

Les matériaux sol-gels pour l'électronique

Pierre Roy

Summary

Sol-gel materials in electronic

Sol-gel techniques are known since a long time and their specific advantages are coming from the possibility to formulate in liquid solution. In addition to oxide material, they give direct access to the class of hybrid materials using well-known deposition techniques in electronic industry like spin coating or dip coating to prepare materials in thin film form.

These techniques are particularly adapted for the preparation of perovskite material, like PZT and other dielectric material particularly useful in microelectronic application like capacitor integration, non-volatile memory or low dielectric constant material. Relatively thick film, UV sensitive film and mesoporous films can be prepared by these techniques. Moreover sol-gel formulation prepared from hybrid precursors gives access to material with superior properties compared to those prepared by simple blending techniques.

Mots-clés

Sol-gel, électronique, matériaux hybride, pérovskite, diélectrique.

Key-words

Sol-gel, electronic, hybrid material, perovskite, dielectric.

La fabrication de matériaux céramiques (oxyde) à partir de poudres traitées à très haute température est pratiquée depuis des millénaires. Au XVII^e-XVIII^e siècle des travaux furent menés sur les gels de silice. Mais ce n'est qu'au XIX^e siècle (Ebelmen, 1848) que fut publiée pour la première fois une synthèse d'oxyde de silicium dans des conditions douces et le terme sol-gel ne fut utilisé qu'en 1864 par Graham.

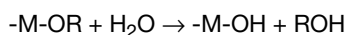
L'industrie n'a commencé à s'y intéresser, avec les premiers dépôts de brevets, que dans la première partie du siècle dernier et les premiers développements suivirent : premier aérogel (Kistler, 1931) ; antireflet (Schott Glasswerke, 1939) ; minéraux multi-composant (1956) ; ferroélectrique (Mazdiyasi, 1970)...

Depuis, les applications ont atteint la plupart des secteurs industriels : électronique (diélectrique, isolant, conducteur, ferroélectrique...), optique (laser, ophtalmique...), énergie (nucléaire, piles), plastique (hybride, antirayure...), céramique, verre, composite, abrasif, membranes, métaux, biotechnologie...

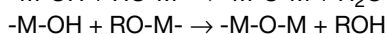
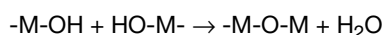
Les techniques « sol-gel »

Le principe de base des procédés sol-gel est simple. Il consiste à former un réseau d'oxyde par polymérisation de précurseurs moléculaires en solution. Cette réaction de polymérisation se fait en deux étapes :

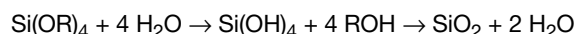
- Une étape d'initiation, en fait une hydrolyse, qui conduit à la formation de la fonction réactive MOH.



- Une étape de propagation, ou condensation, qui donne les ponts oxygène entre deux noyaux métalliques.



Dans le cas du silicium, le bilan de cette réaction menée à son terme se résume alors :



L'ensemble de ces réactions peut s'effectuer en solution dès la température ambiante. Elles conduisent dans un premier temps à la formation d'espèces plus ou moins condensées (oligomère, polymère, cluster, nanoparticule) qui forment des « solutions » stables appelées « sol ». Selon les conditions de traitement ultérieur (chauffage, concentration...) ces sols peuvent former des « gels », c'est-à-dire un réseau tridimensionnel solide piégeant un liquide (cf. *figure 1*).

