

SOMMAIRE

INTRODUCTION

| | |
|--|----|
| Chapitre I | 4 |
| Les siliciures et leur application dans l'industrie | 4 |
| 1.1 Applications des siliciures dans les CMOS et les mémoires Flash | 5 |
| 1.1.1 MOSFET et mémoires FLASH | 6 |
| a) le transistor MOSFET | 7 |
| b) Principe de fonctionnement d'une mémoire FLASH | 9 |
| c) Procédé de fabrication (Front End) | 11 |
| 1.1.2 Le procédé SALICIDE : autoalignement du siliciure | 15 |
| 1.2 Diffusion réactive : Métal/Silicium | 17 |
| 1.2.1 Généralités : germination et diffusion | 17 |
| a) Mécanisme de germination | 17 |
| b) Mécanisme de diffusion | 20 |
| c) Loi de Fick et équation de Nernst-Einstein | 21 |
| 1.2.2 Couple de diffusion : cas des films minces | 24 |
| a) Formation d'une phase limitée par la réaction et la diffusion | 25 |
| b) Formation simultanée | 28 |
| c) Formation séquentielle | 29 |
| 1.3 Revue bibliographique sur les couples Métal/Silicium étudiés | 31 |
| 1.3.1 Couple Co/Si : formation des siliciures de cobalt en films minces | 31 |
| 1.3.2 Couple Ni/Si : formation des siliciures de nickel en films minces | 33 |
| 1.3.3 Couple Pt/Si : formation des siliciures de platines nickel en films minces | 36 |
| 1.3.4 Système Ni/Pt | 39 |
| 1.4 Comparaison NiSi et CoSi ₂ pour le procédé SALICIDE | 40 |
| 1.4.1 En termes de résistance de ligne | 40 |
| 1.4.2 En termes de courants de fuites | 42 |
| a) Forte consommation de silicium | 42 |

| | |
|--|----|
| b) Rugosité d'interface importante | 43 |
| 1.4.3 Intégration sur SiGe | 44 |
| 1.4.4 Facteurs limitants l'intégration du Ni pour les contacts électriques | 45 |
| a) Stabilité thermique et agglomération | 45 |
| b) Diffusion du nickel | 45 |
| 1.5 Utilisation du nickel allié au platine | 46 |
| a) Intérêt des éléments d'alliages | 46 |
| b) Effet des éléments d'alliages lors de la siliciuration | 48 |
| Références du chapitre I | 50 |

| | |
|--|----|
| Chapitre II | 52 |
| Procédures expérimentales | 52 |
| 2.1 Réalisation des échantillons | 53 |
| 2.1.1. Préparation des substrats | 53 |
| a) Pleines plaques | 53 |
| b) Plaques « patternées » (motifs dessinés) | 54 |
| c) Nettoyage prédépôt | 54 |
| 2.1.2. Préparation des siliciures pour les contacts | 55 |
| a) Pulvérisation cathodique | 55 |
| b) Protocole de dépôt | 57 |
| b) Recuit thermique rapide | 61 |
| c) Gravure sélective du métal | 63 |
| 2.2 Techniques de caractérisation physico-chimique | 63 |
| 2.2.1. Diffraction des rayons X (DRX) | 63 |
| a) Principe de la diffraction des rayons X | 63 |
| b) Identifications des phases et géométries | 65 |
| c) Dispositif de diffraction du laboratoire | 67 |
| 2.2.2. Réflectivité des rayons X en incidence rasante (RRX) | 69 |
| a) Indice complexe de réfraction | 69 |
| b) Principe de la réflectivité | 70 |
| c) Analyse des courbes de RRX par transformée de Fourier inverse | 72 |
| d) Simulation des courbes de RRX | 77 |

| | |
|--|-----|
| 2.2.4. Microscopie électronique à transmission (MET) _____ | 78 |
| a) Préparation des échantillons _____ | 78 |
| b) Principe de fonctionnement du MET _____ | 79 |
| 2.2.5. Microscopie électronique à balayage (MEB) _____ | 80 |
| 2.2.6. Rétrodiffusion des particules chargées (RBS) _____ | 81 |
| 2.3 Mesures électriques _____ | 83 |
| 2.3.1. Mesures résistivité 2 pointes _____ | 83 |
| 2.3.2. Mesures de résistivité 4 pointes (in situ et ex situ) _____ | 84 |
| a) Principe de la mesure de résistivité 4 pointes _____ | 85 |
| b) Le dispositif utilisé et les améliorations apportées _____ | 86 |
| Références du chapitre II _____ | 87 |
| Chapitre III _____ | 88 |
| Résultats _____ | 88 |
| 3.1 Caractérisation après dépôt des échantillons Ni(x%Pt)/Si(100) _____ | 89 |
| 3.1.1 Texture des films et estimation du pourcentage de Pt _____ | 90 |
| 3.1.2 Composition et structure des films _____ | 91 |
| a) caractérisation par RRX _____ | 91 |
| b) caractérisation par MET _____ | 95 |
| c) caractérisation par RBS _____ | 97 |
| 3.1.3 Mesures électriques _____ | 98 |
| 3.1.4 Comparaison avec l'industrie _____ | 99 |
| 3.2 Système Ni/Si(100) _____ | 101 |
| 3.2.1 Séquence de formation _____ | 101 |
| 3.2.2 Cinétique de formation _____ | 103 |
| 3.2.3 Analyse comparative des mesures in situ de DRX et RRX _____ | 105 |
| 3.2.3 Caractérisations après recuits rapides (RTP) _____ | 106 |
| 3.3 Optimisation du pourcentage de Pt pour le procédé Salicide _____ | 109 |
| 3.3.1 Mesures de résistances carrées in situ : Ni(x%Pt)/Si(100) _____ | 110 |
| 3.3.2. Réactivité des films après les RTP du procédé Salicide : Ni(x%Pt)/Si(100) _____ | 111 |
| a) Influence du %Pt sur la formation des phases _____ | 111 |
| b) Mesures électriques _____ | 113 |

| | |
|--|-----|
| 3.3.3 Choix du pourcentage de Pt | 115 |
| 3.4 Réactivité des films Ni(13%Pt)/Si(100) : caractérisations in situ | 116 |
| 3.4.1 Films de Ni(13%Pt) obtenus à partir d'une cible alliée | 116 |
| a) Caractérisation après dépôt | 116 |
| b) Structure et séquences des phases | 118 |
| <i>en rampe de température</i> | 121 |
| <i>en isotherme à 230°C</i> | 122 |
| c) Cinétique de formation | 124 |
| 3.4.2 Films Ni(13%Pt) obtenus par codéposition | 128 |
| a) Structure et séquences des phases | 128 |
| b) Cinétique de formation : Ni(13%Pt) codéposé, 25-50nm | 133 |
| 3.4.2 Résistance et stabilité : Ni(13%Pt) codéposé et allié | 135 |
| 3.5 Vers l'intégration du système Ni(13%Pt) | 137 |
| 3.5.1 Caractérisation à basse température après RTP : 25 nm Ni(13%Pt)/Si(100) codéposé | 138 |
| a) Formation des phases | 138 |
| b) Morphologie et composition des phases : | 139 |
| 3.5.2 Stabilité à haute température : 25 nm Ni(13%Pt)/Si(100) codéposé | 148 |
| 3.5.3. Premiers tests sur structure | 149 |
| Chapitre IV | 152 |
| Discussion | 152 |
| 4.1 Phase formée lors des dépôts de Ni(x%Pt)/Si(100) | 155 |
| 4.2 Phases formées par réaction du nickel pur et du Si(100) | 156 |
| 4.3 La 1 ^{ère} phase qui se forme dans le système Ni(13%Pt) | 157 |
| 4.3.1 Introduction – Ajustement de la température mesurée lors des expériences in-situ | 157 |
| 4.3.2 Simulation de la cinétique de la 1 ^{ère} phase (DRX, RRX, Rs) | 160 |
| 4.3.2 Nature de la 1 ^{ère} phase | 168 |
| a) En termes de résistivité | 168 |
| b) En termes de diffraction | 169 |
| c) En termes de variation de volume | 170 |

| | |
|--|-----|
| 4.4 Formation des phases et redistribution du platine | 173 |
| 4.4.1 Redistribution | 175 |
| 4.4.2 Changement d'équilibre ternaire | 179 |
| 4.4 Vers l'intégration de Ni(13%Pt) dans le procédé Salicide | 182 |
| Références du chapitre IV | 185 |

CONCLUSION

Introduction

L'industrie de la microélectronique est gouvernée depuis plus de trente ans par la miniaturisation des dimensions caractéristiques des composants CMOS (Complementary Metal Oxyde Silicon). Cette course à la miniaturisation (envisagée jusqu'à une dizaine de nanomètres) fait apparaître de nouveaux problèmes. L'industrie doit s'adapter et il est souvent nécessaire de changer à la fois les procédés d'élaboration et l'architecture des dispositifs mais également d'introduire de nouveaux matériaux.

L'une des étapes importantes de la fabrication des transistors est la métallisation des zones actives (grille, drain et source). Les siliciures servent à établir des contacts sur ces zones et leur utilisation permet d'augmenter la vitesse de commutation en réduisant les résistances de contact et d'interface dans les transistors CMOS. Jusqu'à récemment, l'industrie de la microélectronique utilisait principalement les siliciures $TiSi_2$ et $CoSi_2$, mais avec la réduction de la taille des composants, ces siliciures atteignent leurs limites de fiabilité. Le choix du siliciure doit donc tenir compte de ses propriétés électriques mais aussi de ses caractéristiques thermocinétiques et métallurgiques (stabilité thermique, espèce mobile...).

Plusieurs siliciures sont en compétition pour l'application du procédé Salicide (Self Aligned Silicide) pour les composants de dimensions inférieures à 45nm (largeur de la grille). Le monosiliciure de nickel $NiSi$ est l'un des plus prometteurs. Cependant son intégration est limitée par un certain nombre de facteurs : sa stabilité thermique et son agglomération à haute température. Grâce à de nombreuses études, on sait que l'ajout d'une faible quantité de platine, 5%, au film de $NiSi$ résout le problème lié à la stabilité et réduit l'agglomération de la couche $NiSi$. Aujourd'hui, certaines industries ont déjà intégré ce type de siliciure pour réaliser les contacts

Introduction

électriques. Peu d'études ont été réalisées sur des pourcentages de platine plus élevés.

L'objectif de cette étude, à mi chemin entre fondamental et appliqué, est de regarder l'influence du Pt sur la formation des siliciures de Ni dans le procédé Salicide et en particulier sur la phase basse résistivité NiSi, envisagée par l'industrie pour réaliser les contacts avec les zones actives de transistors de type Flash (Transistors MOS à grille flottante, ATMEL). Pour cela, nous avons étudié la nature, la séquence et la cinétique des phases formées, d'une part sur le système $\text{Ni}_{1-x}\text{Pt}_x/\text{Si}(100)$ ($0\% \leq x \leq 30\%$), et plus particulièrement sur un système intéressant pour certaines de ces propriétés, $\text{Ni}(13\% \text{Pt})/\text{Si}(100)$. Deux types de dépôts ont été confrontés : dépôts réalisés avec une cible alliée Ni(13%Pt) ou par codéposition (cibles Ni et Pt dissociées).

Ainsi nous avons couplé différentes techniques de caractérisation *in situ* (diffraction des rayons X, réflectivité des rayons X (RRX), résistivité 4 pointes) pour essayer de comprendre les mécanismes liés à ce système. En particulier des expériences de RRX, associées à une analyse par transformée de Fourier inverse, ont été mises en œuvre, en utilisant le rayonnement synchrotron (ESRF, European Synchrotron Radiation Facilities), et aboutissent à des résultats originaux. Enfin, des premières mesures de résistance sur lignes étroites ont été réalisées, soulignant les avantages et les limites associées à l'utilisation d'un tel système.

Dans la première partie, nous commençons par des rappels bibliographiques sur les siliciures et leurs applications dans l'industrie. Nous abordons également les phénomènes physico-chimiques et cinétiques qui permettront l'analyse et l'interprétation de nos résultats, ainsi que l'état des connaissances reportées dans la littérature des systèmes Co/Si, Pt/Si Ni/Si et Ni/Pt.

Le chapitre II décrit l'ensemble des techniques expérimentales, que ce soit la technique de dépôt et le protocole établi, ou bien les techniques de caractérisations (structurales, électriques...). Dans cette partie, nous décrivons également le programme d'analyse des courbes de réflectivité basé sur la transformée de Fourier inverse.

Le chapitre III est découpé en cinq parties. Tout d'abord, nous présentons les caractérisations après codéposition. Ensuite, nous présentons les résultats obtenus sur le système nickel pur. Ces résultats servent de référence pour la suite de l'étude. La partie 3 de chapitre présente les résultats de l'influence du pourcentage de platine

Introduction

pour les films codéposés. L'objectif est d'optimiser ce pourcentage pour une éventuelle intégration dans le procédé Salicide. La partie 4, présente les résultats obtenus sur le système Ni(13%Pt)/Si(100) lors de recuits *in situ*, pour des échantillons alliés et codéposés. Enfin, pour aller encore davantage vers l'intégration, la dernière partie traite les résultats obtenus après recuits rapides (RTP).

Le chapitre IV discute les résultats obtenus sur nos systèmes, et en particulier la première phase qui se forme lors des recuits dans le cadre des échantillons de Ni(13%Pt)/Si(100).

Finalement, la conclusion met en avant, d'une part, les points forts de ce travail, de l'autre part, les perspectives qui en découlent.

Chapitre I

Les siliciures et leur application dans l'industrie

L'objectif de ce chapitre est tout d'abord, de situer le sujet de cette thèse dans le contexte technologique actuel de la microélectronique, ensuite de rappeler les aspects fondamentaux nécessaires à la compréhension des résultats obtenus, et enfin, de rassembler les aspects bibliographiques sur les différents systèmes étudiés.

1.1 Applications des siliciures dans les CMOS et les mémoires Flash

L'industrie de la microélectronique connaît depuis maintenant plusieurs décennies une croissance exponentielle prévue dès 1965 par Gordon Moore¹. Cette avancée scientifique et technologique a été à la source d'une révolution décisive qui a porté une grande part de la croissance économique mondiale. D'abord utilisée pour des applications industrielles, la microélectronique a vite trouvé sa place dans des marchés grands publics à forte croissance tels que les ordinateurs personnels, la téléphonie mobile, internet, les lecteurs DVD....

Dans l'optique de maintenir la microélectronique au sommet, le SIA (Semiconductor Industry Association) publie chaque année l'ITRS² (International Technology Roadmap for Semiconductors) qui rassemble l'ensemble des

spécifications (dimensions, matériaux, performances, équipements, architecture...) indispensables au bon fonctionnement des futures générations de circuits intégrés. Pour les dix années à venir, l'évolution des performances des circuits intégrés réside encore dans la diminution en dimension de ses éléments constitutifs.

1.1.1 MOSFET et mémoires FLASH

Depuis son apparition en 1970 jusqu'à nos jours, la technologie CMOS (Complementary Metal Oxyde Semiconductor) n'a cessé de progresser grâce à une meilleure maîtrise des matériaux semi-conducteurs (et notamment du silicium), ainsi qu'au développement de nouveaux procédés de fabrication de circuits intégrés. L'évolution de la microélectronique depuis ces trente dernières années est intimement liée à la réduction en dimension du transistor de base de la technologie CMOS, le MOSFET (*Metal Oxyde Semiconductor Field Effect Transistor*), rendue possible par une meilleure maîtrise des procédés d'élaboration (microlithographie, gravure anisotrope, procédé Salicide...). La réduction d'échelle des dispositifs a eu plusieurs conséquences parallèles :

- une augmentation des vitesses de fonctionnement des dispositifs (inversement proportionnelles à la dimension du dispositif), permettant ainsi une plus grande rapidité de calcul des circuits intégrés.
- une intégration plus dense (augmentation du nombre de composants par puce).
- une réduction des coûts d'une fonction élémentaire.

On comprend mieux la pénétration des circuits intégrés dans tous les domaines d'activité et l'explosion de la micro-informatique.

Dans la suite, nous allons tout d'abord nous intéresser à l'élément de base, le MOSFET. Nous nous intéresserons ensuite aux mémoires dites Flash. Ces mémoires sont basées sur le transistor MOSFET, mais permettent, en plus, comme nous le verrons, de stocker l'information.

a) le transistor MOSFET

Le transistor MOSFET est, de loin, le dispositif le plus répandu dans la production actuelle de composants semi-conducteurs, car il est le composant de base de la technologie CMOS. L'avantage majeur du MOSFET est sa faible consommation en énergie électrique.

Structure et principe de fonctionnement :

Un transistor MOSFET est constitué d'une grille en silicium polycristallin, séparé du substrat en silicium monocristallin par une couche mince d'oxyde (le plus souvent SiO_2), d'une Source et d'un Drain (figure 1). Les régions Source et Drain font partie intégrante du substrat, dont elles diffèrent par leur type de conduction : pour un substrat de type n (conduction par électrons), les zones Source et Drain sont de type p (conduction par trous). Suivant le type des porteurs assurant le passage du courant, on peut parler de transistors MOSFET à canal n et de transistors MOSFET à canal p : d'où le terme de CMOS pour « Complementary Metal Oxyde Semiconductor ». La figure 1 est la représentation schématique d'un transistor MOSFET de type n.

Le principe de fonctionnement d'un transistor MOSFET repose sur l'effet « de champ », qui consiste à moduler de façon électrostatique une densité de charges mobiles dans un semi-conducteur, en appliquant une tension qui crée un champ électrique.

En effet, l'empilement Métal/Oxyde/Semi-conducteur peut être comparé à un condensateur constitué de deux électrodes (le métal et le semi-conducteur) et d'un isolant (l'oxyde). Quand on applique une tension entre les deux électrodes, des charges de signe opposé s'accumulent de part et d'autre de l'oxyde de grille. Si maintenant, on applique une différence de potentiel entre les deux extrémités de l'électrode semi-conductrice, les charges ainsi créées dans le semi-conducteur vont être mises en mouvement. La figure 1(a) et (b) illustre l'effet de champ dans un transistor MOSFET schématisé.

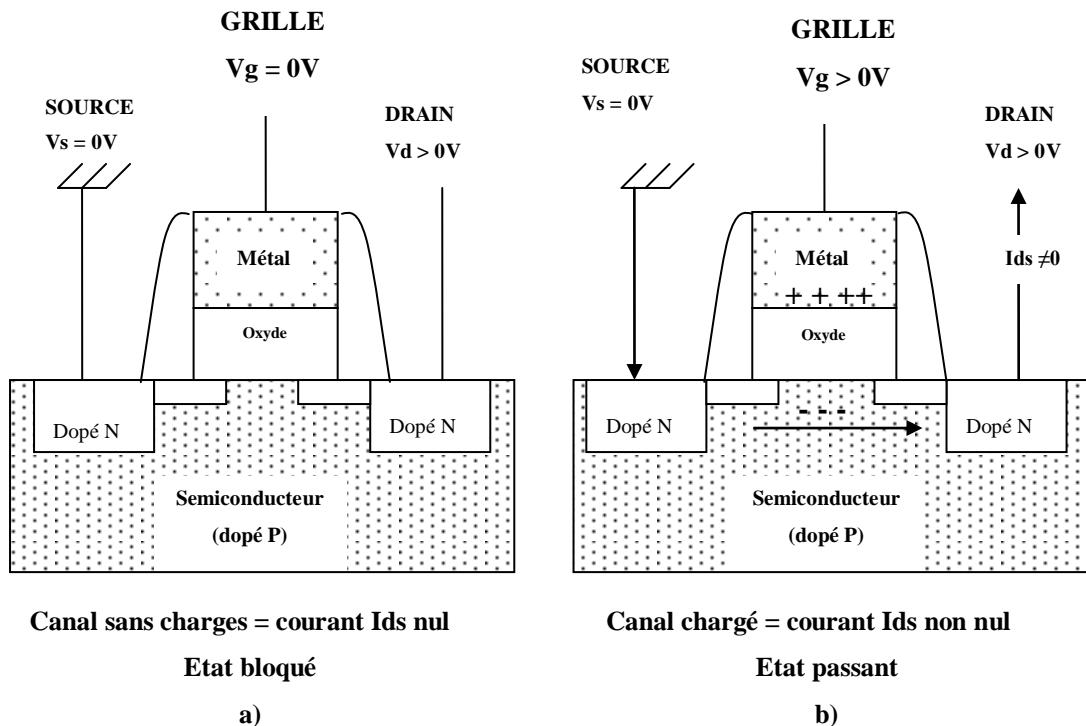


Figure 1 : Illustration de l'effet de champ dans une structure de type MOSFET de type N a) Etat bloqué b) Etat passant.

Dans cette structure, la tension de grille (V_g) commande la quantité de charges et la tension de drain (V_d) les met en mouvement. Le canal conduit plus ou moins le courant en fonction de son niveau de remplissage de charges mobiles contrôlé par V_g . De ce fait, le transistor MOS peut aussi être considéré comme une résistance variable entre deux contacts (source et drain). Le principal paramètre qui contrôle la vitesse de fonctionnement du transistor MOS est le temps que mettent les électrons à parcourir la distance source-drain. Le temps de réponse du transistor MOSFET est donc directement lié à la distance source-drain (et à la vitesse des porteurs) : plus celle-ci est courte, plus la vitesse de fonctionnement du transistor MOSFET est grande. C'est une des raisons qui pousse à la miniaturisation toujours plus agressive de la grille de transistor.

Différents type de construction :

Il existe deux façons de concevoir le canal de conduction. Soit le canal est dit « surfacique » (ou canal d'inversion), le passage du courant se fait alors en rendant le canal de même type que les zones actives Source et Drain. Ceci est possible en appliquant une tension $V_g > V_{\text{seuil}}$ positive. On parle ici de MOSFET à

enrichissement. Soit le canal est dit « enterré » (ou canal d'accumulation), celui ci est alors au départ dopé comme les zones actives. Une tension V_g négative va alors appauvrir le canal en porteurs de charges, bloquant ainsi la conduction. On parle de MOSFET à appauvrissement.

b) Principe de fonctionnement d'une mémoire FLASH

La mémoire flash (ATMEL) utilise comme cellule de base un transistor MOSFET mais possède une **grille flottante** enfouie au milieu de l'oxyde de grille, entre le canal et la grille. L'information est stockée grâce au piégeage d'électrons dans cette grille flottante.

Deux mécanismes décrits un peu plus loin, sont utilisés pour faire traverser l'oxyde aux électrons :

- l'injection d'électrons chauds (ayant une forte énergie) pour charger la grille flottante;
- l'effet tunnel obtenu en appliquant une haute tension sur la « vraie » grille (appelée grille de contrôle), pour rejeter les électrons de la grille flottante dans le canal.

La technologie flash se décline sous deux principales formes : flash NOR et NAND, d'après le type de porte logique utilisée pour chaque cellule de stockage. L'écriture et l'effacement des données dans une mémoire Flash (on parle de programmation) s'effectuent par l'application de différentes tensions aux points d'entrée de la cellule. Ces opérations soumettent la grille flottante à rude épreuve ; on estime qu'une mémoire Flash peut supporter jusqu'à 100 000 écritures et effacements, selon la qualité de l'oxyde utilisé pour la grille.

La procédure d'effacement de la grille flottante pour une FLASH de type 90nm (ATMEL) est schématisée sur la figure 2 :

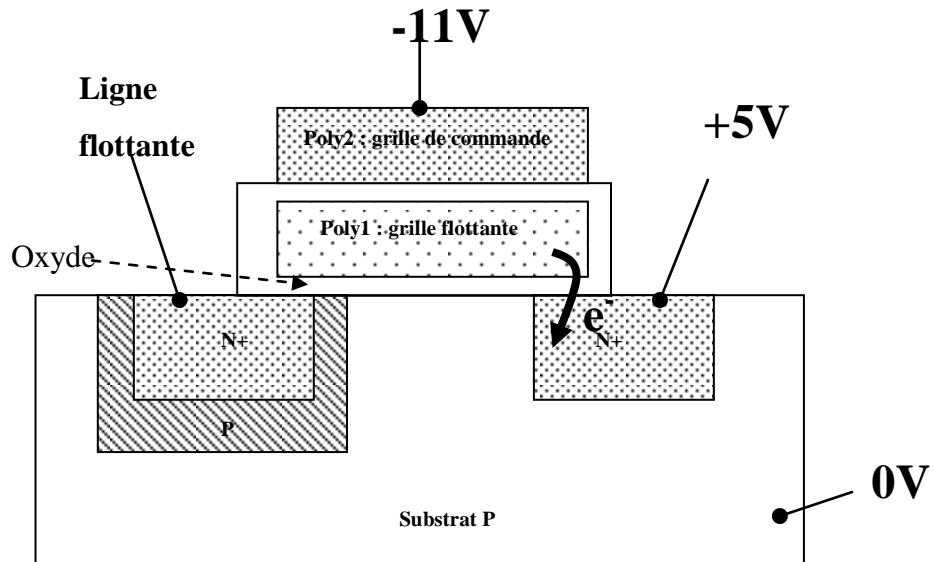


Figure 2 : Procédure d'effacement de la grille flottante pour une FLASH de type 90nm (ATMEL)

L'effet tunnel Fowler-Nordheim est un mécanisme d'effet tunnel assisté par un champ électrique. Une tension de $10\text{MV}/\text{cm}$ est nécessaire, soit $1\text{V}/\text{nm}$. Par exemple, pour un oxyde de 100\AA d'épaisseur, il faut appliquer une tension d'au moins 10V .

La procédure de chargement de la grille flottante par électron chaud pour une FLASH 90nm (ATMEL) est schématisée sur la figure 3 :

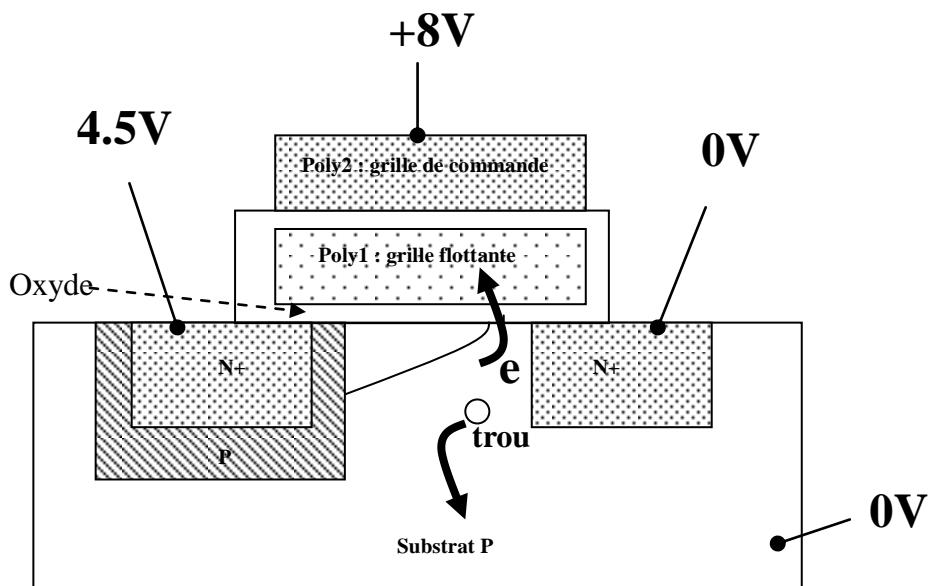


Figure 3 : Procédure de chargement de la grille flottante par électron chaud pour une FLASH 90nm (ATMEL)

Pour de fortes tensions appliquées entre le drain et la source du transistor MOS, les électrons qui transitent dans le canal acquièrent une énergie importante, notamment dans la zone saturée près du drain. Ces électrons sont alors dits à forte énergie, et génèrent des paires électrons-trous lorsqu'ils entrent en collision avec le réseau cristallin (c'est le phénomène d'ionisation par impact). Les paires électrons trous ainsi créées sont dissociées sous l'effet du champ électrique. Les porteurs ainsi créés sont appelés porteurs « chauds ». Ce phénomène est illustré sur la figure 3. Les trous sont collectés par le substrat. Une partie des électrons générés s'additionne au courant de drain alors que le reste traverse l'isolant de grille et charge ainsi la grille flottante.

c) Procédé de fabrication (Front End)

La fabrication d'un circuit intégré nécessite de nombreuses étapes qui peuvent être regroupées en deux catégories : les étapes technologiques qui concernent la réalisation des dispositifs actifs (étapes dites de « Front End ») et celles qui concernent la réalisation des interconnections entre ces dispositifs afin de réaliser les fonctions logiques désirées (étapes dites de « Back End »). Nous nous attacherons dans cette partie à décrire globalement la partie Front End, qui se termine en général par la siliciumation des zones actives (procédé Salicide, voir paragraphe suivant), sans rentrer dans les détails, entre autre, de la lithographie et de la gravure.

Le substrat de départ est une plaque de silicium monocristallin de 200mm par exemple. Les étapes qui permettent de réaliser les transistors MOS du circuit intégré sont les suivantes (schémas 1 à 5), et le résultat final est illustré par la figure 4:

- Formation de l'isolation entre les dispositifs : cette étape permet de séparer les zones actives (où les dispositifs actifs sont élaborés) par des tranchées remplies d'oxyde afin d'isoler électriquement les différents composants. L'isolation actuellement utilisé est l'isolation par tranchées peu profondes (STI, Shallow Trench Isolation).

- Implantation des caissons N (phosphore ou arsenic) ou P (bore) : ce sont des îlots où le type de conduction est opposé à celui du transistor qui y sera élaboré (schéma 1).

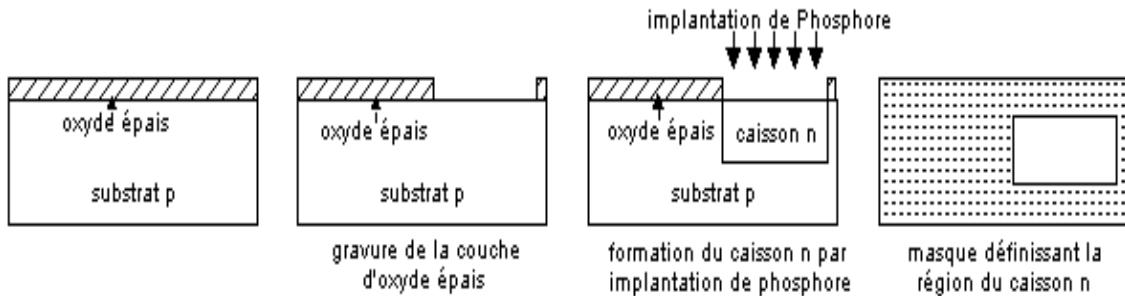


Schéma 1 : Formation STI (Shallow Trench Isolation) et implantation des caissons N ou P

- Formation de l'oxyde mince (schéma 2) de grille en SiO_2 par procédé d'oxydation thermique (900°C et 1000°C). La qualité (structurale et électrique) de l'oxyde de grille est primordiale pour assurer une bonne isolation de la grille du reste du transistor. A chaque génération de transistors aux dimensions toujours plus petites, l'oxyde de grille est aminci (entre 1 et 2 nm), mais en dessous de 1 nm, cet oxyde perd ses propriétés isolantes du fait de l'effet tunnel, ce qui détériore les performances du transistor. De nombreuses études sont actuellement en cours (Intel, IBM...) pour remplacer l'oxyde de silicium par des diélectriques à plus forte permittivité qui pour des épaisseurs plus grandes présentent les mêmes caractéristiques électriques (ex : HfO_2 , ZrO_2 ...).

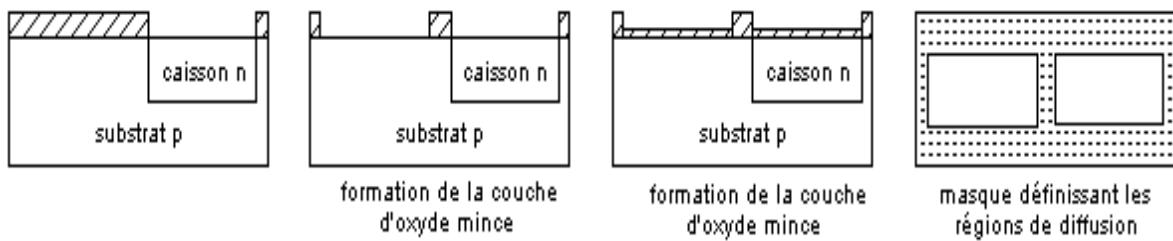


Schéma 2 : Formation oxyde de grille

- Formation de l'électrode de grille standard actuellement en silicium polycristallin (schéma 3). Ce dépôt se fait à haute température par dépôt en phase vapeur (CVD) par réaction entre l'hydrogène et le tétrachlorosilane.

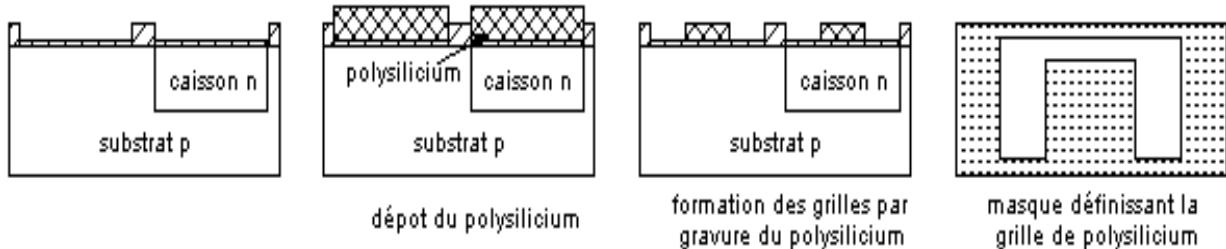


Schéma 3 : Obtention de l'électrode de grille en polysilicium

- Formation des jonctions source-drain (schéma 4): les jonctions sont réalisées en deux fois par implantation ionique, les zones non implantées étant protégées par un masque en résine. Une première implantation ionique de dopants est réalisée avec des faibles doses (10^{13} atomes/cm 2), et la deuxième est réalisée avec des doses plus fortes (10^{15} atomes/cm 2) après formation de l'espaceur. L'étape de formation de l'espaceur qui est constitué d'un matériau diélectrique (SiO_2 ou Si_3N_4) a été introduite entre les deux étapes d'implantation pour limiter la diffusion de dopants sous la grille, et pour éviter que les extensions des jonctions source-drain sous la grille soient trop profondes.

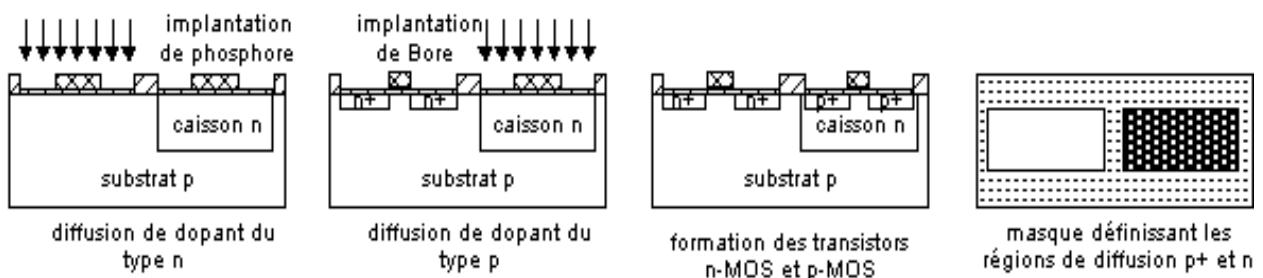


Schéma 4 : Formation des jonctions source-drain (pour la lisibilité, les extensions n'apparaissent pas)

- Interconnections locales (schéma 5) : les jonctions, avant d'être interconnectées, sont siliciurées (élaboration d'une couche de siliciure (actuellement du CoSi_2) au dessus des zones drain/source et grille) pour réduire la résistance de contact. Les différentes zones actives sont connectées par un premier niveau métal. Ces connexions sont souvent en tungstène qui est moins affecté par les forts courants (10^6 A.cm $^{-2}$) mis en jeu à ce niveau des interconnections (phénomène d'électromigration).

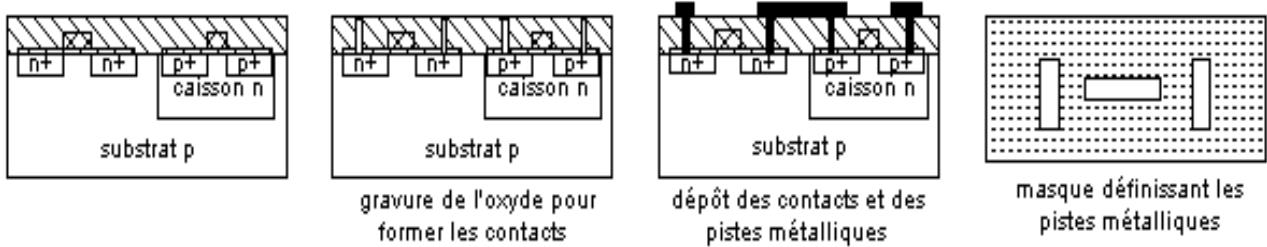


Schéma 5 : Formation des contacts (procédé SALICIDE, voir paragraphe suivant) et début des étapes Back-end

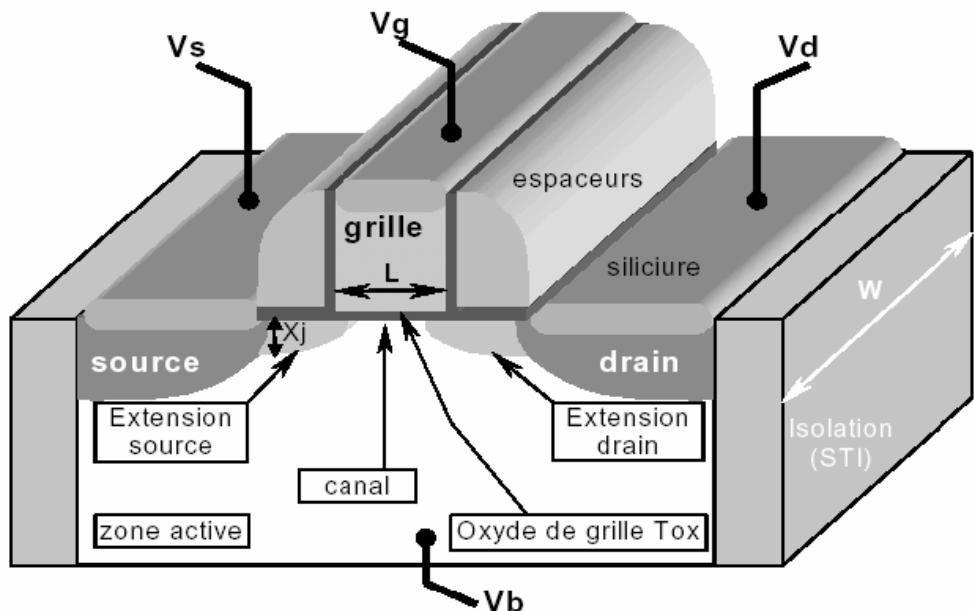


Figure 4 : Résultat final des étapes de Front-end pour un transistor MOS

1.1.2 Le procédé SALICIDE : autoalignement du silicium

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, la réalisation des interconnections est la dernière étape du « Front-end » que nous avons décrites au paragraphe précédent. L'emploi des siliciures métalliques est primordial pour obtenir des circuits intégrés à très forte densité de composants et à vitesse de commutation élevée. Les siliciures permettent de réduire les résistances de contact entre le métal et le silicium, et les résistances superficielles des parties actives (source, drain, grille) des dispositifs de base (transistors, mémoires). Un autre avantage crucial des

siliciures est qu'ils peuvent être incorporés dans les composants par le procédé salicide (Self Aligned siLICiDation). Ce procédé basé sur la réaction entre un film de métal et le silicium permet d'augmenter le niveau d'intégration en formant sélectivement les siliciures, car le métal a la propriété de ne réagir que sur les parties actives du transistor. Les siliciures les plus adaptés pour ce type de procédé sont WSi_2 , $PtSi$, $TiSi_2$, $CoSi_2$, et $NiSi$. Actuellement, deux siliciures, $CoSi_2$ et $NiSi$ sont en compétition pour l'application du procédé salicide à des dimensions de grille inférieures à 0,09 µm. Un des objectif de cette thèse est justement de montrer les limites en terme d'intégration du $CoSi_2$ et les avantages que peut apporter l'utilisation de $NiSi$.

