

Vers l'intégration de condensateurs à trois dimensions

Sommaire

3.1	Nature des échantillons analysés	120
3.2	Caractérisations structurales et chimiques des réseaux de condensateurs.....	123
3.2.1	Méthodologie	123
3.2.2	Périodicités chimiques et modélisations associées.....	124
3.2.3	Périodicité cristallographique et modélisations associées.....	128
3.2.4	Conclusion	132
3.3	Contribution des bords dans les condensateurs 3D	133
3.3.1	Modèles électrique et microstructural	133
3.3.2	Contribution des bords à la réponse électrique des condensateurs 3D.....	136
3.3.3	Comportement microstructural des bords de condensateur.....	143
3.3.4	Bilan sur l'apport des "side walls" dans la géométrie 3D	160
3.4	Discussion générale sur la géométrie 3D.....	161

Le chapitre précédent a traité des mécanismes physiques associés au vieillissement de condensateurs ferroélectriques élémentaires. Plus particulièrement, des études "amont" ont été menées, en collaboration étroite avec l'IMEC, sur des condensateurs à base de SBT destinés à être intégrés dans une architecture silicium submicronique (projet FLEUR). Les différentes caractérisations ont montré que, bien que présentant une bonne endurance, les condensateurs Pt/SBT/Pt ne possèdent pas une polarisation rémanente très importante. Ainsi, afin de permettre l'intégration du matériau SBT dans une architecture FeRAM associée à des technologies $\leq 0,18 \mu\text{m}$, il est apparu nécessaire de développer des condensateurs intégrés présentant une géométrie à trois dimensions (3D). L'intégration et l'optimisation de réseaux de condensateurs "tests" sont effectuées à l'IMEC en partenariat avec STMicroelectronics (Catane-Italie). C'est dans ce cadre que la collaboration entre l'IMEC et le L2MP a été étendue à l'étude comparée, par des mesures électriques et des analyses microstructurales, de réseaux de condensateurs à deux et à trois dimensions. Il a ainsi été possible d'effectuer des premières études sur l'impact de la géométrie du condensateur sur sa réponse électrique. Un accent particulier a été mis sur la caractérisation de l'apport des bords du condensateur ferroélectrique (encore appelés "side walls") dans la réponse électrique des condensateurs à trois dimensions. Pour ce faire, des tests électriques ont été associés à des analyses microstructurales à l'échelle d'un condensateur unique (microscopie électronique à

transmission) et à l'échelle du réseau de condensateurs (diffraction des rayons X sur source synchrotron). L'ensemble de ces études a permis de proposer un modèle électrique et microstructural du condensateur 3D.

Jusqu'à présent, seuls quelques groupes industriels (ST Microelectronics, Infineon, Fujitsu, Symetrix...) ont engagé une politique de recherche et développement axée sur la géométrie 3D. Compte tenu du caractère "novateur et confidentiel" de ces recherches, peu de travaux ont été publiés. De ce fait, il a été difficile de comparer les résultats obtenus à ceux de la littérature.

3.1 Nature des échantillons analysés

Comme cela a été précisé dans le paragraphe 1.1.2.6, les études publiées jusqu'à présent portent sur trois grands types de géométrie 3D : les condensateurs pseudo-3D empilés (Johnson *et al.*, 2003), la technologie en "trous" ("trench approach") (Joshi, 2004) et la technologie 3D verticale (Nagel *et al.* 2004). Dans le cadre du projet FLEUR, le choix technologique a été orienté vers les condensateurs pseudo 3D qui présentent la géométrie particulière indiquée sur la Figure 3-1. L'empilement des couches formant l'électrode inférieure du condensateur est de même nature que celui des condensateurs élémentaires (section 2.1.1.2). Toutefois, cette électrode Pt/IrO₂/Ir/Ti(Al)N est gravée à intervalles réguliers afin de définir des motifs périodiques sur le wafer (Lisoni *et al.*, 2004). Le film mince de SBT est ensuite déposé, sur cet arrangement périodique, par MOCVD dans des conditions équivalentes à celles utilisées pour les "short loops" (400 – 440 °C). Ainsi, le film mince de SBT (~120 nm d'épaisseur) présente des "modulations" relatives à la gravure de l'électrode inférieure (Figure 3-1).

C'est l'étape de dépôt de l'électrode supérieure qui définit la géométrie (2D ou 3D) des réseaux de condensateurs (Goux *et al.*, 2004). A titre d'illustration, le condensateur de la Figure 3-1-b présente une électrode supérieure de platine qui recouvre entièrement le film mince de SBT déposé sur l'électrode inférieure. Il s'agit là d'un condensateur 3D puisque la partie du film ferroélectrique déposée sur les bords du condensateur contribue à la réponse électrique. Par opposition, un condensateur 2D, possède une électrode supérieure plus petite que l'électrode inférieure. Dans ce cas, la partie du film ferroélectrique déposée sur les bords de l'électrode inférieure ne contribue pas à la réponse électrique. En résumé :

- (i) si l'électrode inférieure est plus grande que l'électrode supérieure, le condensateur présente une géométrie 2D ;

- (ii) à l'inverse, si l'électrode supérieure est plus grande que l'électrode inférieure, il s'agit d'une géométrie 3D.

Pour terminer, deux remarques supplémentaires peuvent être faites sur la géométrie 3D. La Figure 3-1-a montre que l'électrode inférieure est déposée directement sur un plug de tungstène assurant le contact électrique. D'autre part, ces images montrent aussi que les condensateurs sont encapsulés par différentes couches de protection dont l'une d'elle a une composition de type SrTaO_x . Cette remarque aura son importance lors de la caractérisation chimique des réseaux de condensateurs, le strontium et le tantale contribuant à la fois dans la couche d'encapsulation et dans SBT.

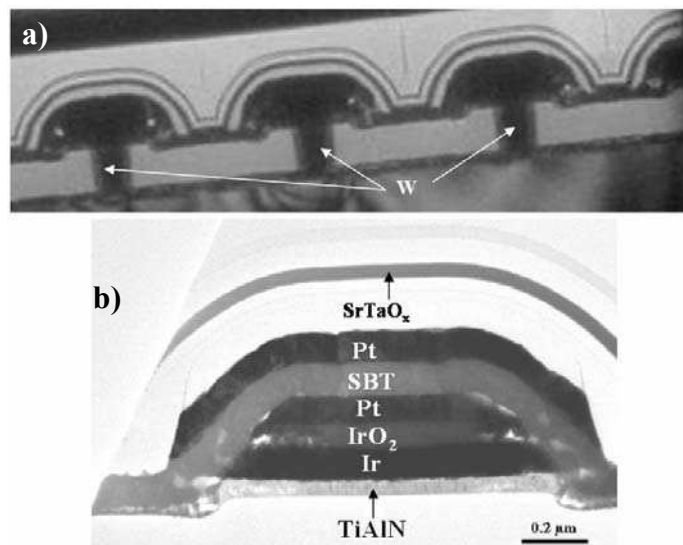


Figure 3-1 : sections transverses obtenues par microscopie électronique à transmission : (a) réseau de condensateurs 3D ; (b) vue agrandie d'un condensateur 3D présentant le détail de l'empilement des couches (images obtenues par C. Turquat et V. Madigou).

Les réseaux de condensateurs étudiés dans ce travail sont représentés schématiquement sur la Figure 3-2. Sur ces schémas, les électrodes sont représentées en vert, le substrat de SiO_2/Si en bleu et SBT en rose. Les coupes de la Figure 3-2 comportent seulement 3 condensateurs alors qu'en réalité les réseaux étudiés comprenaient 10 ou 50 condensateurs. Dans la direction longitudinale, ces réseaux s'étendaient sous la forme de bandes ("stripes") de 100 ou 200 μm de long.

Les études ont porté sur cinq types de réseaux de condensateurs : condensateurs 3D avec ou sans gravure de SBT, condensateurs 2D avec ou sans gravure de SBT et "pseudo-condensateurs" de SBT gravés déposés sur SiO_2/Si . Comme l'indique la Figure 3-2, les périodicité de ces réseaux ne sont pas identiques (2,6 μm pour les réseaux 2D et 3D gravés, 2,2 μm pour les réseaux 3D non gravés et "pseudo-condensateurs" et 1,8 μm pour les réseaux

2D non gravés). Toutefois, il faut noter que l'étape de gravure est identique quel que soit le réseau et qu'elle réduit la portion de SBT déposée entre les électrodes inférieures sur une distance de $0,8 \mu\text{m}$. D'autre part, c'est uniquement dans le but de caractériser d'éventuelles variations microstructurales liées à la nature du substrat que le réseau de "pseudo-condensateurs" gravés sur SiO_2/Si a été étudié. En effet, ce dernier ne possédant pas d'électrode, il n'est pas possible d'effectuer des mesures électriques.

Les réseaux de condensateurs 2D et 3D étudiés ont été choisis de façon à pouvoir isoler la contribution électrique des bords de condensateurs. Le rapport des tailles des électrodes est simplement inversé entre la géométrie 2D et la géométrie 3D. Ainsi, un condensateur 2D possède une électrode inférieure (respectivement supérieure) de taille identique à celle de l'électrode supérieure (respectivement inférieure) d'un condensateur 3D. Il en résulte que la contribution électrique correspondant à la portion de SBT déposée sur la partie plane de l'électrode inférieure est identique dans les deux géométries.

Enfin, afin de lever toute ambiguïté quant à la distinction entre les réseaux de condensateurs 2D et 3D, il faut préciser que les bords de condensateurs 2D ne contribuent pas à la réponse électrique mais contribuent au niveau microstructural (intensité diffractée en particulier). Ainsi, par souci de clarté, dans la suite, les notations "2D" et "3D" des condensateurs seront toujours relatives à la contribution électrique des réseaux.

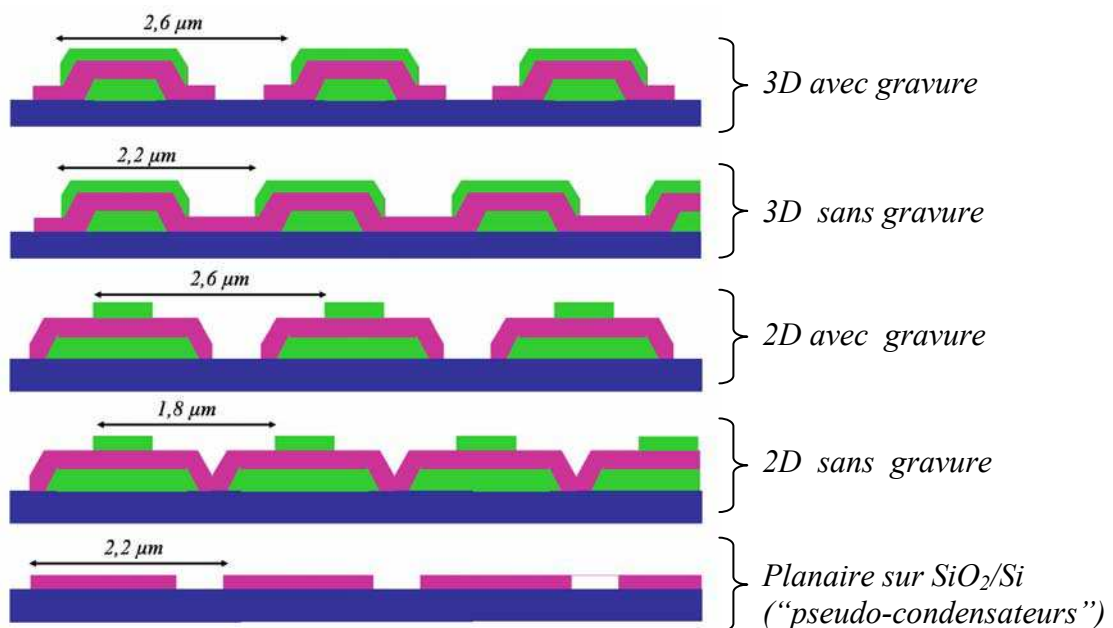


Figure 3-2 : nature des réseaux de condensateurs étudiés : 2D et 3D avec et sans gravure du SBT et "pseudo-condensateur" planaire dans lequel la couche de SBT est déposée sur SiO_2/Si . Sur ces schémas, les électrodes sont représentées en vert, le substrat de SiO_2/Si en bleu et SBT en rose.

3.2 Caractérisations structurales et chimiques des réseaux de condensateurs

Avant de discuter de la contribution électrique et microstructurale de la couche SBT déposée sur les bords du condensateur en géométrie 3D, une étape préliminaire a consisté à analyser la périodicité chimique et cristallographique des réseaux de condensateurs par des investigations microstructurales. Des expériences ont été menées sur la ligne microfaisceau ID18F à l'ESRF. Le caractère multi-techniques de cette ligne a permis l'acquisition combinée de spectres de fluorescence et de diagrammes de diffraction bidimensionnels.

3.2.1 Méthodologie

Dans ces expériences, le microfaisceau de rayons X (énergie : 28 keV), de dimensions $1,8 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$, a été déplacé sur l'échantillon par pas de $0,2 \mu\text{m}$, la plus grande dimension du faisceau étant parallèle aux lignes de condensateurs. A chaque position du faisceau, un spectre de fluorescence et un diagramme de diffraction ont été enregistrés. Le principe des dispositifs expérimentaux est présenté sur la Figure 3-3.

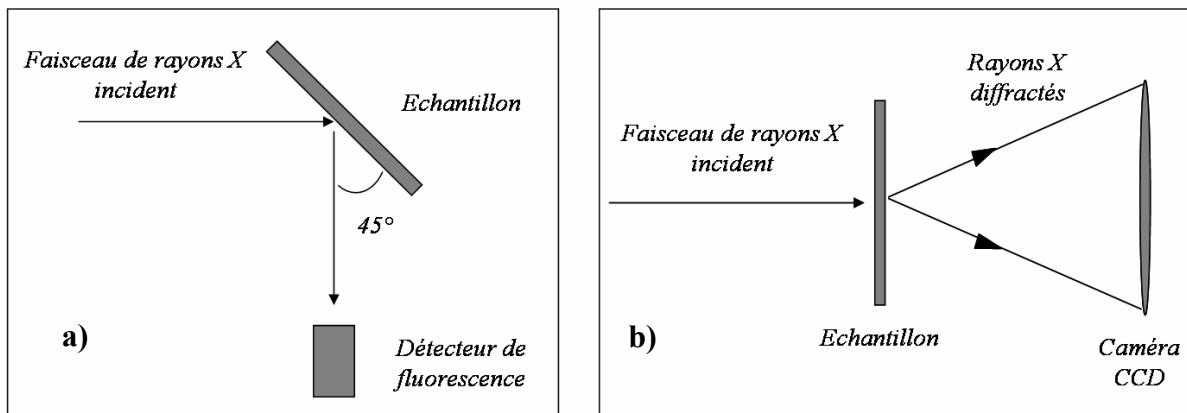


Figure 3-3 : dispositifs expérimentaux schématiques utilisés sur la ligne microfaisceau ID18F à l'ESRF : a) microfluorescence X ; b) microdiffraction X.

Les raies d'émission de fluorescence (seuils K, L ou M) (Figure 3-4) ont été intégrées afin d'obtenir des profils de concentration des différents éléments (Pt, Ir, Bi, Ta, Sr, Ti, W). Pour cela, l'intensité intégrée des raies de fluorescence est représentée en fonction de la position du microfaisceau sur l'échantillon. Chaque intensité intégrée a été corrigée des fluctuations du nombre de photons incidents.

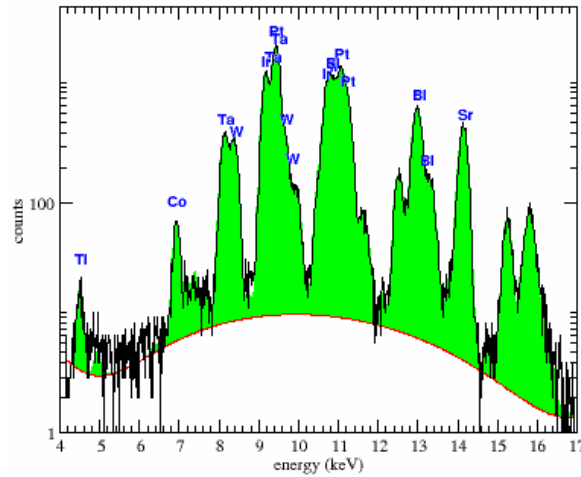


Figure 3-4 : spectre de fluorescence X collecté sur la ligne ID18F sur un réseau de condensateurs. Chaque raie d'émission de fluorescence a été intégrée à l'aide de programmes d'intégration à l'ESRF (R. Barrett).

