | <5% |
| TCC (ppm) | <500 | <300 | <500 | <400 | <400 | <300 | <500 | <300 | <300 |
| Breakdown Voltage (V) | >500V | >1KV | >300V | >500V | >700V | >1KV | >500V | >700V | >1KV |
| max Q [4] | >25 | >30 | >25 | >30 | >30 | >30 | >25 | >25 | >30 |
| Self Resonance Freq (GHz) [5] | >0.5 | >0.5 | >0.1 | >0.1 | >0.2 | >0.2 | >0.05 | >0.1 | >0.1 |
| *Inductor [3]* | | | | | | | | | |
| Density (nH/mm2) | 0.4 | 0.4 | 0.8 | 0.8 | 0.8 | 0.8 | 2 | 2 | 2 |
| Tolerance (%) [2] | <5% | <5% | <5% | <5% | <5% | <5% | <5% | <5% | <3% |
| max Q [6] | >40 | >40 | >40 | >40 | >40 | >40 | >40 | >40 | >40 |
| Self Resonance Freq (GHz) [7] | >10 | >10 | >10 | >10 | >10 | >10 | >10 | >10 | >10 |

***Spécifications ITRS pour les composants passifs (capacités, résistances et inductances) intégrés à cout térme pour les années 2007-2015***

# *Références Bibliographiques*

## Références


[1] *The Passive Component Industry in Europe, EECA & EPCA,* ***white book****, june 2002.*

[2] *S. Salimy,* ***Développement, intégration et modélisation de composants passifs intégrés en couches minces dans une filière CMOS****, thèse université de Nantes , 2010.*

[3] *European Electronic Component manifacturers Association (EECA), autumn 2007.*

[4] *European Passive Components industry Association (EPCA),* ***market report****, 2007*

[5] *http://semiconductor.vipress.net*

[6] *European Passive Components industry Association (EPCIA), issue 32, November 2009*

[7] *K.J. lee, Fabrication and reliability assessment of embedded passives in organic substrate, Georgia Institute Technology, December, 2005.*

[8] *R.K. Ulrich, L.W. Schaper, Integrated* ***passive component technology****, Weley Interscience edition.*

[9] *PM.Mendes et al,* ***Wafer-level integration of on chip antennas and RF passives****, Proceedings ECTC June 2004.*

[10] *P. Garrou, Wafer-Level Packaging Has Arrived, IEEE Components,* ***Packaging and Manufacturing technologies Society****, Semiconductor International, October 2000.*

[11] *C. Truzzi, S. Lerner,* ***Broadening the platforms for system-in-package solutions****, Custom Silicon Configuration Services (CS2), solid state technology, November 2000.*

[12] *M.Tentzeris et al,* ***3D Integrated RF and millimeter wave functions and modules using LCP, SOP Technology,*** *IEEE transactions on Advanced Packaging, V. 27, N°2, May 2004.*

[13] *M.J. Wolf,* ***Hetero systems integration for smart systems,*** *CEA-LETI Annual Review Meeting, Grenoble 2005.*

[14] *R.M. Català, J. Barrett,* ***System in a package implementation of an Intelligent RF Transceiver.***

[15] ***System on Chip Co-Design****, cours Master recherche informatique, Université Lille 1, 2006*

[16] *C. Barratt,* ***Technologie SiP (System in a Package),*** *GDR Ondes GT4, Antennes & circuit, novembre 2005*

[17] *www.semi-tech.com.*

[18] ***Formation aux systèmes complexes et aux techniques de salle blanche pour l'industrie de l'électronique, de l'optique, et des télécommunications****, IUT Villetaneuse, Université de Paris 13*

[19] *P. E. Allen,* ***CMOS Analog Circuit Design****, 2002*

[20] *Mel technologie CMOS.*

[21] *C. Billard,* ***Micro et nanotechnologies émergentes pour applications radiofréquence, des procédés de fabrication aux applications dans les futurs produits****, mars 2007.*

[22] ***Radio frequency and Analog/Mixed-signal Technology for Wireless Communications****, ITRS, 2007.*

[**23**] *J. C. Giraudin et al,* ***Demonstration of three-dimensional 35 nF/mm² MIM capacitor integrated in BiCMOS circuits****, IEEE, Solid-State Device Research Conference, 2006.*

[**24**] *J.H. Klootwijk et al,* ***Ultrahigh Capacitance Density for Multiple ALD-Grown MIM Capacitor Stacks in 3-D Silicon,*** *IEEE, electron device letters, vol. 29, pp. 740-742, 2008.*