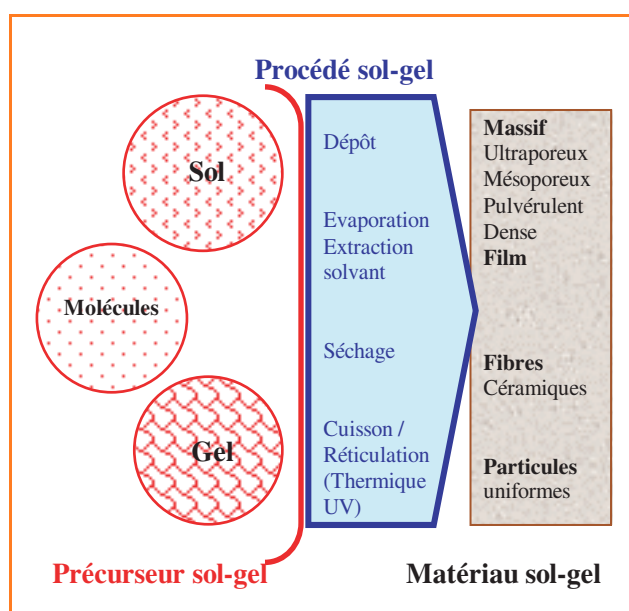


Figure 1 - Les techniques sol-gels.

Selon les conditions de mise en œuvre (en masse, dépôt en couche, précipitation...) et de traitement (thermique, chimique, physique...) des matériaux de dimensionnalité (matériaux massifs, couches minces, fibres, poudres) et de structure (dense, mésoporeux, ultraporeux) très variées peuvent être préparés.

Chimie de formulation

Le fait d'être en solution présente un certain nombre d'avantages en terme de chimie. Il devient en effet possible de formuler les précurseurs entre eux, d'y ajouter d'autres molécules, en particulier purement organique, afin de modifier soit la solution de précurseur, soit le matériau final. Tout d'abord, il est possible de formuler par simple mélange de solutions selon les proportions souhaitées dans le matériau final.

En ajustant les réactivités respectives des différents précurseurs moléculaires utilisés, il est possible obtenir des sols intermédiaires contenant des macromolécules (cluster, oligomère) ayant la même stœchiométrie que le matériau final. Ainsi, des composés tels que $Pb_2Ti_2O(acac)_2(OiPr)_8$ ou encore $Sr_2Ti_2(thd)_4(OiPr)_8$ (où thd : 2,2,6,6-tetraméthyl-3,5-heptanedionate) ont pu être isolés et caractérisés [1].

Au niveau de la solution de précurseur, il est aussi possible de stabiliser plus ou moins tel ou tel précurseur et ainsi de le faire réagir pour qu'il se condense avec les autres produits de la formulation à un niveau de condition prédéterminé (taux d'humidité, température...). Le choix de la famille de substituant organique entourant le noyau métallique (alkoxyde, dicétonate, carboxylate...) et du dérivé dans une même famille (alkoxy : méthoxy, éthoxy, propoxy, butoxy...) ont un rôle déterminant dans cette réactivité.

Il est ensuite possible d'ajuster les caractéristiques physico-chimiques de la solution afin de la rendre compatible avec les conditions de mise en œuvre : mouiller une surface particulière, avoir le comportement rhéologique adéquat...

Dans le cas d'un procédé de dépôt de couche mince à la tournette (spin-coating), l'expression mathématique donnée figure 2 montre qu'il est possible de contrôler l'épaisseur de la couche finale avec les paramètres suivant : épaisseur initiale déposée, durée de rotation, vitesse de rotation, densité de la solution, viscosité de la solution. L'ajout d'agent épaississant dans la formulation de précurseur doit alors permettre de déposer des couches plus épaisses.

$$h_t = \frac{h_0}{\sqrt{1 + \frac{4\rho\omega^2 h_0^2 t}{3\eta}}}$$

h_t = épaisseur du film au temps t
 h_0 = épaisseur initiale du film
 t = temps de rotation
 ω = vitesse de rotation
 ρ = densité de la solution
 η = viscosité de la solution

Figure 2 - Modélisation de l'épaisseur lors d'un dépôt à la tournette.

Chimie hybride

La chimie de formulation en solution permet enfin l'accès à une nouvelle classe de matériaux, nommés hybrides, car ils associent à une échelle submicronique des composantes inorganiques (cluster, agrégat, macromolécule) et des composantes organiques (molécule, oligomère, polymère).