Les diagrammes de diffraction bidimensionnels ont été enregistrés à l'aide d'une caméra CCD (Figure 3-5). Chaque anneau de diffraction a été intégré afin d'obtenir un diagramme de diffraction "standard" $I = f(2\theta)$. Le haut flux disponible sur la ligne et l'utilisation d'une caméra CCD ont permis l'acquisition de diagrammes en 40 secondes et ce malgré la faible taille du faisceau. Chaque diagramme a ensuite été traité individuellement afin d'extraire l'intensité intégrée de certaines raies de diffraction. Par cette méthode, les intensités des raies de diffraction de SBT et de Pt ont pu être analysées.

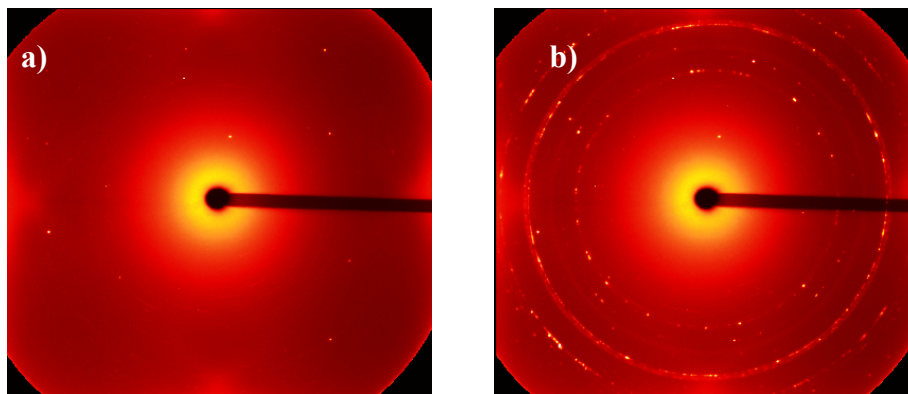


Figure 3-5 : diagrammes de diffraction bidimensionnels enregistrés sur la ligne microfocier ID18F à l'ESRF hors des réseaux de condensateurs (a) ou au sein des réseaux (b).

3.2.2 Périodicités chimiques et modélisations associées

La Figure 3-6 présente l'évolution de l'intensité intégrée des raies de fluorescence en fonction de la position du faisceau sur l'échantillon. Les Figures 3-6-a et 3-6-b sont relatives, respectivement, à un réseau de condensateurs 3D avec ou sans gravure de la couche de SBT.

Les Figures 3-6-c et 3-6-d correspondent aux réseaux 2D avec et sans gravure de la couche de SBT. Enfin, la Figure 3-6-e est associée à un réseau de “pseudo-condensateurs” où la couche de SBT est déposée sur SiO₂/Si (avec étape de gravure). Dans tous les cas, les contributions du platine, du bismuth, du tantale, du strontium, du tungstène et de l'iridium sont représentées en fonction de la position du microfaisceau sur le réseau de condensateurs. A l'exception du dernier réseau (Figure 3-6-e), tous les réseaux comportaient 10 lignes de condensateurs (“stripes”).

Toutes les figures présentent des oscillations relatives à la périodicité chimique des réseaux de condensateurs. L'amplitude de ces oscillations dépend de la nature et des dimensions de l'électrode inférieure ; de la gravure de la couche de SBT ; et de la présence d'une couche d'encapsulation de SrTaO_x.

Influence de la gravure de l'électrode inférieure :

- (i) Sur tous les réseaux comportant une électrode inférieure gravée (Figures 3-6-a, 3-6-b, 3-6-c et 3-6-d), les oscillations correspondant au platine, à l'iridium et au tungstène sont en phase. Ceci est en accord avec les images MET (Figure 3-1) qui montrent que les plots de tungstène sont situés sous l'empilement Pt/IrO₂/Ir/Ti(Al)N de l'électrode inférieure.
- (ii) Dans le réseau de pseudo-condensateurs sur SiO₂/Si, aucun signal de fluorescence associé au tungstène, à l'iridium et au platine n'est mesuré. Ceci est en accord avec l'absence d'électrode.
- (iii) La comparaison des figures a) et b) aux figures c) et d) met en évidence la différence de taille de l'électrode inférieure entre les condensateurs 2D et les condensateurs 3D (cf. section 3.1). En effet, dans les condensateurs 3D, la concentration en platine est beaucoup plus importante que celle en iridium alors qu'elles sont équivalentes pour les condensateurs 2D. Ceci est en accord avec les tailles relatives des électrodes dans les deux configurations. En géométrie 2D, l'électrode inférieure est plus grande que l'électrode supérieure et la concentration en iridium est par conséquent plus importante.

Influence de la gravure de la couche de SBT :

- (i) Lorsque l'étape de gravure de la couche de SBT est effectuée (Figures 3-6-a, 3-6-c et 3-6-e), des oscillations associées aux variations de concentration en bismuth, tantale et strontium sont observées. Ces oscillations des éléments

constitutifs de SBT sont en phase avec celles du platine, de l'iridium et du tungstène lorsque le SBT est déposé sur une électrode inférieure gravée.

- (ii) Lorsque la couche de SBT n'est pas gravée (figures 3-6-b et 3-6-d), aucune oscillation n'est visible sur les éléments constitutifs de SBT. De plus, l'absence de cette étape de gravure permet de réduire l'espacement entre électrodes inférieures adjacentes et d'obtenir ainsi des réseaux de condensateurs plus denses. Ceci se manifeste par une diminution de la période et de l'amplitude des oscillations associées au platine, à l'iridium et au tungstène.

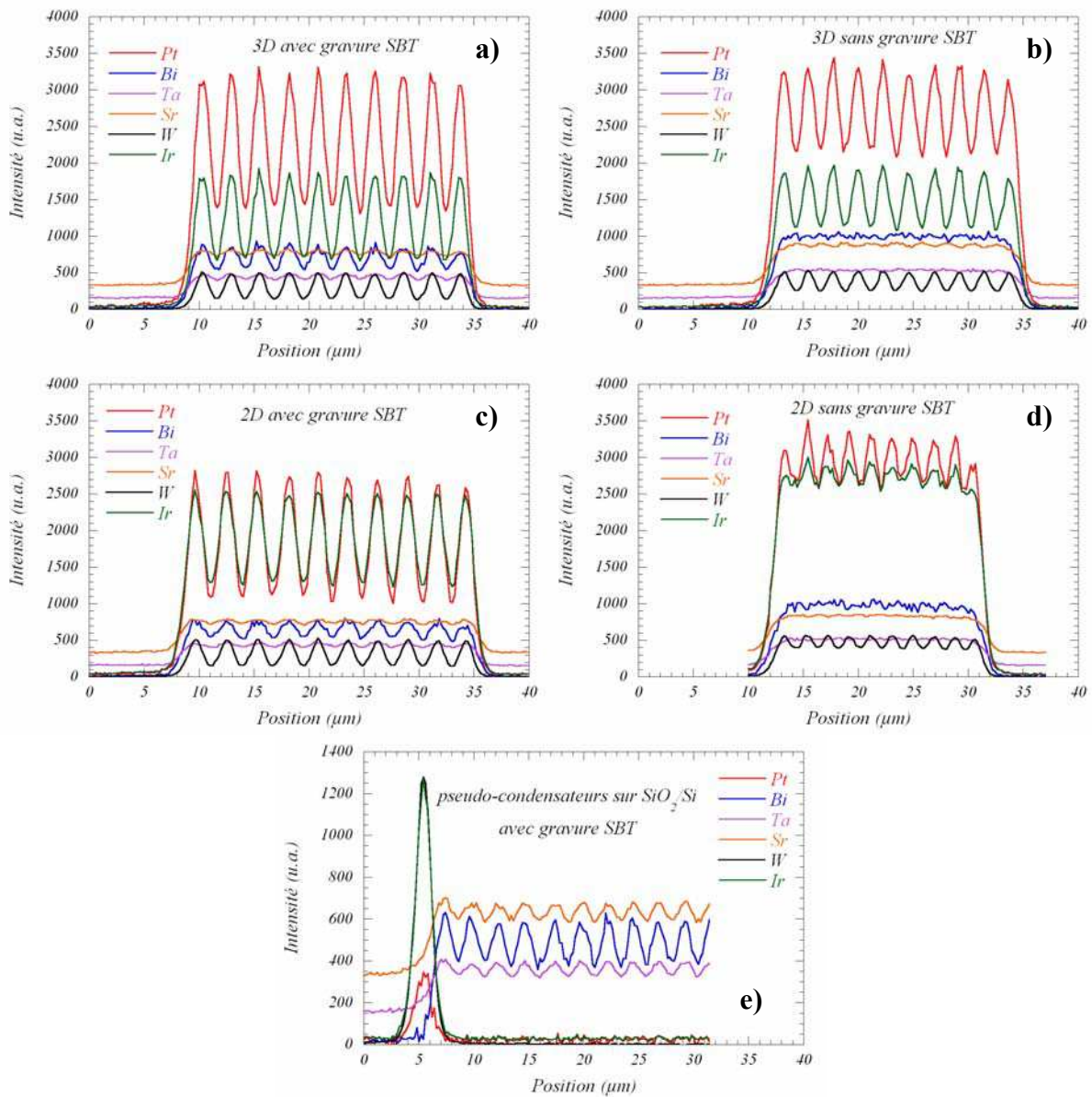


Figure 3-6 : expériences de microfluorescence X : évolution des concentrations en platine, bismuth, tantale, strontium, tungstène et iridium en fonction de la position (arbitraire) du microfaisceau sur le réseau de condensateurs : réseau de condensateurs 3D avec gravure du SBT (a) ou sans gravure (b) ; réseaux 2D avec gravure (c) ou sans gravure (d) ; réseau de “pseudo-condensateurs” déposés sur SiO₂/Si avec gravure de SBT (e).

Commentaires sur la présence d'une couche d'encapsulation de SrTaO_x :

- (i) La présence d'une couche d'encapsulation constituée de strontium et de tantale est manifeste puisque, en dehors des réseaux de condensateurs, les intensités des raies de fluorescence relatives au strontium et au tantale ne sont pas nulles (ce qui n'est pas le cas du bismuth).
- (ii) Lorsque la couche de SBT est gravée (Figures 3-6-a, 3-6-c et 3-6-e), les résultats de fluorescence X montrent toujours des oscillations beaucoup plus accentuées sur le bismuth que sur le tantale et le strontium.

Malgré les tailles comparables du microfaisceau de rayons X et des motifs étudiés, l'utilisation d'un pas de scan très fin (0,2 μm) a permis d'obtenir une bonne sensibilité sur les fluctuations de composition. Ainsi, la microfluorescence X apparaît comme une technique bien adaptée à la détermination d'une cartographie chimique des réseaux de condensateurs. Une approche par modélisation a été développée afin de déterminer précisément la périodicité des réseaux analysés. Dans cette approche, le faisceau de rayons X, assimilé à une distribution gaussienne de largeur à mi-hauteur de 1,8 μm , est convolué à un profil en créneaux périodiques rendant compte des variations de concentration de l'élément considéré. Pour l'analyse de la gravure de l'électrode inférieure, le seuil d'émission de fluorescence de l'iridium a été choisi puisque l'iridium est le seul élément permettant de distinguer les électrodes inférieure et supérieure. A partir des images MET, un motif périodique a été établi en considérant la distance entre deux électrodes consécutives et en respectant la pente de la gravure sur les bords de l'électrode. Le produit de convolution a été effectué avec un pas de 0,2 μm (correspondant au pas expérimental). La modélisation de réseaux de condensateurs 2D et 3D gravés est comparée aux résultats expérimentaux sur la Figure 3-7. On observe un bon accord entre les mesures et le modèle : la périodicité chimique de 2,6 μm est respectée dans les deux réseaux. La modélisation des autres réseaux de condensateurs a permis de vérifier la périodicité attendue : 1,8 μm pour les réseaux 2D non gravés et 2,2 μm pour les réseaux 3D non gravés. Dans le cas des "pseudo-condensateurs" la même modélisation, effectuée sur le seuil du bismuth, a permis de vérifier la périodicité de 2,2 μm .

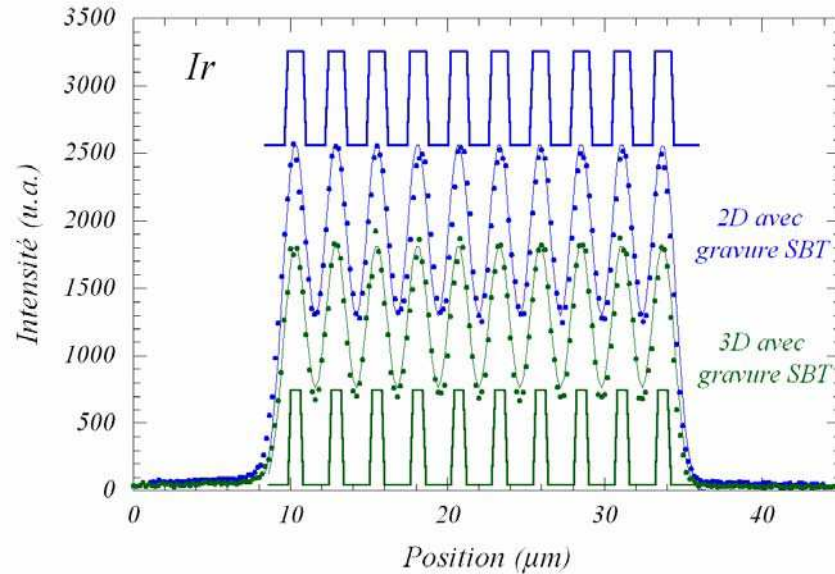


Figure 3-7 : comparaison des mesures de microfluorescence X (seuil de l'iridium) (points) avec les courbes modélisées (trait plein fin) à partir de la convolution d'une distribution gaussienne et d'un motif périodique (trait plein épais) décrivant les réseaux de condensateurs 2D (en bleu) et 3D (en vert).

Toutefois, l'ensemble de ces mesures présente une limitation intrinsèque liée à la taille trop importante du microfaisceau de rayons X par rapport aux motifs étudiés. Ainsi, il n'est pas possible de déterminer des variations très locales de composition. Par exemple, pour les réseaux 2D et 3D, il est impossible de distinguer les contributions du platine constituant l'électrode inférieure et l'électrode supérieure. De plus, on peut noter que les variations de composition en bismuth sont plus "accidentées" que celles en strontium et en tantale. L'amplitude des accidents étant plus grande que les fluctuations statistiques, on peut donc émettre l'hypothèse de variations très locales de composition au sein des films minces de SBT que seules des analyses chimiques locale par EDS (microanalyse couplée à un MET) pourraient confirmer.