[**25**] *R. K. Ulrich, L. W. Schaper,* ***Integrated passive component technology****, University of Arkansas, Wiley- Interscience publication.*

[**26**] *N. Gaillard,* ***Etude des propriétés Morphologiques, Electriques et chimiques de l'interface Métal/Isolant et leur impact sur les performances de la capacité TiN/$Ta_2O_5$/TiN****, Thèse de doctorat, université Joseph Fourier, 2006.*

[**27**] *K. H. Allers, P. Brenner****, Dielectric Reliability and Material Properties of $Al_2O_3$ in Metal Insulator Metal capacitors (MIMCAP) for RF Bipolar technologies in comparison to $SiO_2$, SiN and $Ta_2O_5$,,*** *IEEE Bipolar/BiCMOS Circuits Tech. Meeting (BCTM), 2003.*

[**28**] *S. B. Chen, C. Lai, A. Chin,* ***High-Density MIM Capacitors Using $Al_2O_3$ and $AlTiO_x$ Dielectrics****, IEEE Electron Device Letters, Vol. 23, N° 4, 2002.*

[**29**] *S. Meng, C. Basceri, B. W. Busch, G. Derderian,* ***Leakage mechanisms and dielectric properties of $Al_2O_3$/TiN-based metal-insulator-metal capacitors,*** *Applied Physics Letters, Vol. 83, N° 21, 2003*

[**30**] *T. Ishikawa, D. Kodama, Y. Matsui,* ***High-Capacitance Cu/$Ta_2O_5$/Cu MIM Structure for SoC Applications Featuring a Single-Mask Add-on Process,*** *IEEE Electron Device Meeting Dig, 940-942, 2002*

[**31**] *M. Thomas et al,* ***Integration of density $Ta_2O_5$ MIM capacitor following 3D damascene architecture compatible with copper interconnects****, Microelectronics engineering, 83, 2163-2168, 2006*

[**32**] *C. Besset, S. Bruyere, F. Monsieur,* ***Stability of capacitance voltage linearity for High-k MIM capacitor,*** *IEEE 43rd Annual International Reliability Physics Symposium, San Jose, 586-587, 2005*

[**33**] *L. W. Schaper, C. Thomason,* ***High Density Tantalum Pentoxide Decoupling Capacitors****, University of Arkansas, Electronics Components and Technology Conference, 2006*

[**34**] *E. deloffre et al,* ***Electrical properties in low temperature range (5K-300K) of tantalum oxide dielectric MIM capacitors****, microelectronics reliability, 45, 925-928, 2005*

[**35**] *T. Nguyen****, Caractérisation, modélisation et fiabilité des diélectriques de grille à base de $HfO_2$ pour les futures technologies CMOS****, Thèse Institut des Nanotechnologies de Lyon, spetembre 2009.*

[**36**] *X. Yu et al,* ***A High Density MIM Capacitor (13 fF/$\mu m^2$) Using ALD $HfO_2$ Dielectrics,*** *IEEEElectron Device Letters, Vol. 24, N° 63, 2003.*

[**37**] *S. J. Kim et al,* ***PVD $HfO_2$ for high-precision MIM capacitor applications****, IEEE Electron Device Letters, Vol. 24, N° 6, 2003*

[**38**] *H. Hu et al,* ***A high performance MIM capacitor using $HfO_2$ dielectrics****, Electron divice letters, Vol. 23, N°. 9, 2002.*

[**39**] *T. H. Perng et al,* ***High-density MIM capacitors with $HfO_2$ dielectrics****, thin solid films, 345-349, 2004.*

[**40**] *S. Y. Lee et al,* ***Atomic layer deposition of $ZrO_2$ on W for metal–insulator–metal capacitor application,*** *Applied Physics Letters, Vol. 82, N° 17, 2003.*

[**41**] *J. H. Kim et al,* ***Physical and electrical characterization of High-k $ZrO_2$ metal-insulator-metal capacitor****, thin solid films, 8333-8336, 2008*

[**42**] *C. Wenger et al,* ***First investigation of metal-insulator-metal (MIM) capacitor using $Pr_2O_3$ dielectrics****, Materials science in semiconductors processing 7, 227-230, 2004.*

[**43**] *M. Y. Yang et al,* ***High-density RF MIM capacitors using High-k $La_2O_3$ dielectrics, Journal of The Electrochemical Society,*** *Vol. 151, N° 7, 2004*

[**44**] *N. k. Park et al,* ***Electrical properties of $La_2O_3$ thin films grown via atomic layer deposition****, Applied surface science 252, 8506-8509, 2006.*