Le procédé Salicide permet de former le siliciure sélectivement sans passer par l'utilisation d'un masque. Ce procédé peut se résumer en quatre étapes (figure 5):

- Etape 1 : Nettoyage par voie chimique de la surface du dispositif. Nous décrirons cette étape dans le chapitre 2 (Techniques expérimentales).
- Etape 2 : Dépôt d'une couche métallique sur toute la surface de la plaquette de silicium.
- Etape 3 : Recuit thermique rapide permettant la formation du siliciure par réaction à l'état solide entre le métal et le silicium. Seul le métal en contact avec le silicium réagit ; celui en contact avec l'oxyde (ou le nitre) ne réagit pas.
- Etape 4 : Attaque chimique sélective permettant le retrait du métal qui n'a pas réagit ; la solution utilisée est très réactive avec le métal mais très peu avec le siliciure, et l'oxyde de silicium (ou le nitre).

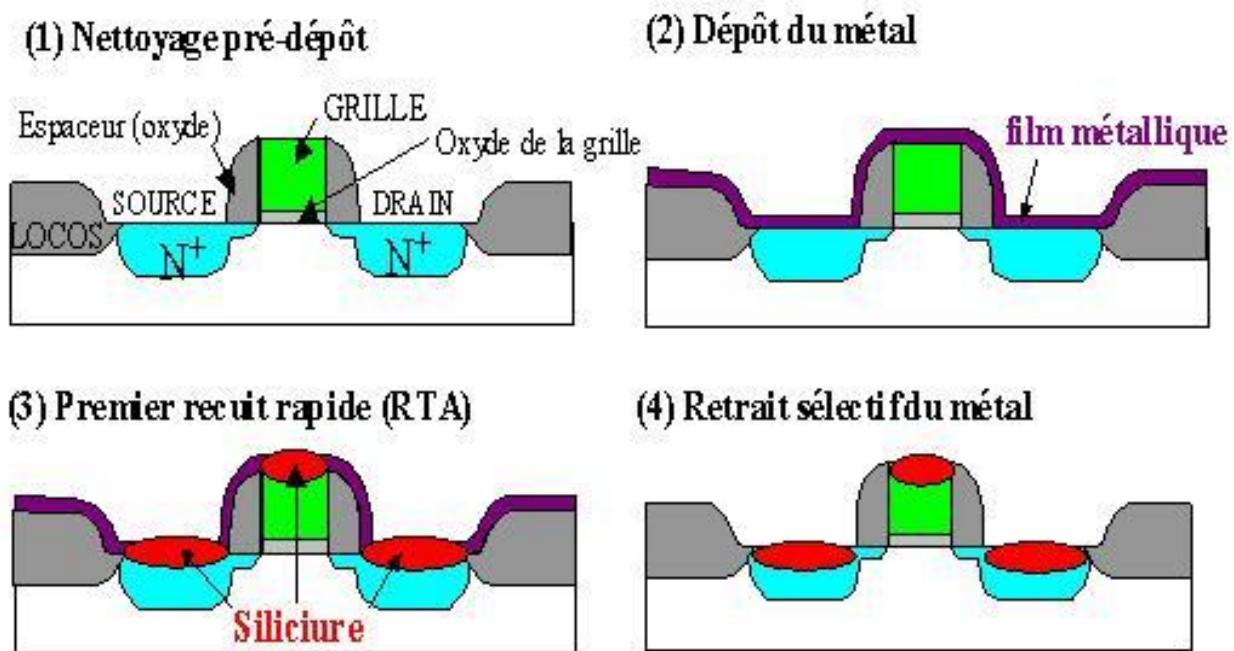


Figure 5 : Etapes du procédé Salicide pour la réalisation des contacts source, drain, grille.

Le procédé présenté ici n'utilise qu'une seule étape de recuit. Cela peut être envisagé pour l'obtention du silicide de nickel, NiSi, par exemple. Actuellement et de façon générale, le procédé Salicide est réalisé en deux étapes de recuit. Bien souvent, le premier recuit permet de former rapidement une première phase pour éviter des problèmes comme la diffusion du métal en profondeur, puis après retrait sélectif de celui-ci, le deuxième recuit va permettre la formation de la phase désirée (phase de plus basse résistivité).

1.2 Diffusion réactive : Métal/Silicium

La diffusion réactive³ est constituée de deux processus qui ont lieu en parallèle : la diffusion des éléments à travers la phase qui se forme et la réaction entre les éléments à l'interface. La préparation des siliciures que nous étudions est un bon exemple de cette diffusion réactive.

1.2.1 Généralités : germination et diffusion

L'intégration du siliciure de nickel dans des procédés de fabrication nécessite la compréhension de nombreux phénomènes. Cette partie s'attachera, dans un premier temps, à décrire le phénomène de germination d'une phase. Dans un deuxième temps, nous nous attarderons sur le mécanisme de diffusion des atomes dans un matériau, et plus particulièrement dans un matériau polycristallin. En effet, dans un polycristal, la présence de défauts étendus tels que les joints de grains, modifie considérablement la diffusion des atomes, provoquant en général une accélération locale du transport de matière. Enfin, nous rappellerons les lois qui dirigent cette diffusion.

a) Mécanisme de germination

Avant qu'il n'y ait croissance d'une phase, l'apparition de germes est nécessaire. En effet, pour la germination, le gain d'énergie de la phase à former doit être supérieur ou au moins égal à l'énergie que coûte la création d'une interface supplémentaire. Si tel n'est pas le cas, il faudra augmenter la température afin de combler ce déficit en énergie. La germination joue un rôle important sur la formation des phases en film mince⁴.

Dans le cas d'une germination homogène, la germination d'une phase β à une température donnée dépend de trois paramètres:

- 1- L'énergie de volume : la phase β est stable, la création d'un volume V de la phase β entraîne une baisse de l'énergie libre volumique de $-V\Delta G_v$.
- 2- L'énergie de surface : on suppose que les énergies d'interface sont isotropes, et identiques, la création d'une interface d'aire S , augmente l'énergie libre de $S\gamma$, avec γ l'énergie d'interface.
- 3- Les contraintes : en général, lors de formation de la phase β , il y a une variation de volume qui conduit à une énergie de contrainte ΔG_s par unité de volume, ce qui augmente l'énergie libre de $V\Delta G_s$.

La variation d'énergie libre totale change donc de la façon suivante :

$$\Delta G = -V\Delta G_v + V\Delta G_s + S\gamma \quad \text{Équation 1}$$

Si on néglige la variation de γ avec les orientations des interfaces et qu'on suppose que les germes ont une forme sphérique avec un rayon de courbure r , la variation de l'énergie libre totale (figure 6) devient :

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3(\Delta G_v - \Delta G_s) + 4\pi r^2\gamma \quad \text{Équation 2}$$

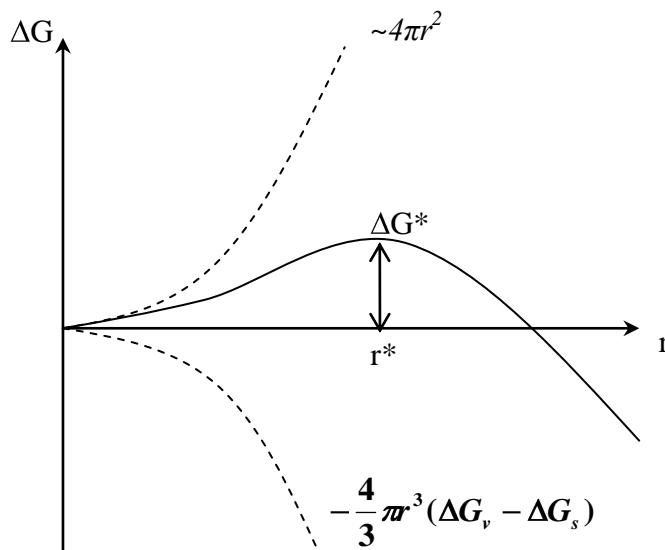


Figure 6 : Variation de l'énergie libre en fonction du rayon du germe dans le cas d'une germination homogène.

ΔG^* est la barrière de germination qui correspond à un rayon critique r^* . La dérivation de l'équation 3, nous permet de déduire le rayon critique du germe et aussi l'énergie d'activation ΔG^* . Donc

$$r^* = \frac{2\gamma}{(\Delta G_v - \Delta G_s)} \quad \text{Équation 3}$$

Et

$$\Delta G^*(r^*) = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_v - \Delta G_s)^2} \quad \text{Équation 4}$$

Ce mécanisme permet d'expliquer l'absence, dans la séquence, de formation de phases prévues par le diagramme de phase. En général, les premières phases ne

rencontrent pas de difficulté de germination car le gain d'énergie libre est très élevé. Mais au fur et mesure, le système se rapproche de l'équilibre, le gain d'énergie libre est de plus en plus faible et le terme d'énergie de surface devient prépondérant. La barrière énergétique devient alors trop grande à franchir.

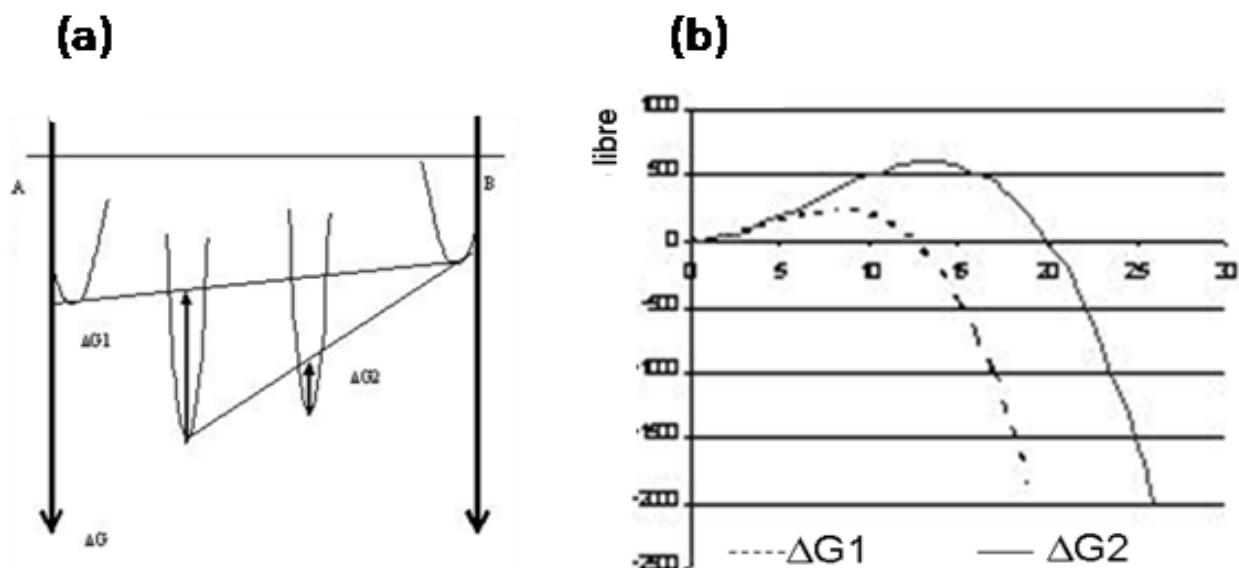


Figure 7 : (a) le diagramme d'énergie libre (b) Germination de deux phases successives et.

La figure 7 montre la courbe d'énergie libre de deux phases successives, la phase 1 puis la phase 2. Nous voyons que la germination est plus difficile pour la phase 2 que pour la phase 1. En effet, le diagramme d'énergie libre en fonction de la concentration, illustre la diminution d'énergie libre au fur et à mesure de la formation séquentielle des composés. Le gain d'énergie libre de la formation de la phase 2 est plus faible.

b) Mécanisme de diffusion

Les phénomènes de la diffusion atomique ont été décrits dans de nombreux ouvrages^{5,6}. Le phénomène de diffusion est un processus thermiquement activé qui correspond à la migration des particules (atomes, ions, électrons libres) à l'intérieur d'un système. Le déplacement effectif de ces particules est dû à l'existence d'un gradient de potentiel qui peut être d'origine chimique (gradient de potentiel

chimique), électrique (champ électrique), mécanique (gradient de contraintes), ou thermique (gradient de température). Ce gradient représente la force motrice de la diffusion.

Dans un réseau cristallin, la plupart des mécanismes de diffusion exigent la présence de défauts ponctuels (lacunes, sites interstitiels) ou étendus (dislocations, joint de grains).

Les principaux mécanismes de la migration des atomes dans un matériau sont :

- Mécanisme lacunaire : dans un matériau, il existe un certain nombre de sites non occupés par les atomes (ce sont des lacunes). Ces sites vacants vont permettre un déplacement plus au moins rapide selon la nature de l'atome qui migre et la concentration d'équilibre des lacunes. C'est le mécanisme le plus fréquent pour l'autodiffusion dans les métaux purs.
- Mécanisme interstitiel direct : l'atome migre dans le réseau en sautant d'un site interstitiel à un autre. Ce mécanisme concerne principalement les éléments de petite taille qui se dissolvent en position interstitielle (H, C, N pour les métaux). Ce mécanisme de diffusion permet un déplacement très rapide des atomes puisqu'il n'est pas limité par un nombre de défauts utilisables.
- Mécanisme auto-interstitiel indirect : ce mécanisme utilise alternativement une position interstitielle et une position substitutionnelle du réseau.

c) Loi de Fick et équation de Nernst-Einstein

Lois de Fick :

La première loi de Fick (1855) est purement phénoménologique. En effet après de nombreuses expériences, Fick a remarqué que le flux J de matière était proportionnel au gradient de la concentration $\partial C / \partial x$ (système unidirectionnel) :

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad \text{Équation 5}$$

Avec x , la direction de diffusion (cm) ; J , le flux d'atomes par unités de surface et de temps ($\text{at} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) ; D , le coefficient de diffusion (cm^2/s) et $\partial C / \partial x$, le gradient de concentration.

En régime non permanent il faut compléter l'équation de Fick par une équation de bilan, en écrivant qu'il y a conservation de la matière diffusante : $\frac{\partial J}{\partial x} = -\frac{\partial C}{\partial t}$

Équation 6

En combinant les deux équations, et en supposant que D est indépendant de la concentration, on obtient l'équation de diffusion appelée généralement deuxième

équation de Fick :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad \text{Équation 7}$$

Lorsque la diffusion s'effectue par un mécanisme unique sur un même domaine de température, le coefficient de diffusion D suit une loi d'Arrhenius :

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad \text{Équation 8}$$

T est la température en Kelvin, et R la constante des gaz parfaits. Les termes D_0 (terme pré exponentiel) et Q (l'énergie d'activation) sont des caractéristiques du mécanisme de diffusion, c'est-à-dire, la probabilité de trouver un site vacant pour pouvoir réaliser le saut, et la barrière énergétique qui correspond à ce saut.

Equation de Nerst-Einstein :

La loi de Fick est basée uniquement sur la proportionnalité du flux d'atomes au gradient de concentration, et ne tient pas compte d'autres phénomènes qui peuvent intervenir sur la diffusion. Cette limitation est parfaitement illustrée par l'expérience de Darken^{7,8} qui concerne un couple de diffusion ternaire FeC/FeCSi de même teneur en carbone. La loi de Fick ne prévoit aucun mouvement d'atomes de carbone puisque $C_c^{FeC} = C_c^{FeCSi}$. Or, les auteurs ont observé un appauvrissement de concentration en carbone du côté de FeCSi au profit de FeC, comme le montre la figure 8. Ce phénomène a été expliqué par le fait que le silicium accroît l'activité thermodynamique du carbone qui va donc migrer vers la région pauvre en silicium.

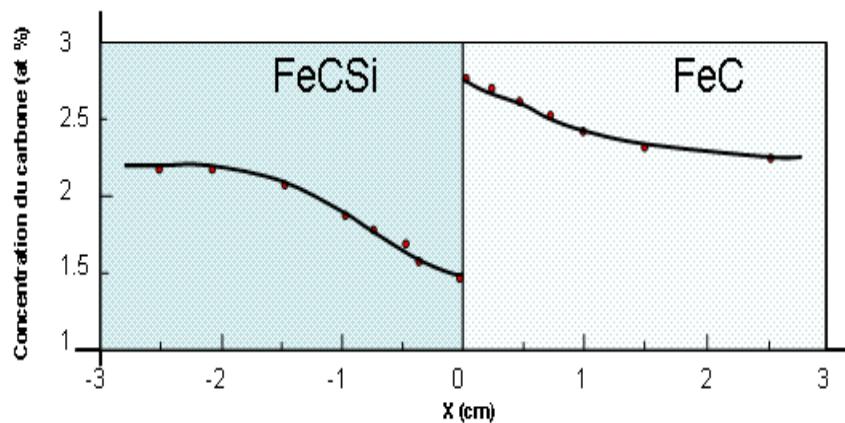


Figure 8 : Expérience de Darken : mise en évidence de la redistribution du carbone dans un couple de diffusion FeC/FeCSI après un recuit de 13 jours à 1050°C.

Pour décrire le mouvement des atomes dans un couple de diffusion, on doit alors utiliser un formalisme qui prend en compte les potentiels chimiques de ses constituants comme l'équation de Nernst-Einstien^{9,10}.

$$J_i = -X_i N \frac{D}{K_B T} \frac{\partial \mu_i}{\partial x} \quad \text{Équation 9}$$

avec

X_i : Fraction atomique du constituant i dans la phase (at/at),

K_B : la constante de Boltzmann (eV.K⁻¹.at⁻¹)

N : Nombre total d'atomes par unité de volume dans la phase (at.cm⁻³),

D_i : Coefficient de diffusion du constituant i dans la phase (cm².s),

$\frac{\partial \mu_i}{\partial x}$: Gradient de potentiel chimique dans la phase (eV at⁻¹cm⁻¹),

J_i : le flux d'atomes i traversant la phase (at cm⁻² s⁻¹)

Le potentiel chimique μ peut s'écrire sous la forme :

$$\mu = KT \log(a) = KT \log(\gamma X) \quad \text{Équation 10}$$

Où a représente l'activité thermodynamique de l'élément diffusant, X sa fraction atomique dans la phase et γ son coefficient d'activité thermodynamique.

L'équation de Nernst-Einstien devient : $J = -XND\left(\frac{d\gamma}{dX} \frac{1}{\gamma} + \frac{dX}{dx} \frac{1}{X}\right)$

soit $J = -D \frac{dC}{dx} \left(1 + \frac{d\gamma}{dC} \frac{C}{\gamma}\right)$ **Équation 11**

Avec $C = NX$ (C concentration en at/cm³)

Si la diffusion est isotopique, cela correspond à une solution infiniment diluée pour laquelle $\gamma=1$ et donc on retrouve l'équation de Fick. De même, on peut retrouver l'équation de Nernst-Einstein à partir de la loi Fick dite « loi de Fick généralisée »

$$J = -D \frac{dC}{dx} + \frac{D}{KT} FC \quad \text{Équation 12}$$

Où F représente la somme des forces agissant sur le système.

1.2.2 Couple de diffusion : cas des films minces

La mise en contact de deux matériaux purs A et B constitue un système thermodynamique hors équilibre appelé « couple de diffusion ». Une force motrice apparaît permettant le transport de l'élément A (et/ou B) suivant le gradient de potentiel chimique afin de stabiliser le système. Dans le couple de diffusion massif, on observe en général la croissance simultanée de toutes les phases d'équilibre.

Une propriété remarquable des réactions des films minces métalliques avec un substrat de silicium est que les phases apparaissent le plus souvent séquentiellement¹¹. Cela signifie que la réaction d'un film métallique avec un substrat de silicium soumis à un chauffage, conduira à la formation successive de plusieurs siliciures, allant du composé le plus riche en métal à celui le plus riche en silicium. Les réactions qui se produisent dans les films minces présentent des différences avec les réactions dans les matériaux massifs, différences qui sont essentiellement liées à l'épaisseur des films et à la présence de grandes surfaces^{12,13}. Une revue des réactions à l'état solide entre un métal et le silicium est donnée dans les travaux de Gas et d'Heurle^{14,15} et de Zhang et d'Heurle¹⁶.

Dans la suite, nous allons nous focaliser sur les différents types de formation nécessaires à la compréhension des résultats obtenus, et toujours dans le cadre des films minces.

a) Formation d'une phase limitée par la réaction et la diffusion

Supposant qu'il n'existe qu'une seule phase intermédiaire stable γ à la température T_0 sur le diagramme de phases de deux éléments (figure 9), le gain d'énergie libre associé à la formation de cette phase constitue le moteur de la réaction qui va se produire lorsque l'on met en contact deux corps purs $A(\alpha)$ et $B(\beta)$ au sein d'une enceinte chauffée.

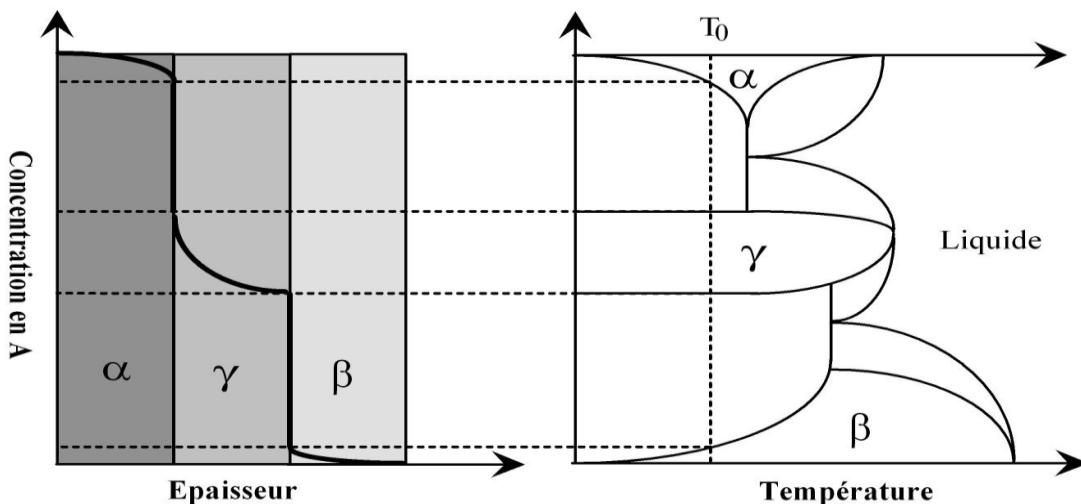


Figure 9 : Profil de concentration de l'élément A (partie gauche) prédit par le diagramme de phases A/B (partie droite) dans le couple A/B après traitement thermique à une température T_0 .

Prenons l'exemple d'une phase intermétallique A_pB_q qui se forme à partir d'un métal pur A déposé sur un substrat B. D'une manière simplifiée, la formation de ce composé A_pB_q nécessite en général trois étapes. Tout d'abord, il est nécessaire de créer une nouvelle interface (étape de germination). Puis l'élément A (ou/et B) va diffuser à travers A_pB_q . Enfin, une réaction chimique entre A et B aux interfaces A/ A_pB_q et/ou A_pB_q /B conduit à la formation du composé intermédiaire : ($pA + qB \rightarrow A_pB_q$).

Nous admettrons trois hypothèses pour étudier la cinétique de formation de la phase A_pB_q , qui peut être contrôlée soit par la réaction, soit par la diffusion :

- l'élément A est plus mobile que B dans la phase A_pB_q . Cela implique que la réaction se fait à une seule interface et qu'il n'existe donc qu'un seul flux de diffusion J^A .
- la phase A_pB_q admet peu d'écart à la stoechiométrie ($\delta C \ll C$).
- le coefficient de diffusion de A dans A_pB_q est constant et ne dépend pas de la concentration.

Croissance limitée par la réaction

Au début de la réaction, l'épaisseur de la phase A_pB_q est petite et l'élément A (ou B) est toujours disponible aux deux interfaces. La croissance de A_pB_q est donc uniquement limitée par la capacité des interfaces à former le nouveau composé. Le taux d'accroissement de l'épaisseur est, dans ce cas, égal à la mobilité d'interface. La mobilité d'interface dépend de plusieurs paramètres tels que la diffusion à travers l'interface, et l'accommodation des atomes à l'interface de la réaction. Par la suite, nous appellerons indifféremment ce taux d'accordement, la mobilité d'interface, ou taux de réaction.

$$\frac{de(t)}{dt} = K_i \quad \text{Équation 13}$$

où K_i est le taux de réaction à l'interface (cm.s^{-1}), e l'épaisseur de la phase (cm), et t le temps (s).

Le taux de réaction à l'interface est indépendant de la variation d'épaisseur ce qui implique que l'accroissement d'épaisseur est constant au cours du temps.

L'épaisseur de la phase considérée est alors linéaire dans le temps :

$$e(t) = K_i(t - t_0) + e_0 \quad \text{Équation 14}$$

avec e_0 l'épaisseur initiale au temps t_0 de la phase en croissance.

Ce processus est activé thermiquement. Le taux de réaction s'écrit alors sous

la forme d'Arrhenius : $K_i = K_0 \exp\left(-\frac{Ei}{K_B T}\right)$ avec K_0 facteur pré-exponentielle, Ei ,

l'énergie d'activation de la réaction, T la température (K) et K_B la constante de Boltzmann.

Dans ce cas, la formation de la phase A_pB_q est contrôlée par la réaction, et la cinétique est dite linéaire. Le déplacement de l'interface est due à une différence de potentiel chimique de l'élément A à l'interface.

Croissance limitée par la diffusion

Lorsque l'épaisseur de la phase A_pB_q augmente, l'accroissement de l'épaisseur de A_pB_q ralentie au cours du temps, car l'élément diffusant a de plus en plus de distance à parcourir pour arriver à l'interface A_pB_q/B . Le calcul du taux d'accroissement aboutit à l'expression suivante :

$$\frac{de(t)}{dt} = \frac{K_d}{e(t)} \quad \text{Équation 15}$$

où e est l'épaisseur de la phase (cm), K_d son taux de formation ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) et t le temps (s).

En intégrant l'équation 15 entre le début de la réaction (t_0) et un instant t , et en posant e_0 l'épaisseur initiale (au temps t_0), l'épaisseur de la phase en croissance s'écrit :

$$e^2(t) = 2K_d(t - t_0) + e_0^2 \quad \text{Équation 16}$$

Avec K_d constant par rapport au temps

Ce processus est activé thermiquement. Le taux de formation K_d peut s'exprimer de la façon suivante (annexe 1) : $K_d = \frac{D_A \Delta G_{ApBq}^f}{K_B T}$,

Avec K_B la constante de Boltzmann, T la température (K), D_A le coefficient de diffusion, et ΔG_{ApBq}^f l'enthalpie libre de formation de la phase A_pB_q .

Le coefficient de diffusion D_A s'écrit sous la forme d'Arrhenius :

$$D_A = D_0 \exp\left(-\frac{E_d}{K_B T}\right) \text{ avec } D_0 \text{ facteur pré-exponentielle et } E_d \text{ est l'énergie d'activation}$$

de la diffusion

L'énergie libre de formation du composé étant connue, les mesures expérimentales de l'épaisseur de la phase formée au cours du temps, permettent alors de déterminer le coefficient de diffusion effectif K_d dans la phase considérée.

Dans certains cas, il est possible que les deux phénomènes se combinent. On a alors affaire à la loi de Deal and Grove (ou loi linéaire-parabolique) qui prend en compte à la fois la réaction à l'interface et la diffusion. D'Heurle et Gas pensent que l'application de la loi linéaire-parabolique est généralisable, et notamment lors de la formation des siliciures métalliques. Récemment, Nemouchi¹⁷ et al ont montré que la formation de Ni_2Si pouvait être contrôlée principalement par l'interface en associant des mesures originales de calorimétrie différentielle à balayage, à des simulations utilisant la loi de Deal et Grove.

b) Formation simultanée

Dans certains cas, il peut y avoir croissance simultanée de plusieurs phases. Dès que deux phases croissent simultanément, la situation se complique puisque la cinétique de croissance de chaque phase ne dépendra pas uniquement de ses caractéristiques (cinétique de réaction, coefficient de diffusion) mais aussi des caractéristiques de toutes les phases présentes dans le couple de diffusion A/B¹⁴. Prenons par exemple le cas d'un système où deux phases (A_2B et AB) se forment simultanément et supposons que le même élément A seulement soit mobile dans les deux phases (figure 10).

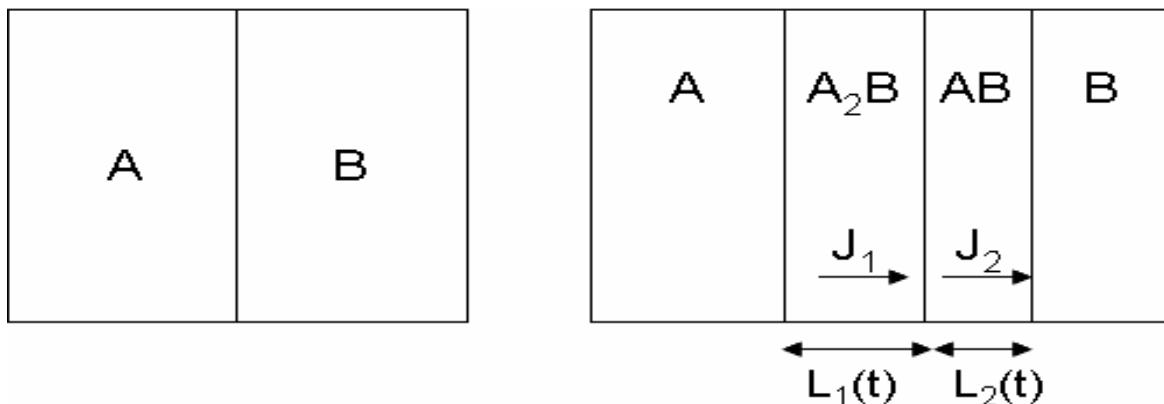


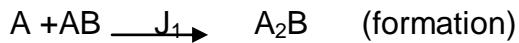
Figure 10 : Représentation schématique de la croissance simultanée de deux phases A_2B et AB par réaction à l'état solide entre deux éléments A et B.

Soient J_1 le flux de l'atome A à travers la phase A_2B et J_2 le flux de l'atome A à travers la phase AB .

Dans ces conditions, la croissance de A_2B se produit à l'interface A_2B/AB par la réaction $A + AB \rightarrow A_2B$ tandis que la croissance de AB se produit aux deux interfaces A_2B/AB et AB/B . A la première interface la réaction $A_2B \rightarrow AB + A$ donne des atomes libres A qui vont traverser AB pour donner la réaction à l'interface AB/B .



Si on appelle J_1 et J_2 les flux respectifs de A dans A_2B et de A dans AB , la formation de la phase A_2B est régie par la réaction :



La formation de AB est régie par les réactions :



On trouve donc pour la croissance de A_2B et AB :

$$\frac{dL_1}{dt} = J_1 - J_2 \quad \text{Équation 17}$$

$$\frac{dL_2}{dt} = 2J_2 - J_1 \quad \text{Équation 18}$$

Où L_1 et L_2 sont respectivement les épaisseurs des deux phases A_2B et AB .

Ce système d'équations montre le couplage qui existe entre les taux de croissance des différentes phases. Comme les flux J_1 et J_2 peuvent être contrôlés par plusieurs processus (réaction aux interfaces ou diffusion), on imagine aisément la complexité de la croissance dans le cas de formations simultanées.

c) Formation séquentielle

La formation séquentielle, traitée par de nombreux auteurs^{14,18,19}, apparaît le plus souvent, dans un couple de diffusion, lorsque l'une des deux espèces a une

épaisseur faible ($< 100\text{nm}$). Dans ce cas, les cinétiques de formation sont telles que les phases croissent de façon séquentielles et non plus simultanées.

Nous avons vu que lorsque plusieurs phases croissent simultanément, leurs épaisseurs respectives dépendent des caractéristiques de toutes les phases considérées. Ainsi pour deux phases se formant en parallèle, leurs épaisseurs sont régies par les équations 17 et 18. Supposons deux phases A_2B et AB en formation avec une croissance linéaire-parabolique et une espèce majoritaire diffusante. La première phase, A_2B , a sa croissance limitée par la diffusion (son épaisseur est suffisamment importante pour être dans un régime diffusif, équation 19). La phase AB est, quant à elle, contrôlée par l'interface car l'épaisseur est extrêmement faible (équation 20)

$$J_1^A = \frac{K_d}{e_1} \quad \text{Équation 19}$$

$$J_2^A = K_i \quad \text{Équation 20}$$

Avec J_i le flux de diffusion de l'espèce i , K_d le taux de formation et K_i le taux de réaction.

Dans ce cas, nous en déduisons la variation d'épaisseur au cours du temps de la phase A_2B :

$$\frac{de_1}{dt} = \frac{K_d}{e_1} - K_i \quad \text{Équation 21}$$

$$\frac{de_2}{dt} = 2K_i - \frac{K_d}{e_1} \quad \text{Équation 22}$$

La phase 2 ne commencera à croître que lorsque la variation d'épaisseur de cette dernière sera supérieure à 0 ($\frac{de_2}{dt} > 0$). Autrement dit, il faut réaliser la condition suivante :

$$e_1 > \frac{K_d}{2K_i} \quad \text{Équation 23}$$

Le rapport entre le taux de formation et le taux de réaction à l'interface conduit donc à une épaisseur critique que doit atteindre la phase 1 pour que la phase 2 puisse commencer à se former. Dans le cas des films minces, et notamment des

siliciures qui nous intéressent dans cette étude, nous pouvons penser que cette épaisseur critique n'est jamais atteinte. En effet, la première phase à se former consomme en principe totalement le film métallique bien avant de parvenir à cette épaisseur.

1.3 Revue bibliographique sur les couples Métal/Silicium étudiés

1.3.1 Couple Co/Si : formation des siliciures de cobalt en films minces

La figure 11 présente le diagramme d'équilibre de phases du système binaire Co-Si réalisé par Ishida and Nishizawa²⁰. Ce diagramme nous renseigne sur les composés qui se forment entre le cobalt et le silicium.

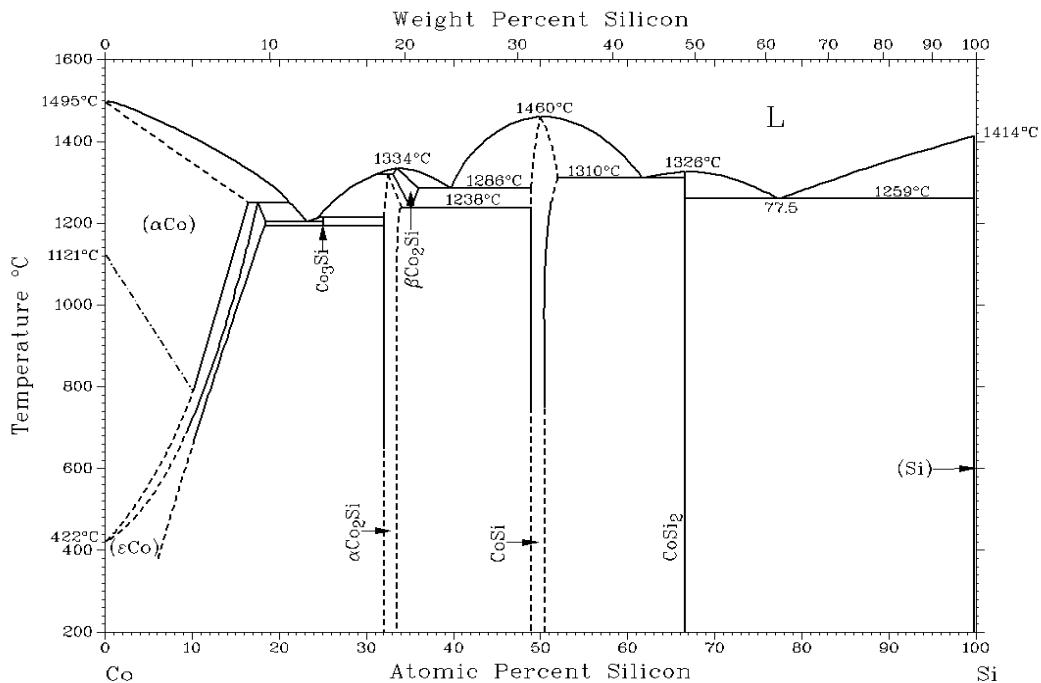


Figure 11 : Diagramme d'équilibre des phases du système binaire Co/Si

Le système Co/Si présente plusieurs phases intermédiaires : Co_3Si , $\text{Co}_2\text{Si}(\alpha, \beta)$, CoSi et CoSi_2 . Dans le cas de la réaction de films minces de cobalt sur substrat de silicium, les phases généralement obtenues^{21,22} lors de recuits sont : Co_2Si , CoSi et CoSi_2 .