3.2.3 Périodicité cristallographique et modélisations associées

La Figure 3-8 présente l'évolution de l'intensité intégrée des réflexions (111) du platine et (115) et (200) de la couche de SBT pour différents types de réseaux de condensateurs (Figures 3-8-a et 3-8-b : réseaux 3D respectivement avec et sans gravure de la couche de SBT ; Figure 3-8-c : réseau 2D gravé ; Figure 3-8-d : "pseudo-condensateurs"). Il faut préciser que les intensités intégrées des différentes réflexions sont représentées en échelle logarithmique. Ces résultats mettent en évidence des différences significatives selon le réseau de condensateurs étudié :

- (i) Sur les Figures 3-8-a, 3-8-b et 3-8-c, les oscillations de l'intensité intégrée de la réflexion $(111)_{Pt}$ attestent la nature périodique des réseaux de condensateurs et confirment ainsi les résultats de microfluorescence. On note que les périodes déterminées par microdiffraction et par microfluorescence sont équivalentes : $2,6 \mu m$ pour les réseaux 2D et 3D gravés et $2,2 \mu m$ pour le réseau 3D non gravé. La périodicité sur le platine a été prise comme référence (traits en pointillés sur les figures). On peut noter également que la régularité des variations d'amplitude de l'intensité de la réflexion $(111)_{Pt}$ est significative d'une bonne maîtrise de la texture de la couche.
- (ii) Comme dans le cas de la microfluorescence, la sensibilité est moindre lorsque la périodicité des réseaux diminue. Ainsi, les condensateurs 3D non gravés (Figure 3-8-b) présentent une intensité moyenne du platine comparable à celle des condensateurs 3D gravés (Figure 3-8-a) mais l'amplitude des oscillations est beaucoup plus faible.
- (iii) Ces résultats montrent également l'influence de l'étape de gravure de la couche de SBT. En effet, la comparaison des variations d'intensité des réflexions $(115)_{SBT}$ et $(200)_{SBT}$ des réseaux 3D (Figures 3-8-a et 3-8-b) montre que des oscillations sont observées uniquement lorsque la couche de SBT est gravée.
- (iv) Le point probablement le plus intéressant à discuter concerne les variations d'intensité des réflexions (115) et (200) de la couche de SBT. On constate tout d'abord que les variations d'intensité de ces deux réflexions n'oscillent pas toujours en phase avec les variations de la réflexion $(111)_{Pt}$. Ceci s'accompagne également de variations importantes et aléatoires des intensités intégrées des deux réflexions. Cette caractéristique est particulièrement visible sur la Figure 3-8-b qui correspond à un réseau 3D non gravé.

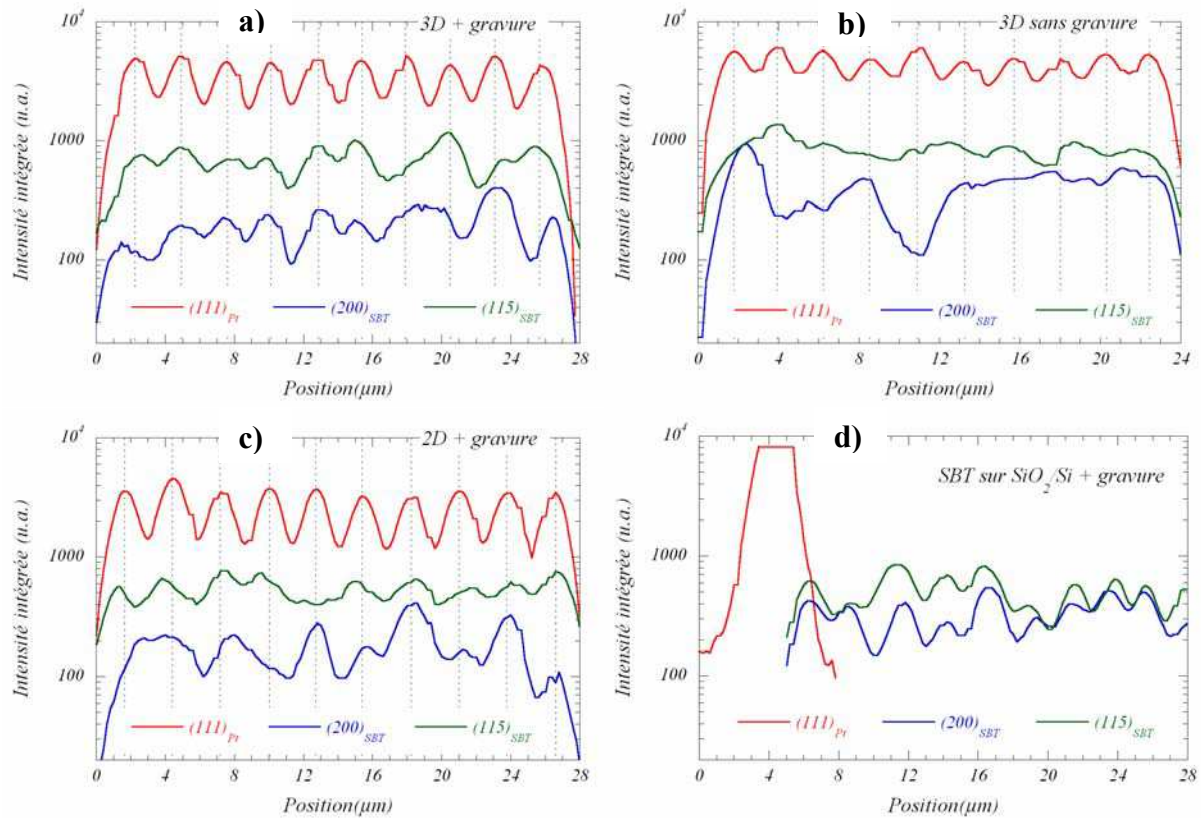


Figure 3-8 : Expériences de microdiffraction X : évolution des intensités intégrées des réflexions (111) du platine et (115) et (200) de SBT en fonction de la position du microfaisceau sur le réseau de condensateurs : réseau de condensateurs 3D avec gravure (a) ou sans gravure (b) ; réseaux 2D avec gravure (c) ; réseau de “pseudo-condensateurs” déposés sur SiO₂/Si avec gravure de SBT (e). Les traits pointillés sur les figures a), b) et c) correspondent à la périodicité du platine.

Ces derniers résultats peuvent être interprétés en considérant, d’une part, le volume d’échantillon diffractant et, d’autre part, les variations locales de la texture de la couche de SBT. Tout d’abord, le caractère périodique mais aléatoire des variations d’intensité peut être relié au faible nombre de cristallites contribuant à l’intensité diffractée. En effet, des expériences menées par microscopie électronique à transmission ont montré que la taille moyenne des cristallites de SBT était d’environ 100 nm. Ainsi, compte tenu des dimensions du microfaisceau de rayons X, on peut estimer à 8000 le nombre de cristallites participant à l’intensité diffractée. Dès lors, les variations des intensités intégrées des réflexions (115)_{SBT} et (200)_{SBT} peuvent être interprétées en considérant le nombre de cristallites orientés [115] ou [200] en position de diffraction. Les variations observées d’une ligne de condensateurs à l’autre montre que l’orientation cristallographique de la couche de SBT n’est pas totalement maîtrisée, cette caractéristique microstructurale ayant un impact direct sur la réponse électrique des réseaux.

Le contrôle difficile de la texture de la couche de SBT est probablement lié à la nature et à la géométrie du “substrat” sur lequel est déposé le film. En effet, selon les zones, la couche de SBT est en contact avec des matériaux de natures différentes (Pt, SiO₂, Ir, IrO₂ ou Ti(Al)N) et est déposée dans des configurations variables (plane sur Pt et SiO₂; “en pente” sur les bords des condensateurs). A titre d'illustration, il apparaît clairement que la texture [200] est renforcée lorsque la couche de SBT est déposée sur SiO₂ (Figure 3-8-d). En effet, comparativement aux réseaux 2D et 3D, l'intensité moyenne de la réflexion (200)_{SBT} est plus grande pour les “pseudo-condensateurs”. D'autre part, si l'on compare l'intensité de la réflexion (115)_{SBT} entre les réseaux 2D et 3D gravés, on constate que les variations sont moindres sur les réseaux 2D pour lesquels la partie plane de l'électrode inférieure est plus grande. Ceci indique que la texture de la couche de SBT est mieux contrôlée sur la partie plane du condensateur.

Une approche par modélisation a été développée en partant du principe que l'intensité diffractée dépend du nombre de cristallites en position de diffraction (Figure 3-9). Comme dans le cas de la microfluorescence, le faisceau de rayons X (considéré comme gaussien) a été convolué avec un profil en créneaux dont la forme (écart entre créneaux et pente de ces derniers) a été calquée sur la géométrie des condensateurs. La seule différence par rapport au modèle utilisé en microfluorescence est la hauteur des créneaux qui rend compte du nombre de cristallites en position de diffraction. De cette façon, il est possible de modéliser les variations d'une population de cristallites. La Figure 3-9 présente le profil utilisé pour modéliser les variations de l'intensité intégrée de la réflexion de Bragg (115)_{SBT} d'un réseau de condensateurs 3D gravés.

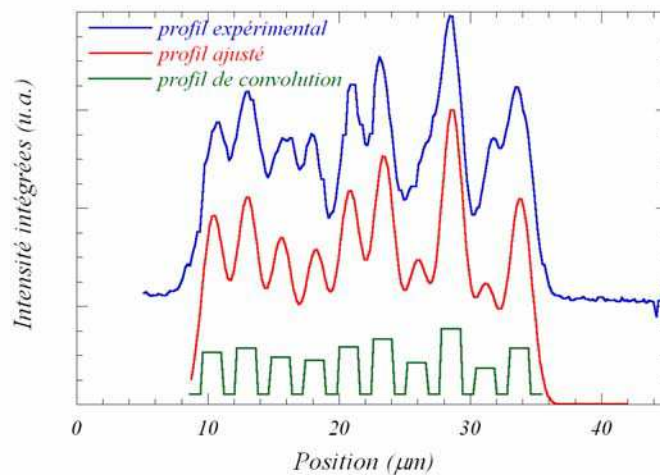


Figure 3-9 : Comparaison des variations mesurées et modélisées de l'intensité intégrée de la réflexion de Bragg (115)_{SBT}.

Il ressort de ces expériences qu'un modèle prenant en compte une distribution de populations de cristallites permet de décrire de manière qualitative les variations d'intensités intégrées associées aux différents réseaux de condensateurs. Cependant, malgré le bon accord qualitatif entre la modélisation et les résultats expérimentaux, de petits écarts subsistent. En particulier, les résultats de diffraction montrent des petites fluctuations de périodicité des intensités des réflexions $(115)_{\text{SBT}}$ et $(200)_{\text{SBT}}$ dont il est impossible de rendre compte par un profil périodique en créneaux. Des essais de modélisation ont donc été menés en faisant varier les espacements entre créneaux. Ces modélisations permettent d'ajuster indépendamment et de manière satisfaisante les variations d'intensité des réflexions $(115)_{\text{SBT}}$ et $(200)_{\text{SBT}}$ au sein des réseaux.

Il ressort de ces études que les variations de texture locale ne permettent pas à elles seules, d'expliquer l'ensemble des fluctuations observées sur les intensités diffractées. Cela signifie que le profil utilisé dans la modélisation n'est pas suffisamment détaillé pour décrire de manière satisfaisante les variations observées. Le modèle proposé ne traduit que les variations de populations de cristallites sur la partie plane du condensateur, *i.e.* sur le platine de l'électrode inférieure. En aucun cas, ce modèle ne prend en compte précisément la contribution de la couche de SBT déposée sur les bords du condensateur ("side walls"). En conclusion, l'accord grossier entre les points expérimentaux et la modélisation met en exergue le comportement microstructural particulier de la couche de SBT déposée sur les bords du condensateur. Compte tenu de la faible contribution de cette zone du condensateur, d'autres techniques doivent être employées pour caractériser en détail son comportement microstructural.

3.2.4 Conclusion

Du point de vue de la méthodologie, ces expériences ont montré que l'association de la microfluorescence et de la microdiffraction X est tout à fait adaptée à l'étude de réseaux de condensateurs ferroélectriques. De plus, l'approche par modélisation permet de dresser une cartographie chimique et cristallographique des réseaux de condensateurs et de déterminer leur périodicité. Il ressort, en particulier, que la composition chimique des électrodes et du film ferroélectrique est bien maîtrisée et que la gravure est respectée. Néanmoins, malgré la maîtrise de la composition chimique de la couche de SBT, les analyses par microdiffraction X ont montré que l'orientation des cristallites n'est que partiellement contrôlée. Il est clair que la géométrie particulière de l'électrode inférieure et la diversité des couches avec lesquelles le

film de SBT est en contact (métaux et oxydes) sont autant de facteurs qui peuvent induire des variations locales de texture et de composition. Compte tenu de la “grande” taille du microfaisceau X par rapport aux motifs étudiés, la technique est en limite de sensibilité pour extraire des variations très locales. De ce fait, pour compléter cette première approche microstructurale des réseaux de condensateurs 3D, des expériences de microscopie électronique à transmission et de diffraction de rayons X à haute résolution ont du être menées.

3.3 Contribution des bords dans les condensateurs 3D

3.3.1 Modèles électrique et microstructural

Les paragraphes précédents ont traité de la caractérisation des différents réseaux de condensateurs 2D et 3D élaborés à l'IMEC. Cependant, dans la géométrie 3D, la contribution de la partie du film ferroélectrique de SBT déposée sur les bords de l'électrode inférieure n'a pas été clairement identifiée. Un protocole expérimental a été défini afin de caractériser précisément le comportement électrique et microstructural de ces bords de condensateur (“side walls”). Afin de guider l'étude, un modèle électrique et un modèle microstructural du condensateur 3D ont été proposés (Figure 3-10).

Du point de vue électrique le condensateur 3D est considéré comme l'association, en parallèle, de trois contributions capacitives :

- (i) Un condensateur de capacité C_1 relatif à la portion “planaire” de la couche de SBT déposée sur le platine. Cette contribution est, en quelque sorte, la contribution dite 2D ;
- (ii) Deux condensateurs de capacité C_2 relatifs aux deux portions de SBT déposées sur les bords de l'électrode inférieure. Il faut toutefois rappeler que l'électrode inférieure est constituée d'un empilement de plusieurs couches (Figure 3-1-b). Ainsi, sur les bords de l'électrode inférieure, la diversité des interfaces SBT/substrat peut entraîner des modifications locales de la réponse électrique. En d'autres termes, la capacité C_2 peut être considérée comme une moyenne de plusieurs contributions.

Les résultats de microdiffraction X (section 3.2) tendent à montrer que, dans le cas des condensateurs 2D et 3D, le changement de nature du substrat sur lequel est déposée la couche de SBT modifie localement la microstructure du film mince. Sur cette base, un modèle microstructural prenant en compte trois contributions a été proposé (Figure 3-10-b) :

- (i) Comme dans le modèle électrique, la contribution notée M1 est associée à la portion de SBT déposée sur le platine. Il s'agit d'une portion plane dont les caractéristiques devraient être proches de celles des "short loop" (cf. paragraphe 2.1.1).
- (ii) La contribution M2 correspond à la portion SBT déposée sur les bords de l'électrode inférieure. D'un point de vue microstructural, l'inclinaison et la nature multi-interfaces de l'électrode inférieure laissent à penser que les caractéristiques microstructurales de cette phase M2 seront différentes de celles de la contribution M1. Ceci est en accord avec l'hypothèse formulée sur la base des résultats de microdiffraction X.
- (iii) Enfin, il convient de considérer une troisième contribution relative à la portion de SBT déposée sur SiO_2 . En effet, la couche de SiO_2 étant amorphe, la microstructure de la couche de SBT y est différente. Comme cela a été précisé précédemment, le volume de la contribution M3 varie selon que la couche de SBT a ou non été gravée. La caractérisation de cette contribution est possible à partir de l'étude des réseaux de "pseudo-condensateurs".

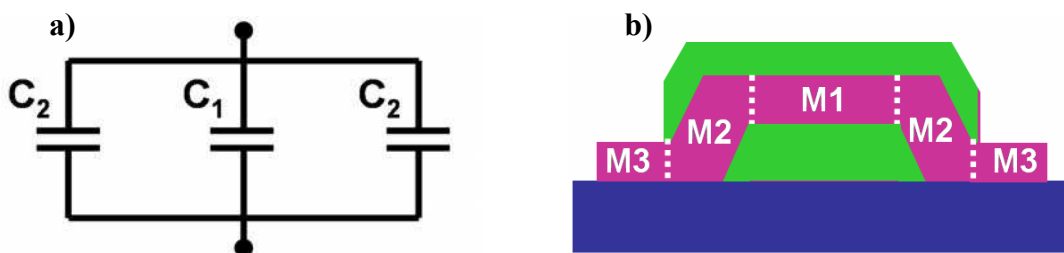


Figure 3-10 : modèles électrique (a) et microstructural (b) d'un condensateur 3D.

Dans le modèle présenté sur la Figure 3-10-b, les séparations entre les différentes contributions microstructurales sont placées de manière à "calquer" le modèle électrique. Il faut tout de même préciser qu'il s'agit là d'un modèle de départ qui sera amélioré et discuté au fil des analyses à venir.