[**45**] *C. Durand et al,* ***Electrical property improvements of yttrium oxide-based metal-insulator-metal capacitors,*** *American vacuum technology, 2006.*

[**46**] *C. H. Cheng et al,* ***High density and low leakage current in $TiO_2$ MIM capacitors processed at 300°C****, IEEE Electron Device Letters, Vol. 29, N°.8, 2008.*

[**47**] *G. J. Choi et al,* ***Atomic Layer Deposition of $TiO_2$ films on Ru Buffered TiN Electrode for capacitor Applications****, Journal of The Electrochemical Society, Vol. 156, N° 7, 2009*

[**48**] *C. H. Cheng et al,* ***Characteristics of Cerium Oxide for Metal-Insulator-metal Capacitors****, Electrochemical and solid-state Letters, Vol. 13, N°1, 2010.*

[**49**] *R. Ulrich, L. Schaper,* ***Comparison of Paraelectric and Ferroelectric Materials for Applications as Dielectrics in Thin Film Integrated Capacitors****, The International Journal of Microcircuits and Electronic Packaging, Vol. 23, N° 2, 2000.*

[**50**] *F. El Kamel et al,* ***Electrical properties of low temperature deposited amorphous barium titanate thin films as dielectrics for integrated capacitors****, Thin Solid Films Vol. 504, 2006*

[**51**] *K. C. Chiang et al,* ***High-Performance SrTiO3 MIM capacitors for analog applications****, IEEE transaction on Electron Device, Vol. 53, N°.9, 2006.*

[**52**] *C. C. Huang et al,* ***RFIC TaN/$SrTiO_3$/TaN MIM Capacitors With 35fF/μm² Capacitance Density,*** *IEEE Microwave and Guided Wave Letters, Vol. 16, N° 9, 2006.*

[**53**] *K. C. Chiang et al,* ***Very High Density 44 fF/μm² SrTiO3 MIM Capacitors for RF Applications****, Journal of The Electrochemical Society, Vol. 154, N° 3. 2007*

[**54**] *K. C. Chiang et* al, ***high temperature leakage improvement in Metal-Insulator-Metal capacitors by work-Function Tuning***, *IEEE Electron Device Letters, Vol. 28, N°. 3, 2007.*

[**55**] *S. Horiuchi et al,* ***A 3.3 fF/$\mu m^2$ 40 V BST MIM capacitor suitable for above MMIC integration****, CS Mantech Conference, Vancouver, Canada, 2006*

[**56**] *Y. H. Jeong et al,* ***High-parformance Metal-Insulator-Metal Capacitors using Amorphous $BaSm_2Ti_4O_{12}$ Thin Film****, IEEE Electron Device Letters, Vol. 28, N°.1, 2007.*

[**57**] *K. C. Chiang et al,* ***Very High-density (23 fF/μm²) RF MIM Capacitors Using High-k TaTiO as the dielectric****, IEEE Electron Device Letters, Vol. 26, N°. 10, 2005.*

[**58**] *K. C. Chiang et al,* ***High-k Ir/TiTaO/TaN Capacitors Suitable for Analog IC Application****, IEEE Electron Device Letters, Vol. 26, N°. 7, 2005.*

[**59**] *K. C. Chiang et al,* ***Very High Density RF MIM Capacitor Compatible with VLSI****, IEEE Electron Device Letters, 2005.*

[**60**] *K. C. Chiang et al,* ***Very High-k and High Density TiTaO MIM Capacitors for Analog and RF applications,*** *Symposium on VLSI Technology Digest, 2005.*

[**61**] *K. C. Chiang et al,* ***Thermal Leakage Improvement by Using a High-Work- Function Ni Electrode in High-TiHfO Metal–Insulator–Capacitors,*** *Journal of The Electrochemical Society, Vol. 154, N° 3, 2007*

[**62**] *H. Hsu et al,* ***High Performance Metal/Insulator/Metal Capacitors using HfTiO as dielectric****, IEEE, 2009*

[**63**] *D. Brassard et al,* ***Room-Temperature deposited titanium Silicate thin Films for MIM Capacitor Applications****, IEEE Electron Device Letters, Vol. 28, N°.4, 2007.*

[**64**] *C. H. Cheng et al,* ***Improved High-Temperature Leakage in High-Density MIM Capacitors by Using a TiLaO Dielectric and an Ir Electrode****, IEEE Electron Device Letters, Vol. 28, N°.12, 2007.*

[**65**] *C. H. Cheng et al,* ***High-Performance MIM Capacitors using à High-k TiZrO Dielectric****, Journal of the Electrochemical Society, Vol. 155, N° 12. 2008*