Il a été montré que les phases Co_2Si et CoSi croissent de façon simultanée, et une fois le cobalt totalement consommé, Co_2Si se convertit en CoSi , sur silicium amorphe²³ ou cristallin^{23,24}. Puis vient enfin le CoSi_2 . Lors de la formation des phases Co_2Si et CoSi_2 , c'est le Co qui diffuse^{22,25}, contrairement à la formation de la phase CoSi ²², où c'est le Si qui diffuse. Le tableau suivant présente les données cristallographiques des siliciures de cobalt.

| Composé | Température de fusion | Structure | Groupe d'espace | Paramètres de maille | | |
|------------------------|-----------------------|----------------------|-----------------|----------------------|---------|---------|
| | | | | a | b | c |
| Co | 1495°C | Cubique face centrée | | 3.5447 Å | | |
| Si | 1414°C | Hexagonal compact | | 2.505 Å | | 4.06 Å |
| Co_2Si | 1334°C | Cubique diamant | | 5.4310 Å | | |
| CoSi | 1460°C | Orthorhombique | | 7.109 Å | 4.918 Å | 3.737 Å |
| CoSi_2 | 1326°C | Cubique | | 4.43 Å | | |
| | | Cubique | | 5.364 Å | | |

Tableau 1 : Données cristallographiques des siliciures de cobalt

Au niveau cinétique, la formation des phases Co_2Si et CoSi est contrôlée par la diffusion respectivement du Co et du Si, et se produit aux alentours de 400°C. En ce qui concerne la cinétique de formation de la phase CoSi_2 , il faut distinguer deux cas, suivant le type de substrat employé. Lorsque celui-ci est du silicium monocristallin, cette cinétique est difficile à contrôler. La phase se forme à plus haute température (environ 525°C), et sa formation est probablement contrôlée conjointement par des phénomènes de germination et de diffusion^{25,26}. L'utilisation de silicium amorphe comme substrat permet d'abaisser le seuil de germination²⁶. Dans ces conditions, cette phase est observée à plus basse température et elle est contrôlée par la diffusion²⁷.

1.3.2 Couple Ni/Si : formation des siliciures de nickel en films minces

La figure 12 présente le diagramme d'équilibre des phases du système binaire Ni-Si réalisé par Nash et al²⁸. Ce diagramme nous renseigne sur les composés qui se forment en température entre le nickel et le silicium.

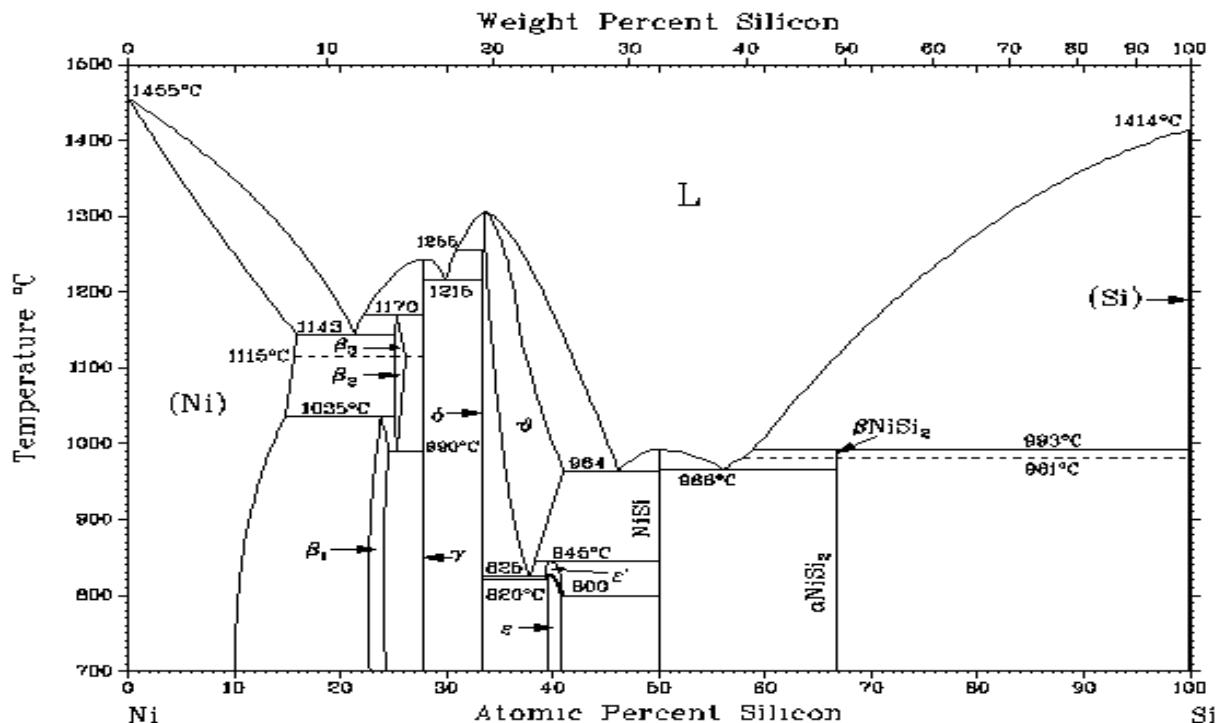


Figure 12 : Diagramme d'équilibre des phases du système binaire Ni/Si

Ce diagramme d'équilibre montre qu'il existe plusieurs siliciures de nickel : Ni₃Si, Ni₃₁Si₁₂, Ni₃Si₂, Ni₂Si, NiSi et NiSi₂. En général, seuls Ni₂Si, NiSi et NiSi₂ sont observés lors de la réaction entre un film mince de nickel et le silicium^{29,30}, et l'apparition des phases se fait dans cet ordre séquentiel^{31,32}. Plusieurs expériences ont montré que l'espèce diffusante majoritaire était le nickel lors de la formation de Ni₂Si^{33,34}, NiSi³⁵ et NiSi₂³⁶ (ce qui est intéressant pour la microélectronique, pour éviter lors du recuit Salicide de court-circuiter grille et drain/source). Le tableau suivant présente les données cristallographiques des siliciures de nickel.

| Composé | Température de fusion | Structure | Groupe d'espace | Paramètres de maille | | |
|--|-----------------------|----------------------|-------------------|----------------------|---------|---------|
| | | | | a | b | c |
| Ni | 1455°C | Cubique face centrée | Fm3m | 3.5241Å | | |
| Si | 1414°C | Cubique diamant | Fd3m | 5.4310Å | | |
| β_1 -Ni ₃ Si | 1170°C | Cubique face centrée | Pm3m | 3.505Å | | |
| γ -Ni ₃ Si ₁₂ | 1245°C | Hexagonal | P321 | 6.671Å | 12.28Å | |
| δ -Ni ₂ Si | 1300°C | Orthorhombique | Pnma | 5 Å | 3.73Å | 7.04Å |
| ε -Ni ₃ Si ₂ | 830°C | Orthorhombique | CmC2 ₁ | 12.229Å | 10.805Å | 6.924 Å |
| NiSi | 990°C | Orthorhombique | Pnma | 5.233Å | 3.258Å | 5.659 Å |
| α -NiSi ₂ | 993°C | Cubique diamant | Fm3m | 5.406Å | | |

Tableau 2 : Données cristallographiques des siliciures de nickel

La cinétique des siliciures de nickel a été largement étudiée. Il est généralement observé que la diffusion du nickel contrôle la cinétique des phases Ni₂Si et NiSi. Cependant, Nemouchi et al⁸⁷ ont montré que la phase Ni₂Si a une croissance contrôlée par la réaction aux interfaces grâce à des mesures de calorimétrie différentielle à balayage lors de la réaction d'un film de nickel avec le silicium amorphe. Quant à la phase NiSi₂³⁰, c'est la germination qui contrôle sa formation lorsque le substrat est cristallin. Quand le nickel réagit avec le silicium amorphe, sa croissance est contrôlée par la diffusion. En effet, la force motrice à la formation de NiSi₂ est plus grande lorsque le substrat est amorphe plutôt que cristallin. Ceci est lié à la différence d'énergie de Gibbs entre le silicium amorphe et cristallin, et explique que l'on puisse obtenir cette phase dans des domaines de températures assez faibles avec une croissance contrôlée par la diffusion. Le tableau 3 présente les paramètres de la cinétique de ces phases.

En films minces, ces trois phases apparaissent dans les gammes de températures suivantes :

- Ni₂Si : entre 200 et 300°C
- NiSi : entre 250°C et 750°C
- NiSi₂ : à partir de 750°C dans le cas d'une formation par germination

| Composé | Domaine de température | Nature du substrat | Le facteur K_0 en $(10^{-4} \text{ m}^2/\text{s})$ | Energie d'activation en eV |
|------------------------------------|------------------------|--------------------|--|----------------------------|
| $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}^{32}$ | 200-235 | 100 | 1.22 | 1.5 ± 0.2 |
| $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}^{32}$ | 200-235 | 111 | 2 | 1.6 ± 0.2 |
| $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}^{32}$ | 200-235 | Si Poly | $2.3 \cdot 10^{-2}$ | 1.3 ± 0.2 |
| $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}^{31}$ | 200-335 | 100 | 2.3 | 1.5 ± 0.1 |
| $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}^{38}$ | 210-335 | 100 | 1.8 | 1.5 ± 0.1 |
| $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}^{39}$ | 300-430 | 100 et 111 | $1.0 \cdot 10^{-2}$ | 1.3 ± 0.1 |
| $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}^{38}$ | 210-335 | Si-a | $3.2 \cdot 10^{-1}$ | 1.4 ± 0.1 |
| $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}^{40}$ | 180-280 | Si-a | 6 | 1.5 |
| NiSi^{41} | 275-350 | 100 | 2 | 1.65 |
| NiSi^{41} | 325-400 | 111 | 0.6 | 1.65 |
| NiSi^{42} | 300-360 | 100 | $9 \cdot 10^{-4}$ | 1.2 ± 0.3 |
| NiSi^{42} | 320-370 | 111 | 26 | 1.8 ± 0.2 |
| NiSi^{38} | 250-400 | 100 et Si-a | 0.9 | 1.55 ± 0.1 |
| NiSi_2^{43} | 350-425 | Si-a | $1.4 \cdot 10^{-1}$ | 1.65 |

Tableau 3 : Données cinétiques de la formation de Ni_2Si , NiSi , et NiSi_2 par diffusion du Ni

Clevenger et al⁴⁴ et Knauth et al⁴⁵ ont montré que lors de la réalisation de bicouches ou de multicouches de nickel et le silicium amorphe, une phase amorphe NiSi d'épaisseur 4nm approximativement se forme aux interfaces. Ensuite les phases cristallines Ni_2Si , NiSi et NiSi_2 se forment dans l'ordre en température. Dans ce cas, la formation d'un siliciure amorphe en premier a été expliquée par la présence d'une barrière de germination pour la phase Ni_2Si cristalline⁴⁶ à la température ambiante. La phase NiSi continue à croître simultanément avec Ni_2Si jusqu'à la consommation complète du nickel⁴⁷.

Des récentes études^{48,49,50,51,52} ont observé la formation d'une autre phase supplémentaire, la phase Ni_3Si_2 , cette phase apparaît très rapidement au cours de la réaction d'un film de nickel avec un substrat de silicium (100). Cette phase est caractérisée de « transitoire » car sa formation et sa consommation sont très rapides. Des désaccords entre auteurs ont lieu sur le stade de formation de cette phase transitoire. Lavoie et al^{50,51} ont observé la formation de Ni_3Si_2 après la formation complète de Ni_2Si et avant que NiSi commence à se former ; par contre, Gergaud et al^{48,49} l'observent avant la formation complète de Ni_2Si et elle se consomme au cours de la formation de NiSi . La température de formation de la phase Ni_3Si_2 ne dépend

pas de l'épaisseur de la couche de nickel et la morphologie de la phase Ni_3Si_2 n'est pas uniforme latéralement⁵².

1.3.3 Couple Pt/Si : formation des siliciures de platines nickel en films minces

Le diagramme d'équilibre de phases⁵³ entre le platine et le silicium est représenté dans la figure 13. Ce diagramme montre la présence de nombreuses phases riches en platine où la phase la plus riche en silicium est PtSi. Là encore, nous remarquons la présence d'une asymétrie de phases riches en platine par rapport aux phases riches en silicium. La solubilité limite du silicium dans le platine est faible comparée à celle dans le nickel. Ainsi, le système Pt-Si est différent par rapport au Ni-Si au niveau des phases qui se forment et ainsi qu'au niveau des limites de solubilité.

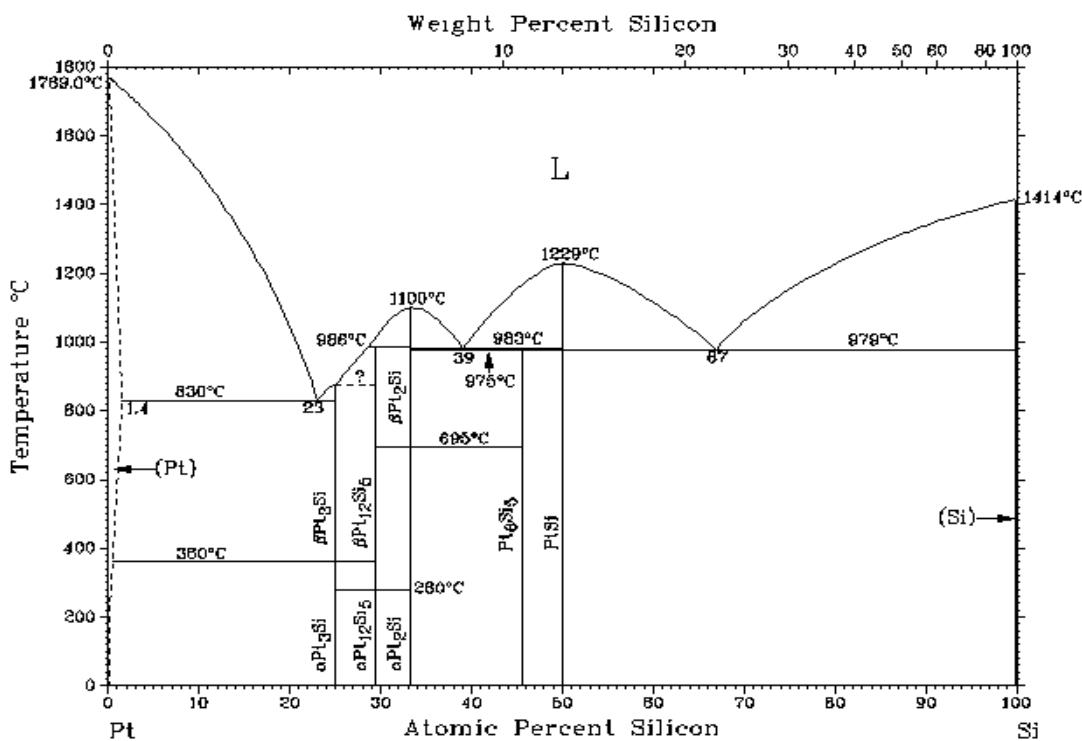


Figure 13 : Diagramme d'équilibre de phases du système binaire platine-silicium⁵³

Le tableau 4 donne les caractéristiques cristallographiques de toutes les phases qui apparaissent dans le diagramme de phase Pt-Si.

| Composé | Domaine d'existence (°C) | Structure | Groupe d'espace | Paramètres de maille | | |
|--|--------------------------|-----------------|--------------------|----------------------|------|-------|
| | | | | a (Å) b(Å) c (Å) | | |
| Pt | < 1789 | CFC | Fm3m | 3.92 | | |
| Si | < 1414 | Cubique diamant | <i>Fd</i> 3m | 5.43 | | |
| α -Pt ₃ Si | < 360 | monoclinique | P2/m | 7.71 | 7.76 | 7.77 |
| β -Pt ₃ Si | 360-775 | Orthorhombique | Pnma | 5.57 | 7.69 | 5.52 |
| α -Pt ₁₂ Si ₅ | < 280 | Quadratique | P4/n | 13.40 | | 5.451 |
| β -Pt ₁₂ Si ₅ | < 986 | Quadratique | I4/m | 9.60 | | 5.54 |
| α - Pt ₂ Si | < 695 | Quadratique | I4/mmm | 3.93 | | 5.91 |
| β - Pt ₂ Si | 695-983 | Hexagonal | <i>P</i> 62m | 6.25 | | 3.60 |
| Pt ₆ Si ₅ | < 983 | Monoclinique | P2 ₁ /m | 15.46 | 3.49 | 6.16 |
| PtSi | < 1229 | Orthorhombique | Pnma | 5.93 | 5.59 | 3.60 |

Tableau 4 : Données cristallographiques de tous les siliciures de platine.

Les phases PtSi, Pt₆Si₅, Pt₂Si et Pt₃Si sont bien stœchiométriques. Il a été montré⁵³ dans l'intervalle situé entre 20 et 32 % at. de Si, la présence de trois phases intermédiaires avec des domaines d'existence étroits ayant des compositions correspondant à Pt₂₅Si₇, Pt₅Si₂ et Pt₁₇Si₈.

Le monosiliciure de platine PtSi peut aussi être un bon candidat pour réaliser des contacts ou des interconnexions pour la micro-électronique nécessitant une densité d'intégration de plus en plus importante. Lors de la formation de PtSi, une faible quantité de silicium est consommé par rapport au CoSi₂, ce qui est important dans le cas de jonctions de Si peu profondes (on évite ainsi de consommer la jonction pendant la formation du siliciure). De plus, le diagramme d'équilibre PtSi (figure 14) montre que la phase la plus riche en silicium est PtSi, c'est-à-dire que PtSi reste stable à haute température.

Ley et al⁵⁴ ont montré la formation des deux phases Pt₂Si et PtSi au cours du dépôt d'un film de platine sur du silicium monocristallin (111). En revanche, Donaton et al⁵⁵ ont observé la formation d'un seul composé PtSi d'une épaisseur homogène de 3 nm lors du dépôt du platine sur un substrat de silicium à la température ambiante. D'autre part, Larrieu et al⁵⁶ ont montré qu'à l'interface Pt/Si, la phase qui se forme est un mélange entre le platine et le silicium, plus riche en platine Pt_xSi.

Les réactions dans le système Pt-Si en film mince présentent des similarités avec celles du système Ni-Si. Ainsi, la réaction d'un film mince de platine avec un

substrat de silicium^{Erreur ! Signet non défini.^{38,57}} est caractérisée par une formation séquentielle de deux phases : Pt₂Si est la première phase qui se forme, ensuite c'est la phase PtSi. Les raisons qui conduisent à une croissance séquentielle sont les mêmes que celles que nous avons présentées dans le cas de la réaction d'un film mince de nickel avec le silicium. Cependant, Tsui et Chen⁵⁸ ont observé la formation de la phase Pt₁₂Si₅ avant Pt₂Si pour une épaisseur du film de platine inférieure à 30 nm tout en confirmant qu'à partir d'une épaisseur de 80 nm de platine la première phase se formant était bien Pt₂Si.

Lors de la formation de Pt₂Si, le platine est l'élément qui diffuse majoritairement⁵⁹ à travers la phase. Toutefois, la diffusion du silicium n'est pas négligeable lors de la formation de PtSi en film mince ; le coefficient de diffusion des deux éléments (Pt et Si) dans PtSi a d'ailleurs été mesuré par Baglin et al⁶⁰.

De même que pour le système Ni-Si, nous allons résumer la cinétique de formation des siliciures de platine en film mince, Pt₂Si et PtSi. Il a été largement reporté dans la littérature que la cinétique de formation des siliciures de platine est contrôlée par la diffusion^{38,56,61,62,63,64}. Wittmer⁶⁵ a montré que la croissance des siliciures de platine, contrôlée par la diffusion, est indépendante de l'orientation cristalline du substrat. Le tableau 5 récapitule les données cinétiques de Pt₂Si et PtSi trouvées dans la littérature.

| Composé | Domaine de température (°C) | Nature du substrat | Facteur K ₀ (10 ⁻⁴ m ² /s) | Energie d'activation (eV) |
|----------------------------------|-----------------------------|--------------------|---|---------------------------|
| Pt ₂ Si ⁶⁶ | 210-280 | 100 | 4.3 10 ⁻² | 1.3±0.1 |
| Pt ₂ Si ⁶⁶ | 210-280 | Si-a | 1.2 10 ⁻¹ | 1.3±0.1 |
| Pt ₂ Si ⁶⁶ | 210-280 | Si-Poly | 7.1 10 ⁻² | 1.2±0.1 |
| Pt ₂ Si ⁶⁷ | 200-260 | 100 | 3.7 10 ^{1±1.55} | 1.50±0.15 |
| Pt ₂ Si ⁵⁶ | 240-270 | 100 | 5.5 | 1.485 |
| PtSi ⁶⁶ | 300-375 | 100 | 5.4 10 ⁻¹ | 1.5±0.1 |
| PtSi ⁶⁶ | 300-375 | Si-a | 1.47 | 1.6±0.1 |
| PtSi ⁶⁶ | 300-375 | Si-Poly | 4.8 10 ⁻¹ | 1.5±0.1 |
| PtSi ⁶⁷ | 280-350 | 100 | 2.7 10 ^{1±1.95} | 1.7±0.1 |
| PtSi ⁵⁶ | 310-330 | 100 | 8.5 | 1.865 |

Tableau 5 : Données cinétiques des formations de Ni₂Pt et PtSi contrôlées par la diffusion.

On remarque bien que l'énergie d'activation de Pt_2Si est presque la même lors de la réaction d'un film mince de platine avec le silicium amorphe, cristallin ou polycristallin. C'est aussi le cas pour PtSi lorsque les expériences sont réalisées dans les mêmes conditions.

1.3.4 Système Ni/Pt

Le diagramme d'équilibre de phase du système binaire Ni-Pt a été réalisé par Nash et Singleton⁶⁸. Ce diagramme est présenté dans la figure 14 (a). Nous pouvons observer que quel que soit le pourcentage de platine, il y a toujours la présence d'une solution solide $\text{Ni}(\text{Pt})$ mais il apparaît aussi deux solutions solides ordonnées à basse température :

- la phase Ni_3Pt , pour un pourcentage atomique de platine variant de 18 à 30, est présente jusqu'à 580°C,
- la phase NiPt , pour un pourcentage atomique de platine variant de 40 à 55, est présente jusqu'à 645°C.

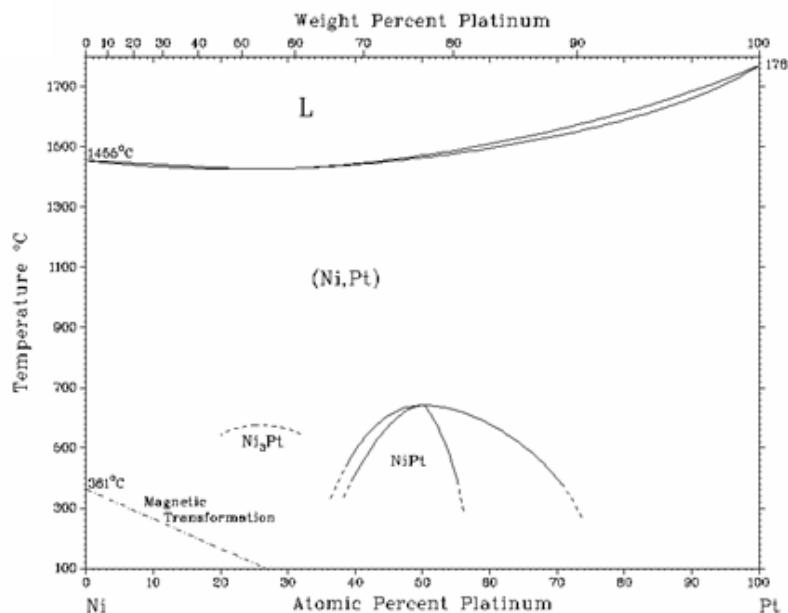


Figure 14 : Diagrammes de phase du système Ni-Pt⁶⁸

Il n'existe pas encore de diagramme de phase ternaire pour le système Ni-Pt-Si. Nous nous sommes donc référés aux diagrammes binaires correspondant aux trois couples : Ni-Pt, Ni-Si et Si-Pt.

1.4 Comparaison NiSi et CoSi₂ pour le procédé SALICIDE

TiSi₂ a été le siliciure le plus utilisé lors de l'élaboration des contacts électriques au sein du transistor, mais la formation de sa phase basse résistivité est difficile dans les composants de taille réduite (< 0,25 µm). A partir des technologies 180 nm, ATMEL a utilisé, comme d'autres compagnies, le CoSi₂ dont la résistance dépend de façon moins critique de la taille des composants. Cependant, la formation de CoSi₂ est associée à plusieurs problèmes :

- une augmentation de résistance dans les lignes très fines certainement liée à des problèmes de germination de CoSi₂ ;
- une forte consommation de silicium qui peut être gênante dans les dispositifs silicium sur isolant (SOI) où la quantité de Si est limitée ;
- une rugosité d'interface importante qui peut entraîner des courants de fuite élevés ;
- la possibilité de faire du « bridging » (court-circuit entre grille et drain/source) lors du premier recuit rapide (par diffusion du silicium).

Le siliciure de nickel NiSi est un des meilleurs candidats pour remplacer à cours terme, le CoSi₂. Certaines entreprises ont d'ailleurs déjà commencé à l'utiliser en production (Intel, IBM, Samsung...).

1.4.1 En termes de résistance de ligne

Le problème de la taille des lignes devient de plus en plus critique. En effet, la résistance carré d'une couche est égale à sa résistivité sur sa hauteur $Rs = \rho/h$. Plus la couche va être mince, plus la résistance de celle-ci va augmenter. Dans le cas du

siliciure $TiSi_2$, l'augmentation de résistance a été problématique pour des tailles de lignes inférieures à 350nm^{69,70}. Il a été montré que ceci était dû à la faible densité de sites de germination de la phase $C_{54}-TiSi_2$ ^{69,70}. Cette densité de sites a pu être augmentée par l'addition d'éléments de transition, autorisant des contacts basse résistance jusqu'à 200 nm⁷¹. Puis la diminution de la taille des transistors a requiert l'introduction de contacts à base de $CoSi_2$. Ce matériau basse résistivité n'a pas montré de problèmes de formation jusqu'aux environs de 100 nm.

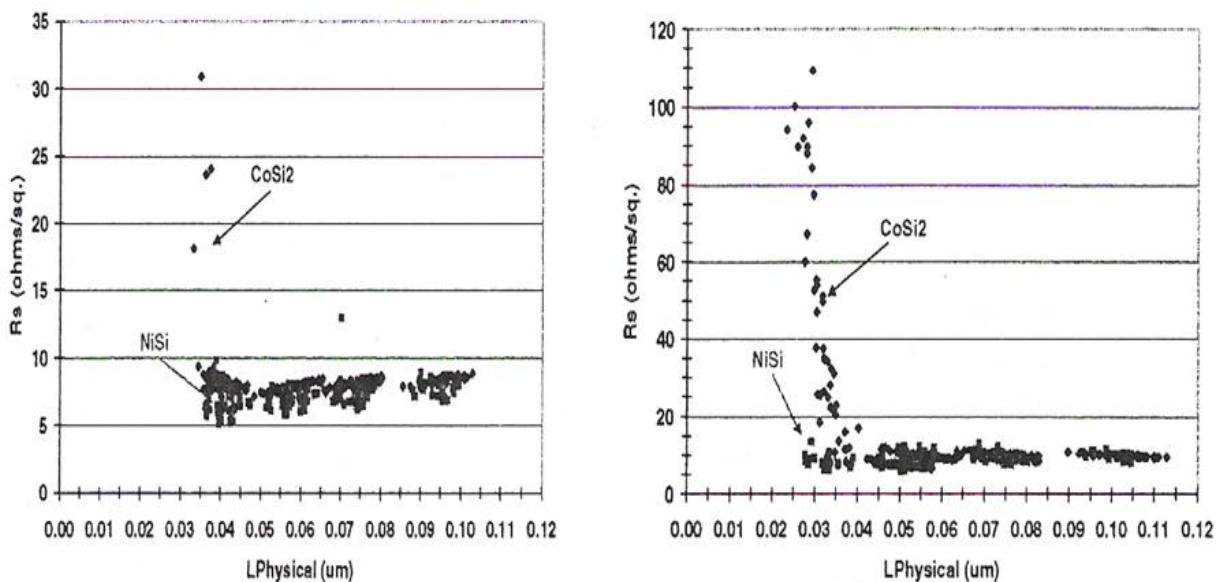


Figure 15 : Résistance de film sur n-poly et p-poly en fonction de la taille de grille⁷².

Cependant des travaux relativement récents^{72,73} ont montré que la résistance des lignes de $CoSi_2$ augmente fortement avec la diminution actuelle des largeurs de lignes. La figure 15 décrit la résistance superficielle en fonction de la largeur de grille pour $CoSi_2$ et $NiSi$ sur du silicium polycristallin dopé n ou p. On constate que jusqu'à environ 40nm, la résistance des deux siliciures reste faible. En dessous de cette valeur, la résistance de $CoSi_2$ augmente brutalement. Cette augmentation est certainement liée, comme pour $TiSi_2$, à une difficulté de germination de la phase basse résistivité.

La largeur de ligne pour laquelle la résistance augmente, dépend du procédé de fabrication lui même et du site test (longueurs de ligne et géométrie). Le problème le plus sensible serait lié à la présence exceptionnelle de « voids » (vide) dans les lignes étroites de siliciures. L'origine de ces « voids » n'est pas claire, et doit

dépendre de la présence d'impuretés, de l'agglomération prématuée et non uniforme, de contraintes locales, ou même de mécanismes de formation. Il est plus probable que nous soyons ici en présence d'une combinaison de tous ces facteurs.

Si le problème de résistivité peut être amélioré par l'optimisation du matériau⁷⁴ lui-même (ajout d'éléments d'alliages), les limitations liées aux voids sont difficilement évitables avec le procédé Salicide standard à base de Co.

1.4.2 En termes de courants de fuites

Il est essentiel que les caractéristiques du siliciure formé soient compatibles avec des profondeurs de jonction de plus en plus étroites, afin d'éviter au maximum les courants de fuites de jonction et préserver les qualités électriques du transistor.

a) Forte consommation de silicium

Un autre facteur limitant l'intégration du CoSi_2 concerne son utilisation pour les couches minces de silicium sur isolant (SOI). La résistance de film requise pour les contacts dans les transistors MOS est telle que l'épaisseur de siliciure doit être comprise entre 20 et 30 nm. La figure 16 montre qu'à résistance de film égale, le siliciure de cobalt consomme 30 à 35% de silicium en plus par rapport au siliciure de nickel⁷⁵.

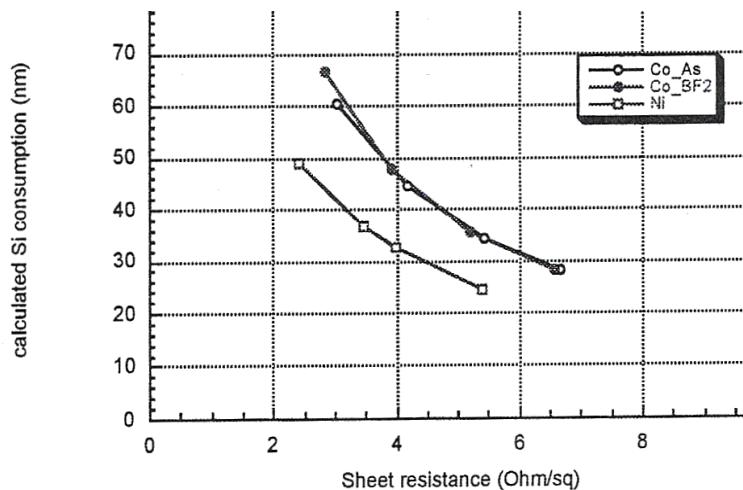


Figure 16 : Consommation de silicium calculée en fonction de la résistance de films

La consommation du silicium, liée à d'autres problèmes tels que la rugosité, les phénomènes de pointes (spikes) qui seront décrits un peu plus loin, est une cause essentielle des courants de fuites au niveau source/drain des transistors CMOS⁷⁶. La figure 17 compare le siliciure de cobalt et le siliciure de nickel pour les fuites de jonctions, et à différentes énergies d'implantations.

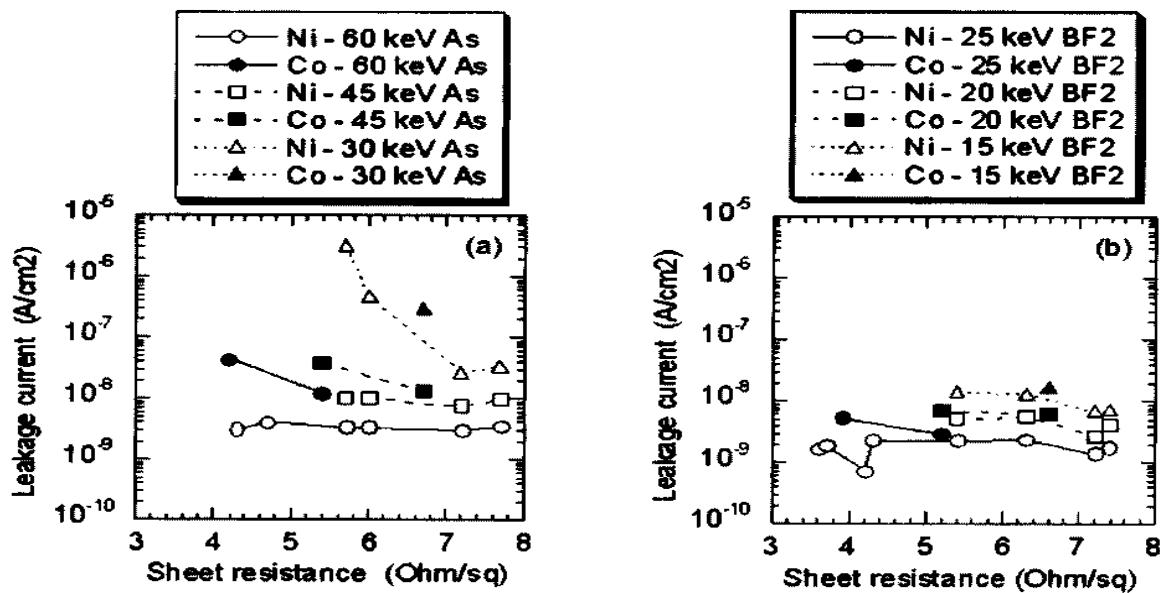


Figure 17 : Fuites de jonction pour CoSi_2 et NiSi en fonction de la résistance de film : a) jonctions dopé As b) jonctions dopé B.

Il est clairement démontré que les jonctions réalisées avec des contacts à base de NiSi offrent de meilleures performances en termes de fuites quelle que soit la résistance des films.

b) Rugosité d'interface importante

La figure 18 montre que pour un recuit RTP à 600°C, la rugosité de surface d'un film de NiSi est inférieure à 2nm pour une résistance de film meilleure⁷⁷.

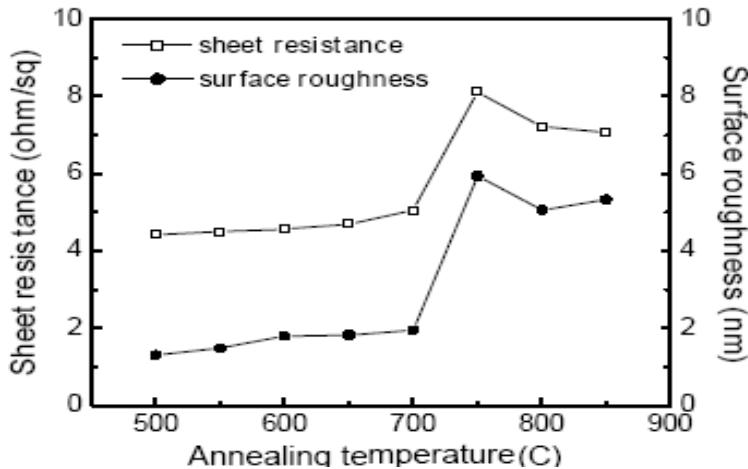


Figure 18 : Comparaison de la résistance de film et de la rugosité de surface de Ni(16nm)/Si en fonction de la température de recuit[77].

De façon générale, le phénomène de germination engendre des interfaces beaucoup plus rugueuses que la croissance régit par le phénomène de diffusion⁷⁸. Les résultats de la littérature ci-dessus sont donc en accord avec les prédictions : l'interface CoSi_2/Si est plus rugueuse que l'interface NiSi/Si .

1.4.3 Intégration sur SiGe

Le dernier facteur limitant l'extension du CoSi_2 est la modification du substrat. Du germanium peut être introduit dans le silicium Si (substrat), afin d'en modifier les contraintes et de cette façon, améliorer la mobilité des porteurs et ainsi augmenter la vitesse des transistors.

La formation de CoSi_2 en présence de Ge est extrêmement difficile. Le germanium est soluble dans CoSi mais pas dans CoSi_2 . Il en résulte que le germanium doit être expulsé des grains de CoSi_2 en formation à partir de CoSi . Il a été déterminé par des mesures in-situ de formation de phase qu'il n'y a pas que la croissance de CoSi_2 qui soit retardée. Sa nucléation aussi est élevée à de plus hautes températures. Pour l'entreprise, il en résulte que la germination du CoSi_2 à lieu aux alentours de 800°C , au lieu de 600°C . Cette température est trop élevée pour respecter le procédé de fabrication des transistors MOS.