Pour chaque type de condensateurs étudiés, le Tableau 3-1 précise les volumes des portions de SBT contribuant au niveau microstructural (M1, M2 et M3) et électrique (E1 et E2). Ces

volumes sont calculés à partir de spécifications du cahier des charges. L'épaisseur du film de SBT est considérée égale à 120 nm et la longueur d'une ligne de condensateur est de 200 μm . Plusieurs remarques peuvent être faites à partir de ce tableau :

- (i) Dans les condensateurs 2D, les volumes des portions de SBT contribuant à la réponse électrique E1 et au comportement microstructural M1 ne sont pas équivalentes car l'électrode inférieure est plus large que l'électrode supérieure.
- (ii) Les volumes des portions contribuant à la réponse électrique E1 sont équivalents dans les condensateurs à 2 et 3 dimensions (section 3.1). L'étude comparée des réseaux de condensateurs 2D et 3D permet donc d'isoler la contribution électrique des bords de condensateur.
- (iii) Sur la base du modèle microstructural décrit précédemment, l'étude combinée des réseaux de condensateurs 3D (avec et sans gravure), 2D avec gravure et des "pseudo-condensateurs" déposés sur SiO_2/Si permet de distinguer les éventuelles variations microstructurales associées aux contributions M1, M2 et M3.
- (iv) D'après les spécifications, l'augmentation de surface effective associée à la géométrie 3D est d'environ 60%. Toutefois, les récents travaux de Goux *et al.* (Goux *et al.*, 2004) ont montré que le gain réel de surface apporté par les bords de condensateurs était plutôt de l'ordre de 75%.

	Volume de la contribution 1 (μm^3)		Volume de la contribution 2 (μm^3)		Volume de la contribution 3 (μm^3)	
	<i>Struct. M1</i>	<i>Elect. E1</i>	<i>Struct. M2</i>	<i>Elect. E2</i>	<i>Struct. M3</i>	<i>Elect. E3</i>
<i>3D + gravure</i>	24,0	24,0	14,4	14,4	9,6	0
<i>3D sans gravure</i>	24,0	24,0	14,4	14,4	19,2	0
<i>2D + gravure</i>	33,6	24,0	14,4	0	~ 0	0
<i>2D sans gravure</i>	33,6	24,0	14,4	0	~ 0	0
<i>Dépôt sur SiO₂</i>	0	0	0	0	33,6	0

Tableau 3-1 : volumes (en μm^3), calculés à partir des spécifications, des contributions microstructurales M1, M2 et M3 et électriques E1, E2 et E3 correspondant aux différents types de condensateurs étudiés. Ces volumes correspondent à des condensateurs en ligne de 200 μm de long avec une épaisseur du film de SBT de 120 nm.

En conclusion, les modèles électrique et structural doivent permettre de caractériser les différences entre les condensateurs 2D et 3D, en se focalisant en particulier sur l'extraction des contributions électrique et microstructurale des bords des condensateurs 3D.

3.3.2 Contribution des bords à la réponse électrique des condensateurs 3D

3.3.2.1 Méthode d'extraction de la contribution électrique des bords de condensateurs 3D

En utilisant la description des différents échantillons étudiés (section 3.1), il est possible d'isoler la réponse électrique des bords des condensateurs 3D car les contributions électriques de la partie plane (notée E1) sont équivalentes dans les condensateurs 2D et 3D. La Figure 3-11 présente la manière utilisée pour extraire la contribution électrique E2 supplémentaire due aux bords des condensateurs dans la géométrie 3D. Dans cette approche, il suffit de soustraire les caractéristiques électriques mesurées sur les condensateurs 2D à celles mesurées sur les condensateurs 3D.



Figure 3-11 : principe d'extraction de la réponse électrique des bords de condensateurs 3D.

3.3.2.2 Comportement électrique des bords de condensateurs 3D

Toutes les mesures électriques présentées dans ce paragraphe ont été effectuées sur des réseaux de condensateurs ayant subi une étape de gravure de la couche de SBT. Ces réseaux de condensateurs étaient constitués de 50 lignes de condensateurs de 200 μm de long. Des mesures électriques effectuées sur des réseaux de 10 lignes de condensateurs présentent les mêmes caractéristiques. La longueur des condensateurs (100 ou 200 μm) n'a pas non plus d'influence sur les comportements observés.

Les Figures 3-12-a et 3-12-b présentent les cycles d'hystérésis dynamiques et les courants de switching des condensateurs 3D et 2D ainsi que la différence "3D - 2D" correspondant à la réponse des bords des condensateurs 3D. Les mesures ont été effectuées à $\pm 5\text{V}$ et à 1000 Hz. Ces mesures ont été complétées par des caractéristiques C-V (Figure 3-12-c) et par des mesures de "recoil curve" (Figure 3-12-d). Les mesures C-V ont été effectuées entre - 5 V et + 5 V par paliers de 0,1 V. Sur chaque palier, une tension alternative d'amplitude 15 mV et de fréquence 100 kHz a été superposée à la tension continue. Les "recoil curves" ont, quant à elles, été mesurées de 0,25 V à 4,75 V. La tension de prépolarisation avait une forme

triangulaire d'amplitude de $\pm 5V$ et de pente correspondant à une fréquence de 1000 Hz. Cette pente a été conservée pour toutes les mesures (cf. section 1.2.1.2.2). Plusieurs observations peuvent être tirées de cette étude :

- (i) La contribution électrique des bords des condensateurs 3D est très significative puisqu'on observe, entre les géométries 2D et 3D, une augmentation globale de polarisation, du maximum du pic de courant et de la capacité.
- (ii) La polarisation rémanente passe de $3,9 \mu C/cm^2$ en 2D à $6,3 \mu C/cm^2$ en 3D (soit une augmentation d'environ 60%). Cette augmentation est également visible sur les polarisations irréversibles déduites des "recoil curves" (Figure 3-12-d). Toutefois, si l'on considère la polarisation rémanente relaxée, on observe un gain de polarisation beaucoup plus faible puisque celle-ci passe de $2,4 \mu C/cm^2$ en 2D à $3,3 \mu C/cm^2$ en 3D ce qui correspond seulement à une augmentation de 35%. Dès lors, les bords de condensateurs, même s'ils contribuent à la réponse électrique présentent une relaxation plus importante que la partie de planaire du condensateur.
- (iii) La tension coercitive est plus faible en 3D qu'en 2D. De plus, le cycle d'hystérésis mesuré en géométrie 2D est légèrement déplacé vers les tensions négatives. Ce phénomène se retrouve à la fois sur les mesures de courants (Figure 3-12-b) et sur les caractéristiques C-V (Figure 3-12-c). Il semble donc que le renversement de polarisation sur les bords s'effectue à une tension plus faible. Ce phénomène est d'autant plus étonnant que l'épaisseur du dépôt de SBT est légèrement plus importante sur les bords du condensateur (cf. image MET de la Figure 3-1-b).
- (iv) Enfin, on peut noter une variation très importante de la capacité entre les géométries 2D et 3D. Ceci correspond à une augmentation de la constante diélectrique en géométrie 3D. Ce phénomène se retrouve, à la fois, sur la pente des cycles d'hystérésis à fort champ électrique appliqué et sur les polarisations réversibles extraites des "recoil curves" et des caractéristiques C-V. Cependant, dans tous ces cas de figure, les changements de pente correspondent à une variation de permittivité supérieure à celle espérée. En effet, l'augmentation est proche de 100% alors qu'elle ne devrait être que de l'ordre de 60 à 70%.

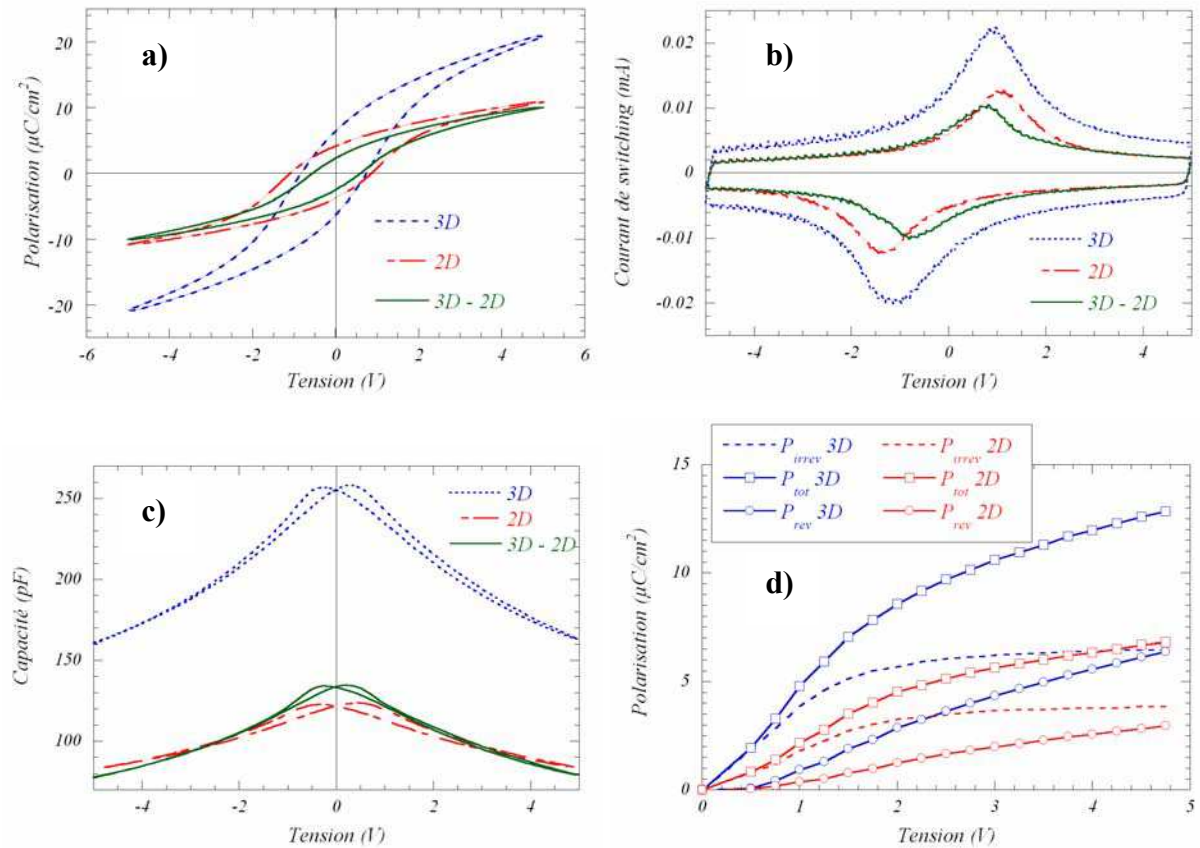


Figure 3-12 : caractérisation électrique des condensateurs 2D et 3D et extraction de la différence “3D – 2D” (contribution électrique des “side walls”) : a) cycle d’hystérésis dynamique ; b) réponse en courant ; c) caractéristique C-V ; d) “recoil curves”.

En conclusion, cette première étude montre une différence notable de comportement électrique entre la portion de SBT déposée sur la partie plane de l’électrode inférieure (contribution E1 du modèle électrique) et celle déposée sur les bords du condensateur (contribution E2). *A priori*, les performances électriques des bords de condensateurs semblent moindres par rapport à celles de la partie planaire.

3.3.2.3 Résistance à la fatigue

Le comportement en fatigue des condensateurs 2D et 3D a été étudié en appliquant aux bornes des réseaux gravés une tension carrée d’amplitude crête à crête de 10 V et de fréquence 1 MHz. L’évolution des polarisations de switching (P_{sw}) et de non-switching (P_{nsw}) a été mesurée en fonction du nombre de cycles (Figure 3-13). L’évolution de la réponse électrique des condensateurs 2D et 3D peut être séparée en deux régimes :

- (i) Lors des premiers cycles de renversement de polarisation, il y a augmentation de la polarisation de switching. Celle-ci est associée au phénomène de wake-up des domaines ferroélectriques encore appelé

phénomène de poling. Il faut noter que l'augmentation de P_{sw} est nettement plus importante pour les condensateurs 3D que pour les condensateurs 2D. De plus, elle s'accompagne, dans le cas des condensateurs 3D, d'une diminution de P_{nsw} . Ainsi, le phénomène de poling tend à accentuer la différence de comportement électrique entre les condensateurs 2D et 3D. En effet, l'augmentation de polarisation rémanente due au passage de la géométrie 2D à la géométrie 3D est d'environ 75% après poling (elle était de 60% avant "poling"). D'autre part, la polarisation rémanente relaxée augmente d'environ 60% après poling alors qu'elle n'était que de 35% initialement.

- (ii) Après le régime de poling, la cinétique de dégradation de la polarisation (notamment de P_{sw}) des condensateurs 3D semble plus rapide que celle des condensateurs 2D. Néanmoins, dans les deux cas, les cinétiques de dégradation de la polarisation de switching (P_{sw}) suivent une loi de type exponentielle. D'autre part, en accord avec les mesures effectuées sur des condensateurs élémentaires Pt/SBT/Pt (cf. section 2.1.2.2), la diminution de polarisation est d'autant plus forte que l'amplitude de la tension carrée est importante.

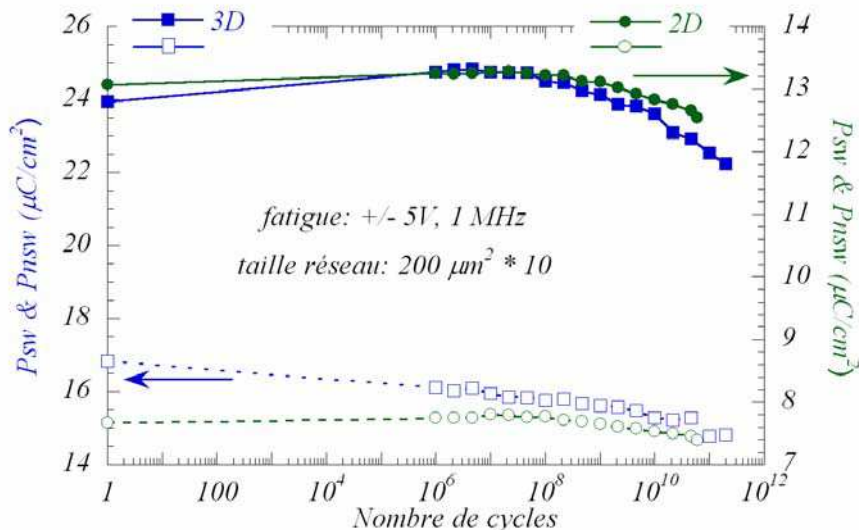


Figure 3-13 : comportement en fatigue des condensateurs 2D et 3D en réponse à une tension carrée de +/- 5V d'amplitude et de fréquence 1 MHz.

Ces observations montrent, une fois encore, le comportement électrique particulier des bords des condensateurs (contribution électrique E2) qui semblent plus "sensibles" au cyclage électrique que la partie plane du condensateur (contribution E1). Les bords de condensateurs

semblent être à l'origine de l'augmentation de polarisation lors des premiers cycles et de l'accélération de la fatigue après 10^8 cycles. Pour étudier en détail le phénomène de wake-up des domaines ferroélectriques, la Figure 3-14 présente l'évolution des gains en polarisation (rémanente, rémanente relaxée et maximale) des condensateurs 2D et 3D et de la différence "3D - 2D" en fonction du nombre de cycles (fréquence de 1 kHz et amplitude de ± 5 V). Ces gains (pourcentages) ont été calculés à partir de la formule $((P - P_{init})/P_{init}) \times 100$; où P représente la polarisation après N cycles et P_{init} la polarisation après un cycle.

Il apparaît que les bords des condensateurs jouent un rôle prépondérant dans le phénomène de poling puisque les gains en polarisations rémanente et rémanente relaxée sont plus importants sur l'évolution de la différence "3D-2D". D'autre part, il est aussi très important de noter que ce phénomène de poling n'est pas visible sur la polarisation à saturation. Les observations précédentes tendent à montrer que le cyclage entraîne, dans un premier temps, un réarrangement progressif des domaines ferroélectriques sur les bords du condensateur. Ce réarrangement contribue à une augmentation de la réponse électrique des bords du condensateur en limitant le phénomène de relaxation de polarisation.