[**66**] *C. Huang et al****, High-Performance Metal-Insulator-Metal Capacitor using Quality Properties of High-k TiPrO Dielectric****, Journal of the Electrochemical Society, Vol. 156, N° 4. 2009*

[**67**] *K. Kukli et al,* ***Influence of $TiO_2$ incorporation in $HfO_2$ and $Al_2O_3$ based capacitor dielectrics,*** *Thin Solid Films 515, 6447-6451, 2007*

[**68**] *M.K. Hota et al****, Characterisation of RF Sputter Deposited $HfAlO_x$ Dielectrics for MIM Capacitor Applications****, 2nd International Workshop on Electron Divices and Semiconductor Technology, 2009*

[**69**] *H. Hu et al,* ***MIM Capacitors Using Atomic Layer deposited High-k $(HfO_2)_{1-x}(Al_2O_3)_x$ Dielectrics****, IEEE Electron Device Letters, Vol. 24, N°2, 2003.*

[**70**] *M. Y. Yang et al,* ***Very High Density RF MIM Capacitors (17 fF/µm²) Using High-k $Al_2O_3$ Doped $Ta_2O_5$ Dielectrics,*** *IEEE Microwave and wireless components letters, Vol. 13, N°10, 2003*

[**71**] *S. Clima et al,* ***Dielectric Response of $Ta_2O_5$, $Nb_2O_5$ and $NbTaO_5$ from first-Principles Investigations,*** *Journal of the Electrochemical Society, Vol. 157, N° 1. 2010.*

[**72**] *S.J. Kim et al,* ***Improvement of Voltage Linearity in High-k MIM capacitors using $HfO_2$-$SiO_2$ stacked dielectric****, IEEE electron device letters, Vol, 25, N° 8, 2004.*

[**73**] *M. Kahn et al****, Improved electrical properties using $SrTiO_3/Y_2O_3$ bilayer dielectrics for MIM capacitor applications****. Microelectronics reliability, N° 47, 2003.*

[**74**] *J.J. Yang et al,* ***Effective modulation of quadratic voltage coefficient of capacitance in MIM capacitors using $Sm_2O_3/SiO_2$ dielectric stack****, IEEE Electron Device Letters, Vol. 30, N°.5, 2009*

[**75**] *H. Hu et al,* ***High Performance ALD $HfO_2$ Laminate MIM Capacitors for RF and Mixed Signal IC Applications****, IEDM 03-379, IEEE, 2003*

[**76**] *S.J. Ding et al,* ***Atomic layer deposited $Al_2O_3$-$HfO_2$-$Al_2O_3$ dielectrics for metal insulator meta capacitor applications,*** *Applied physics letters, 89, 053501, 2005*

[**77**] *Y.S. Chung et al,* ***TiN/$Ta_2O_5$/PE-SiN/TiN metal insulator metal capacitor for radio frequency and mixed signal integrated circuit applications****, journal Vac. Sci technology, 23, 2005*

[**78**] *S. H. Lin et al,* ***High-Density and low Leakage Current MIM capacitors using Stacked $TiO_2/ZrO_2$ Insulators****, IEEE Electron Divice Letters, Vol. 30, N°7, 2009*

[**79**] *I. Jogi et al,* ***Atomic layer deposition of high capacitance density $Ta_2O_5$-$ZrO_2$ based dielectrics for metal-insulator-metal structures****, Microelectronics Engineering 87, 2010.*

[**80**] *N. Gaillard et al,* ***In situ electric field simulation in metal/insulator/metal capacitors, Applied Physics Letters,*** *Vol 89, 2006*

[**81**] *A. farcy et al,* ***Integration of high performance RF passive modules (MIM capacitors and inductors) in advanced BEOL****, Microelectronics Engineering Vol.85, 2008*

[**82**] *C. Vallée et al,* ***High-k for MIM and RRAM applications : Impact of metallic electrode and oxygen vacancies,*** *Microelectronics Engineering, 86, 1774-1776, 2009.*

[**83**] *P.L. Cheng et al,* ***Quantitative analysis of resistance of printed resistors****, IEEE POLYTRONIC 2nd International Conference on Polymers and Adhesives in Microelectronics and Photonics. 205-210, 2002.*

[**84**] *N. D. Cuong et al,* ***Effects of Nitrogen Concentration on Structural and Electrical Properties of Titanium Nitride for Thin-Film Resistor Applications****, Electrochemical and Solid-State Letters, 9 (9) G279-G281, 2006.*