1.4.4 Facteurs limitants l'intégration du Ni pour les contacts électriques

a) Stabilité thermique et agglomération

Actuellement, plusieurs siliciures sont en compétition pour l'application du procédé salicide (Self Aligned Silicide) pour les composants de dimensions inférieures à 100 nm. L'un des plus prometteurs est le monosiliciure de nickel NiSi mais son intégration est limitée par sa stabilité thermique, car NiSi se transforme en NiSi₂ à haute température. Cette phase à une grande résistivité, ce qui n'est pas souhaitable pour réaliser des contacts. Un autre problème majeur de NiSi est son agglomération à haute température, c'est-à-dire la formation d'îlots de NiSi, ces îlots ne permettant pas de réaliser de bons contacts dans les dispositifs.

b) Diffusion du nickel

Un autre problème est lié à la diffusion rapide du nickel lors de la siliciuration, en particulier le long des LOCOS (LOCal Oxidation of Silicon) qui sépare les transistors. Cette diffusion rapide sur les bords augmente localement l'épaisseur de siliciure formée, et le risque de courant de fuites à cet endroit devient important. C'est pour cette raison que le procédé Salicide à base de NiSi est réalisé également en 2 étapes de recuits, bien qu'il soit possible de former cette phase en un recuit, la première étape permettant de former Ni₂Si à basse température pour éviter une diffusion trop rapide du nickel. Puis après le retrait sélectif du nickel excédentaire, le deuxième recuit transforme Ni₂Si en NiSi.

Pour résumer, les avantages de NiSi sur CoSi₂ sont les suivants :

- une formation à plus basse température (réduction budget thermique) et en un seul recuit ;
- une résistance de contact indépendante de la taille des lignes ;
- une faible consommation de silicium ;

- une formation contrôlée par diffusion (meilleure rugosité d'interface) ;
- pas de « Bridging » possible.

1.5 Utilisation du nickel allié au platine

Les limitations essentielles du CoSi_2 pour les dimensions atteintes aujourd'hui dans l'industrie, sont clairement identifiées : une difficulté de germination de la phase CoSi_2 , des problèmes de rugosité liés à la germination, et une forte consommation du silicium qui devient critique pour les technologies à venir. Sur tous ces points, NiSi offre de meilleures performances, et en particulier si on l'allie à du platine.

a) Intérêt des éléments d'alliages

Mangelinck et al^{79,80} ont montré que l'ajout du platine au film de NiSi pouvait résoudre le problème de stabilité thermique. La figure 19 illustre bien la formation des siliciures de nickel, elle montre la variation de la position du pic 2p du nickel par Spectroscopie de Photoélectrons induits par les rayons X (XPS) avec la température lors de recuits *in situ* d'un film de nickel pur et d'un film $\text{Ni}(5\% \text{Pt})$ déposé sur (100) Si.

Pour le nickel pur, on voit clairement les plateaux correspondant à l'énergie de liaison du nickel dans chaque phase respectivement Ni pur, Ni_2Si (200-300°C), NiSi (300°C-700°C), et NiSi_2 (>750°C). Les auteurs mettent ici, clairement en évidence l'effet de platine sur la stabilité thermique de NiSi à haute température, puisque la phase NiSi reste stable jusqu'à 900°C grâce à la présence de 5% de platine dans le film de nickel.

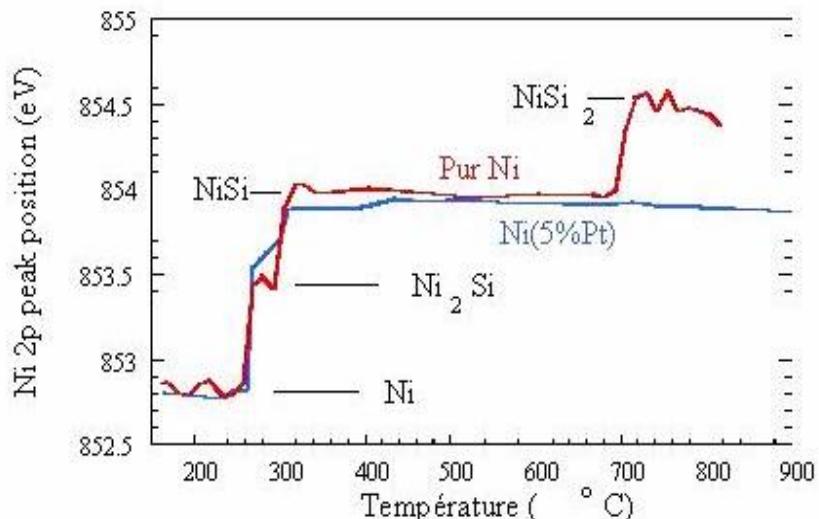


Figure 19 : Variation de la position du pic 2p (énergie de liaison) obtenue par analyse XPS de Ni pur en fonction de la température de recuit *in situ* pour un film de Ni et Ni(5%Pt) déposé sur le silicium (100)⁷⁹.

Un autre aspect primordial pour l'intégration de Ni(Pt)/Si est l'étude des défauts électriquement actifs induits par la formation du siliciure. La formation de ces défauts est inévitable car à la fois le nickel et le platine ont des solubilités relativement élevées et diffusent très vite à température relativement basse. Ni et Pt peuvent former des défauts électriquement actifs qui sont des centres effectifs de recombinaison et de génération, donc ayant des effets nuisibles sur les performances des dispositifs. Il a été montré⁸¹ qu'un échantillon recuit à 700°C présente la plus basse concentration totale de défauts ainsi que le courant de saturation inverse le plus bas, ce qui semble indiquer que les défauts électriquement actifs induits par la formation du siliciure mixte Ni(Pt)Si sont des centres effectifs de recombinaison/génération.

En termes d'intégration, il a été montré que le monosiliciure de nickel contenant une faible quantité de platine peut être utilisé comme contact dans les futures générations des dispositifs CMOS, et que le monosiliciure allié est compatible avec le procédé Salicide⁸².

Enfin, un autre avantage à l'addition de platine dans le monosiliciure de nickel, est qu'il retarde l'agglomération de NiSi à haute température (donc à priori, moins de courants de fuites)⁸⁷.

b) Effet des éléments d'alliages lors de la siliciuration

La réaction d'un film de nickel contenant 5% de platine a été largement étudiée et notamment à haute température. L'addition des éléments d'alliages augmente la température de germination de NiSi_2 de 150°C ⁷⁹ par rapport au nickel pur, cela explique la stabilité thermique de la phase NiSi alliée. Suivant les équations de germination, les éléments d'addition peuvent influencer la germination de NiSi_2 par différents aspects :

- L'énergie d'activation pour la diffusion
- Les sites de germination dans le cas de germination hétérogène
- La variation d'énergie interfaciale
- La variation d'énergie libre

Lors des études réalisées par Mangelinck et al⁸³, les auteurs ont montré que l'effet du platine ne dépend pas fortement de l'orientation du substrat : les mêmes températures de formation de NiSi_2 sont obtenus sur Si(100), Si(111) et Si poly. Cela semble indiquer que les sites de germination et l'énergie interfaciale ont un rôle moins important que la variation d'énergie libre. La thermodynamique est donc importante car elle permet en principe de déterminer le signe de la variation d'énergie libre. Malheureusement les diagrammes de phases (spécialement les ternaires) ne sont pas toujours disponibles. De plus ils ne sont pas toujours applicables au cas des films minces car certaines phases du diagramme de phase ne sont pas observées et des phases métastables peuvent aussi se former dans les films minces. On est donc amené à calculer ou plutôt à évaluer des diagrammes de phases simplifiés qui vont donner des indications sur les réactions possibles ou impossibles dans les films minces. Il a aussi été montré que l'addition du platine dans un film de nickel conduit à la coexistence de deux structures de NiSi sur Si(111), une structure hexagonale et une structure orthorhombique⁸⁴.

La phase NiSi qui doit être utilisée comme contact dans les dispositifs, peut adopter (comme d'autres types de siliciures) un nouveau type de texture qui est appelé axiotaxie⁸⁵ dans laquelle les plans de certains grains du film et ceux du substrat tendent à s'aligner et à former une texture de fibre selon les directions perpendiculaires à ces plans. Ce type d'alignement de grain mène certainement à une énergie d'interface relativement réduite avec la particularité que cette diminution

d'énergie reste indépendante de la courbure d'interface. Ce comportement peut être important lors de l'agglomération et la rugosité des films. Or, l'addition du platine limite l'axiotaxie de NiSi ⁸⁶. Ainsi, l'addition du Pt conduit à un retard de l'agglomération de NiSi à haute température et aussi à la suppression des phases riches en nickel comme Ni_3Si_2 et $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ ⁸⁷.

Références du chapitre I

-
- ¹ G. Moore, Electronics **38**, 8 (1965)
- ² ITRS, International Technology Roadmap for Semiconductors, <http://www.itrs.com>
- ³ J. Philibert, Defect and diffusion forum, **66-69**, (1989), 995.
- ⁴ F. M. d'heurle, J. Mater. Res., **3**, (1988), 167
- ⁵ Y. Adda, J. Philibert, « la diffusion dans les solides », Presses Universitaires de France, Paris, (1966).
- ⁶ J. Philibert, « Diffusion et transport dans les solides », Editions de physique, (1985).
- ⁷ L.S. Darken, R. W. Gurry, Physical Chemistry of metals, McGraw Hill, New York, (1953).
- ⁸ J. Philibert, Defect and diffusion forum, 66-69, (1989), 995.
- ⁹ F. M. d'Heurle and P. Gas, J. Mater. Res. **1**, 205 (1986).
- ¹⁰ T. Barge, P. Gas, and F. M. d'Heurle, J. Mater. Res. **10**, 1134 (1995)
- ¹¹ F. M. d'Heurle, P. Gas, J. Mater. Res., **1**, (1986), 205.
- ¹² C. Canali, G. Madji and G. Ottavoani, J. Appl. Phys. **50** (1979) 255.
- ¹³ J. Philibert, Appl. Surf. Sci. **53**, (1991) 74.
- ¹⁴ P. Gas et F.M. d'Heurle, Appl. Surf. Scien. **73**, (1993)153.
- ¹⁵ P. Gas and F.M. D'Heurle. *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, volume III 33A*. Landolt-Börnstein, Berlin, 1998.
- ¹⁶ S.-L. Zhang, and F.M. d'Heurle, Mater. Sci. Forum, **155-156** (1994) 59.
- ¹⁷ F. Nemouchi, thèse de doctorat « Réactivité de films nanométriques de nickel sur substrats silicium-germanium », Université des sciences d'Aix-Marseille III, 2005.
- ¹⁸ S.-L. Zhang, Micro. Eng. **70** (2003) 174
- ¹⁹ U. Gösele and K. N. Tu, J. Appl. Phys. **51** (1982) 3252.
- ²⁰ Diagramme de phase Co-Si (K. Ishida and T. Nishizawa)
- ²¹ G. Van Gurp et Langereis, J. Appl. Phys. **46** (1975) 4301
- ²² G. Van Gurp, W.van der Weg et D. Sigrud, J. Appl. Phys. **49** (1978) 4011
- ²³ .-D Lien , M.-A. Nicolet, and S. S. Lau., Appl. Phys. A **36** (1985) 153
- ²⁴ S. S. Lau, J. W. Mayer, K.N. Tu, J. Appl. Phys., **49** (1978) 4005
- ²⁵ F.M. d'Heurle et C.S. Petersson, Thin Solid Film, **128** (1985) 283
- ²⁶ F.M. d'Heurle, J. Vac. Sci Technol. A, **7** (1989) 1467
- ²⁷ C.-D. Lien , M.-A. Nicolet, et S. S. Lau. Phys., Appl. Phys. A **34** (1984) 249.
- ²⁸ P. Nash et A. Nash, Bulletin of alloy phase diagramms, **8** (1987) 1.

-
- ²⁹ G. Ottaviani and K. N. Tu, J.W. Mayer, Physical Review B, **24(6)** (1981) 24.
- ³⁰ C.-D Lien , M.-A. Nicolet, and S. S. Lau. Phys. Stat. Sol., **81** (1984) 123.
- ³¹ K. N. Tu, W. K. Chu, and J.W. Mayer, Thin Solid Films, **25**, (1975) 403.
- ³² J. O. Olowolafe, M.-A. Nicolet, and J.W. Mayer, Thin Solid Films, **38**, (1976) 143.
- ³³ W.K. Chu, H. kraütle, J.W. Mayer, H. Müller, et M.-A. Nicolet. Appl. Phys. Lett., **25** (1974) 454.
- ³⁴ W.K. Chu, S.S. Lau, J.W. Mayer, H. Müller, et M.-A. Nicolet. Thin Solid Films, **25** (1975)393.
- ³⁵ T. G. Finstand. Phys. Stat. Sol., **63** (1981) 223.
- ³⁶ F.M d'Heurle, S. Peterson, L. Stolt, et B. strizker. J. Appl. Phys, **53** (1982) 5678.
- ³⁷ F. Nemouchi, D. Mangelinck, C. Bergman, P. Gas andt U. Smith, Appl. Phys. Lett. **86** (2005) 041903
- ³⁸ C.-D Lien , M.-A. Nicolet, et S. S. Lau. Thin. Solid. Films., **143** (1986) 63.
- ³⁹ D.J. Coe, E.H. Rhoderick, J. Phys. D : Appl. Phys. **9** (1976) 965.
- ⁴⁰ L.A. Clevenger, C.V. Thompson, R. C. Cammarata et K. N. Tu., Appl. Phys. Lett. **52(10)** (1988) 795.
- ⁴¹ F.M. d'Heurle, C.S. Petersson, J.E.E. Baglin, S.J. LaPlaca, C.Y. Wong, J. Appl. Phys. **55** (1984) 4208.
- ⁴² G. Majini, F. Della Valle, C. Nobili, J. Phys. D: Appl. Phys. **17** (1984) L77.
- ⁴³ C.-D Lien , M.-A. Nicolet, et S. S. Lau. Phys. Status Solidi (a) **81** (1984) 123.
- ⁴⁴ Clegenger et al JAP, **67** (1990)1325.
- ⁴⁵ P. Knauth, A. Charaï, C. Bergman et P. Gas, J. Appl. Phys. **76** (9) (1994) 5195.
- ⁴⁶ Clevenger et al JAP, **67** (1990)1325.
- ⁴⁷ K.Hoummada, thèse de doctorat « Etude de la redistribution des dopants et des éléments d'alliages lors de la formation des siliciures », Université des sciences d'Aix-Marseille III, 2007.
- ⁴⁸ P. Gergaud, C. Rivero, M. Gailhanou, O. Thomas, B. Froment, et H. Jaouen. Mater. Scie.Eng., **B114-115** (2004) 67.
- ⁴⁹ P. Gergaud, C. Rivero, M. Gailhanou, O. Thomas, B. Froment, et H. Jaouen et V. Carron. Appl. Phys. Lett., **87** (2005) 041904.
- ⁵⁰ C. lavoie, F. M. d'heurle, C. Detavernier, et C. Cabral Jr. Electrochem. Soc. Symp. Proc., **2002/11** (2002) 455.
- ⁵¹ C. lavoie, F. M. d'heurle, C. Detavernier, et C. Cabral Jr. Micro. Eng., **70** (2003) 144.
- ⁵² C. Coia, C. Lavoie, A.J. Kellock, F. D'Heurle, C. Detavernier et P. Desjardins., Conf sur Diffusion in Solids and Liquids, (2005) 407.
- ⁵³ R. Massara et P. Feschotte, Journal of Alloys and Compounds, **201** (1993) 223.
- ⁵⁴ L. Ley, Y. Wang, V. Nguyen Van, S. Fisson, D. Souche, G. Vuye et J. Rivory., Thin Solid Films **270** (1995) 561.

-
- ⁵⁵ R. A. Donaton, S. Jin, H. Bender, T. Conard, I. Dewolf, K. Maex, A. Vantomme, and G. Langouche, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2** (1999)195.
- ⁵⁶ G. Larrieu, E. Dubois, X Wallart, X. Baie et J. Katchi., *J. Appl. Appl. Phys.* **94** (12) (2003) 7801.
- ⁵⁷ A. A Naem, *J. Appl. Phys.* **113** (1988) 4161.
- ⁵⁸ B.-Y. Tsui et M.-C. Chen., *J. Appl. Phys.* **68** (12) (1990) 6246.
- ⁵⁹ M.A.E. Wandt, C.M. Comrie, J.E. Mcleod, R. Pretorius., *J. Appl. Phys.* **67** (1990) 230.
- ⁶⁰ J.E.E. Baglin, F.M. d'Heurle, W.N. Hmmer et S. Petersson., *Nucl. Instr. and Meth.* **168** (1- 3) (1980) 491.
- ⁶¹ C. Canali, C. Catellani, M. Prudenziati, W.H. Wadlin et C. Evans Jr., *Appl. Phys. Lett.* **31** (1977) 43.
- ⁶² J.M. Poate et T.C. Tisone., *Appl. Phys. Lett.* **24** (1974) 391.
- ⁶³ H. Muta et D. Shinoda., *J. Appl. Phys.* **43** (1972) 2913.
- ⁶⁴ S.M. Zhou, M. Hundhausen, T. Stark, L. Y. Chen et L. Ley., *J. Vac. Sci. Technol. A* **17(1)** (1999) 144.
- ⁶⁵ M. Wittmer., *J. Appl. Phys.* **54** (9) (1983) 5081.
- ⁶⁶ H. Takai, P.A Psaras, K. N. Tu., *J. Appl. Phys.* **58** (1985) 4165.
- ⁶⁷ T. Stark, H. Grunleitner, M. Hundhausen et L. Ley, *Thin Solid Films* **358** (2000) 73.
- ⁶⁸ P. Nash et M.F. Singleton, *Alloy Phase Diagrams*, **10** (3) (1989).
- ⁶⁹ R .W. Mann, L.A. Clevenger, P.D. Agnello, F.R. White, *IBM J. Res. Dev.* 39 (1995) 403
- ⁷⁰ R .W. Mann, L.A. Clevenger, *J. Electrochem. Soc.* 141 (1994) 1347.
- ⁷¹ J J .M.E. Harper, C. Cabral, C. Lavoie, *Ann. Rev. Mater. Sci.* 30 (2000) 523.
- ⁷² J.P. LU, D. Miles, J. Zhao, et al, *IEDM* (2002) 371
- ⁷³ J.A. Kittl, A. Lauwers, et al, *Microelectronic Engineering* 70 (2003) 158.
- ⁷⁴ C. Lavoie, C. Cabral, F.M. d'Heurle et al, *J. Elec. Mat.* 31(6) (2002) 597
- ⁷⁵ A. Lauwers, P. Besser, and al, *Micro. Eng.*, 50 (2000) 103.
- ⁷⁶ A. Lauwers, M. de Potter, and al, *Micro. Eng.*, 64 (2002) 131.
- ⁷⁷ F.F. Zhao, et al, *Micro. Eng* 71 (2004) 104
- ⁷⁸ F.M. d'Heurle, *J. Mater. Res.* 3 (1988) 167
- ⁷⁹ D. Mangelinck, J. Y. Dai, J. Pan, and S. K. Lahiri, *Appl. Phys. Lett.* **75** (1999) 1736.
- ⁸⁰ D. Mangelinck, B.A.S. Zuruzi, and S.K. Lahiri, “An alloy and method for increasing the thermal stability of nickel silicide” Singapore patent no 200003795-2
- ⁸¹ D. Z. Chi, D. Mangelinck, J.Y. dai et S.K. Lahiri., *Appl. Phys. Let.* **73** (2000) 3385.
- ⁸² P. S. Lee, K. L. Pey, D. Mangelinck, J. Ding, A. S. T. Wee, L. Chan., *IEEE Electron Devices Letters*, vol. 22, p 568, 2001.

⁸³ D. Mangelinck, HDR “L’effet d’alliage dans les siliciures: mécanismes fondamentaux de croissance et de stabilité, application à la microélectronique » Université Paul Cézanne d’Aix-Marseille III, 2005

⁸⁴ D. Mangelinck, J.Y. Dai, J. Pan, and S.K. Lahiri, *Appl. Phys. Lett.* **75** (1999) 1736

⁸⁵ C. Detavernier, A.S. Özcan, J. Jordan-Sweet, E.A. Stach, J. Tersoff, F.M. Ross & C. Lavoie, *Nature*, 426 (2003) 641-645.

⁸⁶ C. Detavernier et C. Lavoie., *Appl. Phys. Lett.* 84 (18) (2004) 3549.

⁸⁷ C. Lavoie, C. Detavernier, C. Cabral Jr., F.M. d’Heurle, A.J. Kellock, J. Jordan-Sweet, J.M.E. Harper, *Micro. Eng.* **83** (2006) 2042.

Chapitre II

Procédures expérimentales

De façon générale, les substrats utilisés pour nos expériences ont été fournis par l'entreprise ATMEL. Mise à part le cobalt (qui est déposé par l'entreprise), les dépôts métalliques (Ni, Pt, Ni(x%Pt)) ont été réalisés par pulvérisation cathodique dans des conditions assez proches de ce qui se fait dans l'industrie (ATMEL, Applied Materials).

L'objectif de cette thèse est d'étudier les siliciures de nickel alliés au platine, que ce soit d'un point de vue physico-chimique ou, bien sûr, électrique quand il s'agit d'intégrer un siliciure dans un procédé de fabrication. Un certain nombre de techniques de caractérisation ont donc été utilisées pour mener à bien cet objectif¹. Le présent chapitre décrit à la fois la préparation des échantillons et l'ensemble de ces techniques.

2.1 Réalisation des échantillons

2.1.1. Préparation des substrats

Le substrat de base utilisé est le silicium (100). Différentes étapes du procédé de fabrication ont permis d'implanter des dopants, de faire croître un oxyde ou un silicium polycristallin, et bien sûr, de dessiner des lignes.

a) Pleines plaques

- Si(100) :

Nous utilisons du silicium (100) non dopé ou dopé. Le dopage de type n se fait par implantation de l'arsenic à une concentration de 2.10^{15} ions/cm² et une tension

de 50keV. Le dopage de type p se fait, lui, par implantation de bore à une concentration de $3,3 \cdot 10^{15}$ ions/cm² et une tension de 5keV. L'activation des dopants nécessite un recuit RTP à 1080°C pendant 2s et sous flux de N₂.

- SiO₂/Si(100) :

Pour les besoins de la thèse, certaines plaques de silicium nettoyées et non dopées ont été oxydées. Il s'agit ici d'un oxyde thermique élaboré par l'entreprise en atmosphère humide à 900°C. L'épaisseur d'oxyde est d'environ 120nm.

b) Plaques « patternées » (motifs dessinés)

Des expériences préliminaires sur lignes étroites ont été réalisées. Différents motifs (transistors, structures tests...), ont été dessinées (d'où l'anglicisme « patternées ») pour les besoins de la thèse :

- Lignes serpentines d' «active » (drain ou source) (n+) : de 80nm à 5μm de largeur
- Lignes serpentines d' «active » (p+) : de 120nm à 5μm de largeur
- Lignes serpentines de silicium polycristallin : de 70nm à 5μm

Pour tester les limitations en termes de taille de ligne à l'utilisation du cobalt dans le procédé Salicide, une technique de réduction de cote résine ou « Etch Resist Trimming » a été utilisée. Cette technique consiste à éroder latéralement par gravure plasma les motifs de résine imprimés par la lithographie. Ainsi, il a été possible d'atteindre des dimensions critiques de l'ordre de 30-40nm, et sans utiliser ou concevoir de réticule supplémentaire.

c) Nettoyage prédépôt

Avant le dépôt des couches métalliques que se soit au laboratoire ou à ATTEL, une étape de nettoyage du substrat (pleines plaques ou « patternées ») est nécessaire. En effet, l'oxyde natif ou les contaminants peuvent limiter voire bloquer

les réactions entre le métal et le silicium. Ci-dessous est présentée la procédure classique de nettoyage¹ :

1. Solution SC1 : NH₄OH :H₂O₂ :H₂O (1 :1 :5), à une température de 65°C (5min) ;
2. Rinçage à l'eau déionisé ;
3. Solution SC2 : HCl :H₂O₂ :H₂O (1 :1 :5), à une température de 65°C (5min) ;
4. Rinçage à l'eau déionisée ;
5. Solution de HF dilué : HF :H₂O (1 :7) pour les pleines plaques (1min), HF :H₂O (1 :200) pour les plaques patternées.

Seules les plaques patternées subissent systématiquement l'ensemble de ces étapes de nettoyage. Les autres plaques sont souvent nettoyées par attaque HF (étape 5) uniquement.

2.1.2. Préparation des siliciures pour les contacts

a) Pulvérisation cathodique

Le dépôt des couches minces se fait par pulvérisation cathodique magnétron dans une enceinte sous vide. Le dispositif schématisé par la figure 1, est composé de 3 cibles (matériaux à déposer) disposées dans une géométrie non coaxiale: 2 cibles métalliques (platine, nickel) et une cible de silicium (3 pouces de dimension). Les cibles métalliques sont fixées sur une électrode refroidie (la cathode) qu'on porte à une tension négative de 100V à 500V. Une deuxième électrode (l'anode) est disposée à une distance constante de 11cm. La plupart du temps, l'anode sert de porte substrat, et est maintenue à la masse. Du gaz, en général de l'argon (Ar), va être introduit dans l'enceinte à une certaine pression. Le champ électrique créé entre les deux électrodes provoque l'ionisation du gaz résiduel. Cette ionisation apparaît sous forme d'un nuage luminescent, le plasma, localisé entre les deux électrodes. Au même moment, un courant électrique s'établit entre les deux électrodes : le gaz résiduel est devenu conducteur, il contient alors :

- des électrons, qui sont attirés par l'anode,

- des ions positifs qui sont attirés par la cible (cathode).

L'effet de pulvérisation² est dû essentiellement au choc entre ces ions positifs et les atomes de la cible. L'arrachage d'atomes de surface se produira lorsque l'énergie effectivement transférée des ions dépassera l'énergie de liaison des atomes. Les atomes ainsi pulvérisés vont pouvoir se déposer sur le substrat. La vitesse de dépôt dépend de nombreux facteurs comme la masse atomique du matériau cible ou celle des ions incidents, ou bien encore de l'énergie de ces mêmes ions.

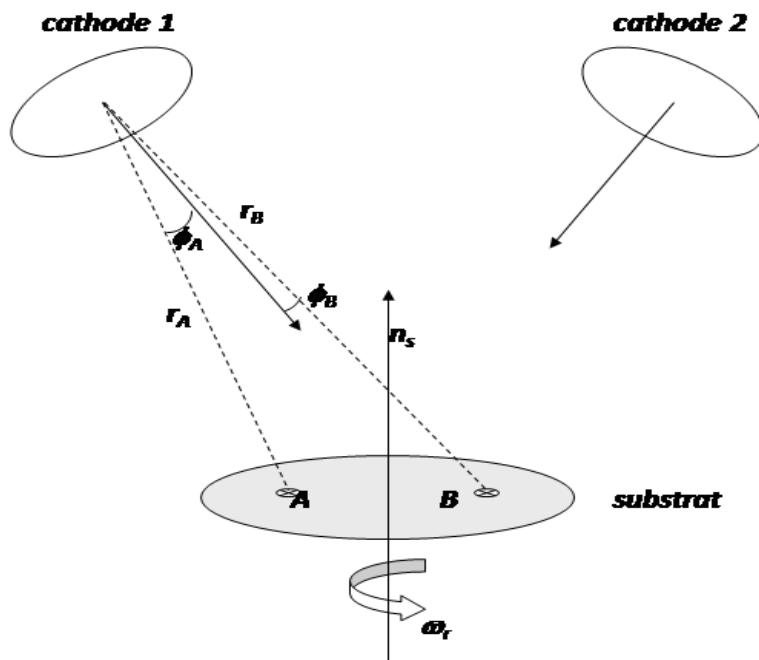


Figure 1 : Représentation schématique des positions des deux cathodes et du substrat pendant la codéposition dans le bâti de pulvérisation cathodique ; pendant le dépôt et du fait de la rotation du substrat, le point de la surface marqué passe de la position A à la position B, ce qui modifie les distances r et les angles ϕ pour les 2 matériaux co-déposés

La pulvérisation cathodique magnétron :

Nos dépôts utilisent le procédé DC pour les cibles métalliques qui nous intéressent (Pt, Ni). Ce procédé est le plus simple à mettre en œuvre mais, normalement il nécessite d'utiliser des pressions élevées de l'ordre de 10^{-2} mbar, pour maintenir le plasma stable. L'utilisation d'une cathode magnétron permet d'une part, d'augmenter les chances d'ionisation du gaz au voisinage de la cathode (utilisation d'un champ magnétique autour duquel les électrons vont « s'enrouler »), d'autre part d'augmenter la vitesse de dépôt. Le plasma peut alors être stabilisé à

plus basse pression. Tous nos dépôts ont été réalisés à une pression d'argon de l'ordre de 1.10^{-3} mbar.

Pour résumer, les paramètres gouvernant le dépôt de couches minces par pulvérisation sont :

- Pression dans l'enceinte avant dépôt : 1.10^{-8} mbar
- Pression de travail : 1.10^{-3} mbar
- La puissance appliquée sur la cible : 150-200W
- La tension de polarisation : 300-500V
- La géométrie de l'ensemble : disposition coaxiale
- Rotation du porte-sous-trait (pour l'homogénéité) : 7tr/min

Pour les besoins de la thèse, différents types de dépôts ont été effectués : des dépôts de nickel pur, des dépôts de nickel allié avec 13%Pt, et des co-dépositions nickel-platine à la fois sur des substrats de silicium et sur des dispositifs. Un protocole de dépôt a été établi, à la fois pour l'utilisation d'une seule cible, et pour l'utilisation de 2 cibles séparées (la codéposition). Le cas des bâts de pulvérisation cathodique multi-cibles, et a déjà été expliqué pour des configurations de dépôt particulières^{3,4,5,6}. La formation de films en multicouche est engendrée par l'utilisation de la codéposition comme nous allons le décrire dans le paragraphe suivant.

b) Protocole de dépôt

Cas de dépôts d'une seule cible :

Deux paramètres sont essentiels pour réaliser un dépôt de film mince : la pression de travail (flux d'argon) et la puissance que l'on applique sur la cible (qui sera différente suivant le matériau à déposer). De nombreux dépôts ont été réalisés. Dans un premier temps, la puissance et le temps de dépôt ont été fixés, et nous avons fait varier la pression de travail. Nous avons déterminé que la pression du flux devait être de l'ordre 1.10^{-3} mbar : c'est autour de cette pression que les dépôts

réalisés sont les moins rugueux. Dans un second temps, nous avons cherché un point de fonctionnement pour réaliser les dépôts. La figure 2 présente la vitesse de dépôt obtenue en fonction de la puissance appliquée. Il faut donc faire un compromis entre cette vitesse et la puissance que l'on applique, sachant qu'il est difficile de maintenir le plasma allumé sous une puissance de 4-5 W, et que la réalisation d'un dépôt trop rapide, à des temps inférieurs à 5s, semble difficilement envisageable compte tenu en particulier des délais d'ouverture des caches. Rappelons également que la puissance maximale possible sur notre système est de l'ordre 500W, ce qui est relativement faible par rapport à des conditions industrielles.

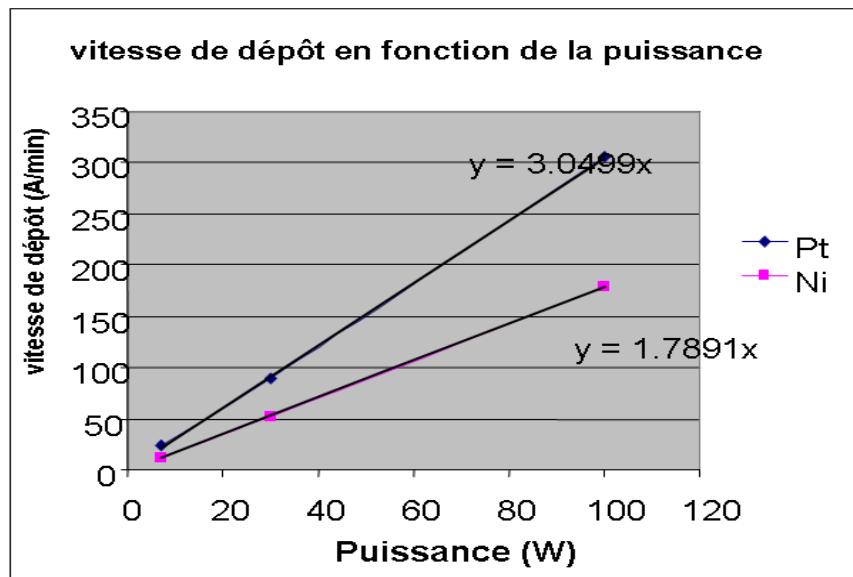


Figure 2 : Courbes d'interpolation des points expérimentaux de la vitesse de dépôt (Å/min) en fonction de la puissance appliquée sur la cible.

Cas de la co-déposition :

La co-déposition nous permet de réaliser les films de nickel alliés au platine. Le temps de dépôt étant forcément le même pour les cibles, le choix de la vitesse de dépôts pour chacune des cibles va déterminer le pourcentage de platine. On veut réaliser un dépôt d'une certaine épaisseur $L = L_{Ni} + L_{Pt}$ d'un mélange de Ni et de Pt (respectivement d'épaisseur effective L_{Ni} et L_{Pt}), avec un pourcentage de Pt fixé :

Le calcul du pourcentage de Pt, x_{Pt} , est donné par l'équation suivante :

$$x_{Pt} = \frac{N_{Pt}}{N_{Pt} + N_{Ni}} \times 100 = \frac{Vm_{Ni} L_{Pt}}{Vm_{Ni} L_{Pt} + Vm_{Pt} L_{Ni}} \times 100 \quad \text{Équation 1}$$

Avec N_x le nombre d'atomes de l'élément x, Vm_x le volume molaire de l'élément x, et L_x l'épaisseur de l'élément x.

avec $Vm_{Ni} = \frac{3.524^3}{4}$ et $Vm_{Pt} = \frac{3.924^3}{4}$ (Structure CFC pour les 2 éléments) (en \AA^3)

Or l'épaisseur de chaque élément dépend de la vitesse de dépôt de cet élément et du temps de dépôt. On peut alors écrire :

$$L_{Ni} = T_{Ni} \times t_{dépôt} \quad \text{et} \quad L_{Pt} = T_{Pt} \times t_{dépôt}$$

Avec T_{Ni} et T_{Pt} , respectivement la vitesse de dépôt du Ni et du Pt en $\text{\AA}/\text{s}$, et t , le temps de dépôts en seconde.

Le pourcentage de platine est alors indépendant du temps de dépôt et s'écrit :

$$x_{Pt} = \frac{Vm_{Ni} T_{Pt}}{Vm_{Ni} T_{Pt} + Vm_{Pt} T_{Ni}} \times 100 \quad \text{Équation 2}$$

Le temps de co-déposition pour obtenir une épaisseur L est alors obtenu par l'équation suivante :

$$t_{dépôt} = \frac{L}{T_{Pt} + T_{Ni}} \quad \text{Équation 3}$$

Le fait de déposer en multicouche signifie que la période est composée de deux couches bien distinctes, dont une est plus riche en platine que l'autre. Ceci signifie donc qu'en un point du substrat, les vitesses de dépôt des deux matériaux déposés varient périodiquement pendant le temps de dépôt. Ce phénomène est connu dans le cas des bâtis de pulvérisation cathodique multi-cibles, et a déjà été expliqué pour des configurations de dépôt particulières^{7,8,9,10}. En effet, Rother et al. (7) ont montré que dans le cas de la PVD avec plusieurs cibles, la modélisation mathématique des rotations du substrat permet de calculer les variations des différents flux d'atomes déposés ainsi que les vitesses de dépôt en fonction du temps, et pour une position bien définie de la surface du substrat. Du fait de sa rotation, chaque zone de la surface du substrat est exposée de manière périodique à des intensités de flux différentes tout comme à des angles de particules incidentes

différents. Le résultat de ses conditions de dépôt qui varient de manière périodiques conduit à des films déposés qui ont des propriétés périodiquement variables au fur et à mesure du dépôt. Ces phénomènes sont d'autant plus apparents lors de dépôts à partir de matériaux cibles différents^{7,8}. En partant du cas d'un seul matériau (métallique), la condensation du flux d'atomes et la vitesse de dépôt sont reliées par l'équation suivante⁷ :

$$\mathbf{j}_{pf}(H - S) = -\frac{\rho_c}{M_c} \dot{d}_c \mathbf{n}_s$$

Où j_{pf} est la densité de courant des particules libres
 ρ_c est la densité du matériau qui se condense
 M_c est la masse moyenne d'un atome du film déposé
 \dot{d}_c est la vitesse du dépôt
 \mathbf{n}_s est le vecteur normal à la surface du substrat

H et S sont respectivement les coefficients qui correspondent aux particules déposées et réfléchies

Le signe négatif dans cette équation est relié aux caractères vectoriels des grandeurs j_{pf} et n_s qui sont de plus de directions opposées.

Rother et al. ont donné une équation qui permet de calculer la distribution latérale du flux de particules qui part d'une cible individuelle et qui arrive sur le substrat à une position donnée de sa surface :

$$\mathbf{j}_v = \frac{A}{r^2} \cos \phi \mathbf{n}$$

Avec j_v le flux de particules déposées
 A un paramètre qui caractérise la valeur absolue du flux
 r la distance à la source- point considéré du substrat
 ϕ est l'angle entre la normale de la source et la direction considérée sur le substrat
 n est un coefficient dépendant de la distribution latérale du flux

Ces équations permettent ainsi de remonter aux vitesses de dépôt des différents matériaux co-déposés pour chaque position de la surface du substrat. On peut ainsi montrer qu'en fonction de la géométrie propre à chaque bâti de pulvérisation, la vitesse de rotation et/ou de déplacement du substrat peut conduire à des oscillations,

périodiques ou non, du flux de particules déposées, et donc des vitesses de dépôt de chaque matériau^{9,10}.

Dans notre cas, si l'on se place en un point du substrat, il est évident que la distance r source-substrat et l'angle Φ changent périodiquement avec la rotation (voir par exemple sur la figure 1, les valeurs relatives des distance r_A et r_B et des angles Φ_A et Φ_B du point marqué sur le substrat lorsqu'il passe de la position A à la position B au cours de la rotation). Ceci explique donc que le nombre de périodes déposées soit directement relié à la vitesse de rotation du substrat, l'épaisseur déposée (et donc le pourcentage de Pt de chaque couche) restant quant à elle liée aux puissances utilisées lors du dépôt.

b) Recuit thermique rapide

Le procédé de recuit thermique rapide¹¹ ou RTP (Rapid Thermal Processing) est devenu une étape essentielle dans la fabrication des composants pour la microélectronique. Les fours à lampes, dont les caractéristiques sont complètement différentes de celles des fours classiques, ont été mis au point pour les applications en microélectronique. Ils sont basés sur le transfert optique de l'énergie vers le substrat à traiter grâce à la lumière émise par de puissantes lampes halogènes en tungstène. Ce type de four est plus économique en énergie car les lampes ne brûlent que pendant la durée du recuit. De plus l'échantillon absorbe la plupart de l'énergie, ce qui limite au maximum les risques de contamination car les parois sont très peu chauffées.