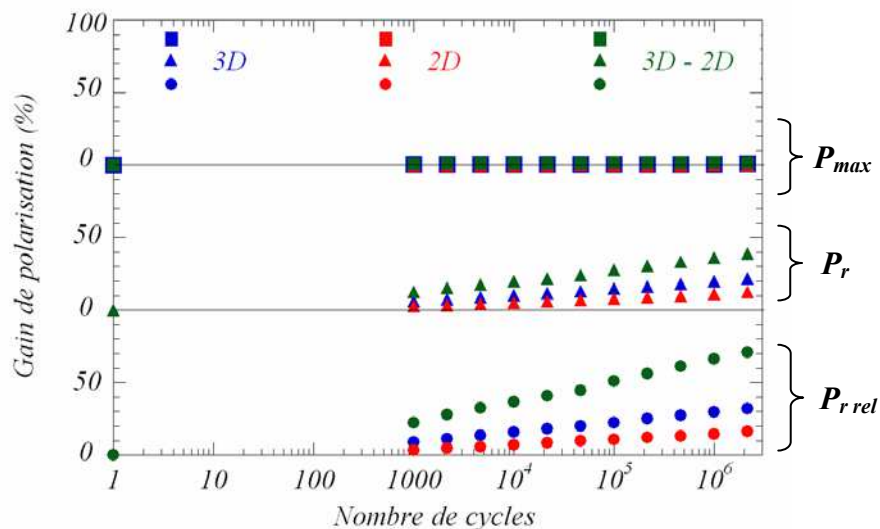


Figure 3-14 : gain en polarisation en réponse au cyclage pendant les 10^6 premiers cycles de renversement de polarisation. Mesures effectuées à ± 5 V et 1 kHz. Les évolutions électriques des condensateurs 3D sont représentées en bleu, celles des 2D en rouge et celles de la différence "3D-2D" en vert.

La Figure 3-15 présente la dépendance en tension et en fréquence du phénomène de wake-up des domaines ferroélectriques dans les condensateurs 3D. Il apparaît clairement que le phénomène de poling est activé par la tension appliquée (Figure 3-15-a) et ne dépend pas de la fréquence mais plutôt du temps de cyclage. En effet, sur la Figure 3-15-b, la polarisation rémanente augmente linéairement avec le temps de cyclage.

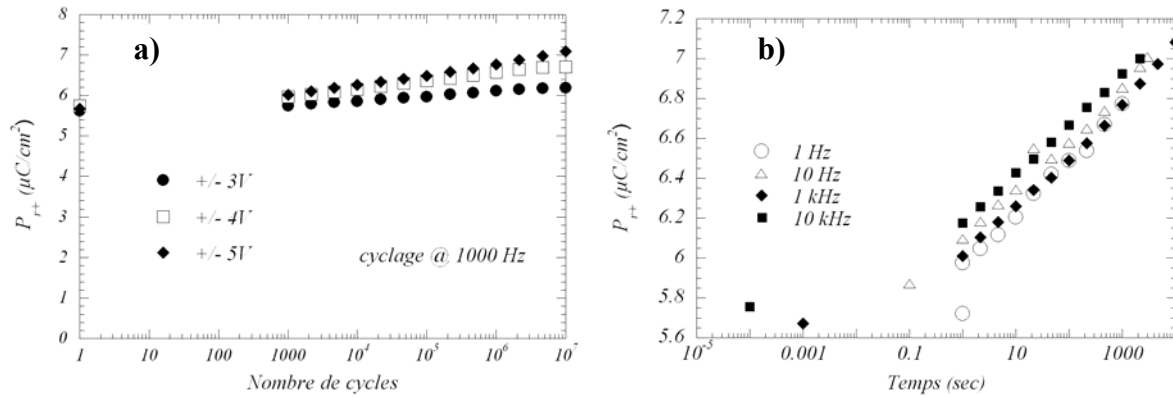


Figure 3-15 : activation du phénomène de “wake-up” des domaines ferroélectriques : évolution de la polarisation rémanente positive en fonction de l’amplitude (a) et de la fréquence (b) de la tension de cyclage.

En résumé, cette section a, encore une fois, mis en avant le caractère “original” de la réponse électrique des “side walls”. Elle a aussi permis de montrer que même si la réponse initiale des bords de condensateurs (contribution E2) est plus faible que celle de la couche de SBT déposée sur le platine (contribution E1), il est possible d’en améliorer les caractéristiques par application de pulses bipolaires carrés. L’augmentation de la polarisation dépend de l’amplitude de la tension alternative appliquée mais est peu influencée par la fréquence. Néanmoins, le “wake-up” des domaines ferroélectriques assisté par le cyclage se trouve très rapidement en compétition avec le phénomène de fatigue. La cinétique de dégradation des propriétés électriques étant beaucoup plus rapide pour les condensateurs 3D que pour les condensateurs 2D, il apparaît que les bords de condensateurs présentent une plus faible résistance à la fatigue électrique. Toutefois, en terme de mémoire, l’endurance n’est pas trop affectée par cette cinétique de dégradation plus rapide sur les bords des condensateurs car elle est compensée, au moins en partie, par l’augmentation globale de polarisation.

3.3.2.4 Résistance à l’imprint

La Figure 3-16 présente l’évolution des déplacements en tension du cycle d’hystérésis des condensateurs 2D et 3D en fonction de l’amplitude de la tension continue appliquée (1, 2 et 3 V). La mesure des cycles d’hystérésis dynamiques a été effectuée à $\pm 5\text{V}$ et 100 Hz. Toutefois, il faut noter que, comme cela a été précisé dans la section 3.3.2.2, le cycle d’hystérésis des condensateurs 2D est plus large que celui des condensateurs 3D et présente initialement un déplacement vers les tensions négatives. Ainsi, l’imprint initial associé à la géométrie 2D est plus important que celui correspondant aux bords de condensateur. Afin de s’affranchir de la largeur du cycle d’hystérésis et de la valeur initiale du déplacement, la Figure 3-16 représente l’évolution de :

$$Y - Y_0 = \frac{(|V_{c+}| - |V_{c-}|)_t}{(|V_{c+}| + |V_{c-}|)_t} - \frac{(|V_{c+}| - |V_{c-}|)_{t=0}}{(|V_{c+}| + |V_{c-}|)_{t=0}}$$

Conformément aux résultats présentés sur les condensateurs élémentaires (cf. section 2.1.2.3), le phénomène d'imprint est d'autant plus marqué que la tension continue appliquée aux bornes du réseau de condensateurs est importante. D'autre part, la géométrie des condensateurs n'influence que légèrement le phénomène d'imprint. Contre toute attente, le phénomène d'imprint semble légèrement plus marqué en géométrie 2D qu'en géométrie 3D (quelle que soit la tension appliquée). Cette observation semble indiquer que les bords de condensateurs sont moins sensibles au phénomène d'imprint. Dans ce cas précis, la légère augmentation d'épaisseur sur les bords des condensateurs peut jouer un rôle important puisque le matériau SBT déposé sur les bords ne "voit" pas exactement le même champ électrique.

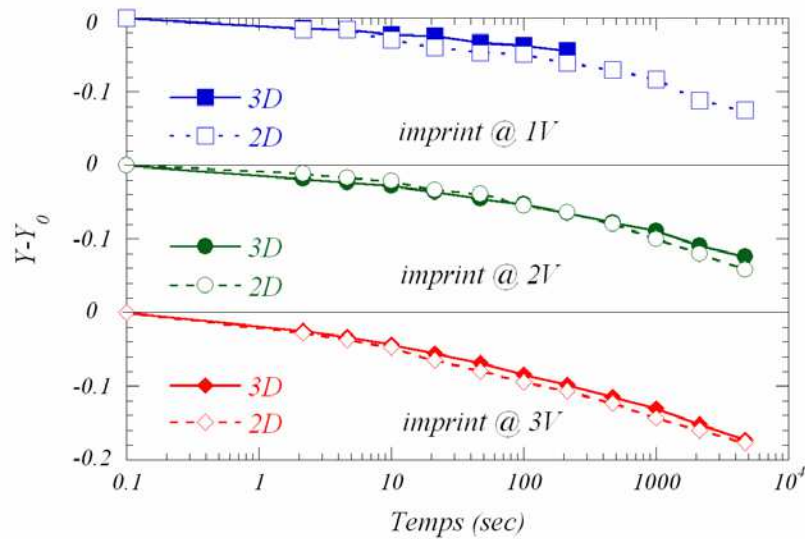


Figure 3-16 : comparaison de l'évolution des déplacements du cycle d'hystérésis en fonction de la tension continue appliquée aux bornes des réseaux de condensateurs 2D et 3D.

Il faut aussi noter que la répétition des tests d'imprint sous tension continue a montré que les réseaux de condensateurs 3D sont plus sujets au claquage diélectrique que les condensateurs 2D. Ainsi, la portion de SBT déposée sur les bords (E2) est moins "fiable" que la portion plane (E1) lorsqu'un champ électrique est appliqué.

3.3.2.5 Contribution électrique des bords de condensateur 3D : bilan et conclusions

Toutes les mesures électriques précédentes ont permis de mettre en évidence l'apport de la portion de film ferroélectrique déposée sur les bords de l'électrode inférieure. En effet, en terme d'application, la contribution électrique supplémentaire des bords est indéniable et laisse présager d'un bel avenir de la géométrie 3D dans les mémoires FeRAM. Néanmoins, des études plus détaillées ont révélé un comportement électrique particulier des bords de condensateur 3D. En effet, leur réponse électrique initiale (après élaboration) n'est pas optimale et peut être améliorée par application de pulses bipolaires aux bornes du réseau de condensateurs. Toutefois, même si le cyclage est bénéfique dans un premier temps, il induit rapidement un phénomène de fatigue dont la cinétique est plus rapide sur les bords du condensateur que sur la partie plane (dépôt de SBT sur platine). En terme de dégradation électrique sous tension continue, les "side walls" ne semblent pas accélérer le phénomène d'imprint mais sont souvent source de claquage diélectrique. Pour conclure, il semble qu'à ce stade du développement technologique, la géométrie 3D est sensiblement moins fiable que la géométrie 2D.

Les caractéristiques électriques ont donc permis d'estimer la contribution électrique des bords de condensateurs 3D mais ne permettent pas d'identifier les origines physiques du caractère "atypique" de la réponse électrique. Ainsi, des études complémentaires par microscopie électronique à transmission et par diffraction de rayons X à haute résolution se sont avérées nécessaires pour analyser la microstructure des "side walls" en relation avec leur comportement électrique.

3.3.3 Comportement microstructural des bords de condensateur

Du point de vue microstructural, les études préliminaires par microfluorescence et microdiffraction X ont conduit à une hypothèse selon laquelle la variété des substrats sur lesquels la couche de SBT est déposée engendre des évolutions microstructurales particulières. Ceci permet d'entrevoir une origine physique au comportement électrique original des bords de condensateurs. Pour vérifier cette hypothèse, des caractérisations chimiques et structurales locales (à l'échelle du condensateur) ont été effectuées par microscopie électronique à transmission. En complément, des études microstructurales à l'échelle du réseau de condensateurs ont été menées par diffraction de rayons X sur la ligne synchrotron D2AM. L'un des principaux objectifs de cette étude était d'isoler et de caractériser le comportement

microstructural des bords de condensateurs afin de valider le modèle microstructural proposé dans le paragraphe 3.3.1.

3.3.3.1 Etude locale par microscopie électronique à transmission

Des analyses locales à l'échelle du condensateur ferroélectrique ont été menées au laboratoire L2MP par microscopie électronique à transmission sur des coupes transverses de différents réseaux de condensateurs (découpes par FIB effectuées à l'IMEC). L'ensemble des études par microscopie a été mené sur un microscope Tecnai G² (FEI) avec une tension accélératrice de 200 kV (longueur d'onde : 0,0251 Å). La microanalyse chimique a été effectuée par EDS (Electron Dispersion Spectroscopy) à l'aide d'un dispositif EDAX utilisant un détecteur à semiconducteur (Si(Li)) avec une fenêtre mince de béryllium. Ce dispositif autorise l'analyse d'éléments de numéro atomique supérieur à 11 ($Z > 11$). En complément, des clichés de diffraction électronique ont été enregistrés sur les différentes zones du condensateur. Afin d'obtenir une analyse très localisée, une taille de sonde inférieure à 100 nm a été utilisée.

L'approche développée dans cette étude a consisté à analyser les évolutions chimiques (microanalyse) et structurales (microdiffraction) au sein des condensateurs.

(a) Analyse chimique locale

La Figure 3-17 présente un profil de concentration du bismuth, du tantale et du strontium au sein d'un condensateur 3D non gravé. Sur l'image MET, les cercles représentent la taille et la localisation des zones analysées (faisceau d'électrons d'un diamètre de 90 nm environ). Les analyses chimiques quantitatives sont représentées dans le diagramme en composition. Il faut aussi noter que, lors de ces analyses, des traces de silicium, de gallium et de cuivre ont été détectées. Ces éléments provenant, *a priori*, de la préparation des échantillons (découpe FIB), ils n'ont pas été pris en compte dans la quantification.

Ces mesures mettent en évidence des variations locales de composition au sein du film de SBT. En effet, si la concentration en strontium reste relativement constante, il en va autrement des concentrations en tantale et en bismuth. En particulier, dans la zone M2 attribuée aux "side walls", une augmentation notable de la proportion en bismuth est observée (dans le sens M1 → M3) avec une diminution concomitante de la proportion en tantale. Ces mesures, répétées sur d'autres condensateurs, ont montré les mêmes tendances. Ainsi, ces analyses mettent en évidence le caractère particulier des bords de condensateur et confirme l'approche microstructurale consistant à séparer le film mince de SBT en trois zones distinctes dépendant

de la nature du substrat. D'autre part, la variation importante de concentration en bismuth sur les bords de condensateurs semble corroborer les mesures de microfluorescence effectuées sur la ligne ID18F (cf. section 3.2.2). En effet, sur ces dernières, les variations chimiques associées au bismuth apparaissaient plus accidentées que celles des autres éléments constitutifs de l'empilement. Cette observation avait été attribuée à des variations très locales de composition en bismuth.

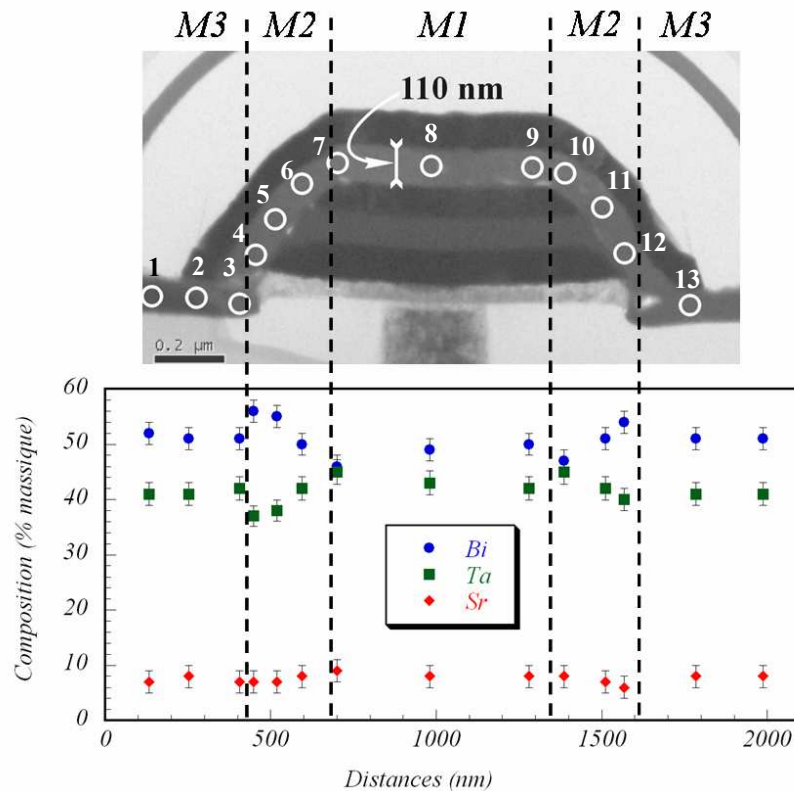


Figure 3-17 : image de microscopie électronique à transmission d'un condensateur 3D (en haut) avec les analyses EDS correspondantes (en bas). Les erreurs sont estimées à ± 2 % en masse (résultats obtenus par Ch. Turquat).