[**85**] *M. Henderson et al,* ***Tantalum nitride thin film resistors for integration into copper metallization based RF-CMOS and BiCMOS technology platforms,*** *Silicon Monolithic Integrated Circuits in RF Systems, Topical Meeting, 71-74, 2001.*

[**86**] *L. Lee et al,* ***Characterization and reliability of TaN thin film resistors****, Reliability Physics Symposium Proceedings, 42nd Annual.2004 IEEE International 502. 508. 25-29, 2004.*

[**87**] *H. Shen et al,* ***Fabrication of a low resistivity tantalum nitride thin film****, Microelectronic Engineering 83, 206–212, 2006.*

[**88**] *S. M. Na et al,* ***Electrical and structural properties of Ta–N thin film and Ta/Ta–N multilayer for embedded resistor****, Thin Solid Films 516, 5465–5469, 2008.*

[**89**] *H. Shen et al,* ***fabrication and characterization of thin film resistors for GaAs-Based power amplifiers****, Skyworks solutions, Inc. 2427 W. Hillcrest Drive, Newbury Park, CA 91320*

[**90**] T. Riekkinen et al, ***Reactive sputter deposition and properties of TaN thin films****, Microelectronic Engineering 64, 289–297, 2002.*

[**91**] *N. D. Cuong et al,* ***Characterization of tantalum Nitride thin films deposited on $SiO_2$/Si substrates using dc Magnetron sputtering for thin film resistors,*** *Journal of The Electrochemical Society, 153 (2) G164-G167, 2006*

[**92**] S.M. Kang, ***Control of electrical resistivity of TaN thin films by reactive sputtering for embedded passive resistors****, Thin Solid Films 516 3568–3571, 2008.*

[**93**] *R. Brynsvold et al,* ***Constant-Current stressing of SiCr-Based thin film resistors : initial « wearout » investigation****, Reliability Engineering, Analog Devices, Inc IEEE, 2006*

[**94**] *J. Clouser et al,* ***Power Dissipation of Embedded Resistors****, IPC Printed Circuits Expo Long Beach CA. 23-27, 2003.*

[**95**] *N. M. Phuong et al,* ***Effect of Chromium Concentration on the Electrical Properties of NiCr Thin Films Resistor Deposited at Room Temperature by Magnetron Cosputtering Technique****, Journal of The Electrochemical Society, 153 (1) G27-G29, 2006.*

[**96**] *Necmi Bilir et al,* ***Stress and Other challenges with Evaporated Ni-Cr Thin film resistors used in the manufacture of ASICs,*** *Skyworks solutions, Inc., Sunnyvale operations, 1230 Bordeaux Drive, Sunnyvale, CA 94086*

[**97**] J. Yang et al, ***Low Energy Sputter Deposition and Properties of NiCr Thin Film Resistors for GaAs Integrated Circuits****, TriQuint Semiconductor, 2300 N.E. Brookwood Parkway, Hillllsboro, OR 97124*

[**98**] S. Vinayak et al, ***Ni–Cr thin film resistor fabrication for GaAs monolithic microwave integrated circuits****, Thin Solid Films 514, 52–57, 2006.*

[**99**] *Thin Film Microwave Circuits*, *Innovative solutions for demanding applications*

[**100**] **http://www.irctt.com/pdf_files/Thin_Film_Appnote.pdf**

[**101**] *N. D. Cuong et al,* ***Characterizations of high resistivity TiOxN$_y$ thin films for applications in thin film resistors****, Microelectronics Reliability 47 (2007) 752-754.*

[**102**] N. D. Cuong et al, ***Structural and Electrical Properties of TiN$_x$O$_y$ Thin-Film Resistors for 30 dB Applications of p-type Attenuator,*** *Journal of The Electrochemical Society, 153 (9), G856-G859, 2006.*

[**103**] *A. Shibuya et al,* ***Embedded TiN$_x$O$_y$ Thin-Film Resistors in a Build-Up CSP for 10 Gbps Optical Transmitter and Receiver Modules,*** *IEEE Transaction on Advanced Packaging, Vol.25, No.3, pp 448-453, 2002.*

[**104**] ***http://www.angstromsciences.com/technology/sputtering-technology/index.html***

[**105**] *D. Benzeggouta,* ***Etude de procédés de dépôts de films minces par décharge magnétron fortement ionisée****, thèse LPGP, universités Paris sud, 2008.*

[**106**] *F. BERNOUX et al,* ***Ellipsomètrie****, Technique de l'ingénieur, mesures et contrôle, R 6 491.*

[**107**] *Y. Wang et al,* ***Effect of (Ba+Sr/Ti) ratio on the dielectric properties for highly (111) oriented (Ba, Sr)TiO$_3$ thin films,*** *Journal of Alloys and Compounds*