Le RTP (figure 3) utilisé au laboratoire est un JetFirst 100¹² de la société JIPELEC. Une douzaine de lampes halogènes ventilées permettent de chauffer nos échantillons posés sur un porte-substrat (plaques de silicium). Le four est entièrement refroidi par eau. Deux thermocouples de type K (l'un au bord du porte-substrat, l'autre au centre), ainsi qu'un pyromètre, permettent le contrôle et la mesure de température. Le système JetFirst dispose d'une vanne de purge ou de pompage. Il est possible d'obtenir un vide de l'ordre de 10^{-2} mbar.

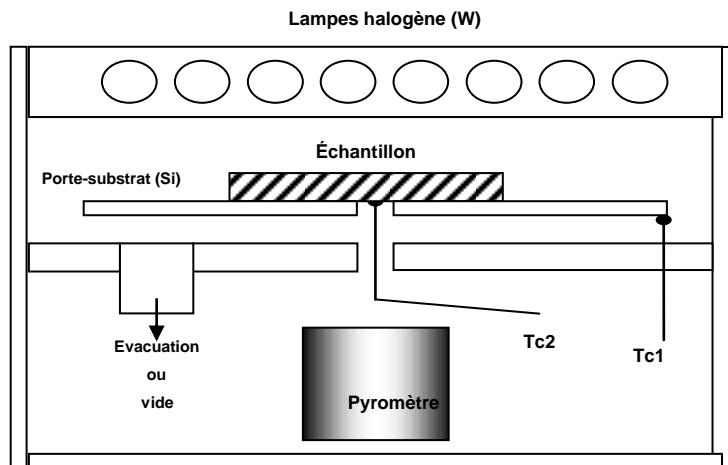


Figure 3 : Schéma représentant le four à lampe utilisé

Pour optimiser le contrôle et la mesure de température, des modifications ont été apportées. La plaque de silicium servant de porte-substrat a été percée pour pouvoir placer le thermocouple Tc2 directement sous l'échantillon.

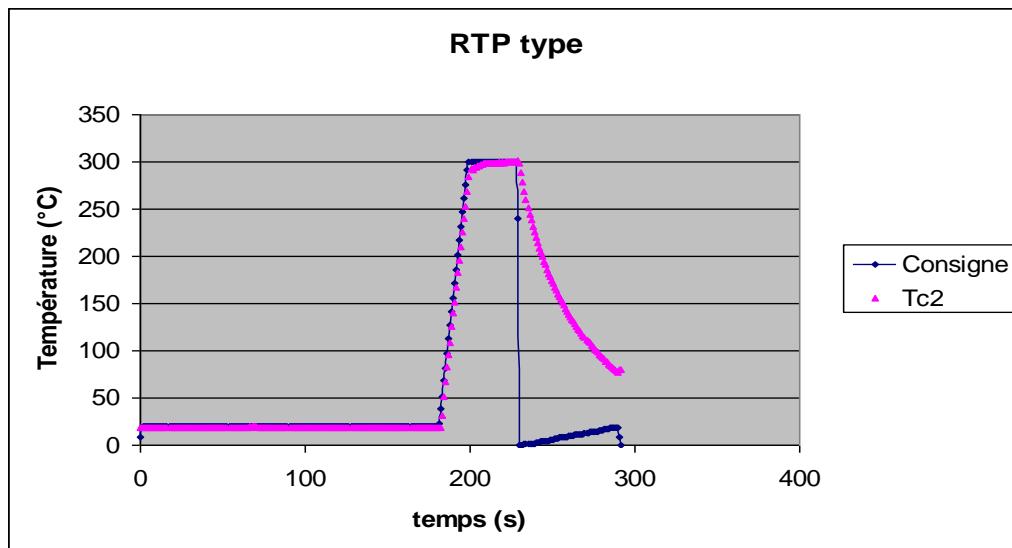


Figure 4 : Recuit rapide type appliqué à nos échantillons

Nos recuits rapides se font sous flux d'azote (3000sccm) pour éviter toute oxydation. Au préalable, une série pompage-purge (sous flux de N₂) est effectuée. Différentes rampes de montée ont été réalisées allant de 25K/min à plus de 1000K/min. De façon générale, et pour s'approcher au plus près de l'industrie, le recuit type (figure 4) comporte une rampe de 300K/min suivie d'un palier de 30s à la

température désirée. Enfin, la puissance est coupée pour obtenir un refroidissement maximal.

c) Gravure sélective du métal

La gravure sélective¹³ après siliciuration des échantillons patternés permet de retirer le métal (Ni) qui n'a pas réagi avec le silicium. Cette gravure est chimique et utilise la solution suivante dans laquelle les échantillons sont introduits : $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2$ (4 :1) pendant 400 à 600s à un température de 65°C. Après la gravure, les échantillons sont rincés dans l'eau déionisée et séchés (N_2).

2.2 Techniques de caractérisation physico-chimique

2.2.1. *Diffraction des rayons X (DRX)*

a) Principe de la diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X^{14,15,16} est principalement utilisée pour identifier les phases cristallines présentes dans un matériau et leurs textures. La diffraction est le résultat de l'interférence des ondes diffusées par les nuages électroniques des atomes, dont les positions sont réparties en une structure périodique appelé cristal. Le réseau cristallin, formé par la juxtaposition d'un motif et d'un réseau, peut être décrit par la répétition dans les trois directions de l'espace d'une maille cristalline.

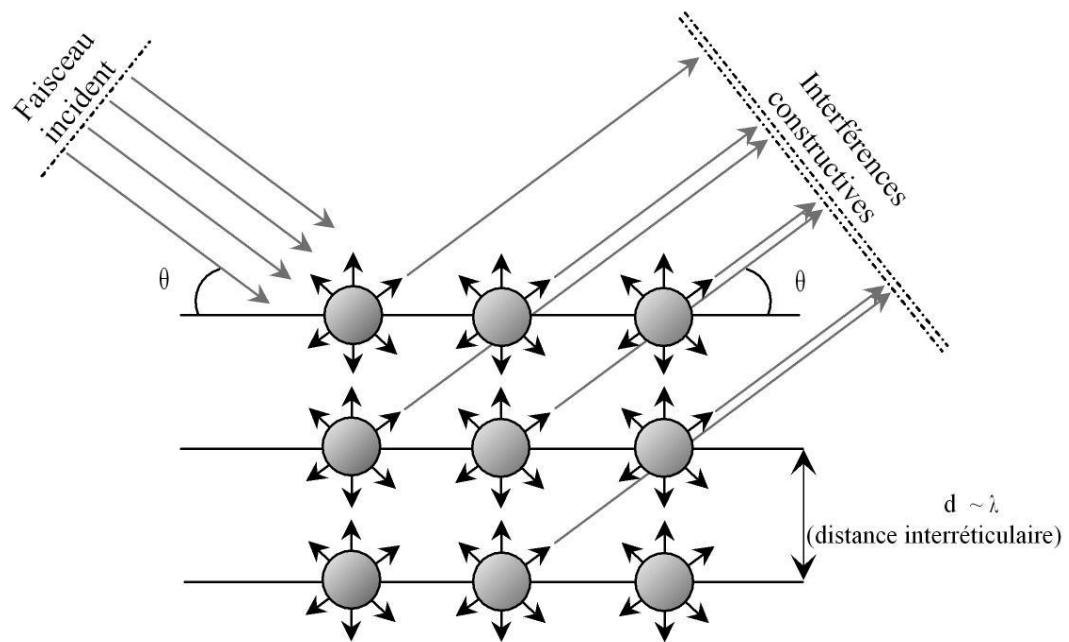


Figure 5 : Schéma de principe de la diffraction des rayons X

La figure 5 schématise la diffraction des rayons X, la longueur d'onde du faisceau incident doit être de l'ordre de grandeur des distances interréticulaires. L'intensité diffractée par un cristal dépend du produit entre un facteur de forme et le facteur de structure selon l'expression suivante.

$$I(\vec{R}) = |G(\vec{R})|^2 = |F(\vec{R}) \times L(\vec{R})|^2 \quad \text{Équation 4}$$

Où \vec{R} est le vecteur de direction dans le réseau réciproque, F le facteur de structure et L le facteur de forme.

Facteur de structure :

Le facteur de structure dépend :

- 1) des facteurs de diffusion atomique des différents atomes contenus dans le motif (détermine l'intensité diffusée).
- 2) des positions des motifs sur les nœuds du réseau cristallin (détermine les directions des faisceaux diffractés).

Facteur de forme :

Le facteur de forme dépend de la forme et de la taille du cristal. Le calcul de ce facteur est classique en optique pour les études de diffraction-interférence, et peut

s'avérer utile pour des cristaux ayant une ou plusieurs dimensions très petites (en nombre de paramètres de maille). Ce facteur dépend des effets d'interférences d'un nombre fini de mailles. Cette épaisseur finie introduit un relâchement des conditions de diffraction (l'amplitude diffractée ne s'annule pas complètement dès qu'on s'écarte des conditions de diffraction exactes).

Quand la différence de marche entre les rayons incidents et les rayons diffusés par les atomes est un nombre entier de fois la longueur d'onde, il y a interférence constructive, donc diffraction. Soit 2θ l'angle entre la direction des rayons incidents et celle des rayons diffractés. Il y a interférence constructive quand la loi de Bragg est satisfaite :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin(\theta) \quad \text{Équation 5}$$

Où d_{hkl} est la distance interréticulaire de la famille de plan ($h k l$), θ est l'angle entre le faisceau incident des rayons X et les plans diffractants, λ est la longueur d'onde correspondante et n l'ordre de diffraction.

Il y a diffraction quand Q est un vecteur du réseau réciproque. La condition de Bragg se traduit alors de manière plus générale par l'égalité vectorielle suivante :

$$\vec{Q} = \vec{R} = \vec{k} - \vec{k}_0 \quad \text{Équation 6}$$

Où \vec{k} et \vec{k}_0 sont respectivement les vecteurs d'onde de faisceau incident et diffracté, \vec{Q} le vecteur de diffusion et \vec{R} le vecteur du réseau réciproque qui s'exprime par la relation suivante :

$$\vec{R} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* \quad \text{Équation 7}$$

Où h, k, l sont les indices de Miller et \vec{a}^* , \vec{b}^* et \vec{c}^* sont les vecteurs de bases du réseau réciproque.

b) Identifications des phases et géométries

Identifications des phases :

Dans ce travail, nous avons étudié la formation des phases connues dont les paramètres de maille ont été préalablement déterminés. L'identification des phases lors des réactions s'est faite par comparaison des spectres obtenus soit avec les

spectres de poudre expérimentaux de la base de données PDF¹⁷, soit en simulant les spectres de diffraction avec le logiciel de cristallographie « CaRine cristallography »¹⁸.

Géométrie Bragg-Brentano :

La géométrie $\theta - 2\theta$ est généralement utilisée pour l'analyse des poudres. Les orientations cristallines sont distribuées de façon aléatoire et homogène dans le volume d'analyse. Nous avons utilisé cette géométrie pour étudier les films minces, en considérant qu'un film polycristallin est proche d'une poudre. Il faut noter que les seuls plans sondés sont les plans parallèles à la surface de l'échantillon comme le montre la figure 6.

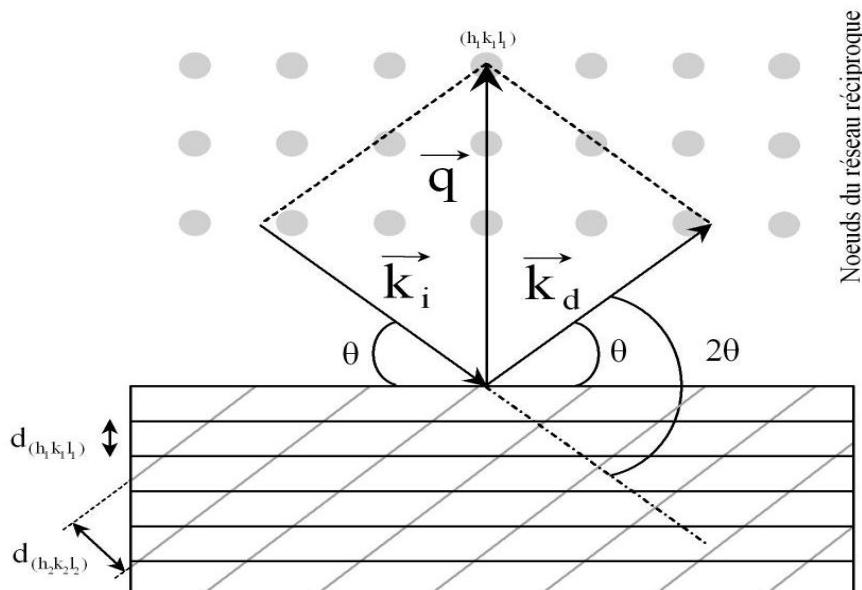


Figure 6 : Représentation de la géométrie symétrique de Bragg-Brentano.

Dans le cas d'une texture parfaite (aucune distribution de désorientation des directions des plans cristallins parallèles à la surface), le volume diffractant est égal au volume du cristal illuminé par le faisceau de rayons x, a condition que l'épaisseur soit plus petite que la profondeur de pénétration du faisceau dans le cristal.

Géométrie films minces :

Une autre géométrie (figure 7), sensible aux films très minces (Seeman-Bohlin)¹⁹, est possible. Pour cette géométrie, le faisceau incident est rasant et fixé à un angle donné (entre 0.5 et 2°) et le détecteur parcourt une large gamme angulaire

pour rechercher les plans en condition de Bragg. Dans le cas d'un échantillon polycristallin non-texturé : quelle que soit la direction du faisceau incident, chaque famille de plans cristallin possède statistiquement une contribution en condition de Bragg. Donc tous les pics de Bragg apparaissent sur le scan 2theta, chaque pic correspondant à une direction du vecteur de diffraction différente. Le but de cette géométrie est d'augmenter le volume diffractant proche de la surface.

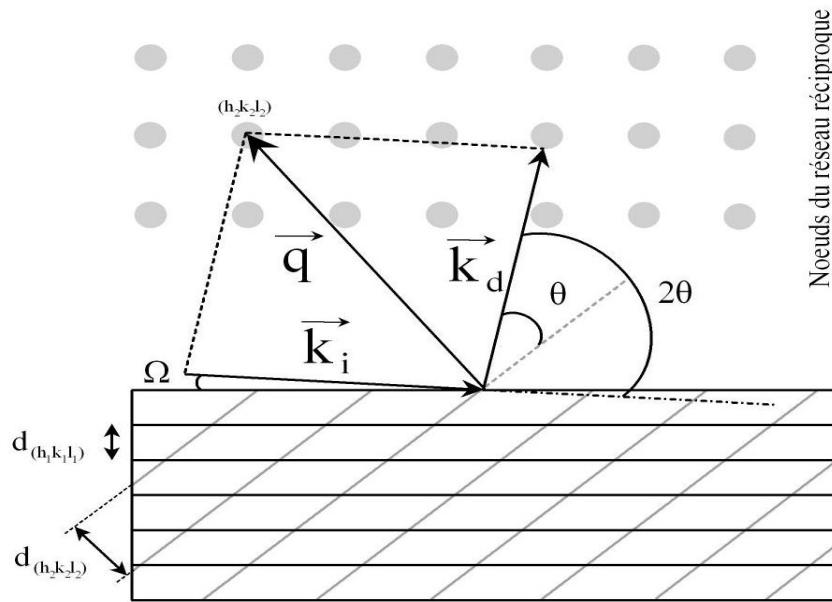


Figure 7 : Schéma de la géométrie films minces

c) Dispositif de diffraction du laboratoire

Nous disposons au laboratoire d'un diffractomètre commercial « *Philips X'pert MPD* », où les optiques, incidente et diffractée, sont découplées. Les rayonnements X sont produits à l'aide d'un tube à source en cuivre. Le tube à rayons X se compose d'un corps en cuivre, refroidi par circulation d'eau et d'un filament en tungstène alimenté par un courant de chauffage. Les électrons éjectés par le filament sont accélérés vers l'anode, sous une tension maximale. Le mouvement des électrons et leur interaction dans le matériau de l'anode (fenêtre de Be) produisent un rayonnement avec deux composantes :

- un spectre continu dont l'énergie maximale correspond à la tension appliquée,
- les raies caractéristiques du matériau de l'anode.

Un filtre de nickel coupe les longueurs d'onde inférieures à 1.487 Å, et ne laisse que deux longueurs d'onde prépondérantes $K_{\alpha 1}$ (1.5405 Å) et $K_{\alpha 2}$ (1.5443 Å).

D'autre part, le diffractomètre possède deux détecteurs optiques : l'un servant à la géométrie classique Bragg-Brentano (ou encore \square -2 \square), l'autre servant à la géométrie films minces (Seeman-Bohlin) optimisé pour la caractérisation des films très minces.

Le diffractomètre est aussi équipé de trois porte-échantillon :

- le « spinner », permet de supporter des poudres ou des plaquettes de silicium à la température ambiante. La rotation et le réglage en hauteur ne sont pas possibles.
- Une chambre en température « TTK 450 » : cette chambre permet d'effectuer une analyse des échantillons lors des traitements thermiques jusqu'à 400°C sous vide.
- Une chambre en température « TTK 1200 » : cette chambre permet de réaliser des analyses de diffraction lors des traitements thermiques jusqu'à 1200°C sous vide.
- Un groupe de pompage assure un vide de 10^{-6} mbar à froid.

Nous avons utilisé les différentes géométries avec les différents supports en fonction des objectifs que nous souhaitions obtenir. Nous avons utilisé la géométrie Bragg-Brentano pour suivre la formation des siliciures en fonction du temps à une température donnée ou par palier. C'est donc avec cette géométrie, couplée à la chambre « TTK 450 » sous un vide de l'ordre de 10^{-6} mbar, que des recuits isothermes ou en rampe ont été effectués (mesures par thermocouple du porte substrat et de la surface de l'échantillon). La vitesse de montée en température est de 35°K/min. Une fois la température voulue atteinte, le diffractomètre exerce des balayages successifs de l'échantillon. Nous avons donc un suivi en temps de l'évolution des pics de diffraction. L'intensité des pics de diffraction des rayons X étant proportionnelle au volume de la phase, l'intensité de chaque pic dépend de l'épaisseur formée de la couche qui lui correspond. Nous pouvons donc faire une analyse quantitative de la formation des phases et de leurs cinétiques.

2.2.2. Réflectivité des rayons X en incidence rasante (RRX)

La détermination des épaisseurs des phases formées, ainsi que les rugosités d'interfaces, après dépôt et recuit, est cruciale dans la microélectronique. La réflectivité des rayons X (RRX) permet de déterminer l'épaisseur, la densité et la rugosité de couches minces déposées sur un substrat dans une gamme d'épaisseur de quelques nanomètres à quelques centaines de nanomètres. Lorsque l'échantillon se compose de plusieurs couches, l'analyse des courbes RRX est complexe car elle fait intervenir de nombreux paramètres (l'épaisseur de chaque phase, la rugosité de chaque interface, l'indice optique...).

Nous rappelons, dans ce paragraphe, quelques notions de base de l'optique et les lois fondamentales permettant la compréhension et l'analyse des spectres de réflectivité des rayons X.

a) Indice complexe de réfraction

Quel que soit le milieu (homogène ou non) où ils se propagent, les rayons X ont une vitesse extrêmement voisine de celle de la lumière dans le vide : ils ne subissent donc pratiquement aucune déviation due à la réfraction. Pour rendre compte de l'interaction photon-matière, la théorie électromagnétique introduit un paramètre macroscopique : l'indice de réfraction. Pour les fréquences élevées, l'indice tend vers 1 par valeurs inférieures. Il s'exprime en fonction du facteur de diffusion atomique, et s'écrit sous la forme suivante pour un élément simple²⁰:

$$n = 1 - \frac{r_0 \lambda^2}{2\pi} N \left[f_1(E) + if_2(E) \right]$$

Avec : r_0 : rayon classique de l'électron $r_0 = e^2/mc^2$

N_i : nombre d'atomes de l'espèce i par unité de volume

E : énergie du rayonnement $E(\text{eV}) = 12398.5/\lambda$ (Å)

Dans le cas d'un corps composé de plusieurs matériaux, il vient :

$$n = 1 - \frac{r_0 \lambda^2}{2\pi} \sum_i N_i \left[f_{1i}(E) + if_{2i}(E) \right]$$

f_1 et f_2 : parties réelle et imaginaire du facteur de diffusion atomique. Le premier facteur f_1 correspond au nombre d'électrons libres (nombre d'oscillateurs)

participant à la déviation de l'onde électromagnétique. f_2 traduit l'ensemble des processus d'atténuation dans le milieu. A partir d'une compilation de données publiées par de nombreux auteurs, Henke et al²¹ ont établi une banque de valeurs expérimentales et théoriques de f_1 et f_2 , pour une gamme d'énergie allant de 30 eV à 10000 eV. Nous nous sommes référés à cette table, périodiquement réactualisée, pour certaines simulations réalisées dans ce travail.

La relation de l'indice de réfraction s'écrit plus généralement sous la forme :

$$n = 1 - \delta + i\beta$$

Où δ est le décrément à l'unité de l'indice de réfraction et β le coefficient d'extinction.

b) Principe de la réflectivité

❖ L'angle critique :

La réflexion totale a été pendant longtemps le seul moyen connu de réfléchir le rayonnement X. Lorsqu'une onde plane, se propageant dans l'air d'indice $n=1$, rencontre la surface d'un milieu d'indice $n<1$, il se produit le phénomène de réflexion totale, à condition que l'incidence soit suffisamment rasante. L'angle de réflexion totale limite θ_c par rapport à la surface se déduit des lois de Snell-Descartes :

$$\cos(\theta_c) = n \quad \text{Équation 8}$$

$$\text{Soit : } \theta_c = \sqrt{2(\delta^2 + \beta^2)^{\frac{1}{2}}} \approx \sqrt{2\delta} \quad \text{Équation 9}$$

Car en première approximation, $\beta \ll \delta$.

En réalité, la réflexion n'est jamais totale à cause de l'absorption. Pour un matériau idéal, d'absorption nulle, la réflexion serait totale jusqu'à θ_c , puis chuterait brutalement, à partir de cette limite. Pour le rayonnement K_α du cuivre, δ est de l'ordre de quelques 10^{-5} . Aussi, l'angle limite de réflexion totale n'excède pas quelques dixièmes de degré (0.3° - 0.8°). Lorsque l'angle d'incidence augmente, et devient plus grand que θ_c , l'onde pénètre dans le milieu et l'énergie réfléchie devient très faible, comme le montrent les formules de Fresnel²².

❖ Interférences aux interfaces :

La réflectivité R est définie par le rapport entre l'intensité I réfléchie à l'angle 2θ et l'intensité incidente I_0 :

$$R(2\theta) = \frac{I(2\theta)}{I_0}$$

L'enregistrement représenté sur figure 8 est une courbe classique de réflexion spéculaire théorique d'une couche mince déposée sur un substrat. Elle correspond à une couche de platine de 200 Å d'épaisseur, déposée sur un substrat en verre. Comme précédemment, nous distinguons deux zones angulaires séparées par l'angle critique θ_c :

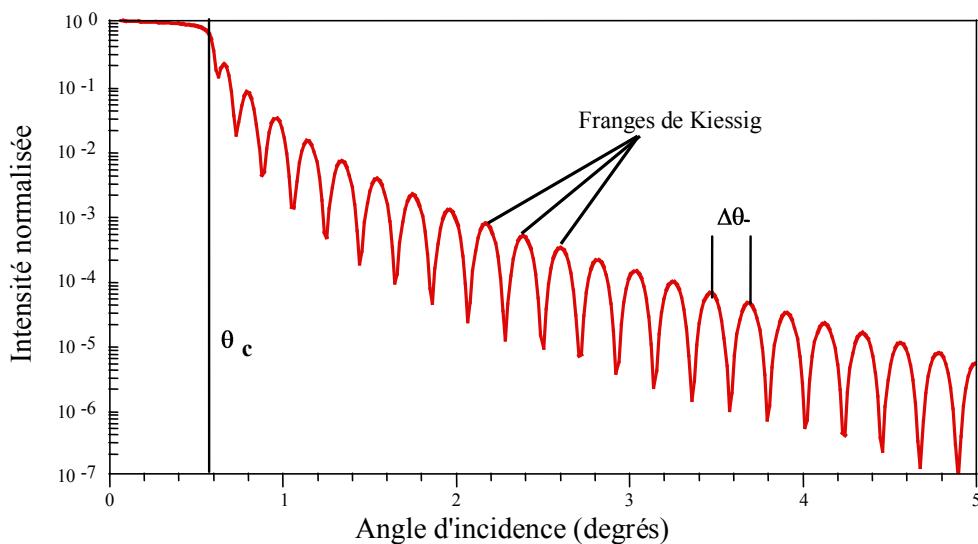


Figure 8 : Réflexion spéculaire théorique d'une couche de platine de 200 Å épaisseur.

- Le plateau de réflexion totale, pour lequel l'intensité décroît de façon monotone lorsque l'angle d'incidence augmente.
- Au delà de l'angle de réflexion totale (angle critique mesuré en tenant compte de l'intensité maximum : $\theta_c=I_{max}/2$), l'intensité oscille autour d'une valeur moyenne qui décroît rapidement avec l'angle. Ces oscillations, appelées franges de Kiessig²³, proviennent des interférences entre les ondes réfléchies sur les faces limites de la couche (dioptre air-couche et couche-substrat). En mesurant la période de modulation de ces franges, on peut remonter à

l'épaisseur e de la couche déposée par la relation approchée (absorption négligée et petits angles) :

$$e = \frac{\lambda}{2\Delta\theta} \quad \text{Équation 10}$$

Où $\Delta\theta$ est la période de modulation des franges.

- L'intensité des modulations nous renseigne sur la rugosité globale de la surface et des interfaces. Seules des simulations permettent d'estimer ces rugosités.

Les mesures de réflectivité *ex situ* et *in situ* ont été faites, soit sur le diffractomètre du laboratoire, soit sur la ligne BM05 de l'ESRF de Grenoble. Une méthode originale d'analyse des courbes^{24,25}, basée sur la transformée de Fourier, a été utilisée pour traiter les données brutes et est présenté dans la partie Résultats. Un programme de simulation a également été élaboré grâce au logiciel Matlab.

c) Analyse des courbes de RRX par transformée de Fourier inverse

La réflectivité des rayons X (RRX) *in situ* ou *ex situ* nous permet de mesurer les épaisseurs et d'évaluer la rugosité. L'analyse de ces courbes est assez complexe et peut demander beaucoup de calcul et de simulation. En particulier lors d'expériences *in situ*, le nombre de courbes obtenues peut devenir très important. L'objectif était donc :

- de réaliser un programme informatique original basé sur la transformée de Fourier inverse (TFI) pour analyser rapidement ces courbes issues de mesures *in situ*, en terme d'épaisseur.
- d'avoir un nouvel outil pour analyser et traiter les courbes une à une. Un programme de simulation a été réalisé à cet effet, prenant en compte la rugosité.

Le spectre de RRX présente des modulations périodiques dont la période est inversement proportionnelle à l'épaisseur des couches. De façon approchée, cette

période est mesurée directement par pointé sur la courbe de RRX, et l'épaisseur déduite de la formule suivante : $e = \frac{\lambda}{2\Delta\theta}$, où e est l'épaisseur, λ la longueur d'onde, et $\Delta\theta$ la période des modulations. L'utilisation de la TFI permet de traiter la courbe dans sa globalité, de façon rapide, et fait une sorte de statistique des périodicités présentes dans ce signal. Les équations et les modèles matriciels utilisés ont été tirés de l'article de O. Durand^{26,27,28}

1) Fonction d'autocorrélation de la dérivée de la densité électronique

En première approche, le problème de la réflectivité des rayons X peut être traité sous l'approximation cinématique (approximation de Born) dans laquelle on considère que le champ d'onde créé dans chaque couche est peu modifié par la variation d'indice et dans laquelle on se place suffisamment loin de l'angle critique. Sous cette approximation, l'intensité réfléchie (mesure expérimentale) d'un empilement constitué d'une infinité de couches est proportionnel au carré de la transformée de Fourier (TF) de la variation de la densité électronique le long de l'empilement, et s'écrit, à des facteurs multiplicatifs près :

$$I\left(\frac{Q_{corr}}{2\pi}\right) \approx \frac{1}{\left(\frac{Q_{corr}}{2\pi}\right)^4} \left| TF_{\frac{Q_{corr}}{2\pi}}\left(\frac{d\rho(z)}{dz}\right) \right|^2 \quad \text{Équation 11}$$

Avec, en tenant compte de la normalisation de la transformée de Fourier :

$$TF_{\frac{Q_{corr}}{2\pi}}\left(\frac{d\rho(z)}{dz}\right) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\rho(z)}{dz} e^{i2\pi\left(\frac{Q_{corr}}{2\pi}\right)z} dz \quad \text{Équation 12}$$

$\rho(z)$ est la densité électronique à la profondeur z . Q_{corr} est le vecteur de diffusion prenant en compte une correction due à la réfraction du faisceau incident dans le matériau. Q_{corr} exprime les périodicités du signal de réflectivité, et s'écrit :

$$Q_{corr} = \frac{4\pi}{\lambda} \sqrt{\cos^2 \vartheta_c - \cos^2 \vartheta} \quad \text{Équation 13}$$

Avec ϑ_c l'angle critique, ϑ l'angle d'incidence et λ la longueur d'onde des rayons X.

On voit donc que le profil de réflectivité, multiplié par le facteur correctif $(\frac{Q_{corr}}{2\pi})^4$ (ce facteur corrige la décroissance théorique en Q_{corr}^{-4} du spectre de RRX) est équivalent à la TF au carré de la variation de la densité électronique le long de z . La multiplication des TF de deux fonctions est égale à la TF du produit de convolution de ces deux fonctions. On peut donc écrire finalement :

$$TF_{\frac{Q_{corr}}{2\pi}}^{-1} \left(\left(\frac{Q_{corr}}{2\pi} \right)^4 I \left(\frac{Q_{corr}}{2\pi} \right) \right) = \rho'(z) \otimes \rho'(-z) \quad \text{Équation 14}$$

Avec $\rho'(z) \otimes \rho'(-z)$ la fonction d'autocorrélation de la dérivée selon z de la densité électronique. Pour comprendre intuitivement, l'information contenue dans cette fonction, nous pouvons la réexprimer en fonction de sommes discrètes sur les indices des couches :

$$\rho'(z) \otimes \rho'(-z) \approx \sum_k \sum_l (\rho_{k+l} - \rho_k)(\rho_{k+l} - \rho_k) \delta_{z_k - z_l}(z) \quad \text{Équation 15}$$

Avec $(\rho_{k+l} - \rho_k)$ le contraste des densités électroniques entre la $k^{\text{ème}}$ couche et la $k+1^{\text{ème}}$ couche et z_k la distance entre la couche k et l'origine prise à la surface de l'échantillon. $\delta_{z_k - z_l}(z)$ est non nul lorsqu'il correspond à une distance entre deux interfaces consécutives. Ainsi la fonction d'autocorrélation détermine la distance entre les interfaces, ce qui correspond aux épaisseurs de couches et aux sommes d'épaisseurs contiguës. S'il y a i interfaces, la fonction d'autocorrélation aura $i(i-1)/2$ raies, chacune associée à une paire d'interfaces, et une raie à l'origine.

Plus schématiquement, la figure 4 présente un profil théorique de la densité électronique d'un système à 2 couches, en fonction de la profondeur z à l'intérieur de l'échantillon, et la fonction d'autocorrélation correspondante.

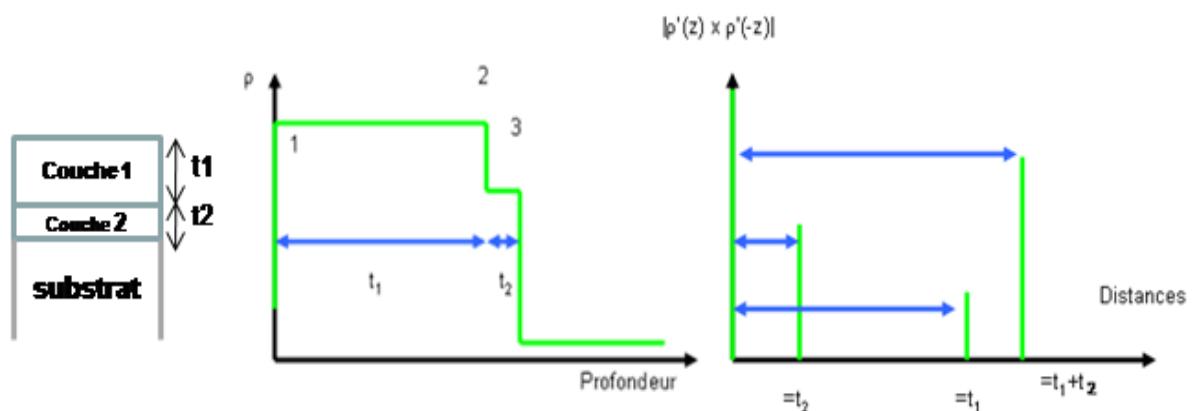


Figure 9 : Système idéal à deux couches avec des interfaces abruptes : densité électronique et fonction d'autocorrélation.

t_1 est l'épaisseur de la couche 1, t_2 l'épaisseur de la couche 2.

Quatre pics apparaissent dans la fonction d'autocorrélation. Le pic à l'origine, présent quel que soit le système étudié, correspond au fait que les interfaces sont toujours corrélées avec elles-mêmes. Le deuxième pic correspond à la distance entre les interfaces les plus proches l'une de l'autre et donne l'épaisseur t_2 . Le troisième pic correspond à l'épaisseur t_1 et le quatrième à la distance entre les interfaces les plus éloignées, c'est-à-dire à la somme des épaisseurs t_1 et t_2 .

Donc si l'on cherche à extraire les épaisseurs des couches à partir d'un signal de RRX, on peut, dans un premier temps, utiliser l'inverse de la TFI du signal de RRX corrigé de sa décroissance, comme le montre l'équation 4. Le calcul va donner une courbe dans laquelle le nombre de pics nous renseignera sur le nombre d'interfaces, et la position des pics donnera la distance entre interfaces.

$$TF_{\frac{Q_{corr}}{2\pi}} \left(\left(\frac{Q_{corr}}{2\pi} \right)^4 I \left(\frac{Q_{corr}}{2\pi} \right) \right) = \rho'(z) \otimes \rho'(-z) \quad \text{équation 14}$$

La fenêtre angulaire dans laquelle est effectuée la TFI joue un rôle sur la résolution spatiale et le bruit (lié au bruit de fond à angles 2θ élevés) de la courbe de la TFI obtenue. Il faudra à chaque fois choisir judicieusement cette fenêtre afin d'obtenir un compromis entre une résolution acceptable (obtenue avec une fenêtre large), et un bruit autour du premier pic trop important. La résolution en épaisseur, reliée à la distance δd entre les points de la TFI, est liée à la taille de la fenêtre utilisée par la relation suivante :

$$\delta d = \frac{1}{\frac{Q_{\max}}{2\pi} - \frac{Q_{\min}}{2\pi}} = \frac{\lambda}{2(\sqrt{\cos^2 \theta_c - \cos^2 \theta_{\max}} - \sqrt{\cos^2 \theta_c - \cos^2 \theta_{\min}})}$$

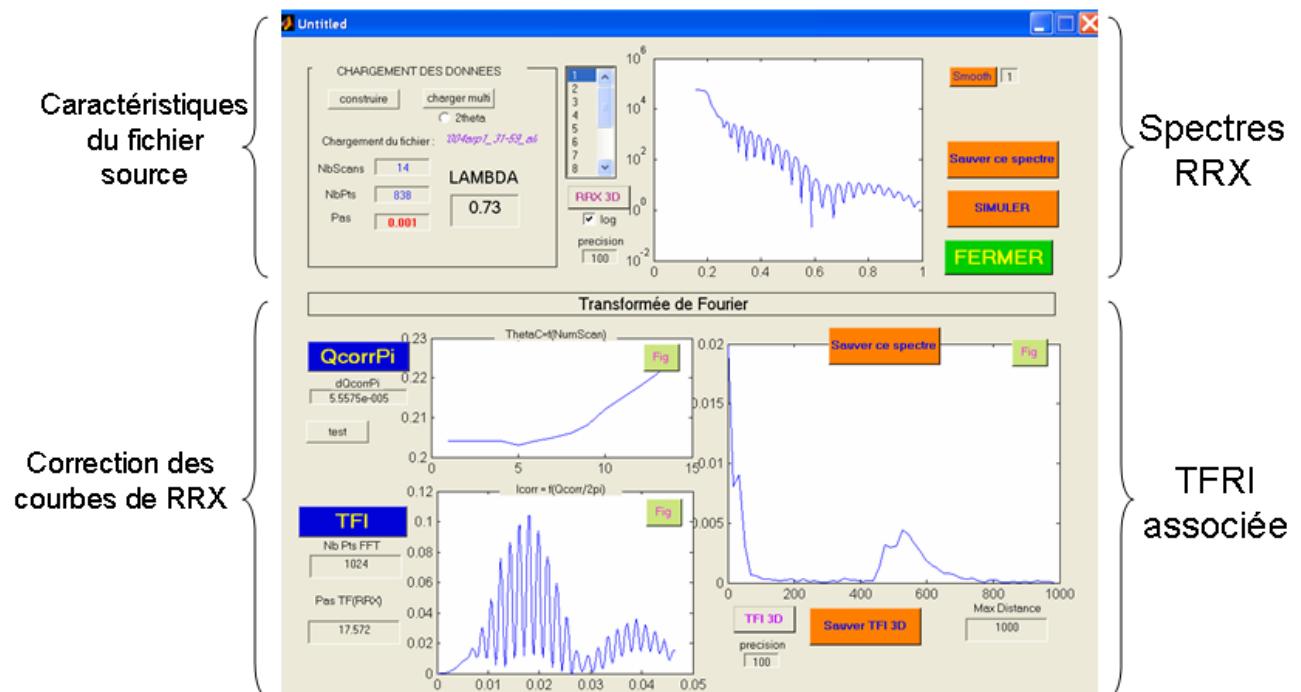
On voit donc que plus la fenêtre angulaire sera grande (θ_{\max} grand), plus δd sera petit.