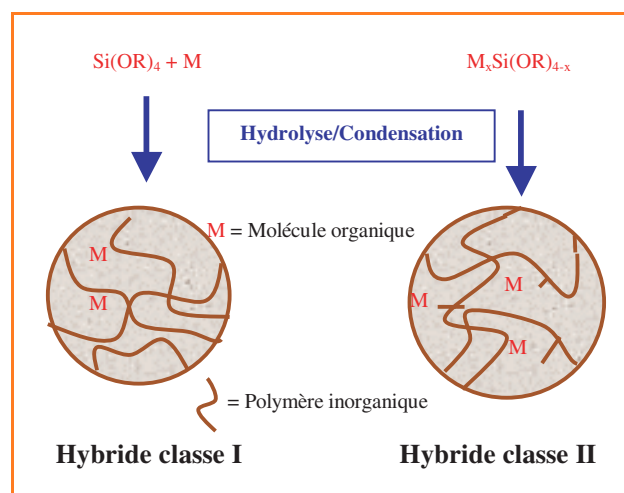


Figure 3 - Classes de matériaux hybrides.

On distingue deux grandes classes de matériaux hybrides nommées classe I et classe II (figure 3).

Dans le cas des matériaux de classe I, les deux composantes ont entre elles des interactions faibles (van der Waals, électrostatique, liaison hydrogène). Ils se préparent entre autres par addition dans le sol de molécules qui se retrouveront piégées dans le réseau inorganique lors de l'étape de condensation.

Dans le cas des matériaux de classe II, les parties organiques et inorganiques ont entre elles des liaisons covalentes ou ionocovalentes. De tels matériaux peuvent se préparer à partir de précurseurs hétérofonctionnels comportant au moins un substituant non hydrolysable, afin que ce substituant se retrouve intact dans le matériau final.

La chimie de formulation permet alors d'ajuster la nature, la taille et les proportions de chaque composante organique et inorganique, afin de garder le meilleur de chacun.

Technologie couche mince par sol-gel

Ces sols se prêtent tout particulièrement à la préparation de matériaux en couches minces. En effet de nombreux procédés industriels de dépôt de solutions sur des surfaces ont été développés et peuvent s'appliquer aux solutions sol-gels (figure 4) : trempage/retrait, tournette, enduction laminaire, pistolage... Selon la taille et la forme des pièces, la nature des formulations, les caractéristiques de la couche

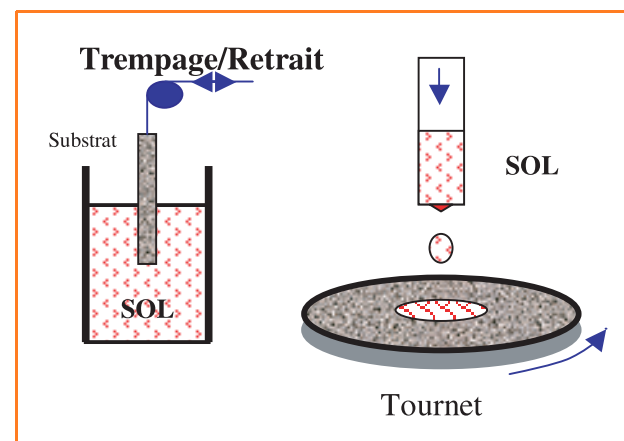


Figure 4 - Méthodes de dépôts usuelles en sol-gel.

finale, telle ou telle méthode sera choisie. Ainsi, des pièces de petites tailles, symétriques et en petite série, seront souvent traitées à la tournette, alors que de grandes pièces pourront être traitées avantageusement par trempage/retrait.

Applications en électronique

Les céramiques oxydes métalliques sont largement utilisées en électronique, que ce soit pour leurs propriétés diélectrique, isolante, conductrice, supraconductrice, ferroélectrique...