Malgré le bon accord qualitatif avec le modèle microstructural proposé, ces analyses posent le problème de la localisation de la frontière entre les différentes contributions microstructurales. En particulier, la microanalyse montre que le passage de la zone M2 à la zone M3 est caractérisé par une diminution notable de la proportion en bismuth (et une augmentation en tantale) à l'endroit précis où le film de SBT est en contact avec le SiO_2 (troisième point de mesure). Ceci montre que le modèle microstructural doit être réajusté puisque la frontière entre les zones M2 et M3 a été initialement placée à l'endroit où l'électrode supérieure de platine est gravée (Figure 3-10).

Concernant la frontière entre les zones M1 et M2, les résultats de microanalyse montrent une évolution monotone de la composition de la zone M2 vers la zone M1. En particulier, les 6^{ème} et 10^{ème} points de mesure peuvent être considérés comme appartenant soit à la contribution M1 soit à contribution M2. Il ne semble donc pas possible de fixer une frontière précise entre ces deux contributions microstructurales. Ceci provient du fait que le passage de la zone M2 à la zone M1 est gouverné par la compétition entre, d'une part, l'inclinaison du substrat et, d'autre part, la nature chimique de ce dernier. Ainsi, les 6^{ème} et 10^{ème} points de mesure sont liés à une portion de SBT déposée sur un substrat de platine (comme dans la zone M1) mais en pente (comme dans la zone M2).

(b) Analyse microstructurale

La Figure 3-18 présente les résultats des premières études de microdiffraction électronique effectuées sur les condensateurs 3D. Le but de ces mesures étant d'évaluer les évolutions microstructurales au sein du condensateur, les clichés de diffraction ont été enregistrés dans les mêmes conditions expérimentales (même taille de faisceau et même tilt de l'échantillon). Dans ces expériences le diamètre du faisceau d'électrons incidents (~ 100 nm) était légèrement inférieur à l'épaisseur de la couche de SBT. Malgré quelques problèmes liés à l'épaisseur des échantillons, cette première étude permet d'obtenir plusieurs informations sur la microstructure des condensateurs 3D :

- (i) Tous les clichés de diffraction prouvent le caractère monocristallin local de la couche de SBT. Compte tenu du diamètre du faisceau électronique, ceci indique que la taille moyenne des cristallites est de l'ordre de 100 nm. Ceci corrobore les études de diffraction de rayons X effectuées sur les condensateurs élémentaires (cf. paragraphe 2.1.1.2).
- (ii) La comparaison des clichés de diffraction met en évidence un changement d'axe de zone (direction cristallographique parallèle au faisceau d'électrons) au sein de la couche de SBT. Comme précisé précédemment, le tilt de l'échantillon a volontairement été conservé afin d'observer d'éventuelles relations cristallographiques entre grains. Dans ces conditions, l'indexation des clichés n'est pas simple. Néanmoins, on peut noter que les clichés pris deux à deux (M3/M2 à gauche et M1/M2 à droite) présentent le même axe de zone. Ces clichés montrent ainsi la conservation d'un même axe de zone sur une distance de l'ordre du micron. Plus particulièrement, chacun des deux axes de zone associés à la contribution M2 demeure toujours identique à

celui d'une des contributions microstructurales adjacente (M1 ou M3). Ceci indique que, malgré la variété des substrats, aucune phase parasite (de type fluorite par exemple) n'est formée.

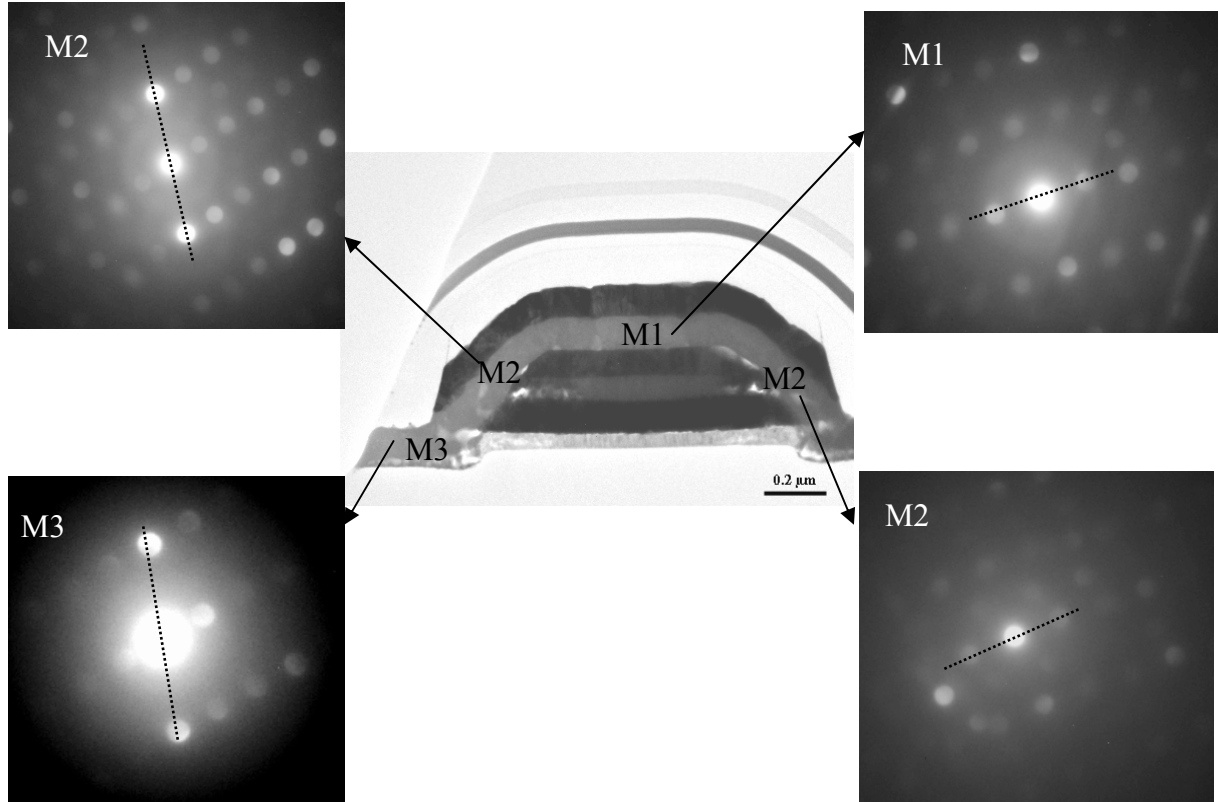


Figure 3-18 : image MET d'un condensateur 3D (au centre) avec les clichés de diffraction (sur les cotés) correspondant aux différentes zones de SBT dans le condensateur (images obtenues par V. Madigou). Les traits en pointillés correspondent aux directions des profils d'intensité extraits de chacun de ces clichés et présentés sur la Figure 3-19.

A partir de ces clichés de diffraction, des profils d'intensité des taches de diffraction (dont les directions sont matérialisées par les traits en pointillés sur la Figure 3-18) ont été tracés et comparés (Figure 3-19). Qualitativement, pour un même axe de zone, la position des taches de diffraction dans l'espace réciproque est modulée selon la zone du condensateur analysée. Ainsi, entre les zones M2 et M3, et M1 et M2, les légers déplacements relatifs des taches de diffraction peuvent être associés à de légères distorsions de la maille cristallographique. Néanmoins, compte tenu de la difficulté d'indexation des clichés, il n'est pas possible de préciser la direction selon laquelle se produit la distorsion.

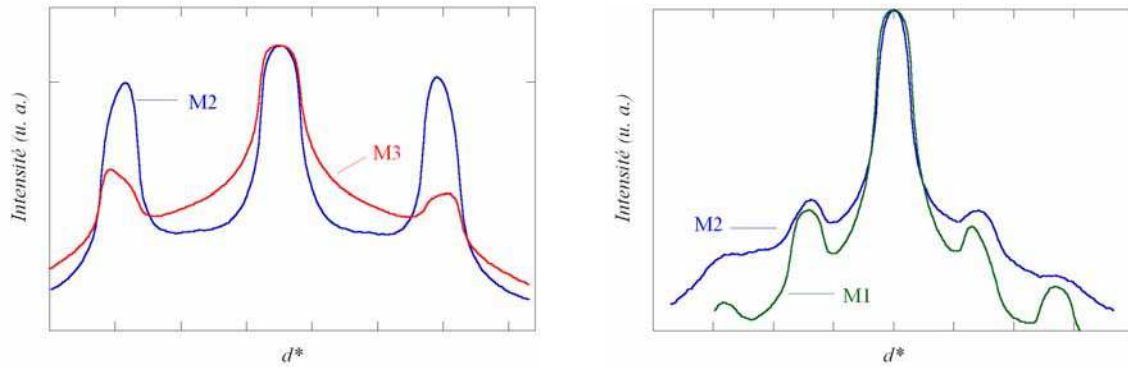


Figure 3-19 : profils d'intensités diffractées extraits des clichés de microdiffraction électronique correspondant à chaque zone du condensateur (Figure 3-18).

(c) Conclusion

Cette étude par microscopie électronique à transmission a permis de proposer une première approche de l'évolution microstructurale de la couche de SBT au sein d'un condensateur 3D. Les résultats de microanalyse ont mis en évidence des variations très locales de composition en bismuth et en tantale pouvant être induites par la diversité des substrats. D'autre part, l'étude de microdiffraction électronique tend à montrer que, sur les "sides walls", les variations importantes de composition en bismuth et en tantale peuvent être à l'origine d'une distorsion de la maille cristalline. Toutes ces études viennent appuyer le modèle microstructural proposé (section 3.3.1) même si les volumes des trois contributions restent encore à préciser.

3.3.3.2 Etude par diffraction de rayons X à haute résolution

Les quatre types de réseaux de condensateurs (3D et 2D avec gravure, 3D sans gravure et "pseudo-condensateurs" plans sur SiO₂/Si avec gravure) précédemment étudiés par microdiffraction et microfluorescence X ont été analysés sur la ligne D2AM de l'ESRF. Les diagrammes de diffraction ont été enregistrés en mode transmission à partir de scans $\theta - 2\theta$. La longueur d'onde du faisceau de rayons X incident était de 0,772 Å. De plus, dans ces expériences, la taille du faisceau incident a été ajustée de manière à analyser l'ensemble des 50 lignes de condensateurs (200 µm de long) composant un réseau. Ces expériences ont donc été effectuées à une échelle encore différente de celle des expériences de MET et de microdiffraction sur la ligne ID18F. Ces expériences avaient pour objectif de préciser la contribution microstructurale des bords de condensateurs. Pour ce faire, les réflexions (115)_{SBT} et (200)_{SBT} ont été enregistrées respectivement sur les domaines angulaires 14,1° - 14,7° et 15,8° - 16,2° en 2θ. Le pas angulaire a été fixé à 0,005° en 2θ pour la réflexion (115)_{SBT} et à 0,01° pour la réflexion (200)_{SBT}.

La Figure 3-20 présente les profils des réflexions $(115)_{\text{SBT}}$ et $(200)_{\text{SBT}}$ collectés sur chaque réseau de condensateurs. Ces profils montrent que la géométrie du condensateur a une grande influence sur la microstructure de la couche mince de SBT. En effet, la position, l'amplitude et le nombre de réflexions varient selon la nature du réseau analysé. Plus particulièrement, ces mesures permettent de valider en partie le modèle microstructural proposé (Figure 3-10-b).

L'analyse du réseau de "pseudo-condensateurs" (dépôt sur SiO_2/Si) permet de mesurer sans ambiguïté la **contribution M3** du modèle. De plus, l'intensité globale des réflexions $(115)_{\text{SBT}}$ et $(200)_{\text{SBT}}$ pour cette contribution est plus faible que celle associée aux autres réseaux de condensateurs. Ceci indique que le volume diffractant total est plus faible dans ce cas, en accord avec les estimations des volumes données dans le Tableau 3-1.

La Figure 3-20-a met en évidence une raie de diffraction à $14,22^\circ$ en 2θ lorsque la couche de SBT est déposée sur une électrode inférieure gravée. Plusieurs remarques peuvent être faites pour justifier l'attribution de cette raie de diffraction :

- (i) Aucune couche constituant l'empilement de l'électrode inférieure ne présente une réflexion de Bragg à cet angle de diffraction.
- (ii) Cette raie de diffraction ne peut pas être attribuée à la couche d'encapsulation SrTaO_x car celle-ci est présente quel que soit le réseau de condensateurs étudié (cf. section 3.2.2).
- (iii) Cette réflexion pourrait être attribuée à une phase de type fluorite mais les clichés de diffraction électronique ont tous été associés à la phase SBT (paragraphe 3.3.3.1). De plus, la proportion (estimée de 10 à 15% à partir de l'intensité diffractée) serait beaucoup trop importante pour ne pas engendrer de claquage diélectrique systématique des condensateurs 3D. Ainsi, cette raie de diffraction ne peut pas être attribuée à une phase de type fluorite.
- (iv) Cette raie de diffraction supplémentaire est donc nécessairement attribuée à la phase SBT. Il ne peut s'agir de la réflexion $(008)_{\text{SBT}}$ puisqu'elle est hors du domaine angulaire analysé.
- (v) L'intensité de cette réflexion ne varie pas selon la nature du réseau étudié. Ceci indique que le volume de cette contribution reste invariant. D'après le Tableau 3-1, le seul volume invariant dans les condensateurs 2D gravés, 3D gravés et 3D non gravés est celui correspondant à la portion de la couche de SBT déposée sur les bords de l'électrode inférieure.

L'ensemble de ces arguments permet d'attribuer cette intensité diffractée à la réflexion $(115)_{\text{SBT}}$ correspondant à la **contribution de la portion de SBT déposée sur les bords de l'électrode inférieure** (contribution M2). Il faut noter que, même si cela n'apparaît pas clairement sur la Figure 3-20-b, la zone M2 contribue aussi à l'intensité diffractée de la réflexion $(200)_{\text{SBT}}$ à environ $15,88^\circ$ en 2θ .

Le Tableau 3-1 montre que dans le réseau de condensateurs 2D gravés, seules les zones M1 et M2 contribuent à l'intensité diffractée. Sur la Figure 3-20-a, la contribution des bords étant identifiée par la raie de diffraction à $14,22^\circ$, la réflexion apparaissant à $14,37^\circ$ peut être associée à la **zone M1**.

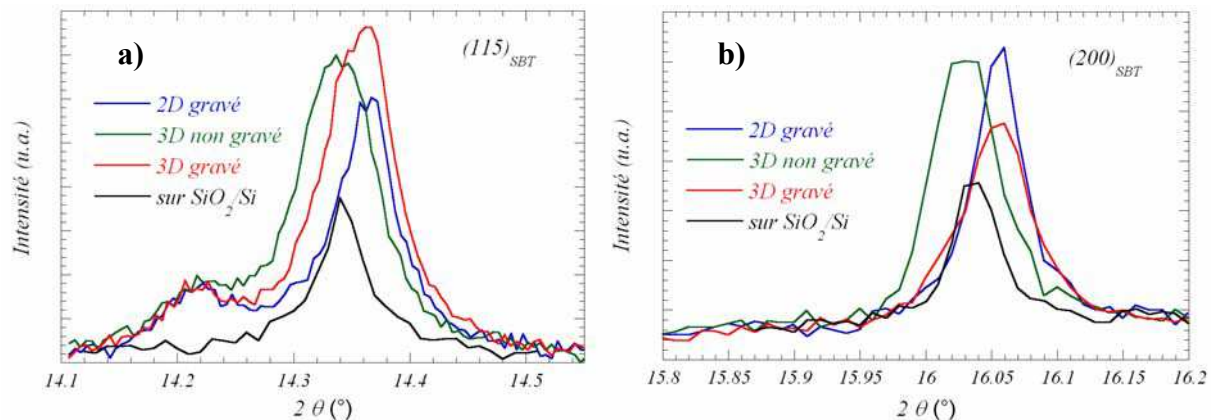


Figure 3-20 : Profils des réflexions de Bragg $(115)_{\text{SBT}}$ (a) et $(200)_{\text{SBT}}$ (b) dans les différentes géométries de réseaux.