2) les programmes réalisés

Un programme écrit sous MATLAB et basé sur les équations précédentes a été réalisé. La figure 5 représente l'interface utilisateur du programme réalisant la TFI rapide inverse (TFI) des courbes de RRX. On peut voir ici un exemple de la TFI d'un

spectre de RRX présentant à priori 2 modulations (c'est-à-dire 2 couches). La TFI montre clairement 3 pics, ce qui correspond effectivement à 2 couches, et seulement 2 couches : une couche de 50 Å, une couche de 480 Å, et le dernier pic correspond à l'épaisseur totale, soit 530 Å.

Ce programme permet de charger les données de RRX issues d'expériences in situ (ce qu'on appelle « charger multi »), tout en autorisant la modification du pas angulaire initial. Les courbes de RRX peuvent alors être directement tracées (« plot 3D »). Après correction de la ligne de base, ces courbes subissent la TFI avant d'être tracées (« plot IFFT »). La longueur d'onde (« lambda ») et le nombre de point pour la TFI sont des paramètres ajustables. Chaque spectre de RRX et sa TFI associée peuvent être visualisés séparément, et les épaisseurs peuvent être relevées. Il est possible enfin, de simuler les spectres de RRX (voir paragraphe 3.1.2).



Pour les spectres uniques, issus de mesures ex situ, un autre programme, toujours basé sur les mêmes équations pour l'analyse par TFI, a été réalisé au cours du stage de DUT de Azzaz Rafa. L'interface de ce programme est présentée sur la figure 6 :

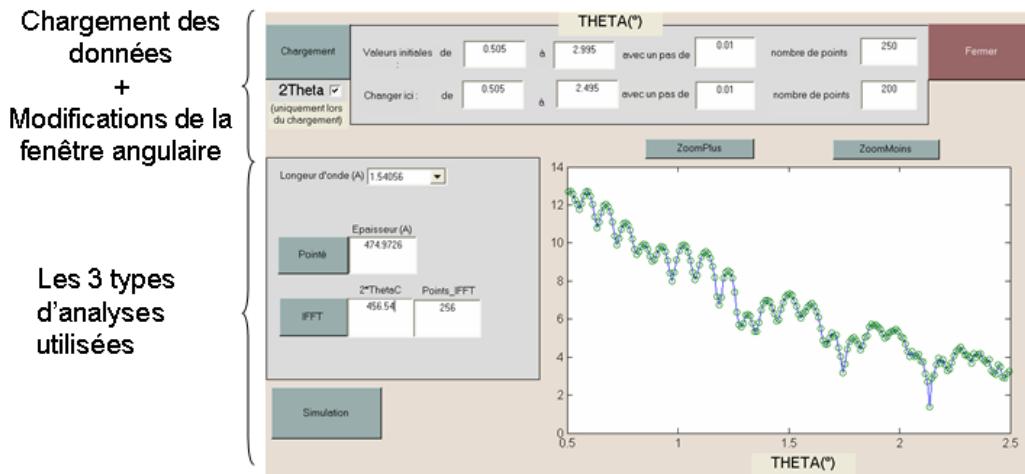


Figure 11 : Interface utilisateur du programme permettant l'analyse des courbes de réflectivité issues d'expériences ex situ. 3 types d'analyses sont possibles : le pointé, la TFI, et la simulation.

Ce programme permet de charger un spectre de RRX, et d'en modifier les paramètres angulaires. L'épaisseur peut ensuite être calculée soit par pointé des franges des modulations soit par l'utilisation de la TFI. La simulation des spectres permet d'obtenir d'autres informations comme la rugosité ou la nature des couches par exemple. Malgré ses avantages, le traitement des courbes de RRX par TFI reste une analyse purement mathématique et ne prend absolument pas en compte la nature des matériaux étudiés. Pour accéder à ces informations, une simulation des courbes RRX reste nécessaire.

d) Simulation des courbes de RRX

Pour simuler le spectre RRX, un programme MATLAB a donc été élaboré. Le problème consiste à calculer la réflectivité d'un empilement de couches minces sans utiliser d'approximation cinétique, en considérant la propagation d'une onde plane électromagnétique dans un empilement idéal de lames à faces parallèles et en utilisant la résolution des équations de Maxwell dans chaque milieu homogène traversé. Les solutions dans chaque couche sont ensuite reliées les unes aux autres par les conditions aux limites à chaque interface (conservation des composantes tangentielles du champ électrique et du champ magnétique). A partir de l'amplitude du champ électrique à l'intérieur du substrat, il est ainsi possible de calculer l'amplitude du champ électrique de l'onde réfléchie à la surface de l'empilement. Le

coefficient de réflexion en amplitude est donné par le rapport entre les amplitudes des champs réfléchis et incidents. Finalement, la réflectivité est calculée en prenant le module au carré du coefficient de réflexion en amplitude. Dans le cadre d'un système multicouche, ce calcul peut devenir complexe. L'introduction d'une méthode matricielle²⁷, où chaque couche est représentée par une matrice, permet un calcul plus simple, en particulier avec l'utilisation d'un logiciel matricielle tel que MATLAB.

2.2.4. *Microscopie électronique à transmission (MET)*

Une des méthodes pertinentes de caractérisation des films nanométriques est la microscopie électronique en transmission (MET)¹. Elle permet une imagerie de l'échantillon mais également une identification structurale (et parfois chimique si le microscope contient un analyseur de photons X, EDS) des phases par diffraction des électrons. L'observateur peut caractériser les défauts à l'interface et dans le volume. En contre partie, cette méthode nécessite une préparation des échantillons longue, délicate et destructive.

Certaines coupes MET ont été réalisées au CP2M sur un microscope JEOL (JEM-200 FX II) fonctionnant à 200kV et sur un MET Philips CM20 (200keV) pour les analyses EDS. D'autres échantillons ont été caractérisés au MFA à Budapest (Hongrie) dans le cadre d'une collaboration avec le Pr. J. Labar également sur un MET Philips CM20 (dans le cadre du programme Balaton).

a) Préparation des échantillons

La préparation des échantillons est très importante, et ceux-ci doivent être suffisamment minces (inférieur à 100nm d'épaisseur) pour être considérés comme transparents pour les électrons.

Nous avons fait préparer des lames minces pour des observations en vue transverse (« cross section »). Ces lames ont été découpées dans nos échantillons par FIB (Focus Ions Beam) dans le cas des analyses réalisées au CP2M, et par polissage mécanique et amincissement ionique pour les lames analysées au MFA.

b) Principe de fonctionnement du MET

La microscopie électronique s'apparente à la microscopie optique par son mode de fonctionnement. Les rayons lumineux sont ici remplacés par un faisceau d'électrons que l'on focalise par des lentilles magnétiques.

Les électrons du faisceau incident sont considérés comme cohérents (même direction, même énergie...) et donc assimilables à une onde plane monochromatique. La longueur d'onde des électrons est inférieure aux distances interatomiques. Un phénomène classique d'interférences se produit alors, lorsque le faisceau traverse l'échantillon mince : il y a diffraction des électrons. La loi de Bragg permet encore ici d'affecter les tâches observées et les plans diffractants (hkl).

Imagerie conventionnelle en 2 ondes :

Pour obtenir ce type d'image, il faut au préalable placer une seule famille de plans en condition de Bragg. On est alors en « 2 ondes ». L'image est obtenue en plaçant dans le plan focal, un diaphragme objectif qui ne laisse passer que le faisceau transmis (champ clair) ou que le faisceau diffracté (champ sombre).

L'image que l'on obtient révèle les variations locales des conditions de diffraction de la famille de plans diffractants.

La résolution dans ce mode d'observation est limitée par deux facteurs :

- Le diamètre du diaphragme objectif qui sélectionne le faisceau. Il influe sur la résolution par l'aberration sphérique du diaphragme.
- La largeur de la colonne dans laquelle les faisceaux interagissent entre eux : les excès ou les défauts d'intensités peuvent alors venir de n'importe quel point de la colonne. Elle est liée à l'épaisseur de l'objet et à l'angle entre les faisceaux transmis et diffractés.

Pour ces raisons, la résolution maximale est de l'ordre du nanomètre. L'étendue de la zone qui modifie les conditions de diffraction (une dislocation étendue à plusieurs nanomètres par exemple) peut être aussi un facteur limitatif de la résolution.

Imagerie haute résolution :

Pour observer un objet cristallin en haute résolution, il faut examiner une zone de faible épaisseur orientée suivant un axe de zone de faibles indices. Le cliché obtenu dans l'espace réciproque est alors centré.

Le faisceau transmis et les tâches diffractées les plus proches sont sélectionnés dans le plan focal objet à l'aide du diaphragme objectif. Ces tâches correspondent aux distances interplanaires les plus grandes de l'axe de zone considéré. Seules les tâches sélectionnées vont interférer et participer à la reconstruction de l'image. Le diaphragme objectif agit comme un filtre passe-bas. L'utilisation simultanée de plusieurs familles de plans distinctes permet d'obtenir un réseau de points que nous pouvons relier indirectement aux colonnes atomiques.

Un défaut étendu perturbe localement la diffraction du cristal. Les interférences provenant des zones perturbées seront différentes de celles du cristal parfait. Le défaut sera alors imaginé en haute résolution.

Analyse EDS :

Nous avons été amené pour notre étude à utiliser l'analyse EDS (Energy Dispersive Xray Spectrometry) couplée au MET. Cette technique fournit une information chimique. Elle est basée sur le processus d'ionisation des atomes de la matière analysée par les électrons incidents. Dans ce cas, il y a émission de photons X dont l'énergie est caractéristique de l'atome émetteur. Une analyse quantitative est alors possible.

2.2.5. *Microscopie électronique à balayage (MEB)*

La microscopie électronique à balayage permet principalement d'obtenir des informations au niveau de la morphologie et de la topographie de la surface des échantillons. Elle est aussi sensible à des différences de masse atomique par l'intermédiaire des électrons rétrodiffusés. Le MEB permet d'observer des détails de l'ordre du dixième de micron.

Le MEB est composé des mêmes éléments que le MET. La différence majeure entre les deux microscopes concerne la lentille objectif : cette lentille est placée en aval de l'échantillon dans le cas du MEB, alors qu'elle est placée en amont de l'échantillon dans le cas du MET.

Images obtenues par les électrons secondaires :

Les électrons secondaires, émis par le matériau, ont une faible énergie (inférieure à 50eV) et ne proviennent donc que des couches superficielles (environ 10nm) de l'échantillon. Les images obtenues avec les électrons secondaires donnent donc des renseignements sur la topographie de la surface des échantillons.

Images obtenues par les électrons rétrodiffusés :

Le contraste dans les images obtenues par les électrons rétrodiffusés est directement lié au numéro atomique des éléments (plus les atomes sont lourds, plus les électrons sont rétrodiffusés et plus l'image correspondante apparaît claire). Ces images donnent des indications sur des variations éventuelles de composition ou sur la présence de précipités.

2.2.6. *Rétrodiffusion des particules chargées (RBS)*

La spectroscopie de rétrodiffusion des particules chargées, connue aussi sous le nom de rétrodiffusion de Rutherford (RBS) permet de déterminer l'épaisseur et la composition des différentes couches d'un échantillon (silicium, métal, oxyde, siliciure, etc...).

Principe de RBS

Les échantillons sont placés dans une enceinte sous vide. Une expérience de rétrodiffusion consiste à envoyer sur l'échantillon à analyser, un faisceau d'ions hélium (${}^4\text{He}^+$) de forte énergie (1-2.5 Mev). Les particules rétrodiffusées par les

atomes de la cible, sont détectées sous un angle θ par rapport à la direction initiale du faisceau.

Le spectre d'énergie de ces particules est caractéristique de la nature et de la répartition en profondeur des éléments présents dans la cible. L'interaction élastique d'une particule légère de masse m et d'énergie E_0 avec un atome de la cible de masse M peut être décrite en première approximation, comme un choc élastique l'énergie E de l'ion rétrodiffusé par des atomes situés à la surface de l'échantillon, sous l'angle θ est :

$E = K(m, M, \theta) E_0$ Où K est le facteur cinématique qui ne dépend que de m , M et E_0 .

Le spectre RBS d'une couche d'un matériau est le nombre H d'ions détectés par unité d'énergie, en fonction de l'énergie détectée W .

Ainsi nous pouvons lire la nature des éléments par leur position sur l'axe des énergies, l'épaisseur des couches par la largeur des fenêtres sur ce même axe et la composition sur l'axe vertical. Par exemple la figure 9 eprésente le spectre idéal d'une couche A_mB_n sur un substrat B . Ce spectre est la superposition de deux spectres : celui dû à la rétrodiffusion par des atomes A et celui dû à la rétrodiffusion par les atomes B . L'épaisseur de la couche A_mB_n est proportionnelle aux différences d'énergie $\Delta W_A^{A_mB_n}$ et $\Delta W_B^{A_mB_n}$; la composition est proportionnelle à $H_A^{A_mB_n}$ et $H_B^{A_mB_n}$.

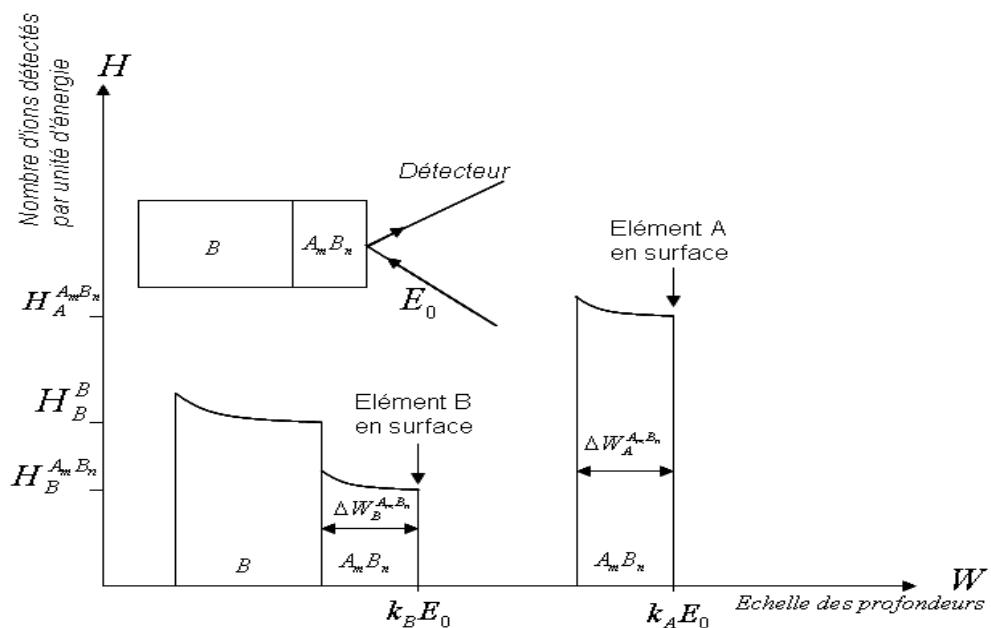


Figure 12 : Spectre RBS idéal d'une couche A_mB_n sur un substrat B

Le programme RUMP (ou SIMNRA) est utilisé pour simuler les spectres de RBS²⁹. La simulation nous permet de déterminer de manière interactive les épaisseurs et les concentrations des couches dans notre échantillon.

Les expériences ont été réalisées au CENBG (Centre d'Etudes Nucléaires de Bordeaux Gradignan). Les échantillons sont placés dans la chambre d'analyse sous un vide de 2×10^{-6} torr, la zone à étudier étant face au faisceau de particules incidentes. Ce dernier est constitué par un flux d'ions He⁺ d'énergie égale à 1.3 MeV délivré par l'accélérateur électrostatique de type Van De Graaff du CENBG, et forme sur la cible un courant incident de quelques nA pour une surface d'analyse de quelques mm².

Les particules incidentes rétro-diffusées par les noyaux des atomes cibles sont détectées à 155° de la direction initiale (pour un angle d'incidence de 80° entre la normale à la cible et la direction du faisceau : $\alpha=10^\circ$ et $\theta=155^\circ$ en notation SIMNRA) et après traitement par la chaîne d'acquisition formeront des spectres. Sur ceux-ci sera porté en abscisse l'énergie des particules détectées après rétro-diffusion qui est traduite en nombre de canaux par la chaîne d'acquisition, et en ordonnée le nombre de ces particules vues par le détecteur qui représenteront la concentration de l'élément détecté à une profondeur donnée. Ainsi sur le spectre apparaîtra la réponse des constituants principaux de l'échantillon, qui formera des paliers dans le cas de matériaux massifs, et des pics dans le cas de couches minces.

2.3 Mesures électriques

2.3.1. Mesures résistivité 2 pointes

La mesure de résistivité 2 pointes est la plus simple et la première à avoir été utilisée. Cette technique est utilisée aujourd'hui principalement pour surveiller le bon déroulement des étapes de fabrications. Le principe est simple : un courant I est envoyé au travers du matériau cible, et la tension V est mesurée, puis on applique la

loi d'Ohm $U=R_T I$, où R_T est la résistance carrée totale, comprenant la résistance que l'on désire mesurer ($R_{\text{siliciure}}$). La figure ci-dessous représente la coupe transversale d'une ligne serpentine et les différentes résistances induites par le contact entre une pointe et son plot.

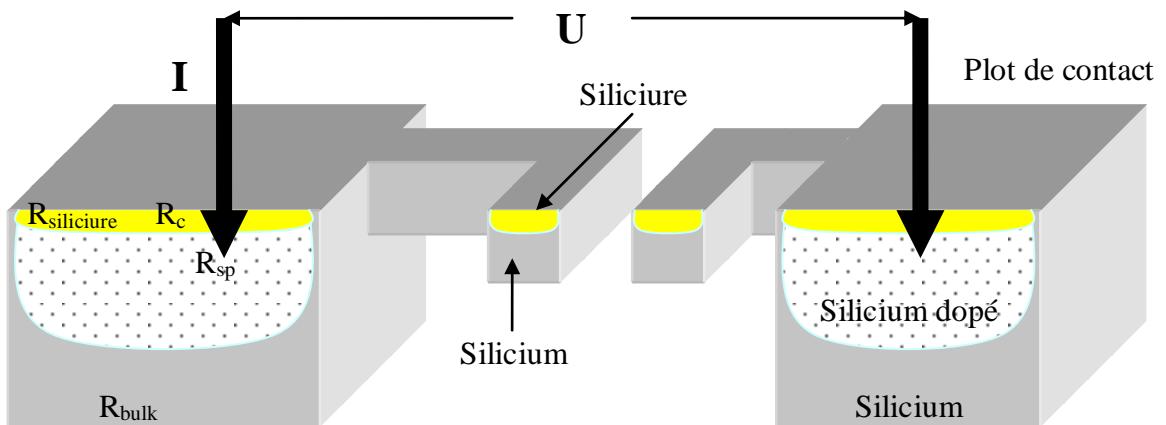


Figure 13 : Schéma d'une coupe transversale d'une ligne serpentine et résistances associées à la mesure

La résistance carrée totale peut s'écrire :

$$R_T \approx 2R_c + R_{sp} + R_{bulk} + R_{\text{siliciure}} \quad \text{Équation 16}$$

R_c est la résistance de contact, R_{sp} est la « spreading resistance » (résistance dans le silicium directement sous le contact), R_{bulk} est la résistance de volume du silicium et $R_{\text{siliciure}}$ est la résistance du siliciure que l'on veut mesurer. Le dopage du silicium au niveau des plots permet d'abaisser les résistances R_{sp} et R_{bulk} .

Des mesures de résistivité 2 pointes ont été réalisées à ATMEL sur des échantillons recuits de Co/Si(100) et Ni/Si(100). Généralement, une rampe de tension (0-5V) est appliquée entre les plots de contact. La mesure du courant permet de déterminer la résistance carrée.

2.3.2. Mesures de résistivité 4 pointes (*in situ* et *ex situ*)

La mesure de résistivité quatre pointes est une mesure de résistance de surface^{13,16,30,31}. On l'utilise couramment dans l'industrie microélectronique lors des caractérisations électriques des dispositifs. Il existe plusieurs configurations spatiales

des pointes sur la surface. La figure 11 représente le montage en ligne des quatre pointes qui avait été retenu lors de la conception de ce dispositif. Les mesures ont été réalisées en continu lors de traitement thermique de nos échantillons. La résistivité est une caractéristique de chaque phase. Cette mesure permet donc de déterminer les phases basses résistances, au cours de la formation, mais également d'observer leur domaine de stabilité thermique.

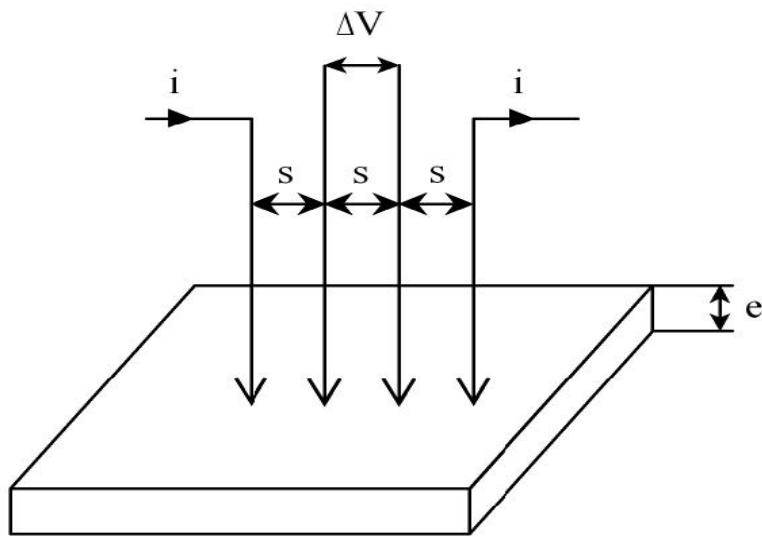


Figure 14 : Principe de mesure de résistivité quatre pointes, pour un montage en ligne

a) Principe de la mesure de résistivité 4 pointes

Le principe de la mesure est simple car il suffit d'injecter un courant I par l'intermédiaire de deux pointes et de récupérer la tension par les deux autres pointes. Ainsi, de la loi d'Ohm $V = RI$, nous pouvons déterminer directement la résistance carrée qui varie comme l'inverse de l'épaisseur de la couche comme le montre la relation suivante

$$R_s = K \frac{V}{I} = \frac{\rho}{e} \quad \text{Équation 17}$$

où R_s (Ω/\square) est la résistance de surface, V (V) la tension, I (A) l'intensité, K un facteur

de correction, ρ ($\Omega \cdot m$) la résistivité et e , l'épaisseur.

La variable K dépend de la géométrie de l'échantillon, de la résistance de contact entre la pointe et l'échantillon ainsi que l'espacement des pointes. En considérant certaines hypothèses (pointes identiques, écart entre pointes constant, surface de l'échantillon supposée infinie...), le facteur K peut être calculé : **K = 4.53**

b) Le dispositif utilisé et les améliorations apportées

Les mesures de résistivité « *in situ* » ont été réalisées avec le montage schématisé sur la figure 12. Ce montage comporte :

- Une cellule de quartz contenant l'ensemble du dispositif de mesure. Un vide de l'ordre de 10^{-7} mbar est maintenu grâce à un groupe de pompage turbomoléculaire.
- Une canne de quartz supportant l'échantillon. Les 4 pointes en tungstène et le thermocouple sont gainés de tiges en alumine.
- Une alimentation en courant continu et stabilisé délivrant une intensité de 4mA. Un voltmètre se charge de la mesure de tension.
- Un four mobile alimenté en courant par un gradateur de puissance.
- Un système d'asservissement et d'acquisition informatique (LABVIEW)

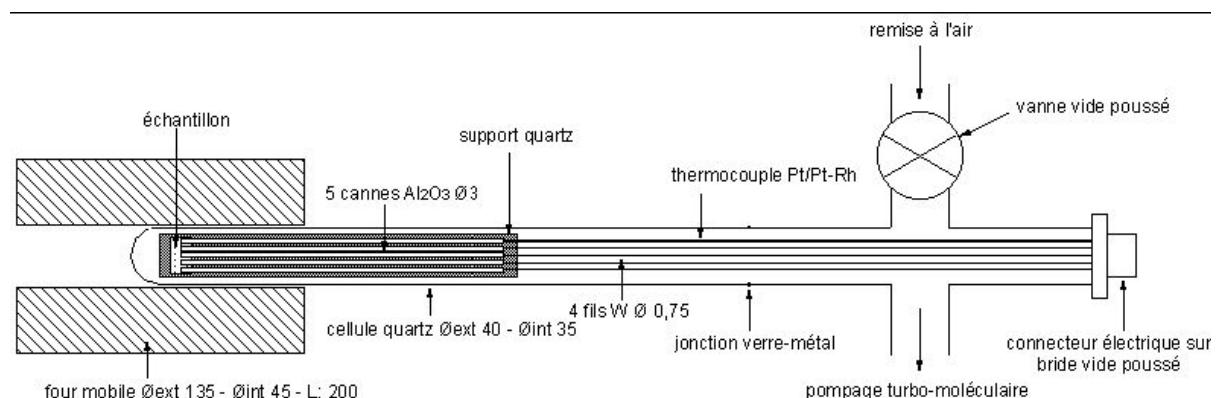


Figure 15 : Représentation schématique de la canne de résistivité 4 pointes

L'amélioration du système existant s'est portée sur la réalisation d'une interface Labview. Les signaux électriques provenant du connecteur, et les mesures de tensions des thermocouples (four et échantillon) sont récupérées sur une carte d'acquisition en temps réel. Un programme de régulation a été intégré et permet à la

fois des mesures isothermes et isochrones. Le gradateur est piloté par cette interface. Tous les signaux sont enregistrés en temps réel (1 points de mesure toutes les 0.5s, ce paramètre est également changeable).

Un meilleur contrôle de la température a pu être obtenu, dû en particulier à l'inertie importante du four. La régulation peut désormais se faire soit avec le thermocouple du four, soit avec celui de l'échantillon.

Références du chapitre II

-
- ¹ A. Baudrant, F. Tardif, C. Wyon, « Caractérisation et nettoyage du silicium » Lavoisier (2003).
- ² Yann-Mai Jiang, thèse “A computer-controlled sputtering device”, Orsay (1992).
- ³ B.Rother and H.A. Jehn, surface and Coatings Technology, **62** (1993) 635-640.
- ⁴ B. Rother, Surface and Coatings Technology, **64** (1994) 155-159.
- ⁵ Matjaz Panjan, Miha Cekada, Peter Panjan, Tomaz Peterman, Plasma Process. Polym. **4** (2007) 921-926.
- ⁶ Z. Zhou, W.M. Rainforth, B. Rother, A.P. Ehiasarian, P.Eh. Hovsepian, W.-D. Munz, Surface and Coatings Technology **183** (2004) 275-282.
- ⁷ B.Rother and H.A. Jehn, surface and Coatings Technology, **62** (1993) 635-640.
- ⁸ B. Rother, Surface and Coatings Technology, **64** (1994) 155-159.
- ⁹ Matjaz Panjan, Miha Cekada, Peter Panjan, Tomaz Peterman, Plasma Process. Polym. **4** (2007) 921-926.
- ¹⁰ Z. Zhou, W.M. Rainforth, B. Rother, A.P. Ehiasarian, P.Eh. Hovsepian, W.-D. Munz, Surface and Coatings Technology **183** (2004) 275-282.
- ¹¹ V.E. Borisenko, P.J. Hesketh, Rapid Thermal Processing of Semiconductors (Plenum Press, New York, 1997).
- ¹² JIPELEC, JetFirst 100/150, User's Manual. <http://www.jepelec.com>.
- ¹³ P.S Lee, « Enhanced stablity of Nickel silicide for advanced CMOS silicon technologies », PhD thesis, National university of Singapore, 2001.
- ¹⁴ Charles Kittel, « Physique de l'état solide », Dunod, Paris, 1998.
- ¹⁵ J.-P. Eberhart, « Analyse structurale et chimique des matériaux », Bordas, Paris, 1989.
- ¹⁶ Fabrice Nemouchi, « Réactivité de films nanométriques de nickel sur substrats silicium-germanium», PhD thesis, Université d'Aix-Marseille III, 2005.
- ¹⁷ J. Portas. Diffraction des rayonnements. 1999.
- ¹⁸ Joint Comitee on powder diffraction standard. Swarthmore.
- ¹⁹ Jean Protas "Diffusion des rayonnements" Dunod, Paris, 1999.
- ²⁰ A. Guinier "Théorie et technique de la radiocristallographie" Dunod (Paris) 1964.
- ²¹ B.L. Henke, P. Lee, T.J. Tanaka, R.L. Shimabukuru, B.K. Fujikawa, Atomic Data and Nuclear Data Tables, 27, n°1 (1982).
- ²² G. Bruhat, Cours d'optique, Masson et Cie, Paris (1954).
- ²³ H.Kiessig, Ann. Physik, 10 (1931) p.769.
- ²⁴ O. Durand, V. Berger, R. Bisaro, et al., Mat. Sci. Semicon. Proc. **4** (1-3) (2001) 327.
- ²⁵ B. L. Henke, E. M. Gullikson, J.C. Davis, Atom. Data Nucl. Data Tables, 54 (1993) 181.
- ²⁶ O. Durand, VIDE **57** (204) (2002) 387.
- ²⁷ O. Durand, V. Berger, R. Bisaro, et al., Mat. Sci. Semicon. Proc. **4** (1-3) (2001) 327.
- ²⁸ F. Bridou, B. Pardo, J. Phys. III France 4 (1994) 1523.
- ²⁹ L. R. Doolittle, Nucl. Inst. Meth. B **9** (1985) 334.
- ³⁰ D. R. Zrudsky, H. D. Bush, J. R. Fasset, the review of scientific instruments, **37** (7) (1966) 885-890.
- ³¹ D. K. Schroder, « Semiconductor Material and Device Characterization », Wiley-Interscience, 1998.

Chapitre III

Résultats

3.1 Caractérisation après dépôt des échantillons Ni(x%Pt)/Si(100)

Des films de 14nm, 25nm et 50nm de Ni alliés à x % de Pt'', 0%<x<25%, ont été codéposés par pulvérisation cathodique sur substrat de Si(100) non dopé, en utilisant deux cathodes de métaux purs (Ni et Pt). La variation de concentration en Pt a été obtenue en faisant varier la puissance appliquée sur la cathode de nickel, pour une puissance appliquée sur la cible de platine constante (cf chapitre II). Pour avoir une épaisseur de couche uniforme, le substrat a été mis en rotation durant le dépôt à une vitesse constante nominale de 7tr/min. Les films réalisés ont des pourcentages en platine allant de 0% à 25%.

Afin de connaître l'état initial de nos différents systèmes, des mesures de DRX et de RRX ont été réalisées, ainsi que des mesures de TEM, RBS et Rs ex situ.

3.1.1 *Texture des films et estimation du pourcentage de Pt*

La figure 1 montre les spectres de DRX réalisés après dépôt sur les échantillons (épaisseur 50 nm) codéposés avec différents pourcentages de Pt. Nous observons que pour les échantillons de nickel pur, le film est texturé suivant la

direction (111). Lorsque l'on rajoute du platine, les films sont moins texturés : deux orientations sont observées, l'orientation (111) et (200).

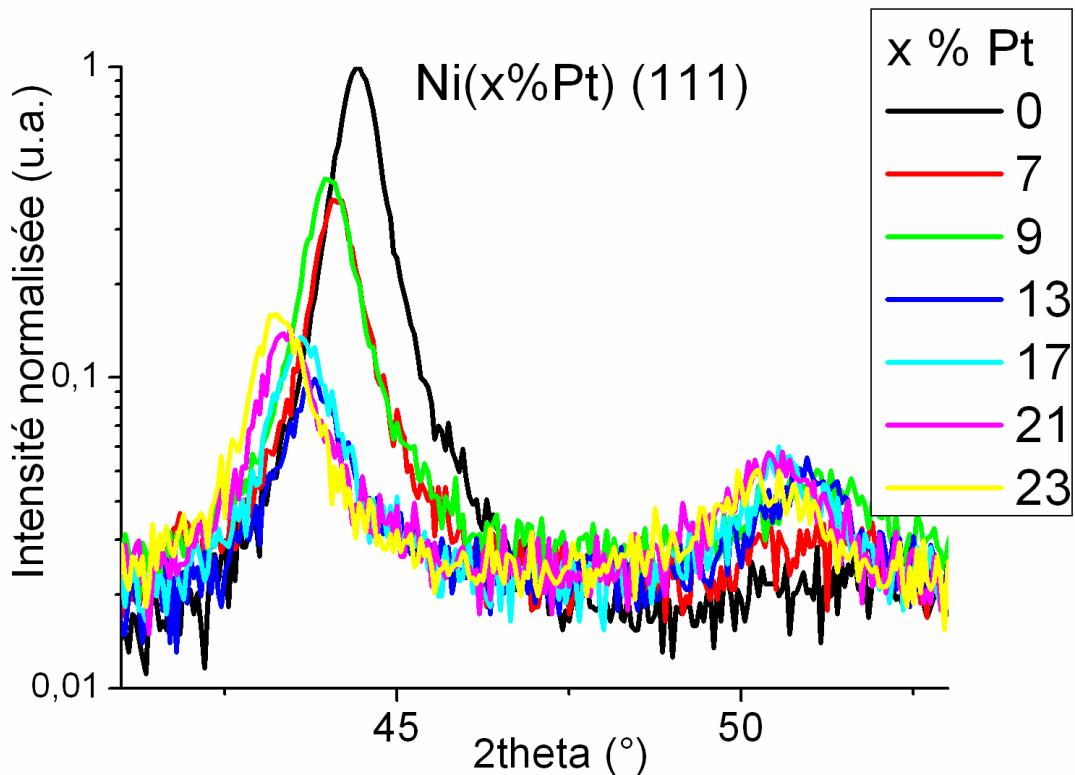


Figure 1 : Ni(x%Pt, 50nm)/Si(100) après dépôt : diagrammes de DRX normalisés.

Le platine et le nickel forment une solution solide Ni(Pt) quel que soit le pourcentage de Pt, avec deux mises en ordre possibles (cf Chapitre I). Dans la gamme explorée ici, nous sommes en présence d'une solution solide Ni(Pt). Le paramètre de maille du platine vaut $a_{Pt}^0 = 3.924 \text{ \AA}$, alors que le paramètre du nickel est $a_{Ni}^0 = 3.524 \text{ \AA}$ à la température ambiante. L'introduction de platine décale donc le pic du Ni(Pt)(111), centré à $2\theta=44.49^\circ$ sans platine, vers les angles inférieurs, comme le montre la figure 1. En utilisant la loi de Bragg, la mesure des angles de diffraction de chacun des pics nous permet de calculer le paramètre de maille a du Ni(Pt)(111), appelé « *a mesuré* » :

$$a_{mesuré} = \frac{\lambda\sqrt{3}}{2\sin\theta} = d_{111}\sqrt{3} \quad (\text{Ni, structure cubique face centrée}).$$

La quantité de Pt moyenne que contient l'alliage formé après dépôt, $\text{Ni}_{1-x}\text{Pt}_x$, est estimée en appliquant la loi de Vegard entre les paramètres de maille du Ni pur et Pt pur :

$$a_{\text{Ni}_{1-x}\text{Pt}_x} = x a_{Pt} + (1-x) a_{Ni}$$

On suppose dans ce cas que le film n'est pas contraint.

| | | | | | | | |
|--|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| 2θ mesuré(°) Ni(x%Pt) (111) | 44.46 | 44.11 | 44.01 | 43.81 | 43.60 | 43.41 | 43.29 |
| \approxx%Pt | 0 | 7 | 9 | 13 | 17 | 21 | 23 |

Tableau 1 : Mesure des angles de diffraction en 2 θ du Ni(x%Pt) (111) de la figure 1. Estimation du pourcentage de Pt associé.

Le tableau 1 rassemble les mesures des angles de diffraction en 2 θ du pic Ni(Pt) (111) de la figure 1, ainsi que l'estimation du pourcentage de Pt associé.

3.1.2 Composition et structure des films

a) caractérisation par RRX

La figure 2 présente les courbes de RRX sur nos échantillons codéposés Ni(x%Pt, 50nm)/Si(100) juste après dépôt, soit tracées en échelle logarithmique (données brutes avec présence du plateau de réflexion totale au début des courbes), soit tracées en échelle linéaire après correction de la ligne de base (voir Chapitre II, § 2.2.2). Plusieurs observations peuvent être faites :

- Pour tous les spectres, 2 modulations apparaissent toujours, y compris dans le cas du nickel pur : nos films codéposés sont donc composés de 2 couches distinctes, une couche d'environ 40nm et une autre beaucoup plus petite (quelques nm).
- L'épaisseur de la couche la plus fine n'est pas toujours la même. Elle semble être maximale pour des pourcentages de Pt compris entre 7% et 17% environ.
- On voit apparaître, pour tous les échantillons contenant du Pt, un, voire deux pics de forte intensité qui se décalent avec l'augmentation de la concentration en Pt. Ces pics sont caractéristiques d'une structure périodique, donc d'une multicouche.