[**108**] *S. Sheng et al,* ***Effect of bottom electrods on dielectric properties of high frequency Ba$_{0.5}$Sr$_{0.5}$TiO$_3$ parallel plate varactor,*** *Thin Solid Films, doi:10.1016/j.tsf.2009*

[**109**] *X.H. Zhu et al,* ***Low temperature fabrication of Ba$_{1-x}$Sr$_x$TiO$_3$ thin films with good dielectric properties on platinized silicon substrates****, Journal of European Ceramic Society, 30, 471-474, 2010.*

[**110**] *J. Wang et al,* ***Interfacial characteristic of (Ba, Sr)TiO$_3$ thin films deposited on different bottom electrodes****, Mater Electron, 20:1208-1213, 2009.*

[**111**] *J X Liao et al,* ***The influence of post-annealing on the chemical structures and dielectric properties of the surface layer of Ba$_{0.6}$Sr$_{0.4}$TiO$_3$ films,*** *J. Phys. Appl. Phys.* ***39,*** *2473–2479 2006.*

[**112**] *J. Du et al,* ***Fabrication and structural characterization of (Ba, Sr)TiO$_3$ thin films produced by Electrostatic Spray Assisted Vapour Deposition,*** *Materials science and engineering, C26, 1117-1121, 2006.*

[**113**] *J. Wang et al,* ***Investigation on the dielectric properties of (Ba, Sr)$TiO_3$ thin films on hybrid electrodes****, Materials Chemistry and Physics, doi:10.1016 /j.matchemphys. 2009.12.035, 2010.*

[**114**] *M.C. Chiu et al,* ***Microstructure and electrical properties of $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ thin films prepared by rf magnetron sputtering****, Materials Chemistry and Physics 94, 141–147, 2005.*

[**115**] *C. Xu et al,* ***Chemical states change at (Ba,Sr)$TiO_3$/Pt interfaces investigated by x-ray photoelectron spectroscopy,*** *J. Phys. Appl. Phys. 42, 2009.*

[**116**] *V. Reymond et al,* ***Improving the dielectric losses of (Ba,Sr)$TiO_3$ thin films using a $SiO_2$ buffer layer,*** *Ceramics International 30, 1085–1087, 2004.*

[**117**] *J.X. Liao et al,* ***The interfacial structures of (Ba, Sr)$TiO_3$ films deposited by radio frequency magnetron sputtering,*** *Applied Surface Science 252, 7407–7414, 2006.*

[**118**] *V. Craciun et al,* ***Characteristics of the surface layer of barium strontium titanate thin films deposited by laser ablation****, Applied Physics Letters, Vol.76, N°14, 2000.*

[**119**] *B. Zhang et al,* ***Effect of oxygen gas and annealing treatment for magnetically enhanced reactive ion etched ($Ba_{0.65}Sr_{0.35}$)$TiO_3$ thin films****, J. Phys. Appl. Phys.101, 014107, 2007.*

[**120**] *M. El Kazzi,* ***Etude par Photoemission (XPS & XPD) d'heterostructures d'oxydes fonctionnels epitaxies sur silicium****, Ecole centrale de Lyon, 2007.*

[**121**] *S. Halder et al,* ***Laser annealing of BST thin films with reduced cracking at an elevated temperature****, Materials science and engineering, B 133, 235-240, 2006.*

[**122**] *J.D. Baniecki et al,* ***Surface core-level shifts of strontium observed in photoemission of barium strontium titanate thin films,*** *J. Phys. Appl. Phys.89, 162908, 2006.*

[**123**] *F.Challali et al,* ***"Investigation of BST thin films deposition by magnetron sputtering in pure Argon"*** *Thin Solid Films (2009), doi : 10.1016/j.tsf.12.045.*

[**124**] *R.B. Zhang et al,* ***The effects of oxygen partial pressure on BST thin films deposited on multilayered bottom electrodes****, Materials Letters, 59, 1741-1744, 2005.*

[**125**] *X. H. Zhu et al,* ***Low temperature fabrication of $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ thin films with good dielectric properties on platinized silicon substrates****, 2010.*

[**126**] *C. Borderon,* ***Développement et étude des matériaux ferroélectriques accordables en vue d'une application pour les antennes intelligentes****, Thèse de doctorat, université de Nantes, 2008.*

[**127**] *C.C. Lee et al,* ***Optical properties and deposition rate of sputtered $Ta_2O_5$ films deposited by ion-beam oxidation,*** *Thin solid films 483, 130-135, 2005.*