Pérovskites

La classe des oxydes pérovskites ferroélectriques sont particulièrement intéressantes pour leurs propriétés exceptionnelles : forte constante diélectrique, fort coefficient piézoélectrique, effet pyroélectrique, effet d'optique non linéaire.

Les techniques sol-gels sont particulièrement bien adaptées à cette famille de matériaux. Les mélanges des différents précurseurs en solution permettent une très grande homogénéité de composition et par conséquent, une grande homogénéité des structures et donc des caractéristiques du matériau final. La présence de précurseur oligomérique ayant la bonne composition permet aussi l'abaissement des températures de cristallisation par rapport aux techniques partant de mélange de poudre. Un tel abaissement de température rend ces matériaux compatibles avec d'autres matériaux comme le silicium. Enfin, les sols permettent de préparer par des techniques bien industrialisées des couches allant de quelques dizaines de nanomètres à quelques microns.

Cependant, ce n'est qu'en 1984 qu'une équipe de l'université de l'Illinois (États-Unis) a démontré la possibilité de réaliser une couche mince ferroélectrique par mise en forme directe grâce à la méthode sol-gel. Depuis, un certain nombre d'applications ont été développées, parfois jusqu'à un stade avancé.

Les mémoires ferroélectriques non volatiles ont été une des premières applications envisagées des couches minces ferroélectriques. Le codage repose sur la polarisation stable qui se modifie lors du déplacement d'un atome de titane ou de zirconium (cas du PZT : $\text{PbTi}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_3$, titanozirconate de plomb) sous l'effet d'un champ (figure 5). Le but à atteindre est de rendre compatible ce matériau avec les procédés Cmos. L'étape critique est alors le dépôt d'un film ferroélectrique uniforme de 200 nm environ.

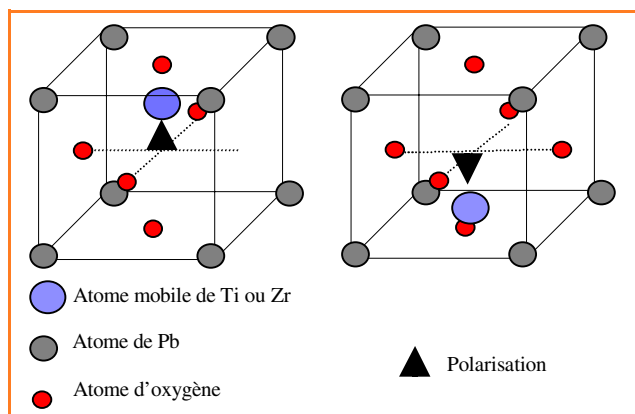


Figure 5 - Structure pérovskite.

Or, il est possible de déposer de telles épaisseurs à partir d'un sol de PZT [2], en un dépôt à la tournette avec une température de cristallisation par recuit rapide (2 minutes) ne dépassant pas 700 °C. La rugosité de tel film ne dépasse pas 5 nm. L'homogénéité de l'épaisseur sur un wafer (tranche de silicium monocristallin) de 7 pouces est de +/- 3 %.

Un autre domaine en plein essor pour l'utilisation des matériaux ferroélectriques est celui des MEMS (pour MicroElectroMechanical System). Ce sont les propriétés piézoélectriques et pyroélectriques des pérovskites qui sont alors recherchées. De plus, on veut pouvoir utiliser ces matériaux dans des technologies collectives de la microélectronique sur silicium. Mais dans ces applications, il est en général nécessaire d'avoir des épaisseurs de couches supérieures au μm . Pour rester économiquement compétitif, il faut pouvoir atteindre ces épaisseurs en un minimum de dépôts. Cela a été rendu possible en jouant sur la composition et la viscosité du sol utilisé. Ainsi, il a été montré, dans le cas du PZT, qu'il était possible de passer d'une épaisseur par dépôt de 100 nm, à 250 nm, puis 1 μm en augmentant la viscosité du sol, tout en préservant l'intégrité (absence de fissuration) de la couche sur un wafer entier de 4 pouces. Ces couches ont des cycles d'hystérésis tout à fait compatibles avec les applications recherchées (figure 6).