Dans le cas des réseaux de condensateurs 3D (gravés ou non), la zone M3 contribue également à l'intensité diffractée (Tableau 3-1). Ainsi, le profil de la raie de diffraction principale située autour de $14,4^\circ$ en 2θ correspond à la somme pondérée des contributions M1 et M3. Selon que le réseau est gravé ou non, le volume de la zone M3 diffère et le profil de la raie correspondante est modifié (en position et en intensité). Ainsi, la raie principale attribuée au réseau de condensateurs 3D non gravés (présentant un volume important de zone M3) est sensiblement à la même position que celle correspondant au réseau de "pseudo-condensateur".

Pour terminer, on peut également constater que le rapport d'intensité entre les réflexions $(115)_{\text{SBT}}$ et $(200)_{\text{SBT}}$ dépend de la nature du réseau de condensateurs analysé. Ceci peut s'expliquer qualitativement en considérant des variations de texture du film mince de SBT selon les zones du condensateur.

En résumé, la diffraction de rayons X sur des réseaux de condensateurs 2D et 3D permet d'isoler trois contributions microstructurales majeures correspondant à des zones différentes du film de SBT dans le condensateur. Toutefois, la désomation précise de chacune des contributions nécessite l'utilisation de méthodes d'ajustement de profil. Ces contributions peuvent ensuite être reliées aux volumes des zones M1, M2 et M3 estimés précédemment.

(a) Ajustement individuel de profil

Les profils de raies observés ont été ajustés individuellement en utilisant le programme WinPlotR. Dans ces ajustements, l'ensemble des paramètres de position, de largeur et d'intensité ont été affinés. Seul le nombre de contributions a été contraint par le modèle microstructural (Tableau 3-1). La Figure 3-21 présente les ajustements des réflexions $(115)_{\text{SBT}}$ collectées sur les différents réseaux de condensateurs. Sur la base de cette Figure et du Tableau 3-2, plusieurs remarques peuvent être faites :

- (i) Pour les quatre types de réseaux étudiés, les ajustements individuels de profil, à partir d'un nombre de réflexions correspondant au nombre de contributions, s'avèrent satisfaisants. Ils valident ainsi, dans un premier temps, le modèle proposé. Toutefois, on peut noter que, dans le cas des condensateurs 2D gravés, un ajustement de meilleure qualité peut être obtenu en prenant en compte une faible contribution de la zone M3.
- (ii) Dans le cas des réseaux 2D et 3D gravés, les positions des réflexions correspondant aux contributions M1 et M2 sont très proches. Seule la contribution importante de la zone M3 dans les réseaux 3D marque la différence.
- (iii) La position de la réflexion associée à la zone M3 est sensiblement la même entre le réseau de condensateurs 3D gravés et le réseau de "pseudo-condensateurs".

	2D gravé			3D gravé			3D non gravé			SBT sur SiO ₂		
	M1	M2	M3	M1	M2	M3	M1	M2	M3	M1	M2	M3
Position (°)	14,362	14,218	-	14,365	14,215	14,336	14,348	14,219	14,320	-	-	14,342
Largeur(°)	0,063	0,063	-	0,058	0,058	0,058	0,068	0,068	0,068	-	-	0,043
Intensité intégrée (u.a.)	30,2	7,8	-	28,4	6,1	13	23,2	6,1	14,4	-	-	14,4

Tableau 3-2 : positions, largeurs à mi-hauteur et intensités intégrées des contributions M1, M2, M3 des réseaux de condensateurs analysés.

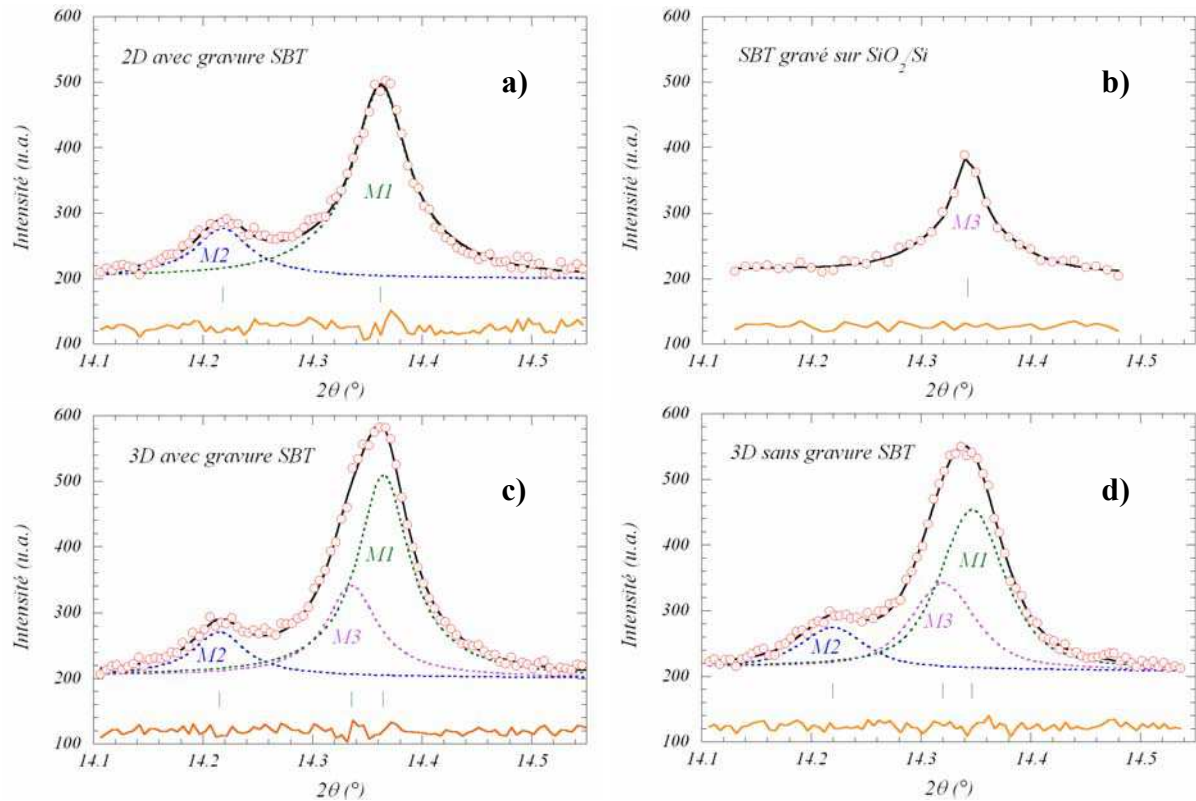


Figure 3-21 : Ajustements individuels des profils des raies de diffraction des réseaux de condensateurs : a) 2D avec gravure de SBT ; b) SBT/SiO₂/Si ; c) 3D avec gravure de SBT ; d) 3D sans gravure de SBT. Ces ajustements ont été effectués sur la base des contributions microstructurales M1, M2 et M3.

En conclusion, dans tous les réseaux où le film mince de SBT est gravé, la position des réflexions correspondant à chaque contribution microstructurale varie très peu. De plus, lorsque les volumes estimés de contributions sont équivalents, les intensités intégrées sont très proches. Ainsi, ces premiers ajustements de profil attestent, qualitativement, la validité du modèle microstructural proposé pour les réseaux de condensateurs gravés, chaque contribution microstructurale M1, M2 et M3 pouvant être distinguée. Néanmoins, l'ajustement effectué sur le réseau de condensateurs 3D non gravés correspond à des contributions sensiblement différentes de celles extraites dans les trois autres cas. Ceci semble mettre en évidence le rôle de l'étape de gravure sur la microstructure du film mince de SBT.

(b) Ajustement de profil total et discussion du modèle microstructural

Les ajustements de profil individuels ont validé le modèle microstructural proposé, mais ne permettent pas d'obtenir des informations sur les paramètres de maille et les textures éventuelles des trois contributions microstructurales. Pour pallier ce problème, les raies de diffraction mesurées ont été ajustées en utilisant une méthode d'ajustement de profil total (Rietveld, 1967 ; Rietveld, 1969) à l'aide du programme Fullprof 2000 (Roisnel & Rodriguez-Carvajal, 2001 ; Rodriguez-Carvajal, 2002). Sur la base des remarques faites dans le

paragraphe précédent, l'approche a consisté à considérer l'intensité diffractée comme la somme de trois contributions distinctes (M1, M2 et M3) dont les proportions varient selon le réseau de condensateurs étudié. L'ensemble des ajustements de profil a été effectué en prenant en compte l'élargissement instrumental des raies de diffraction. Pour ce faire, un diagramme de diffraction a été enregistré sur un échantillon standard de silicium et la méthode utilisée précédemment sur des poudres de SBT a été appliquée (Muller *et al.*, 2003).

On rappelle que l'intensité diffractée d'une raie de diffraction peut s'écrire sous la forme :

$$I_{\vec{h}} = S \cdot P_{\vec{h}} \cdot m_{\vec{h}} \cdot Lp \cdot |F_{\vec{h}}|^2 \quad (1)$$

où, $|F_{\vec{h}}|$: facteur de structure pour la réflexion \vec{h} . Il s'écrit sous la forme :

$$F_{\vec{h}} = \sum_{j=1}^{maille} f_j \cdot N_j \cdot \exp(2i\pi \cdot \vec{h} \cdot \vec{x}_j) \cdot \exp\left(-B_j \frac{\sin^2 \theta_{\vec{h}}}{\lambda^2}\right) \quad (2)$$

où, f_j : facteur de diffusion.

\vec{h} : indices (hkl) pour la réflexion considérée.

\vec{x}_j : coordonnées (x_j, y_j, z_j) de l'atome j dans la maille.

N_j : taux d'occupation des atomes sur leur site.

B_j : facteur de déplacements atomiques ou facteur de Debye-Waller.

S : facteur d'échelle commun à toutes les directions.

$m_{\vec{h}}$: multiplicité de la réflexion \vec{h} .

Lp : facteur de Lorentz et de polarisation.

$P_{\vec{h}}$: facteur décrivant les effets d'orientation préférentielle. Il répond à la formule de March-Dollase (Dollase, 1986):

$$P_{\vec{h}} = G_2 + (1 - G_2) \left((G_1 \cos \alpha_h)^2 + \frac{\sin^2 \alpha_h}{G_1} \right)^{-3/2} \quad (3)$$

- où, G_1 : paramètre d'orientation préférentielle (encore noté Pref) dépendant de la géométrie de diffraction et de la forme des cristallites
- α_h : est l'angle direct entre le vecteur de diffusion et la direction d'orientation préférentielle
- G_2 : paramètre d'orientation local. Nous l'avons considéré comme égal à 0 pour chacune des contributions M1, M2 et M3.

Dans un premier temps, en utilisant un modèle structural commun permettant de contraindre les intensités, les paramètres de maille et de texture de chaque contribution ont été affinés de manière indépendante quel que soit le réseau de condensateurs analysé. Le modèle structural introduit est celui correspondant à l'affinement de structure d'une poudre de référence de $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (Muller *et al.*, 2003). De plus, compte tenu de la largeur des raies, les paramètres de mailles a et b du SBT ont été considérés comme égaux. Ainsi, l'ensemble des ajustements de profil total correspondent à une symétrie cristalline pseudo-quadratique.

Conformément aux ajustements individuels de profil, il ressort de l'ajustement de profil total que les caractéristiques microstructurales des contributions M1, M2 et M3 sont très proches dans le cas des réseaux soumis à une étape de gravure de SBT. Les ajustements montrent aussi des variations sensibles des caractéristiques microstructurales des contributions M1 et M3 des condensateurs 3D non gravés.

A partir de ces résultats, une seconde étape dans l'ajustement de profil a consisté à imposer les caractéristiques microstructurales (paramètres de maille et paramètre G_1) de chaque contribution quel que soit le type de réseau et à ajuster les intensités observées de ces contributions par l'intermédiaire d'un facteur d'échelle (S) (cf. équation (1)).

Le Tableau 3-3 rassemble les paramètres de maille et le paramètre de texture (G_1) des différentes contributions imposés dans chaque réseau de condensateurs. De l'analyse de ce tableau ressortent plusieurs remarques :

- (i) Pour tous les réseaux présentant une portion de SBT déposée sur les bords de l'électrode inférieure, les paramètres de maille et le paramètre de texture de la contribution M2 sont identiques.
- (ii) Les paramètres de maille et de texture des contributions M1 et M3 varient légèrement selon la nature du réseau étudié. Ceci provient, en partie, du fait que ces contributions M1 et M3 sont très proches et qu'il est plus délicat de

les séparer. Il faut cependant noter que les paramètres de maille de la contribution M3 des réseaux 2D et 3D ont été fixés à des valeurs les plus proches possibles de celles extraites de l'analyse du réseau de "pseudo-condensateurs" SBT/SiO₂/Si.

- (iii) Il est important de noter que les ajustements de profil total des réseaux 2D et 3D gravés ont été effectués dans des conditions strictement identiques. Seule l'orientation préférentielle, selon la direction [200], de la contribution M1 a été renforcée pour le réseau 2D gravé. La contribution M2 présente, quant à elle, une texture dans la direction [115] et la contribution M3 ne présente pas de texture marquée.
- (iv) Enfin, on constate que le déplacement vers les petits angles de la contribution M2 ("side walls") s'explique par des paramètres de maille notablement différents de ceux des contributions M1 et M3.

	<i>M1</i>		<i>M2</i>		<i>M3</i>	
	<i>Paramètres de maille</i>	<i>Texture</i>	<i>Paramètres de maille</i>	<i>Texture</i>	<i>Paramètres de maille</i>	<i>Texture</i>
<i>SBT gravé sur SiO₂/Si</i>	-	-	-	-	a = 5,521 Å c = 25,185 Å	G ₁ (200) = 0,7
<i>2D + gravure SBT</i>	a = 5,515 Å c = 25,100 Å	G ₁ (200) = 0,65	a = 5,585 Å c = 25,270 Å	G ₁ (115) = 0,6	a = 5,520 Å c = 25,200 Å	Pas d'orientation préférentielle
<i>3D + gravure SBT</i>	a = 5,515 Å c = 25,100 Å	G ₁ (200) = 0,75	a = 5,585 Å c = 25,270 Å	G ₁ (115) = 0,6	a = 5,520 Å c = 25,200 Å	Pas d'orientation préférentielle
<i>3D sans gravure SBT</i>	a = 5,521 Å c = 25,117 Å	G ₁ (200) = 0,75	a = 5,585 Å c = 25,270 Å	G ₁ (115) = 0,6	a = 5,520 Å c = 25,227 Å	G ₁ (200) = 0,7

Tableau 3-3 : paramètres de maille et de texture imposés pour chaque contribution microstructurale M1, M2 et M3 dans les ajustements de profil total des raies mesurées sur les réseaux de condensateurs 3D avec et sans gravure, 2D avec gravure et SBT gravé déposé sur SiO₂/Si.

Les résultats des ajustements de profil total sont illustrés sur la Figure 3-22. La qualité des ajustements est jugée sur les courbes différences et par les valeurs du facteur d'accord χ^2 (test statistique).