[**128**] *T.T. A. Li et al,* ***Influence of oxygen on the sputtering of aluminium oxide for the surface passivation of crystalline silicon****, Sol. Energy Mater. Sol cells doi:10.1016, 2010.*

[**129**] *M-P. BESLAND et al,* ***Interpretation of stress variation in silicon nitride films deposited by ECR plasma****, J. Vac. Sci. Technol. A 22(5), 1962-1970, 2004.*

[**130**] *K. Kakushima et al,* ***Interface and electrical properties of La-silicate for direct contact of High-k with silicon****, Solid-State Electronics, 54, 715-719, 2010.*

[**131**] *X.F. Wang et al,* ***Characterization of the interface between the Hf-based High-k thin film and the Si using spatially resolved electron energy-loss spectroscopy****, Micron 41, 15-19, 2010*

[**132**] *L. Khomenkova et al,* ***High-k Hf-based layers grown by RF magnetron sputtering****, Nanotechnology, 21, 095704 (2010),*

[**133**] *C.J. Forst et al,* ***The interface between silicon and a High-k oxide****, Materials Science, 427, 53 [cond-mat.mtrl-sci], (2004)*

[**134**] *G.E Jellison et al,* ***Parameterization of the optical functions of amorphous materials in the interband region,*** *Applied Physics Letters, 69, 371, (1996).*

[**135**] *G.E. Jellison et al,* ***Characterization of thin film amorphous semiconductors using spectroscopic ellipsometry****, thin solid films, 377-378, 2000.*

[**136**] *T. Begou****, Conception, réalisation et caractérisation de composants photoniques intégrés à base de matériaux diélectriques élaborés par procédés plasmas****, thèse université de Nantes, 2008.*

[**137**] *M. M. Hasan,* ***Influence of substrate and annealing temperatures on optical properties of RF-sputterd $TiO_2$ thin films****, Optical materials, (2009).*

[**138**] *O.A. Azim et al,* ***Structure and optical analysis of $Ta_2O_5$ deposited on infrasil substrate****, Applied surface science, 255, 4829-4835, 2009.*

[**139**] *M. Samate et al,* ***Dimensional effects observed for the electrical, dialectical and optical properties of $TiO_2$ DC magnetron thin films****, Journal Mater science, 20, 117-122, (2009).*

[**140**] *G.B. Alers et al,* ***Intermixing at the tantalum oxide/silicon interface in gate dielectric structures****, Applied Physics Letters, Vol.73, N° 11, 1998.*

[**141**] *B.R. Gregoire et al, "****Process-Independent Resistor Temperature-Coefficients using Series/Parallel and Parallel/Series Composite Resistors****", IEEE International Symposium on Circuits and Systems, ISCAS 2007,2826-2829, 2007.*

[**142**] *A. Ziani,* ***Etude de nouveaux matériaux : films minces perovskites oxynitures, de la photocatalyse à la microélectronique****, Thèse université de rennes 1, 2009.*

[**143**] *M. Braic et al,* ***Preparation and characterization of titanium oxy-nitride thin films****, Applied surface science 253, 8210-8241, 2007.*

[**144**] *S. K. Rawal et al,* ***Effet of ambient gas on structural and optical properties of titanium oxynitride films,*** *Applied surface science, 256, 4129-4135, 2010.*

[**145**] *J.M Chappé,* ***Couches minces d'oxynitrure de titane par pulverisation cathodique reactive****, Thèse de doctorat, université de Franche-compté, 2005.*

[**146**] *M-H. Chan et al,* ***Characterization of N-doped $TiO_2$ films prepared by reactive sputtering using air/Ar mixtures,*** *Thin Solid Films, 518, 1369-1372, 2009*

[**147**] *M-H. Chan et al,* ***X-ray photoelectron spectroscopy analyses of titanium oxynitride films prepared by magnetron sputtering using air/Ar mixtures,*** *Thin Solid Films, 517, 5006-5009, 2009*

[**148**] *A. Rizzo et al,* ***Synthesis and characterization of titanium and zirconium oxynitride coatings****, Thin sold films, 517, 5956-5964, 2009.*

[**149**] *M-H. Chan et al,* ***Preparation of titanium oxynitride thin films by reactive sputtering using air/Ar mixtures,*** *surface & Coatings Technology 203, 614-618, 2008.*

[**150**] *F. Fabreguette et al,* ***Structural characterization of $TiN_xO_y/TiO_2$ single crystalline and nanometric multilayers grown by LP-MOCVD on (110)$TiO_2$,*** *Thin Solid Films, 400, 125-129, 2001.*