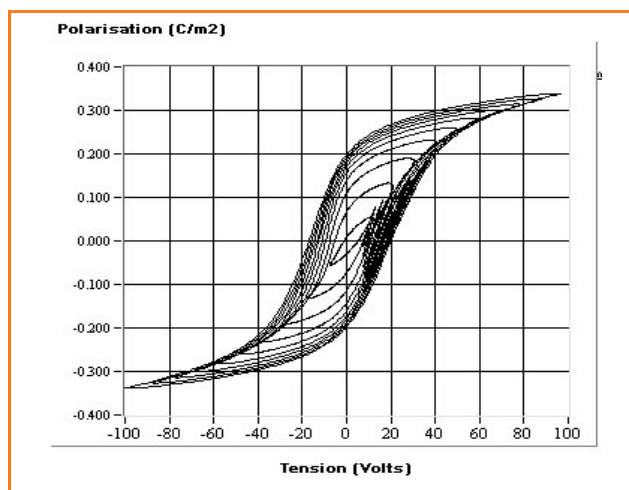


Figure 6 - Cycle d'hystérésis d'une couche PZT de 1,8 μ obtenue par voie sol-gel. Source : Thales.

Ces sols utilisés précédemment sont aussi photosensibles de part la présence de dicétonates qui stabilisent en principe les précurseurs, mais qui sont dégradés par les UV. Ainsi, sous UV la réaction de polycondensation peut alors se dérouler localement. Il a été alors possible de préparer des plots de 450 μ de côté et d'une épaisseur de 0,6 μ .

Une dernière propriété de ces matériaux pérovskites, leur constante diélectrique très élevée, a été mise à profit pour l'intégration de composant passif, et de condensateur en particulier. Dans le cas du PZT, la constante diélectrique du matériau massif peut aller jusqu'à 3 300 et la capacité jusqu'à 2 900 nF/cm² pour un film de 1 μm . Par voie sol-gel, il a été possible de préparer de manière reproductible des films sur des wafers de 4 pouces ayant une permittivité de 700 environ pour des épaisseurs de 0,2 à 2 μm , les pertes diélectriques restant inférieures à 3 %. Pour un film de 0,6 μm , la capacité de surface a été mesurée à 1 200 nF/cm².

Diélectrique

Les diélectriques intercouches isolants dans les puces sont un autre domaine de forte activité pour les sol-gels par le passé, mais aussi à fort potentiel pour le futur.

Les SOG (spin on glass) sont des solutions de précurseurs organométalliques, type sol-gel en général, déposées à la tournette pour préparer des couches minces principalement à base de SiO_2 afin d'isoler les pistes conductrices, en aluminium par exemple, dans les puces. Ces SOG sont utilisés industriellement depuis des années et c'est une technologie mature. Mais la silice a atteint ses limites pour les applications les plus pointues.

La diminution de la taille des puces a rendu nécessaire l'utilisation de métaux plus conducteurs que l'aluminium et d'avoir des couches isolantes de plus en plus fines, donc avec une constante diélectrique la plus faible possible. Le passage de l'aluminium au cuivre dans certaines applications est déjà en cours. Par contre, pour le diélectrique isolant, la bataille fait rage entre les diverses solutions possibles, à base de résines ou à base d'oxyde métallique isolant, avec toutes les solutions intermédiaires typiquement hybrides.