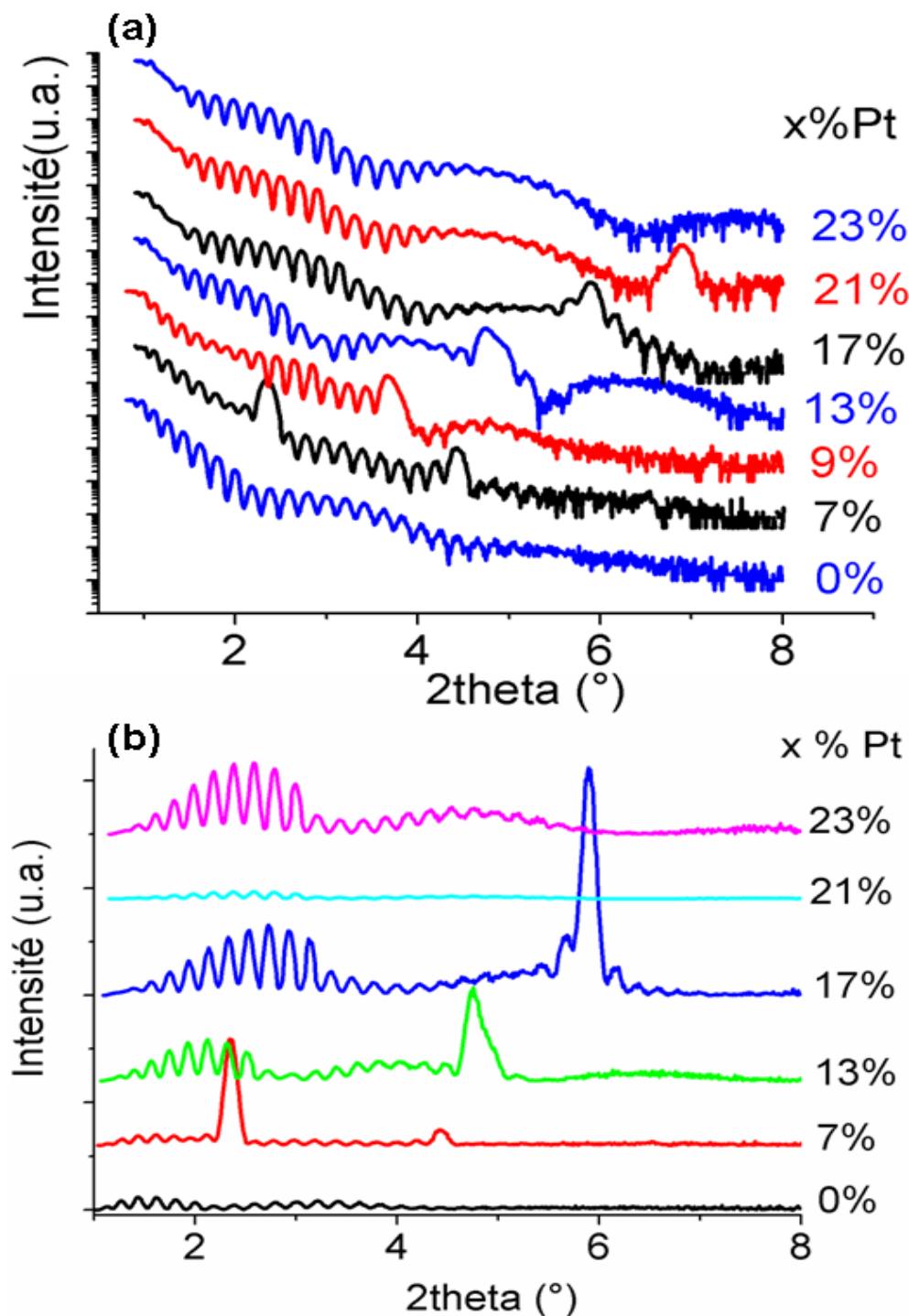


Figure 2 : Ni(x%Pt, 50nm)/Si(100) après dépôt : courbes de RRX (a) tracées en échelle logarithmique (b) tracées en échelle linéaire après correction de la ligne de base

Lors de la codéposition Ni(Pt), le fait de déposer en multicouche signifie qu'en un point du substrat, les vitesses de dépôt des deux matériaux varient périodiquement pendant le temps de dépôt, et que cette variation est liée à la rotation du porte-substrat. Ce phénomène est connu dans le cas des bâts de pulvérisation multi-

cibles, et a été expliqué dans des configurations de dépôt particulières (cf Chapitre II. § 2.1.2).

La période de la multicoche peut être mesurée à partir des courbes RRX, en utilisant la position angulaire soit du premier, soit des deux premiers pics de Bragg. La figure 3 montre la période de la multicoche mesurée par RRX, et la période calculée en prenant en compte l'épaisseur totale (e_{tot} , obtenue par RRX, franges de Kiessig), la vitesse de rotation du porte échantillon (ω_r) et le temps de dépôt (t_d).

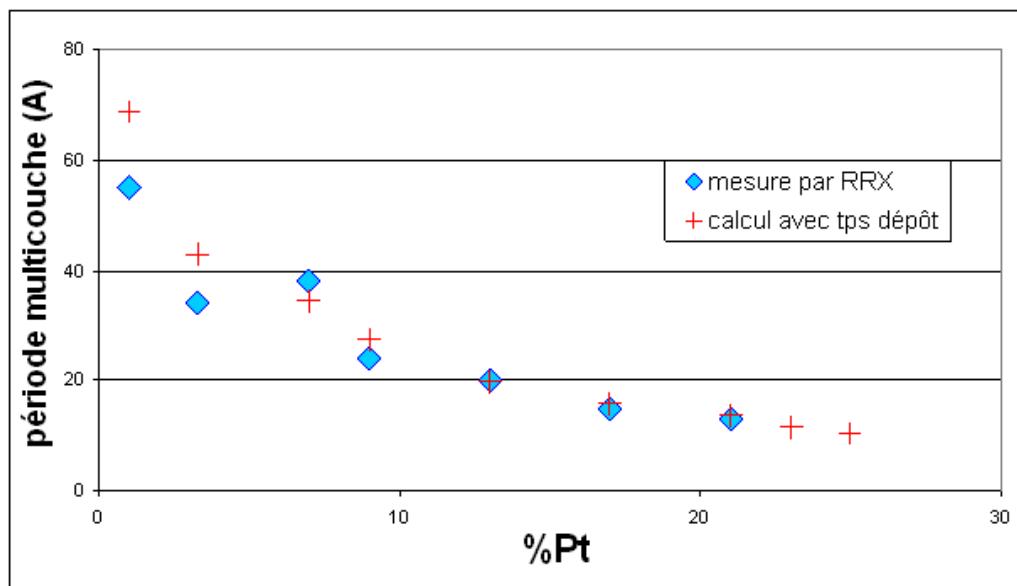


Figure 3 : Période de la multicoche mesurée (par RRX) ou calculée ($e_{tot}/\omega_r/t_d$) en fonction du pourcentage de platine pour les films Ni(x%Pt, 50nm)/Si(100) après dépôt ; e_{tot} est l'épaisseur totale du film, ω_r est la vitesse de rotation du porte échantillon et t_d est le temps de dépôt.

On peut voir que les deux valeurs sont assez proches, ce qui semble indiquer que la période des multicoques déposées dépend bien de la vitesse de rotation du porte substrat. Pour les pourcentages de Pt supérieurs à 20% environ, la période de la multicoche est trop faible pour que les pics de Bragg correspondants puissent être mesurés sur la gamme angulaire ($0^\circ \leq 2\theta \leq 8^\circ$) sondée lors des mesures de reflectivité. La relation entre période des multicoques et vitesse de rotation du porte substrat est confirmée par la figure 4 qui représente le nombre de périodes (épaisseur totale sur la valeur de la période, calculées par RRX), en fonction du temps de dépôt pour une rotation de 7tr/min. On peut noter que les points sont

alignés, et que la pente de la droite ainsi formée est de l'ordre de 7 ; ceci permet de vérifier et de conclure que le nombre de périodes est bien directement proportionnel au temps de dépôt :

$$N = \omega_r \times t_d$$

avec N le nombre de périodes,

ω_r la vitesse de rotation du porte substrat,

t_d le temps de dépôt.

Finalement, on peut en déduire que la période des multicouches déposées est dans ce cas égale à :

$$d = \frac{e_{tot}}{\omega_r \times t_d}$$

avec d la période de la multicouche,

e_{tot} l'épaisseur totale du dépôt.

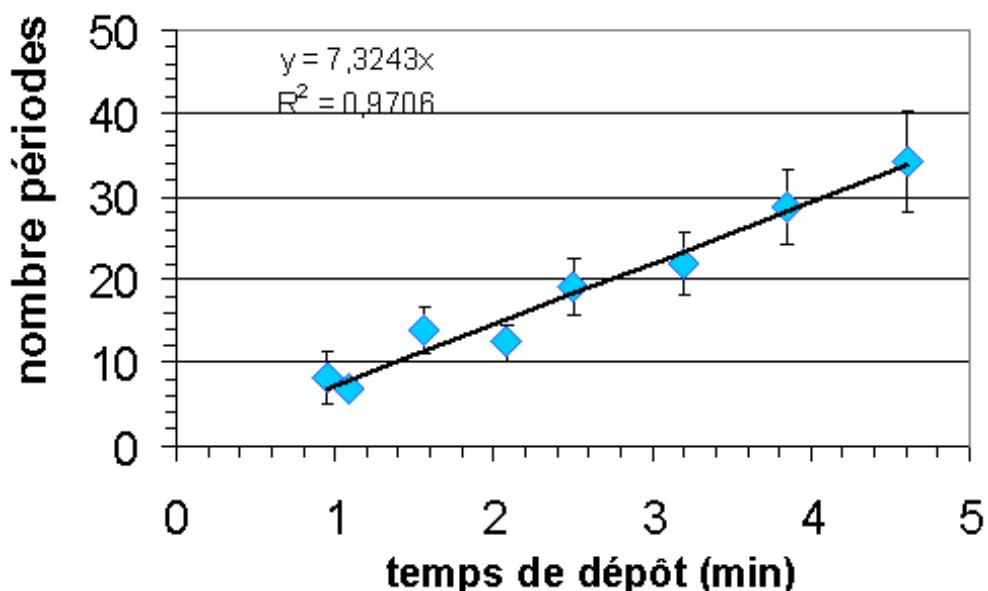


Figure 4 : Nombre de périodes calculé par RRX en fonction du temps de dépôt (rotation 7tr/min)

b) caractérisation par MET

- films de Ni pur :

La figure 5 montre deux coupes transversales d'un film de 40 nm Ni / Si(100). On peut constater sur la Figure 5 (a) que le film de nickel déposé est polycristallin avec la présence d'un mélange entre Ni et Si à l'interface Ni/Si. L'image en haute résolution (figure 5(b)) permet d'observer les plans atomiques du substrat de silicium,

mais également la nanocristallinité de la couche à l'interface Ni/Si (d'une épaisseur de 3-4nm environ). Cette couche formée lors du dépôt a déjà été observée dans la littérature, et il a été montré que sa composition était proche de celle de NiSi¹.

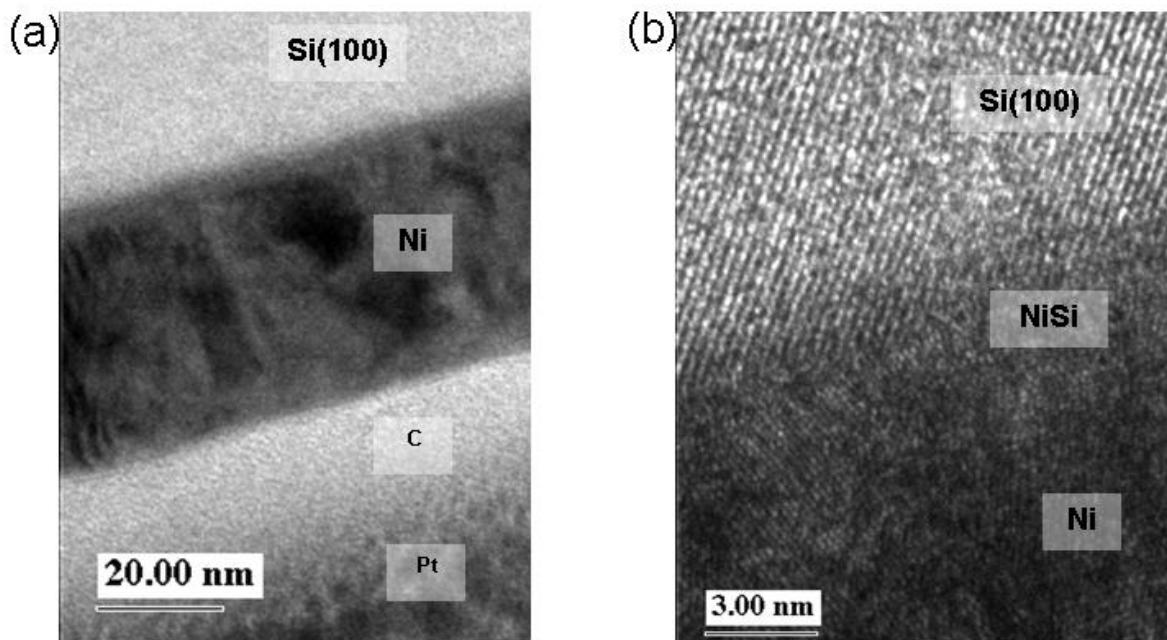


Figure 5 : Ni(40nm)/Si(100) après dépôt : coupe transversale a) MET b) METHR.

- films de Ni(x%Pt) :

La figure 6 montre une coupe transversale d'un échantillon codéposé de 25 nm Ni(13%Pt)/Si(100). Ces images permettent d'observer la qualité des interfaces de cet système. La figure 6(a) illustre en effet la planéité de la couche, que ce soit en surface, ou à l'interface film - substrat. D'autre part, on peut observer la encore une couche de mélange à l'interface Ni(Pt)/Si (d'une épaisseur de 3-4nm environ).

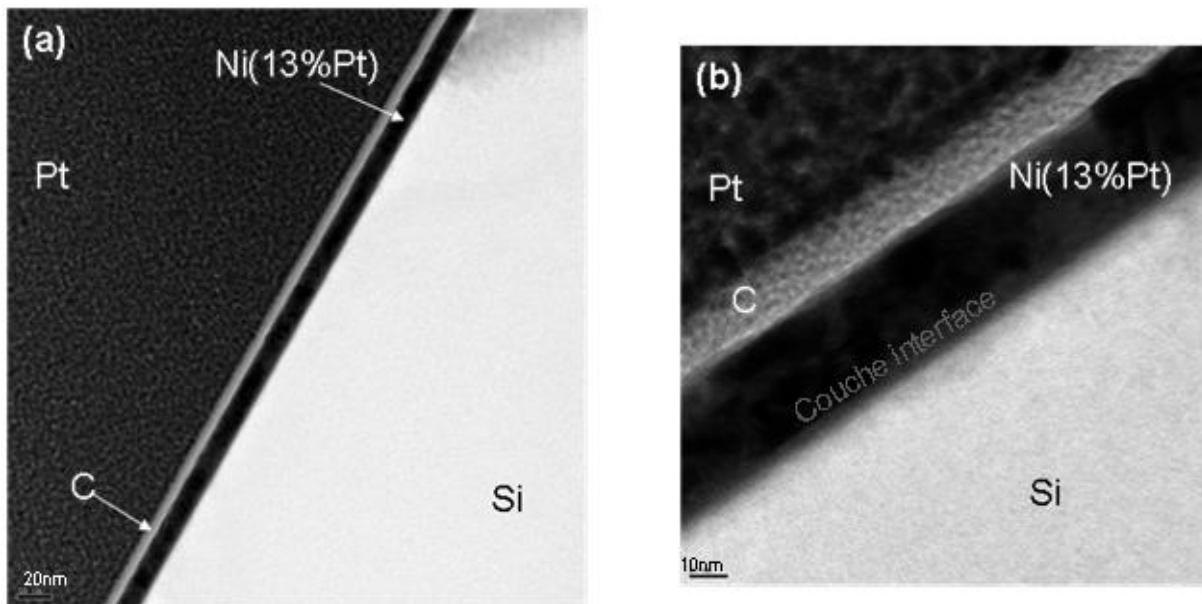


Figure 6 : Ni(13%Pt, 25nm)/Si(100) après dépôt : coupe transversale par MET.

c) caractérisation par RBS

- composition des films de Ni(x%Pt)/Si(100) codéposés :

La figure 7 présente le spectre RBS d'un échantillon de 25nm Ni(13%Pt)/Si(100) codéposé, et la simulation réalisée grâce au logiciel SIMNRA. Le tableau rassemble les paramètres introduits dans la simulation.

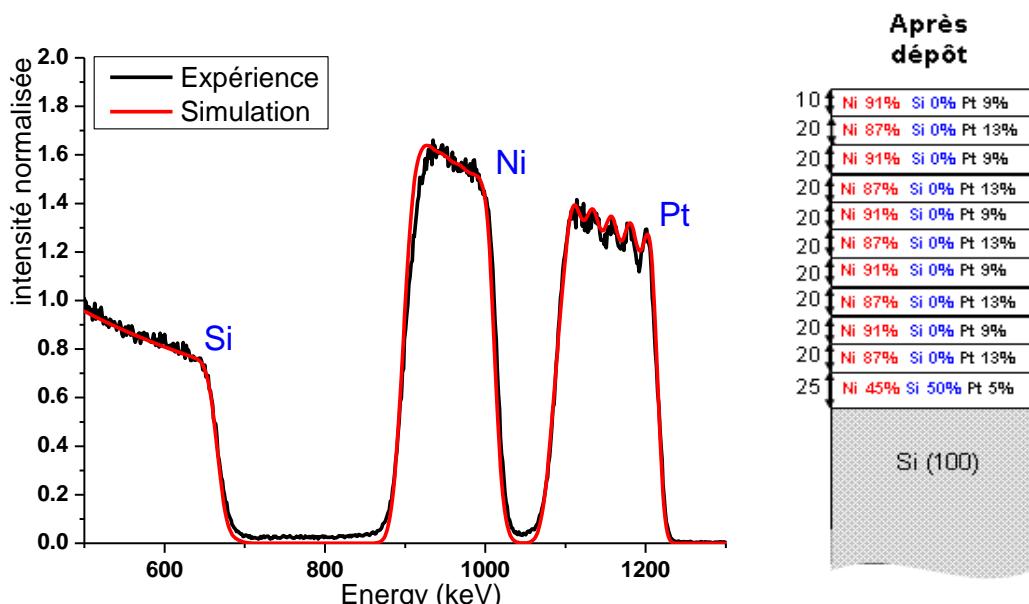


Figure 7 : Spectre RBS réalisé après dépôt sur un échantillon de Ni(25nm, 13%Pt)/Si(100) codéposé. Les épaisseurs sont données en 10^{15} at/cm².

Le spectre RBS présente des modulations très nettes de la concentration de Pt dans la couche. Les paramètres introduits dans la simulation nous montrent que le film de Ni(13%Pt) codéposé est formé de 5 bicouches de 4-5nm, Ni(13%Pt, 2nm)/Ni(9%Pt, 2nm) et d'une phase riche en nickel de 5-6 nm à l'interface avec le substrat. Les paramètres de la simulation indiquent que cette couche de mélange à l'interface a une composition proche de NiSi. D'autre part, les bicouches étant de même épaisseur et de concentration en Pt de 9% et 13%, le film a donc une composition moyenne en Pt de l'ordre de 11%.

⇒ Notons que nous continuerons dans cette étude à appeler cet échantillon Ni(13%Pt), en se référant au pourcentage de Pt estimé par DRX.

3.1.3 Mesures électriques

La figure 8 présente la résistance surfacique en fonction du pourcentage de platine présent dans les films de Ni.

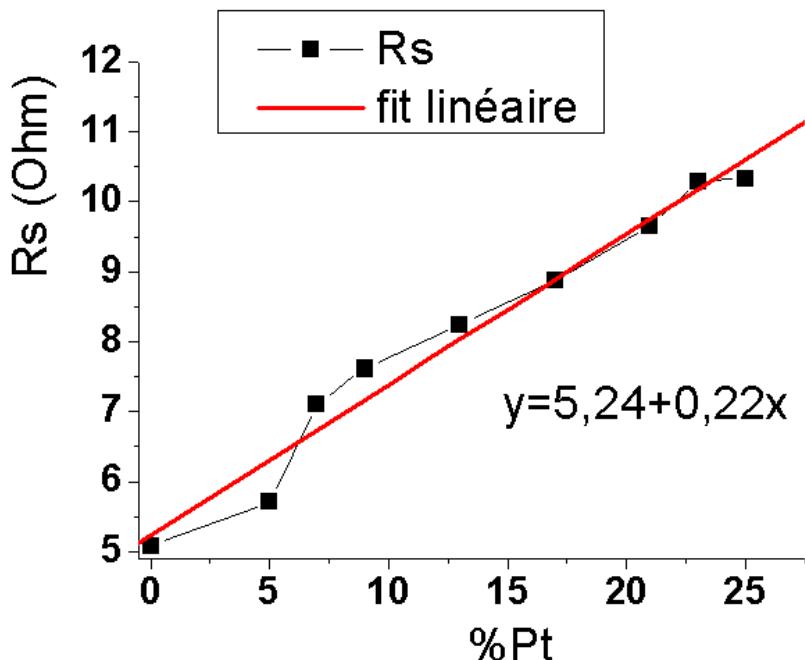


Figure 8 : Mesures de résistance carrée des échantillons de Ni(x%Pt, 50nm)/Si(100) après dépôt.

Sans surprise, l'ajout de Pt dans les films de Ni, augmente la résistance du film (règle de Nordheim). On passe de 5Ω pour le Ni pur à environ 10Ω pour l'alliage Ni(25%Pt). On peut considérer sur cette gamme de pourcentages, que la variation de la résistance carrée en fonction du pourcentage de Pt est linéaire.

3.1.4 Comparaison avec l'industrie

Dans cette étude, qui concerne l'intégration du NiSi allié au Pt dans les mémoires Flash, il est important de savoir si les films déposés au laboratoire dans un bâti de pulvérisation destiné à la recherche sont de qualité comparable à ceux qui sont réalisés dans des bâtis industriels. L'évaluation de la qualité des dépôts (cristallinité, texture et rugosité) s'est faite par diffraction et réflectivité des rayons X. Une fois le protocole de dépôt établi, des dépôts ont été réalisés et comparés à ceux obtenus par la société Applied Materials (AMAT).

Les figures 9 et 10 représentent respectivement les courbes de réflectivité et de diffraction des rayons X de dépôts de nickel (allié ou non au platine) obtenus, soit au laboratoire, soit par la société AMAT.

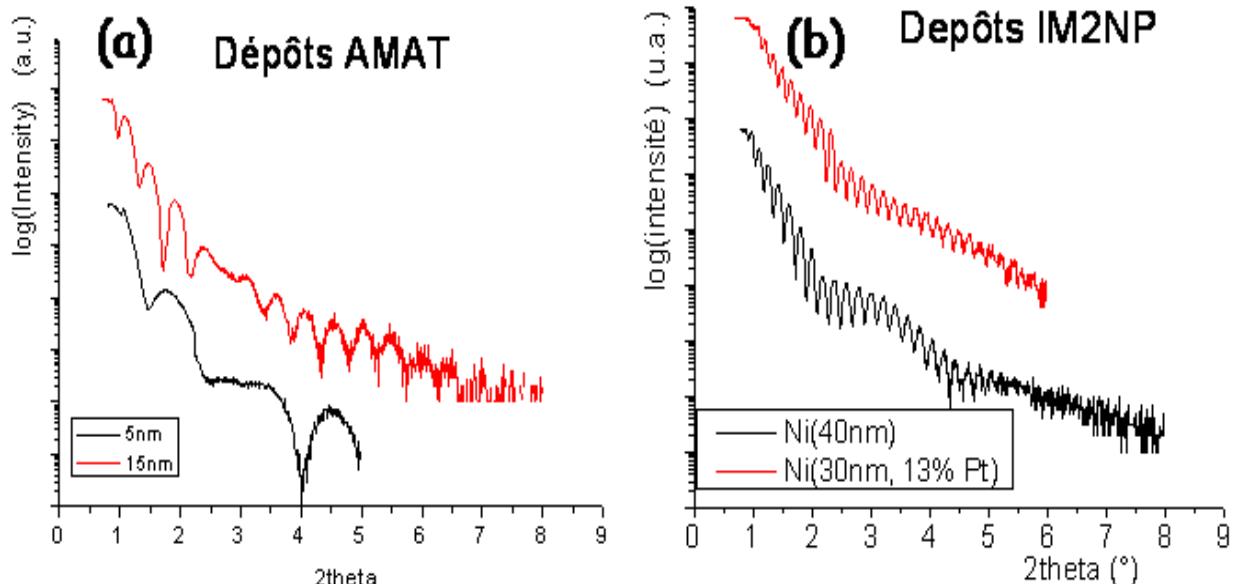


Figure 9 : Courbes de réflectivité réalisées après dépôt de Ni(Pt)/Si(100) a) pour des échantillons d'Applied Materials (AMAT), Ni pur b) pour des échantillons obtenus au laboratoire

Les épaisseurs de film ne sont pas comparables, mais, et quelle que soit l'origine du dépôt, nous pouvons constater la présence de 2 couches : le nickel, et la phase amorphe ou nanocristalline que nous avons déjà évoquée. En termes de rugosité, les simulations des courbes de RRX ont permis de montrer que les films de Ni(Pt) étaient peu rugueux, la valeur moyenne étant comprise autour de 5Å.

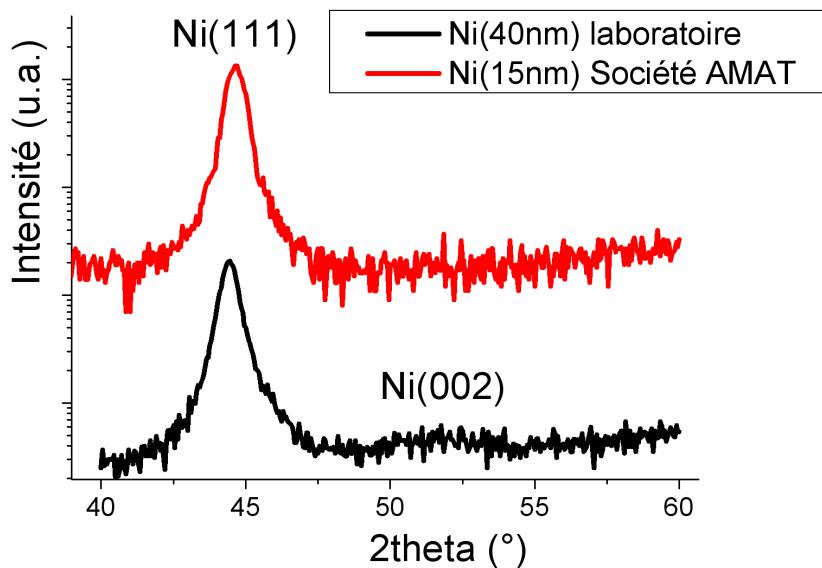


Figure 10 : Comparaison des courbes de diffraction des rayons X obtenus sur des échantillons Ni/Si(100) de Applied Materials (AMAT) et du laboratoire

Concernant la structure cristalline des couches, on peut voir sur la figure 10 que les films de nickel déposés par AMAT ne présentent qu'un seul pic de diffraction selon la direction (111) du Ni. On a donc dans ce cas une texture très importante des films dans cette direction. Les films déposés au laboratoire sont également fortement orientés dans la direction (111) du Ni, mais on peut observer également un pic de diffraction supplémentaire, beaucoup moins intense, correspondant à la réflexion (002) du nickel.

Résumé :

Globalement, tous les dépôts réalisés sont formés de deux couches, et ce quel que soit le pourcentage de Pt : la couche la plus épaisse correspond au métal (ou à l'alliage) et elle est formée d'une multicouche périodique dans laquelle la concentration de Pt oscille régulièrement. A l'interface entre le Ni(Pt) et le substrat,

une couche de faible épaisseur (3-5 nm) se forme lors du dépôt. Cette couche, qui n'est pas clairement identifiée est amorphe ou nanocristalline ; sa composition est comprise entre celle de Ni_2Si et celle de NiSi , et elle est pauvre en Pt (autour de 5%).

Dans le cas des films de Ni(25nm, 13%Pt) codéposés, nous avons pu voir par des mesures de RBS que la période de la multicoche est de 4-5nm environ, et que la concentration moyenne en platine était plutôt de l'ordre de 11% de platine. Cependant, le pourcentage de Pt étant estimé par les mesures de DRX, nous avons gardé les notations correspondant à ces mesures.

Notons enfin que nous considérons les concentrations en Pt sont exprimés en pourcentages atomiques (et non massiques).

3.2 Système Ni/Si(100)

Des films pleine-plaque de Ni(40nm) ont été déposés par pulvérisation cathodique sur Si(100) non dopé et nettoyé par attaque chimique (solution HF). Tous les dépôts de nickel ont été réalisés au laboratoire. L'objectif de ces expériences est de vérifier la séquence de phases des siliciures formés, et d'avoir une référence comparable en termes d'expériences aux autres systèmes étudiés.

3.2.1 Séquence de formation

Des mesures de DRX (figure 11) *in situ* ont été réalisées sur un échantillon de Ni(40nm)/Si1(00) en rampe de 100°C à 400°C, par paliers de 10°C. Nous cherchons à pouvoir comparer ces spectres à ceux que l'on obtient en RRX et que nous verrons au paragraphe suivant. Cela explique le temps faible (5min) pris pour réaliser un spectre, et donc la résolution et l'intensité faible des pics de diffraction. La température est précisée sur l'axe des ordonnées, en abscisses, nous trouvons l'angle de diffraction, et les couleurs traduisent l'intensité diffractée.

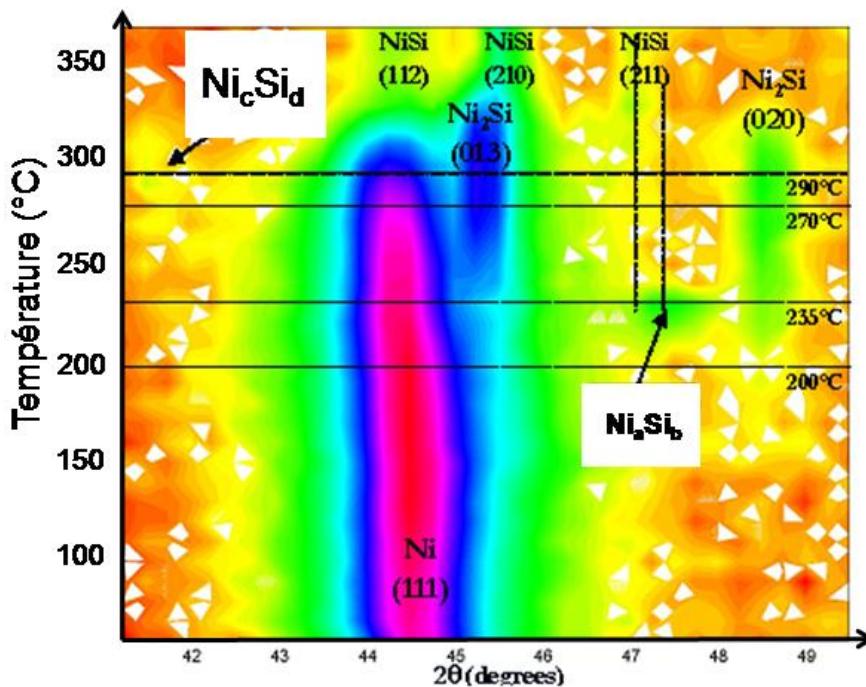


Figure 11 : Ni(40nm)/Si(100) ; Courbes de DRX in situ durant une rampe de température entre 100°C et 400°C avec un pas de 10°C. Le temps par spectre est de 5 minutes.

Malgré la faible intensité des pics de diffraction, cette expérience confirme l'apparition séquentielle des phases Ni₂Si et NiSi. Deux autres pics sont présents et s'intercalent brièvement dans la séquence : leur intensité augmente puis chute rapidement au début (Ni_aSi_b) puis à la fin (Ni_cSi_d) de la formation de Ni₂Si. Ces pics correspondent donc à des phases transitoires, qu'il est à ce stade difficile d'identifier (1 seul pic de diffraction présent) ; nous appellerons ces phases Ni_aSi_b et Ni_cSi_d.

Pour essayer de caractériser au mieux les différentes phases qui se forment au cours du recuit, des caractérisations ex situ ont été réalisées après arrêt du recuit aux différentes températures indiquées sur la figure 11 ; ces spectres DRX sont présentés sur la figure 12(a). Le tableau présenté sur la figure 12(b) résume les phases observées à ces différentes températures (25°C, 200°C, 235°C, 270°C, et 290°C).

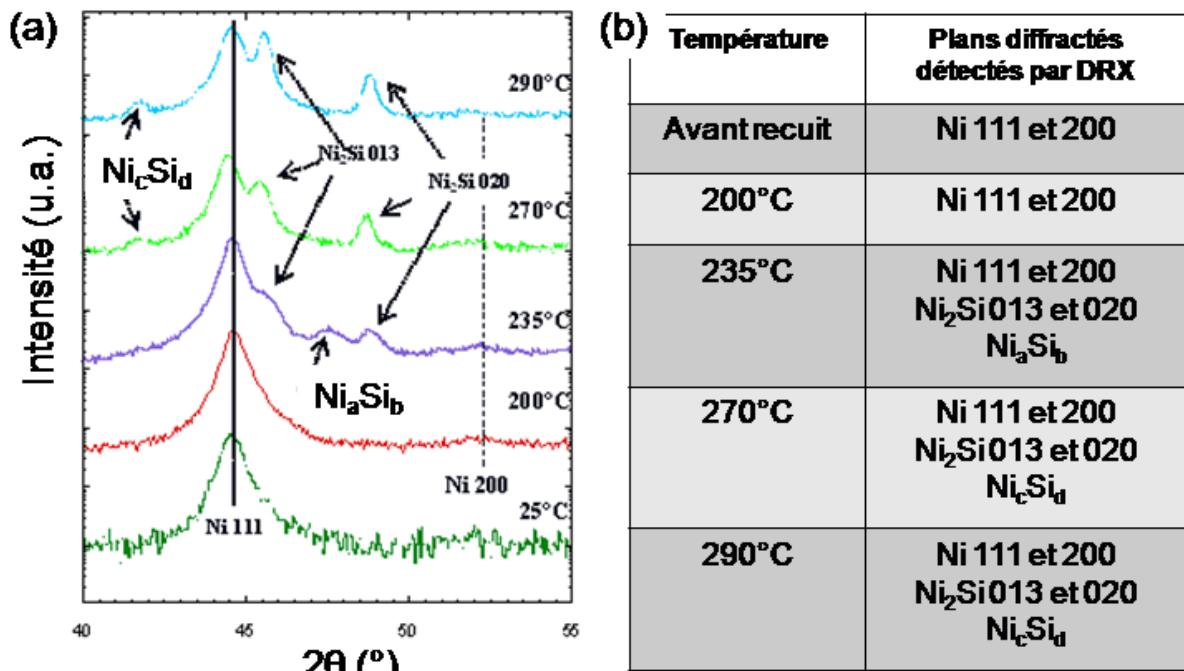


Figure 12 : Ni(40nm)/Si(100) ; (a) mesures de DRX ex situ après le recuit par rampe de la figure 11, arrêté à différentes températures ; (b) Phases détectées par DRX aux différentes températures d'arrêt.

Deux points principaux sont à noter :

- quand la phase Ni_{2Si} commence à croître (aux environs de 235°C), une autre phase cristalline (Ni_{aSi_b}) apparaît. Cette phase n'est pas clairement identifiée, mais sa position en 2θ peut correspondre aux phases Ni_{3Si₂} ou Ni_{31Si₁₂} ; cette phase cristalline disparaît rapidement à plus haute température.
- une phase cristalline (Ni_{cSi_d}) est présente à 270°C et 290°C en même temps que la phase Ni_{2Si}. Notons que cette phase, tout comme la phase Ni_{aSi_b}, n'est repérée que par un seul pic. Afin d'identifier ces deux phases, d'autres expériences de DRX sur une gamme 2θ plus large, et en géométrie film mince ont été réalisées pour les arrêts à 270°C et 290°C : aucun autre pic n'a été détecté. Cette phase correspond à une phase riche en nickel telle que Ni_{3Si₂} ou Ni_{31Si₁₂}.

3.2.2 Cinétique de formation

La figure 13(a) présente l'analyse par RRX in situ du même échantillon Ni(40nm)/Si(100), lors d'un recuit en rampe entre 100°C et 300°C. Le résultat du

traitement des courbes de RRX par TFI (Transformée de Fourier Inverse) est présenté sur la figure 13(b). La température est précisée sur l'axe des ordonnées, en abscisses, nous trouvons la distance entre les interfaces du film mince étudié, et les couleurs traduisent l'intensité normalisée de la TFI.