[**151**] *P.K. Barhai and al,* ***Study of the effect of plasma current density on the formation of titanium nitride and oxyntride thin films prepared by reactive DC magnetron sputtering****, Vaccum, 84, 896-901, 2010.*

[**152**] *J. Guillot,* ***Couches minces d'oxynitrure de titane : la réactivité comme moyen original de caractérisation physico-chimique****, thèse université de Bourgogne, 2002.*

## Résumé en français :

Cette thèse est consacrée au dépôt de films minces de matériaux à forte permittivité ou forte résistivité pour l'intégration en technologie CMOS de capacités ou résistances performantes près des composants actifs. Des films de BST et TiTaO ont été élaborés par pulvérisation magnétron RF de cibles $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ en plasma non-réactif Ar et $Ti_{0.6}Ta_{0.4}O$ en plasma réactif $Ar/O_2$, respectivement. Des films TiON ont été obtenus par pulvérisation magnétron DC d'une cible Ti en plasma $Ar/O_2/N_2$. Pour ces trois matériaux, les analyses physico-chimiques (MEB, DRX, EDS, XPS, HRTEM, Ellipsométrie) et électriques ont permis de cerner l'effet des paramètres de dépôt: température, puissance, pression et débit de gaz.

L'analyse XPS et EDS des films BST déposés sur Pt et $RuO_2$ met en évidence une composition chimique de surface riche en Ba et Sr. Après recuit sous oxygène à 600°C, les films BST cristallisés présentent une phase pérovskite Ba(α) de volume et une phase non pérovskite Ba(β) pauvre en titane localisée en surface. Une permittivité de 550 a été atteinte pour des structures $RuO_2$/BST(100 nm)/$RuO_2$. Les films TiTaO obtenus en plasma réactif $Ar/O_2$ sont amorphes avec un indice et un gap optiques de 2.3 et 3.4 eV, respectivement. L'optimisation des paramètres de dépôt a permis d'obtenir des films de composition $Ti_{0.3}Ta_{0.2}O$, d'épaisseurs 25 à 320 nm, avec une permittivité maximale de 40 et des films TiON de résistivité ajustable entre $2{,}5.10^{-6}$ et 4 Ω.cm. Ces travaux illustrent le potentiel du matériau TiTaO pour atteindre les fortes densités surfaciques visées en applications RF et réalisent la première intégration de couches minces résistives de TiON dans une filière CMOS industrielle.


## Titre et résumé en anglais :

### Elaboration and characterization of thin film materials for High density integrated resistor and capacitor in CMOS Technology


This thesis aims at developing and integrating thin films as capacitors and resistors on the same chip with active components in a Si-based CMOS technology. BST and TiTaO thin films were deposited by RF magnetron sputtering using a $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ target in pure argon and a $Ti_{0.6}Ta_{0.4}O$ target, reactive in $Ar/O_2$ mixture, respectively. TiON thin films were deposited by DC magnetron sputtering of a Ti target in $Ar/O_2/N_2$ gas phase. In all cases, physico-chemical (SEM, XRD, EDX, XPS, HRTEM, Ellipsometry) and electrical analyses were involved to investigate the effect of deposition parameters: temperature, gas fluxes, power and pressure.

XPS and EDX analysis of BST films, deposited on both Pt and $RuO_2$ as bottom electrode, highlight a surface chemical composition richer in Ba and Sr. Well crystallized BST films, obtained by annealing at 600°C under oxygen, exhibit two different Ba chemical environment: a perovskite phase Ba(α) in the bulk and a non-perovskite phase Ba(β) titanium poor localized near the surface. A high dielectric constant of 550 is achieved for structures $RuO_2$/BST(100 nm)/$RuO_2$. TiTaO films, obtained in reactive $Ar/O_2$ plasma, are amorphous with refractive index of 2.3 and optical gap of 3.4 eV. Moreover, a high permittivity of 40 is obtained for $Ti_{0.3}Ta_{0.2}O$ films, with thickness in the 25 to 350 nm range. The optimization of deposition parameters for TiON films allows obtaining resistivity ranging from $2.5.10^{-6}$ to 4 Ω.cm.

This work highlights the potentiality of TiTaO films for high density capacitance in RF applications. In addition, TiON thin films were integrated for the first time in the Back End Of Line of a standard industrial CMOS silicon technology.



## Mots clés :

**Composants passifs intégrés, High-k, Technologie CMOS, Matériaux résistifs, Pulvérisation magnétron, TiTaO, TiON, BST.**

Discipline : Sciences des matériaux

N°:
*( Ne rien inscrire, attribué par la bibliothèque )*