Une classe particulière des matériaux sol-gel est étudiée plus spécifiquement pour cette application, ce sont les matériaux mésoporeux. Ils sont préparés par formulation de sol, de silice entre autres, avec des tensioactifs. Selon la nature et le taux de tensioactifs, ces derniers forment des phases lyotropes qui structurent la phase organique et donc donnent au gel qui se forme dans cette phase une structure tridimensionnelle très précise en terme de taille, d'espacement et de forme des pores. Une fois éliminée la phase contenant le tensioactif, et le gel bien séché et réticulé, il reste un matériau stable mécaniquement et ayant un taux de porosité bien déterminé. Or l'air qui constitue en fait la matière de ces pores est le matériau ayant la plus basse constante diélectrique possible, si bien que dans son ensemble, de telles couches peuvent avoir des permittivités bien inférieures à 2. Les premiers produits basés sur cette approche sont en phase de développement.

Hybrides

Nous avons déjà vu les possibilités qu'offre la formulation des précurseurs métalliques avec des molécules organiques, même utilisées de manière transitoire, comme les épaississants pour augmenter la viscosité, les dicétonates pour avoir des couches photosensibles ou encore les tensioactifs pour générer des structures poreuses.

Mais un autre apport majeur des procédés sol-gels est la possibilité de conserver une partie organique liée au matériau inorganique de manière covalente (hybride de classe II). Le cas de la photonique est tout particulièrement étudié. En effet, les avantages suivants sont attendus : matrices performantes (stabilité mécanique, transparence, bonne conductivité thermique), amélioration des caractéristiques des colorants (stabilité chimique, thermique, efficacité optique) et maîtrise de l'interaction colorant-matrice.

Mais il faut pour cela disposer de précurseurs hybrides dans lesquels il existe une liaison covalente non hydrolysable entre le colorant photonique et le précurseur organométallique. Ainsi, un certain nombre de molécules ont été préparées (figure 7) portant des parties phtalocyanine, porphyrine, fullerène [3], coumarine [4], « dispersed red » [5], rhodamine et fluorescéine.

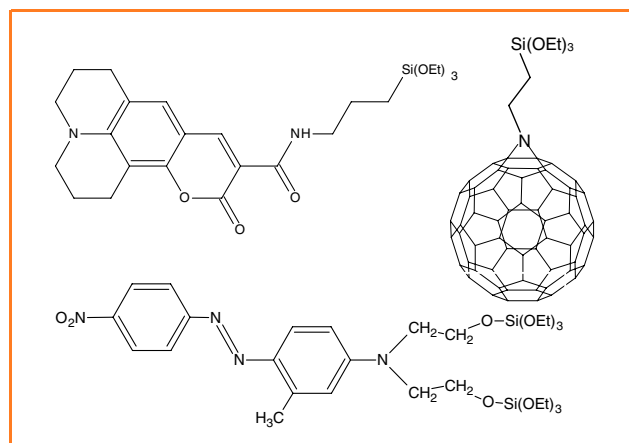


Figure 7 - Précurseurs hybrides pour la photonique.

Conclusion

Les techniques sol-gels sont maintenant un outil incontournable dans un certain nombre de domaines en électronique. Cette place est due à la grande versatilité de ces techniques de chimie douce en solution, en particulier en terme de souplesse de formulation ou de techniques de dépôt. À côté d'applications largement industrialisées, l'apport des matériaux hybrides ouvre de nouvelles perspectives.

Références

- [1] Hubert-Pfalgraf L., *Electrochem. Soc. Proc.*, 97-25, p. 824.
- [2] <http://chinon.thomson-csf.fr/projects/solgelferro/>
- [3] Innocenzi P. et al., *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, 2000, 19, p. 263.
- [4] Danzas de Morais T., thèse de doctorat (École polytechnique, Palaiseau), 18/02/2000.
- [5] Lebeau B. et al., *Chem. Mater.*, 1997, 9, p. 1012.

Pierre Roy

est conseiller scientifique du Président du groupe Protex International*, en charge de l'activité « sol-gel » de Provatic, filiale spécialisée dans les matériaux pour techniques avancées (électronique, aérospatial, télécom...).



* Protex International, 6 rue Barbès, BP 177, 92305 Levallois.
Tél. : 01 41 34 14 06. Fax : 01 41 34 14 24.
E-mail : pr@protex-international.com