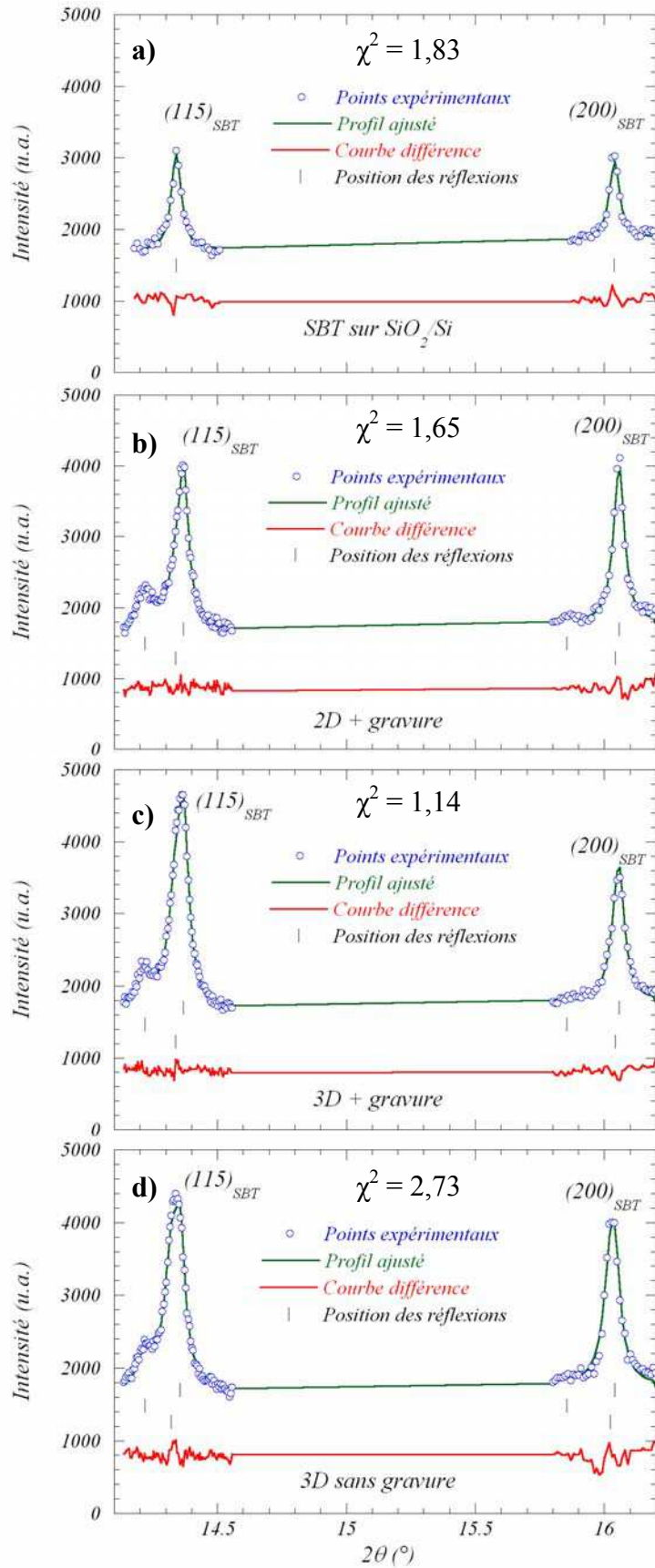


Figure 3-22 : ajustements de profil total effectués sur la base des paramètres reportés dans le Tableau 3-3 : a) réseaux de “pseudo-condensateurs” SBT/ SiO_2/Si ; b) réseau 2D avec gravure SBT ; c) réseau 3D avec gravure SBT ; d) réseau 3D sans gravure SBT. Le facteur d'accord χ^2 permet de juger la qualité des ajustements.

A partir des facteurs d'échelle affinés, les pourcentages massiques de chaque contribution ont été calculés. En considérant que les trois contributions correspondent à une même composition moyenne, on peut assimiler ces pourcentages massiques à des pourcentages volumiques. Dès lors, ceux-ci peuvent être comparés aux pourcentages volumiques déduits du modèle microstructural (Tableau 3-1). Le Tableau 3-4 compare ainsi les proportions des contributions extraites des ajustements à celles déduites du modèle. Cette comparaison permet de discuter plus en détail le modèle microstructural :

- (i) La proportion de contribution M1 est plus importante pour le réseau 2D gravé que pour le réseau 3D gravé. Etant donné que le volume total de SBT dans ces deux réseaux est identique (Tableau 3-1 et section 3.2.2), ce résultat confirme que l'électrode inférieure est plus petite dans le réseau 3D. De plus, la proportion de contribution M1 est plus forte pour un réseau 3D gravé que pour un réseau 3D non gravé. Les dimensions de l'électrode inférieure étant identiques dans les deux cas, cette constatation est en accord avec une augmentation globale du volume de phase SBT dans les échantillons non gravés. Dans ce cas, la proportion de la contribution M1 diminue au profit de la contribution M3.
- (ii) Concernant la contribution M2, on note que les proportions déterminées pour les réseaux de condensateurs 2D et 3D gravés sont sensiblement égales, ceci indiquant que les volumes de cette contribution sont quasiment identiques. Toutefois, les proportions de contribution M2 extraites des ajustements apparaissent bien inférieures à celles déduites du modèle. On peut en déduire que le volume des "side walls" contribuant à la réflexion déplacée vers les petits angles est notablement plus faible que celui estimé initialement. Cette diminution de la contribution M2 se fait au profit de la contribution M3. Ceci vient renforcer les observations faites par microscopie électronique à transmission qui ont mis en évidence la difficulté de localiser précisément les frontières entre les différentes contributions (3.3.3.1).

	<i>M1</i>		<i>M2</i>		<i>M3</i>	
	% massique	% déduit du modèle	% massique	% déduit du modèle	% massique	% déduit du modèle
<i>SBT gravé sur SiO₂/Si</i>	-	-	-	-	100	100
<i>2D avec gravure SBT</i>	62	70	13	30	25	-
<i>3D avec gravure SBT</i>	47	50	9	30	44	20
<i>3D sans gravure SBT</i>	35	42	9	25	56	33

Tableau 3-4 : Comparaison des pourcentages massiques extraits des ajustements de profil avec ceux du modèle microstructural proposé (Tableau 3-1).

(c) Conclusion

Les expériences de diffraction de rayons X à haute résolution ont été menées sur quatre réseaux de condensateurs présentant des géométries différentes. Pour chaque réseau, les réflexions (115)_{SBT} et (200)_{SBT} ont été collectées puis ajustées individuellement dans un premier temps. Cette approche a permis d'identifier clairement trois contributions microstructurales (M1, M2 et M3) correspondant à des portions du film de SBT en contact avec différents substrats. Dans un second temps, les trois contributions microstructurales ont été analysées de manière indépendante pour chaque réseau à l'aide d'une méthode d'ajustement de profil total. Enfin, les profils des raies de diffraction mesurés sur chaque réseau de condensateurs ont été ajustés en imposant les caractéristiques microstructurales des trois contributions. Cette approche a permis d'estimer les volumes des trois contributions à partir de l'affinement des facteurs d'échelle. Les principales conclusions de ces études sont les suivantes :

- (i) Les résultats expérimentaux et les ajustements associés révèlent l'influence de la nature du substrat sur les propriétés microstructurales du film mince de SBT. Ces études sont en faveur d'un film de SBT présentant trois contributions distinctes en accord avec le modèle microstructural proposé (section 3.3.1). Néanmoins, les analyses quantitatives montrent un désaccord entre les volumes déduits du modèle microstructural et ceux extraits des ajustements de profil. Ceci indique que le modèle microstructural initial doit être partiellement revu afin, notamment, de minimiser la proportion de la contribution M2 correspondant aux "side walls". Ce désaccord provient essentiellement de l'ambiguïté sur la détermination des frontières entre les

trois contributions microstructurales, ambiguïté déjà mise en évidence par microscopie électronique à transmission (section 3.3.3.1).

- (ii) Malgré l'incertitude sur la détermination des volumes des différentes contributions, ces analyses ont permis d'identifier clairement, dans tous les réseaux de condensateurs possédant une électrode inférieure gravée, une contribution microstructurale associée à la portion du film SBT déposée sur les bords de l'électrode inférieure. Les ajustements de profil total des réflexions correspondant à cette contribution ont permis de montrer que les "sides walls" présentent une texture partielle dans la direction [115] et une distorsion de la maille cristalline importante. Ces résultats sont en accord avec le déplacement de taches du réseau réciproque observées par microdiffraction électronique à transmission (section 3.3.3.1).
- (iii) La validité de ce modèle est plus discutable dans le cas du réseau de condensateurs non gravés. Ceci semble mettre en évidence une influence particulière de la gravure sur les propriétés microstructurales de la couche de SBT mais aucune explication claire ne peut être apportée pour l'instant. Néanmoins, des premières analyses par microscopie électronique à transmission ont été menées pour caractériser l'effet de la gravure de la couche de SBT. Il semble que la gravure puisse induire un décollement partiel du film mince de SBT sur une distance de quelques centaines de nanomètres. Cette observation demande à être vérifiée sur un plus grand nombre de condensateurs mais on peut envisager que la gravure relâche certaines contraintes locales.

3.3.3.3 Bilan sur le comportement microstructural des bords de condensateur

Les études décrites dans les paragraphes précédents ont permis de caractériser le comportement microstructural de condensateurs présentant une géométrie 3D. Deux échelles d'observation ont été utilisées : une échelle très locale (au sein d'un condensateur unique) où des variations de composition et de microstructure ont été mises en évidence par microscopie électronique à transmission. Dans un second temps, quatre réseaux de condensateurs présentant des géométries différentes ont été analysés par diffraction de rayons X à haute résolution sur source synchrotron. Globalement, cette double approche a abouti à plusieurs résultats importants :

- (i) Trois contributions microstructurales ont été identifiées dans le film ferroélectrique de SBT en géométrie 3D. Ces trois contributions sont relatives à la nature chimique et à la topographie du substrat sur lequel est déposé le film mince.
- (ii) La contribution microstructurale des “side walls” a été isolée. Ainsi, la couche de SBT déposée sur les bords du condensateur présente une texture et une maille cristalline différentes de celles du film déposé sur platine ou sur SiO₂/Si. Les analyses chimiques menées par EDS (sur un microscope électronique à transmission) permettent d’attribuer, en particulier, la forte distorsion de la maille cristalline à des variations locales de composition en bismuth et en tantale.

En conclusion, l’ensemble des analyses microstructurales permet de valider qualitativement le modèle proposé initialement (section 3.3.1). Néanmoins sur le plan quantitatif, les résultats de microanalyse et de diffraction de rayons X mettent en exergue la difficulté de déterminer précisément les volumes des trois contributions microstructurales. Les diverses études montrent, en particulier, que le volume de la contribution des “side walls” est plus faible que celui déduit du modèle initial. Il est donc nécessaire d’affiner le modèle microstructural initial afin de mieux rendre compte des résultats expérimentaux. A partir des divers arguments avancés précédemment, un modèle plus complet est présenté sur la Figure 3-23.

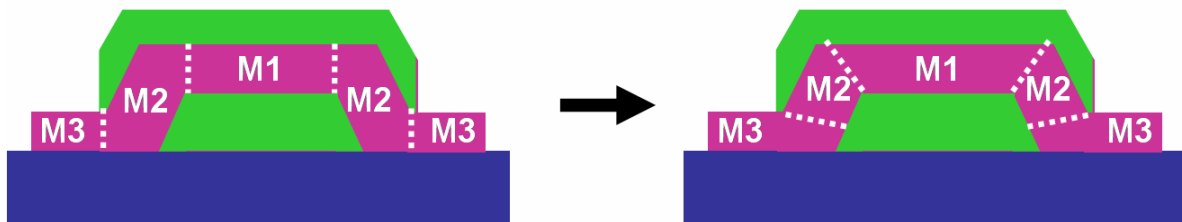


Figure 3-23 : améliorations du modèle microstructural initial proposées sur la base des résultats apportés par les analyses microstructurales (microscopie électronique à transmission et diffraction de rayons X sur source synchrotron).

3.3.4 Bilan sur l’apport des “side walls” dans la géométrie 3D

L’ensemble des études précédentes a été motivé par la caractérisation fine de l’apport des bords de condensateurs dans la géométrie 3D. Cette caractérisation a été effectuée en plusieurs étapes en combinant des analyses électriques et microstructurales.

Tout d'abord, des mesures électriques ont permis d'extraire, à partir d'un modèle adapté, la réponse électrique des "side walls". Leur résistance à la fatigue a ensuite été étudiée et a permis de révéler un comportement différent de celui de la partie plane du condensateur. En particulier, les bords de condensateur présentent un important phénomène de "poling" dépendant de l'amplitude de la tension de cyclage appliquée. Afin de comprendre les phénomènes physiques à l'origine de ce comportement électrique original, des analyses microstructurales, à deux échelles différentes (condensateur unique et réseau de condensateurs), ont été menées par microscopie électronique à transmission et par diffraction de rayons X sur source synchrotron. Ces études ont mis en évidence des variations de composition et de microstructure de la portion du film mince de SBT déposée sur les bords de l'électrode inférieure gravée. En particulier, les "side walls" sont caractérisés par une sur-stœchiométrie en bismuth qui conduit à une distorsion importante de la maille cristalline et à une texture dans la direction [115].

3.4 Discussion générale sur la géométrie 3D

La compétition actuelle sur la technologie des mémoires FeRAM amène de plus en plus de groupes industriels à développer des architectures de condensateurs à trois dimensions. Ce concept novateur assure une augmentation significative de charge par unité de surface et permet une meilleure miniaturisation de la mémoire. Le développement de la technologie 3D dans le cadre du projet FLEUR a ouvert un champ d'investigation où la complémentarité des approches électriques et microstructurales s'avère déterminante. L'objectif principal des études menées dans ce travail de thèse a été de comprendre et de caractériser l'apport des bords de condensateur en comparant de manière quasi-systématique des réseaux de condensateurs 2D et 3D. Des techniques de caractérisation fines ont été utilisées pour appréhender cette géométrie 3D à différentes échelles : tests électriques de fiabilité, microscopie électronique à transmission et diffraction de rayons X sur source synchrotron (microfaisceau ou haute résolution). Les résultats majeurs de ces études sont les suivants :

- Du point de vue électrique, les bords de condensateurs présentent une réponse originale qui les distingue de la partie plane du condensateur :
- (i) L'apport des bords de condensateurs dans la technologie 3D augmente considérablement la charge de polarisation du condensateur. Cette caractéristique constitue un avantage certain pour le développement de cette technologie, les deux états stockés dans le point mémoire étant facilement

distinguable. Cependant, l'augmentation de la polarisation due à la contribution des "side walls" n'est pas proportionnelle à l'augmentation de surface associée au passage de 2D à 3D.

- (ii) En terme d'endurance, les condensateurs 3D ne sont pas encore aussi fiables que les condensateurs planaires. L'évolution de la polarisation, en réponse au cyclage électrique, est séparée en deux régimes et révèle, dans les "sides walls", une compétition entre les phénomènes de "wake up" des domaines ferroélectriques et de fatigue.
 - (iii) Le phénomène d'imprint n'est pas accentué par le passage de la géométrie 2D à la géométrie 3D. Néanmoins, le grand nombre de mesures effectuées sous tension continue a permis de montrer que la géométrie 3D est plus sensible au claquage diélectrique que la géométrie planaire.
- Du point de vue microstructural, l'analyse de la géométrie 3D, menée à différentes échelles, a permis d'aboutir aux conclusions suivantes :
- (i) Des expériences de microfluorescence ont permis de vérifier la périodicité chimique de différents réseaux de condensateurs. Ainsi, les étapes technologiques relatives à l'intégration des condensateurs ferroélectriques 2D et 3D sont bien maîtrisées. Néanmoins, la microdiffraction de rayons X a montré que la microstructure (et en particulier l'orientation cristallographique) du film mince de SBT n'est pas totalement contrôlée.
 - (ii) La diffraction de rayons X à haute résolution sur source synchrotron a permis d'identifier et de caractériser quantitativement trois contributions microstructurales dans les condensateurs 3D. En particulier, les bords de condensateurs sont caractérisés par une distorsion importante de la maille cristalline et par une texture différente.
 - (iii) Des études par EDS couplée à un microscope électronique à transmission ont montré des variations locales de composition en bismuth et en tantale au sein des condensateurs 3D. En particulier, sur les bords de condensateurs, la sur-stœchiométrie en bismuth a été corrélée à la distorsion importante de la maille cristalline.
 - (iv) Toutes ces études montrent que la nature chimique et la topographie du substrat influence de manière importante la microstructure du film mince de

SBT. Sur cette base un modèle microstructural a été proposé afin de rendre compte de la microstructure particulière rencontrée en géométrie 3D.

En conclusion, l'ensemble de ces études a permis de corrélérer, au moins en partie, le comportement électrique original des bords de condensateurs à des modifications locales de microstructure et de composition.