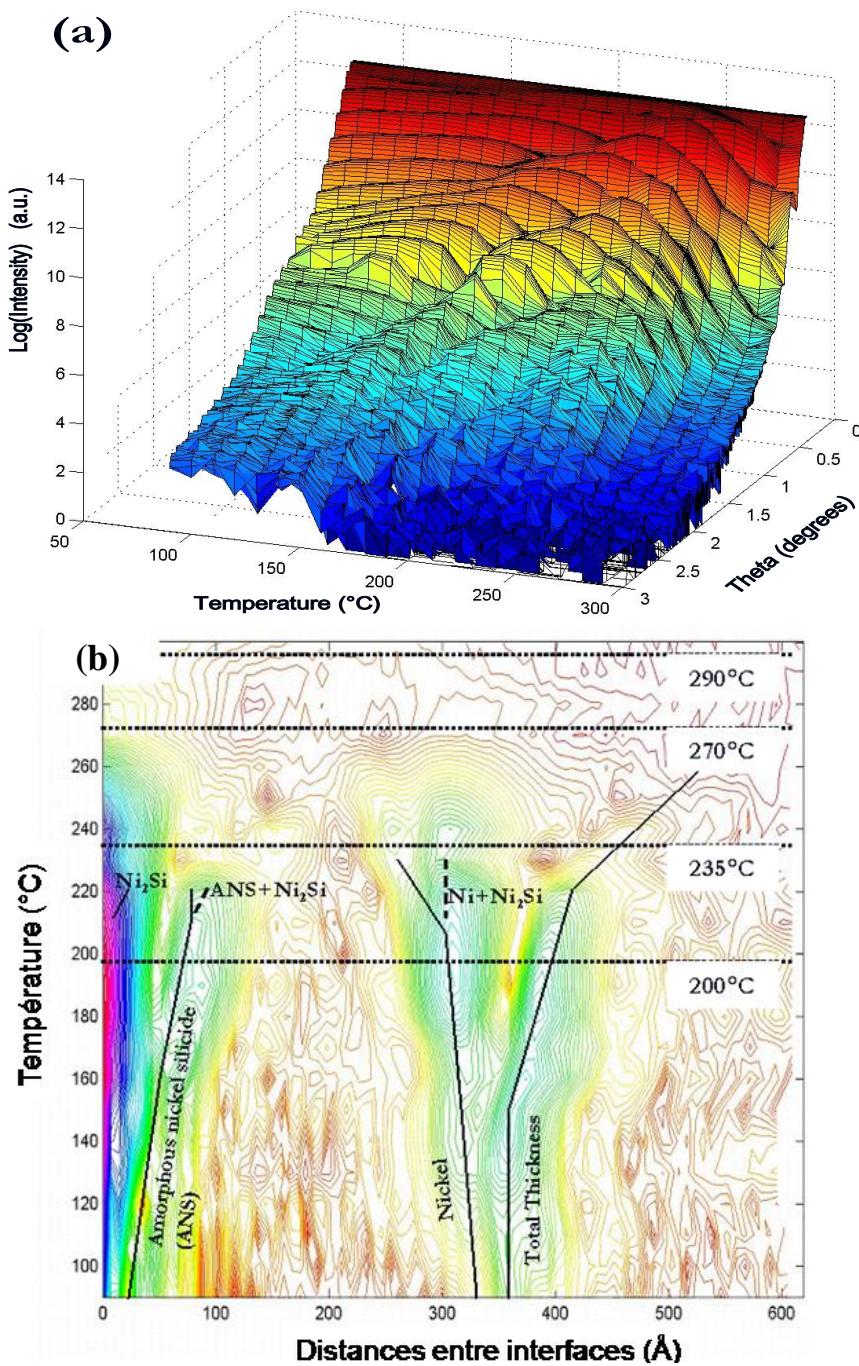


Figure 13 : Ni(40nm)/Si(100) analyse in situ par RRX durant une rampe de température entre 100°C et 300°C avec un pas de 10°C. Le temps par spectre est de 5 minutes ; (a) Courbes de RRX ; (b) Transformée de Fourier rapide inverse (TFI) des courbes de RRX

Chacun des pics que nous pouvons voir sur le graphe de TFI correspond à une couche simple ou à la somme de plusieurs couches voisines, le dernier pic étant la somme de toutes les couches, c'est-à-dire l'épaisseur totale du film. Rappelons que pour un système à 2 couches, la TFI fera apparaître 3 pics : 1 pic par couche et un 3^{ème} pic correspondant à l'épaisseur totale. Si le système comporte 3 couches, la TFI nous montrera 6 pics : 1 pic par couche, 1 pic par bicouche voisine et le 6^{ème} correspondant toujours à l'épaisseur totale. Nous voyons donc que le nombre de pics observables sur la TFI permet de déterminer le nombre de couches du système étudié. Cependant, la complexité de ce graphe rend son analyse difficile ; nous l'avons analysé en le comparant aux mesures DRX réalisées dans les mêmes conditions.

3.2.3 Analyse comparative des mesures *in situ* de DRX et RRX

La comparaison des expériences de DRX (Figure 11) et de RRX (Figure 13) *in situ* permet de définir 5 zones différentes :

- En dessous de 210°C, 3 pics correspondant donc à 2 couches, sont présents (voir figure 14(a)) : la couche de Ni (d'une épaisseur d'environ 350Å) et une autre couche (d'environ 40 Å) qui augmente légèrement avec la température, tandis que le Ni lui, est légèrement consommé. Cette couche n'est pas détectée par DRX et pourrait donc être amorphe ($a\text{-Ni}_{1-x}\text{Si}_x$) ou, si l'on se réfère à l'état initial de notre système (mesures par MET), nanocristalline. La figure 14(a) montre le spectre de RRX et sa TFI pour un recuit à 210°C : 3 pics sont clairement visibles sur la TFI, indiquant que le film, à ce stade du recuit, contient 2 couches.
- Aux environs de 210-220°C, la phase Ni_2Si apparaît et se met à croître : plus de 3 pics sont détectables sur la TFI, indiquant que 3 couches au moins sont présentes ; la couche de Ni est consommée et l'épaisseur totale augmente.
- Au environ de 235°C, la TFI indique que 3 couches sont encore présentes (voir figure 14(b)) ; De plus les spectres de DRX montrent 3 couches cristallines (Ni, Ni_2Si , et Ni_aSi_b) ; cela signifie qu'il n'y a plus de phase amorphe. A cette température, le signal de réflectivité commence à être plus

bruité. La cause peut être soit l'augmentation de la rugosité, soit l'apparition de la phase transitoire Ni_aSi_b .

- Entre 245°C et 270°C, la phase Ni_2Si croît et la couche de Ni se consomme. De plus, la TFI indique toujours entre 4 et 6 pics, le film se constitue donc toujours de 3 couches (Ni, Ni_2Si et Ni_aSi_b).
- Entre 270°C et 290°C, les spectres de DRX montrent que la phase Ni_cSi_d apparaît simultanément avec la fin de la croissance de la phase Ni_2Si , et que la phase Ni_aSi_b n'est plus présente. L'apparition de la phase Ni_cSi_d concorde avec la perte du signal de réflectivité.

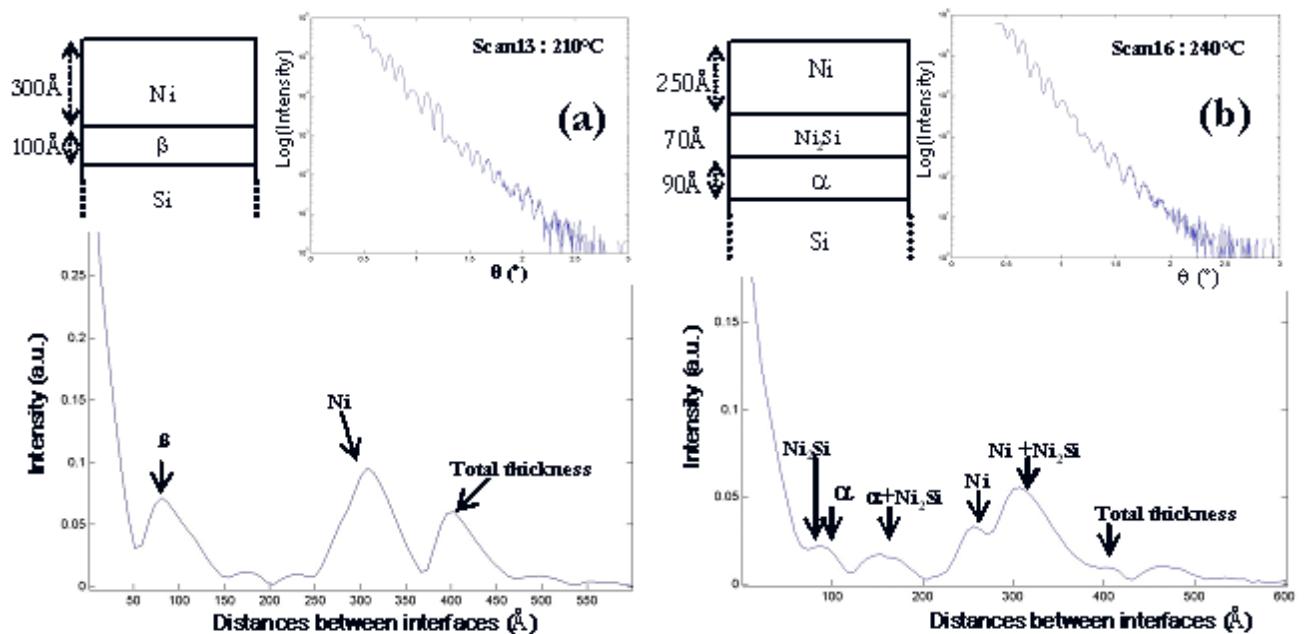


Figure 14 : Courbes de réflectivité et de TFI extraites de la figure 13 à 210°C (a) et 240°C (b) ; à 210°C, 2 couches sont visibles. $\beta = \text{a-}\text{Ni}_{1-x}\text{Si}_x$; (b) à 240°C, 3 couches sont visibles. $\alpha = \text{Ni}_a\text{Si}_b$

3.2.3 Caractérisations après recuits rapides (RTP)

Les résultats précédents ont été obtenus sur des expériences *in situ* réalisées sous vide. De façon classique, les industriels utilisent des fours à recuits rapides (ou RTP, Rapid Thermal Process) pour former les siliciures. De nombreuses « recettes de fabrication » sont déjà mises au point, que ce soit pour le cobalt ou pour le nickel.

Il est donc important pour notre étude, de se placer dans des conditions les plus similaires possibles à celles industrielles.

Pour éviter certains problèmes (voir chapitre I), comme la diffusion du Ni le long des espaceurs, un procédé de recuit en deux étapes est en réalité mis en œuvre par l'industrie. Le premier recuit, à 280°C forme la phase Ni_2Si . Le Ni excédentaire est alors retiré par voie chimique. Et enfin, un deuxième recuit à 450°C transforme Ni_2Si en NiSi . Ces recuits se font en rampes rapides (300-900K/min), suivi d'un palier de 30s à la température souhaitée.

Différents recuits RTP ont été réalisés sur le nickel déposé au laboratoire sur Si(100) pour des épaisseurs allant de 30 à 50 nm. Après RTP, des mesures de DRX et des mesures de Rs (résistance surfacique, ou « sheet resistance ») ex situ ont été réalisées, dans le but d'obtenir des informations sur la structure des phases qui se forment, et sur leur comportement électrique.

La figure 15 montre les courbes de DRX (Géométrie Bragg-Brentanao) ainsi que les mesures de résistance 4 pointes réalisées sur des échantillons de $\text{Ni}(30\text{nm})/\text{Si}(100)$ après un recuit par RTP à différentes températures.

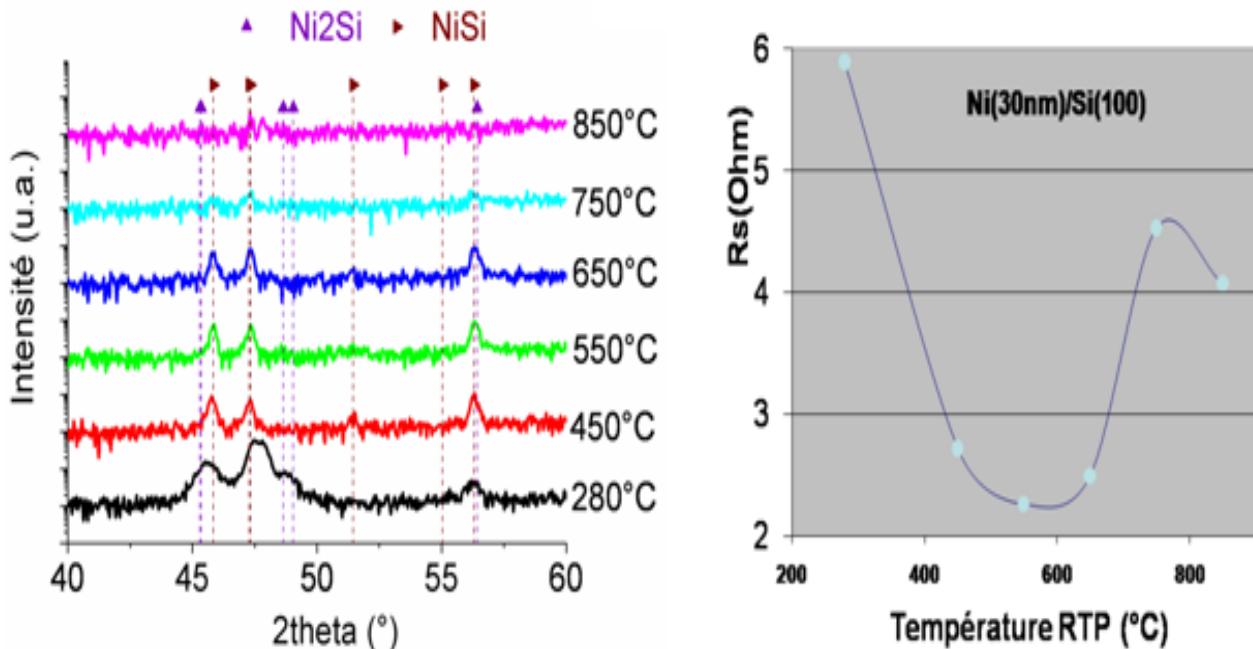


Figure 15 : $\text{Ni}(30\text{nm})/\text{Si}(100)$ après RTP (rampe 1000K/min , palier de 30s) (a) mesures de DRX (b) mesures ex-situ de résistance 4 pointes (Rs) en fonction des températures

Les mesures de DRX montrent que :

- à 280°C, le Ni est complètement consommé, Ni_2Si et NiSi sont présents ;
- à 450°C, 550°C, 650°C et 750°C, seul NiSi est présent ;
- à 850°C, NiSi a disparu, il ne reste plus que la phase NiSi_2 , mais l'intensité des pics de diffraction est très faible.

Les mesures de résistance montrent qu'entre 280°C et 450°C, une phase basse résistivité (NiSi) apparaît. Entre 450°C et 650°C, la phase NiSi est stable. Puis, à partir de 650°C, on observe l'augmentation de la résistance surfacique liée à l'agglomération de NiSi puis à la germination de NiSi_2 ^{2,3}.

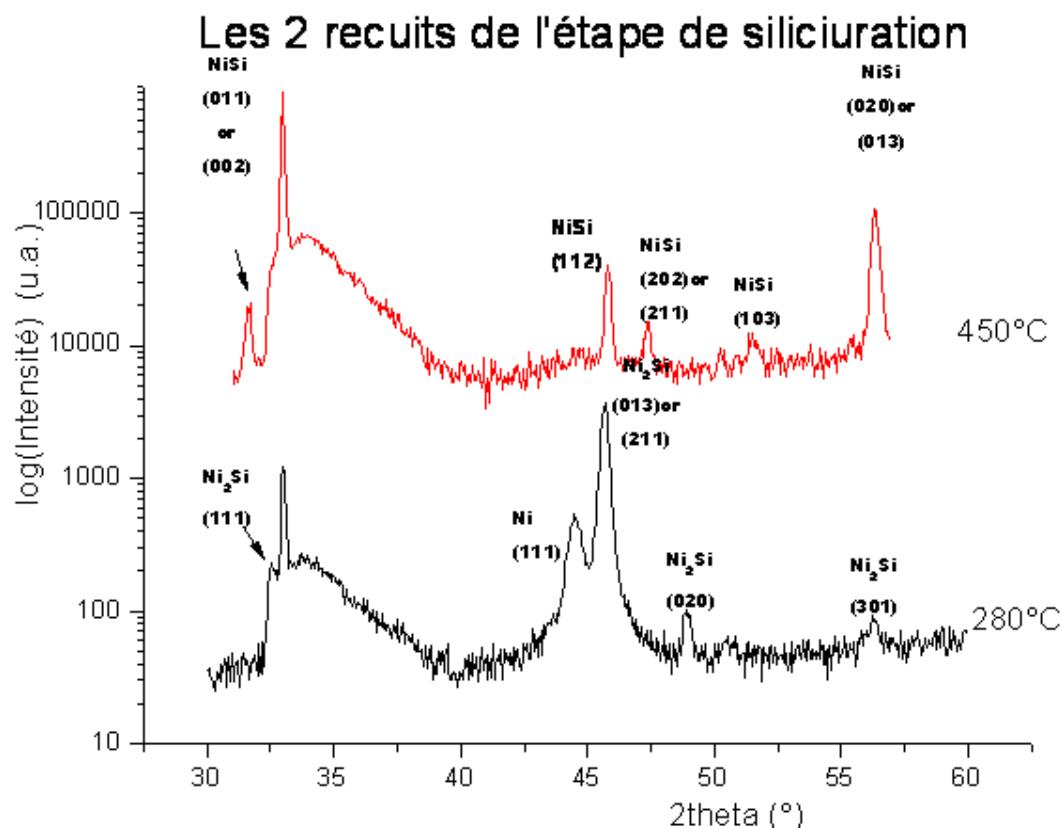


Figure 16 : Ni(50nm)/Si(100) après recuits RTP à 280°C et 450°C (rampe 900K/min, palier de 30s) : courbes DRX ex-situ.

La figure 16 montre les spectres de DRX obtenus sur un échantillon de Ni(50nm)/Si(100) après les 2 recuits de siliciuration correspondant au procédé Salicide. A 280°C, on observe la phase Ni_2Si , en même temps que le Ni qui n'est pas totalement consommé. A 450°C, les phases Ni et Ni_2Si ont été consommées, et seulement la phase basse résistivité NiSi est détectée, avec une texture assez forte,

correspondant aux réflexions (013) (ou (020)) et (112). Ces résultats sont en accord avec la littérature^{4,5}.

Pour résumer : Système Ni/Si(100)

1) Les mesures DRX et RRX in-situ sur Ni(40nm)/Si(100) montrent :

- que la séquence de phase est celle généralement observée dans la littérature^{6,7,8,9} : formation séquentielle de Ni_2Si (qui disparaît vers 320°C) et NiSi (qui apparaît vers 300°C), avec apparition de phases transitoires, notées Ni_aSi_b et Ni_cSi_d .
 - ces phases transitoires ne sont pas clairement identifiées mais on peut voir que :
 - la phase Ni_aSi_b apparaît juste après le début de la formation de Ni_2Si ;
 - la phase Ni_cSi_d apparaît entre 270°C et 310°C, à peu près à la fin de la formation de Ni_2Si .
 - le graphe de TFI des courbes de RRX est très complexe, du fait de la présence de plusieurs couches (phases transitoires) et/ou de la rugosité qui augmente lors de la formation de ces phases. De fait il ne permet pas d'extraire les données cinétiques de manière fiable.
- 2) Les recuits RTP sur 30nm et 50nm de Ni/Si(100) montrent que :
- NiSi est stable (résistance faible) entre 450°C et 650°C ;
 - à 280°C, Ni_2Si est présent et le Ni n'est pas totalement consommé ;
 - à 450°C, seul NiSi est présent.

3.3 Optimisation du pourcentage de Pt pour le procédé Salicide

Dans cette partie, les résultats sur l'influence de la quantité de platine introduit dans le nickel par codéposition, sur la formation des siliciures vont être présentés. L'objectif est de faire un choix de système $\text{Ni}(x\%\text{Pt})$ pour l'application du procédé

Salicide. Un paramètre important pour l'industrie est la résistance carrée. Des mesures in situ (rampe lente) et ex situ (rampe rapide, comparable à l'industrie) ont été réalisées. Les résultats obtenus ont donné lieu au dépôt d'un brevet¹⁰.

3.3.1 Mesures de résistances carrées in situ : $\text{Ni}(x\% \text{Pt})/\text{Si}(100)$

La figure 17 compare des mesures de résistances carrées in situ obtenues par la méthode des 4 pointes sur des échantillons de $\text{Ni}(x\% \text{Pt})$ codéposés (x allant de 0% à 13%), normalisées à 25nm. Des mesures sur des substrats où le silicium est limité (substrats SOI), ont permis de vérifier que la contribution du silicium sur la mesure de résistance est négligeable pour des températures inférieures à 500°C.

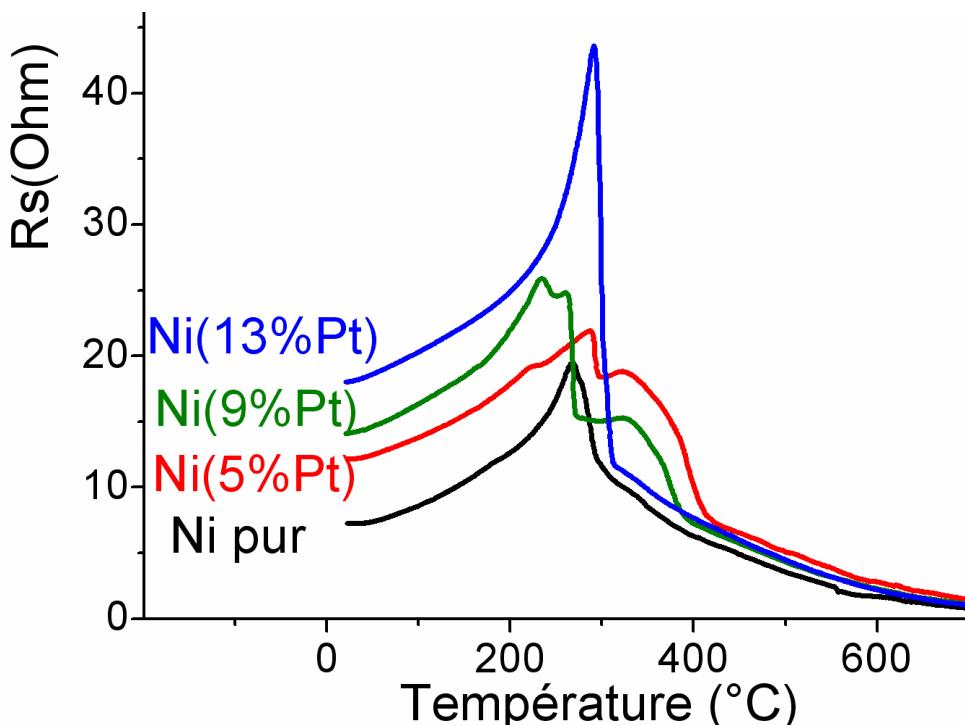


Figure 17 : Mesures de résistances carrées in situ (méthode des 4 pointes) obtenues sur des échantillons de $\text{Ni}(x\% \text{Pt})$ codéposé avec $x=0\%, 5\%, 9\%$ et 13% de platine, normalisées à 25nm.

On peut observer que :

- à 5% et 9% de platine, la phase basse résistivité apparaît aux alentours de 400°C. En deçà, une ou plusieurs phases résistives sont présentes : on observe un ou plusieurs pics assez larges avec différents points d'inflexion.

De plus, l'ajout de Pt retarde la chute de R_s , puisque cette phase basse résistivité est atteinte de plus en plus haut en température.

- A 13% de platine, le comportement est très différent : on voit l'apparition d'un seul pic assez intense, qui chute très rapidement pour arriver à la zone de faible résistance vers 300°C. Aucun autre point d'inflexion n'est détectable.

On peut donc penser que l'on a dans le cas du Ni(13%Pt) la formation d'une seule phase juste avant la formation de la phase basse résistivité qui, de plus, semble apparaître à plus basse température que pour les pourcentages plus faibles.

3.3.2. Réactivité des films après les RTP du procédé Salicide : Ni($x\%$ Pt)/Si(100)

Des recuits par palier de 30s ont été réalisés par RTP sous flux d'azote (N_2) avec une rampe de montée en température de 600K/min à 280°C, suivis d'un recuit à 450°C (températures utilisées dans le procédé Salicide pour la formation des siliciures) pour chaque échantillon de 50 nm Ni($x\%$ Pt)/Si(100). Des mesures de DRX et de RRX ont été réalisées avant et après chaque recuit. La résistance surfacique de nos films a été mesurée ex-situ par la technique classique de résistivité 4 pointes.

a) Influence du %Pt sur la formation des phases

La figure 18 montre les courbes de DRX obtenues après les deux recuits (280°C et 450°C) sur les échantillons codéposés de 50nm de Ni($x\%$ Pt)/Si(100). On peut clairement voir que :

- Pour $0 \leq x \leq 9\%$, le comportement de nos films est très similaire à ce que l'on obtient sur Ni pur : les phases Ni_2Si et $Ni(Pt)$ sont présentes après recuit à 280°C. A 450°C, principalement une orientation cristalline de la phase $(Ni_{1-x}Pt_x)Si$, correspondant à la réflexion (013) (ou (020), pour $2\theta > 55^\circ$), est présente.
- Pour $13\% \leq x \leq 21\%$, la phase Ni_2Si n'est plus présente à 280°C : la phase $(Ni_{1-x}Pt_x)Si$ semble être directement formée. A 450°C, la phase $(Ni_{1-x}Pt_x)Si$ est

encore présente, mais la texture est beaucoup moins marquée. En effet, on peut voir sur la figure 17 d'autres pics de diffraction de cette phase, et l'intensité de la réflexion (013) a nettement diminuée. Pour ces pourcentages ($x \geq 13\%$), la phase $(\text{Ni}_{1-x}\text{Pt}_x)\text{Si}$ basse résistivité paraît donc être directement formée, et est moins texturée que lorsqu'elle se forme à partir du Ni pur et du Ni(Pt) pour les faibles concentrations de Pt.

Pour les pourcentages 3%, 7% et 9% de la figure 18(a), il est possible de calculer le rapport des aires des pics de diffraction de Ni(Pt) (111) et de Ni_2Si (013). Pour 3% de Pt, ce rapport vaut 2.3, pour 7% de Pt, ce rapport vaut 2.7, alors que pour 9% de Pt, celui-ci vaut 3.5. Donc, bien que des changements de texture soient possibles, il semble que, pour les pourcentages compris entre 0% et 9%, l'introduction du Pt entraîne un retard sur la cinétique de Ni_2Si , qui augmente avec la concentration en Pt.

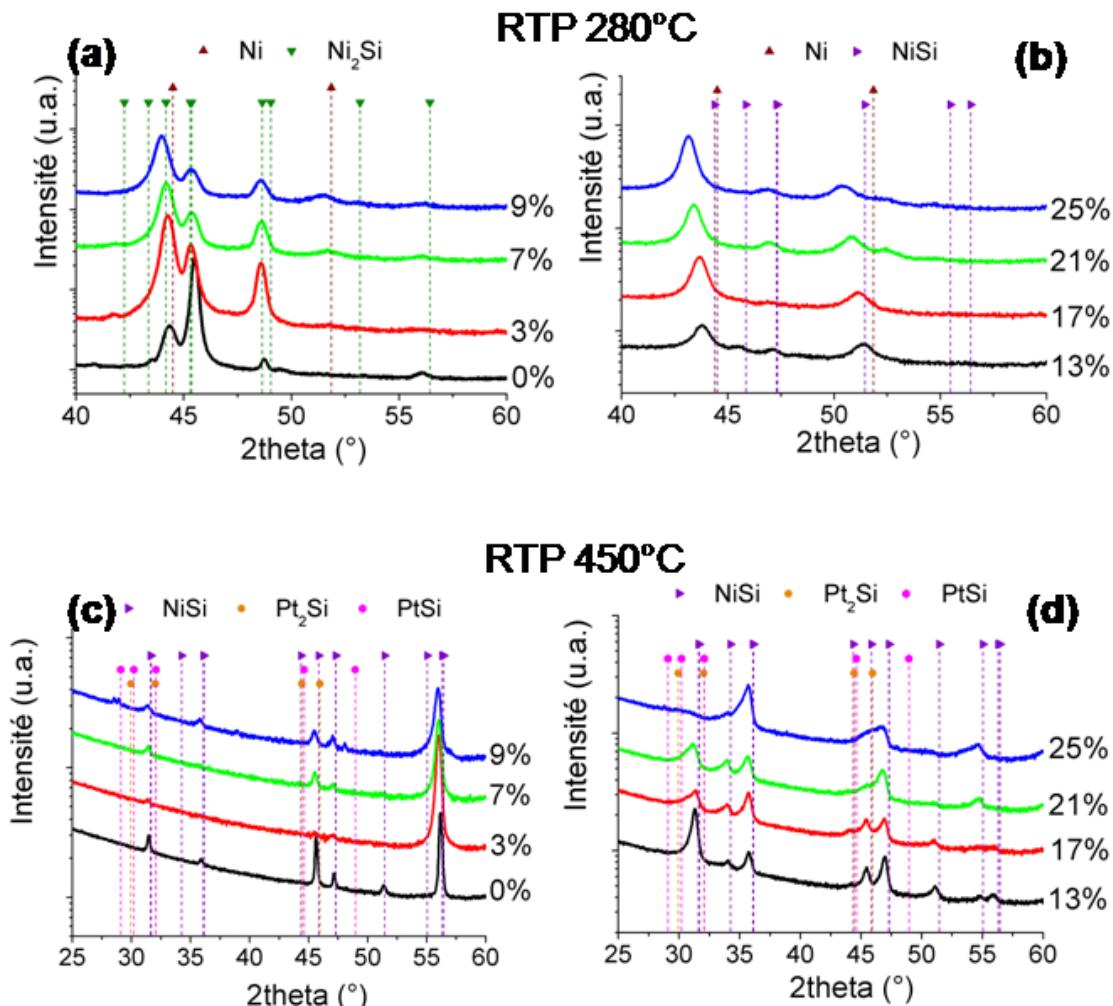


Figure 18 : 50nm Ni(x%Pt)/Si(100) codéposés : courbes DRX obtenues ex-situ après recuits RTP (rampe 600K/min, palier 30s) à 280°C et 450°C pour différents pourcentages de Pt : (a) et (c) 0% ≤ x%Pt ≤ 9% ; (b) et (d) 13% ≤ x%Pt ≤ 25%

La figure 19 montre les courbes de RRX obtenues après les recuits à 280°C (figure 19(a)) et 450°C (figure 19(b)) sur les mêmes échantillons. Les courbes RRX présentant les modulations les plus nettes correspondent aux échantillons Ni(13%Pt) et Ni(17%Pt) pour les recuits à 280°C, et à l'échantillon Ni(13%Pt) pour le recuit à 450°C. Cela indique que ces 2 concentrations en Pt (13% et 17%) permettent d'avoir un film moins rugueux (nous ne différencions pas à ce stade la rugosité de surface et d'interface).

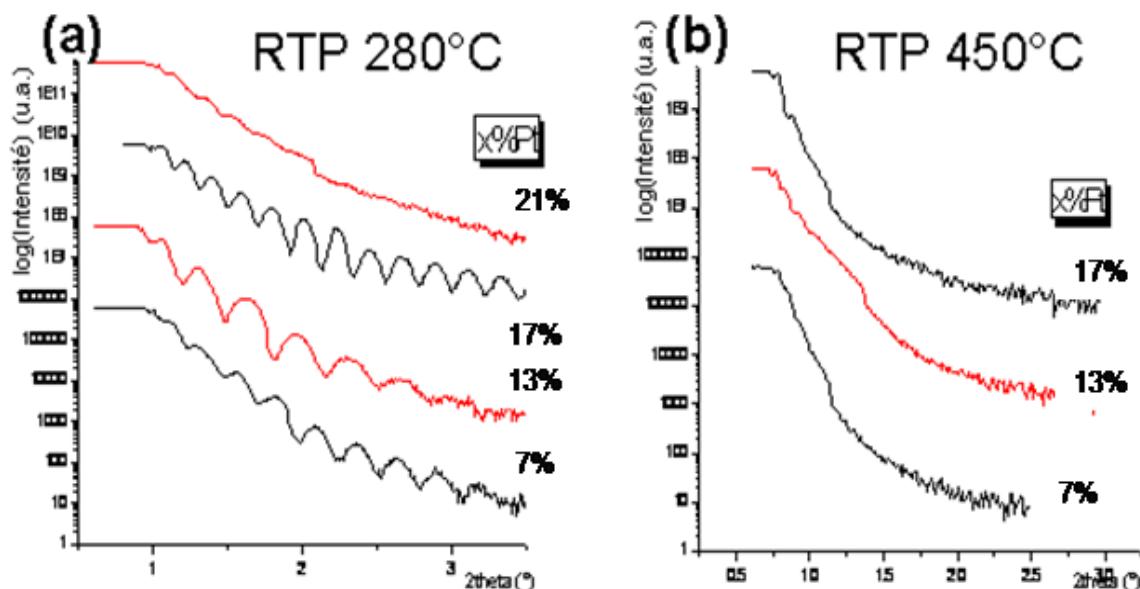


Figure 19: 50nm Ni(x%Pt)/Si(100) codéposés : courbes RRX obtenues ex-situ après recuits RTP (rampe 600K/min, palier 30s) à 280°C (a) et 450°C (b) pour différents pourcentages de Pt.

b) Mesures électriques

L'objectif de ces travaux est d'optimiser au niveau intégration et performances, la concentration de Pt dans le Ni pour le procédé Salicide, tout en maintenant une résistance électrique acceptable, c'est-à-dire une résistivité de siliciure basse. La figure 20 montre les mesures de R_s ex situ réalisées sur les mêmes échantillons

Ni(x%Pt, 50nm)/Si(100), x allant de 0% (Ni pur) à 30% environ, après les deux recuits RTP à 280°C et 450°C.

Comme nous l'avons déjà vu, l'ajout de Pt augmente la résistance carrée que ce soit avant recuit ou après recuit. On voit cependant que le recuit à 450°C a permis de former une phase basse résistivité, dont les valeurs de résistance surfacique à cette épaisseur seraient acceptables pour la microélectronique.

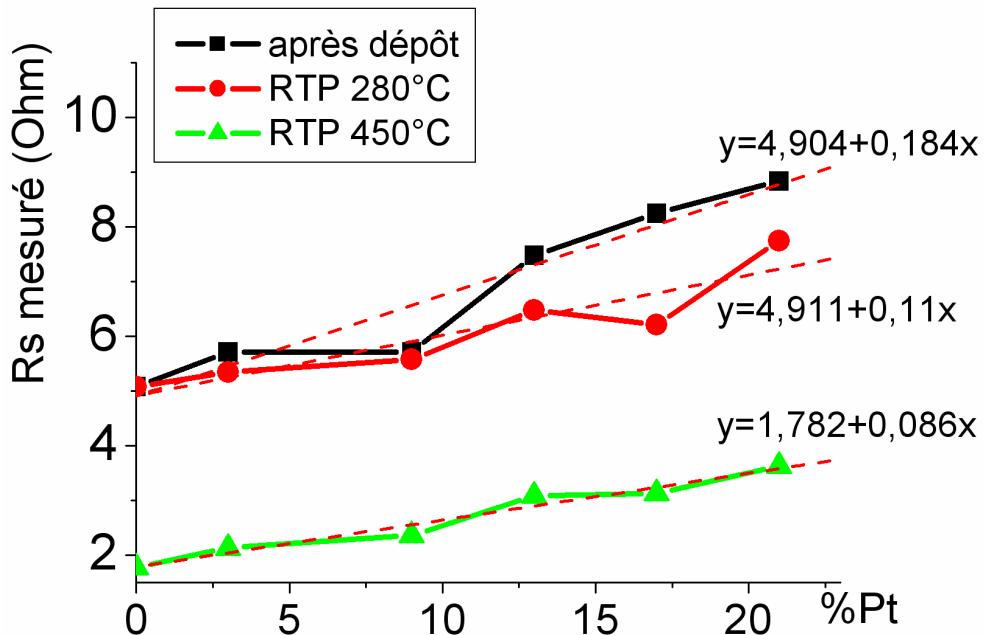


Figure 20 : 50nm de Ni(x%Pt)/Si(100) codéposés : mesures de Rs ex situ 4 pointes après dépôt, après RTP à 280°C, et après RTP 450°C (mêmes échantillons et mêmes RTP que pour la figure 18).

Cependant à 280°C, nous formons aussi la phase $(\text{Ni}_{1-x}\text{Pt}_x)\text{Si}$ comme nous l'avons déjà vu précédemment. Mais les valeurs de Rs sont encore élevées, témoignant du fait que le métal et/ou une autre phase est encore présent. Il est intéressant de remarquer qu'au-delà de 10% de Pt, l'écart entre le Ni(x%Pt) après dépôt et le premier recuit à 280°C augmente : cela pourrait s'expliquer par la formation au delà de ce pourcentage d'une phase de plus basse résistivité que Ni_2Si .

3.3.3 Choix du pourcentage de Pt

Les résultats précédents montrent qu'au delà de 10% de Pt, le film de Ni($x\%$ Pt)/Si(100) présente des propriétés intéressantes pour l'étape de siliciuration. En effet, nous avons observé, pour $x > 10\%$:

- que la courbe de résistance carrée *in situ* ne présentait qu'un seul point d'infexion autour de 300°C ; ce pic redescend rapidement, indiquant que la phase basse résistance se forme directement et à plus basse température ;
- que la phase Ni₂Si était absente après recuit RTP à 280°C, et la phase (Ni_{1-x}Pt_x)Si présente ;
- que la texture de la phase (Ni_{1-x}Pt_x)Si était moins importante à 450°C ;
- que la rugosité des films restait faible après recuit RTP à 280°C (pour $x < 21\%$) ;
- que la résistance surfacique après RTP à 280°C était plus faible qu'après dépôt.

⇒ L'ensemble de ces résultats nous conduit à choisir le système Ni(13%Pt) comme le système à étudier pour l'intégration de NiSi allié au platine. La suite de ce chapitre présente donc l'étude détaillée de ce système.

Rappelons que jusqu'à présent, les échantillons étudiés ont été déposés par codéposition (utilisation de 2 cibles de métaux purs). Cette technique n'est pas forcément simple à mettre en œuvre d'un point de vue industriel. Une autre technique, plus simple à mettre en œuvre industriellement, consiste à utiliser une seule cible, fabriquée directement dans l'alliage désiré.

⇒ Nous avons donc choisi d'étudier de manière comparative la réactivité des films de Ni(13%Pt)/Si(100) déposés soit par codéposition, soit à partir d'une cible alliée Ni(13%Pt).

3.4 Réactivité des films Ni(13%Pt)/Si(100) : caractérisations *in situ*

Nous avons vu précédemment que le système Ni(13%Pt) offrait certains avantages, en termes de formation de phases et de rugosité. Nous avons donc préparé des échantillons de Ni(13%Pt)/Si(100) par l'utilisation d'une cible alliée (nous l'appellerons nickel 13%Pt allié). L'objectif des études présentées ici est de mieux comprendre la réactivité de ce système, qu'il soit préparé par pulvérisation d'une cible alliée ou par codéposition, et surtout de voir l'intégration possible de cet alliage, en gardant en mémoire le fait que l'utilisation d'une cible alliée est plus propice à une application industrielle. Différentes épaisseurs de film ont été étudiées, allant de 25nm à 50nm.

3.4.1 *Films de Ni(13%Pt) obtenus à partir d'une cible alliée*

a) Caractérisation après dépôt

Nous avons décrit au paragraphe 3.1 l'état des échantillons après dépôt, dans le cas des échantillons codéposés. Avant d'étudier la réactivité de films obtenus par cible alliée il est important de vérifier leur état structural et en terme de rugosité.

La figure 21 montre des spectres DRX et RRX obtenus après dépôt sur un échantillon de 50nm de Ni(13%Pt)/Si(100) obtenu à partir d'une cible alliée Ni(13%Pt).

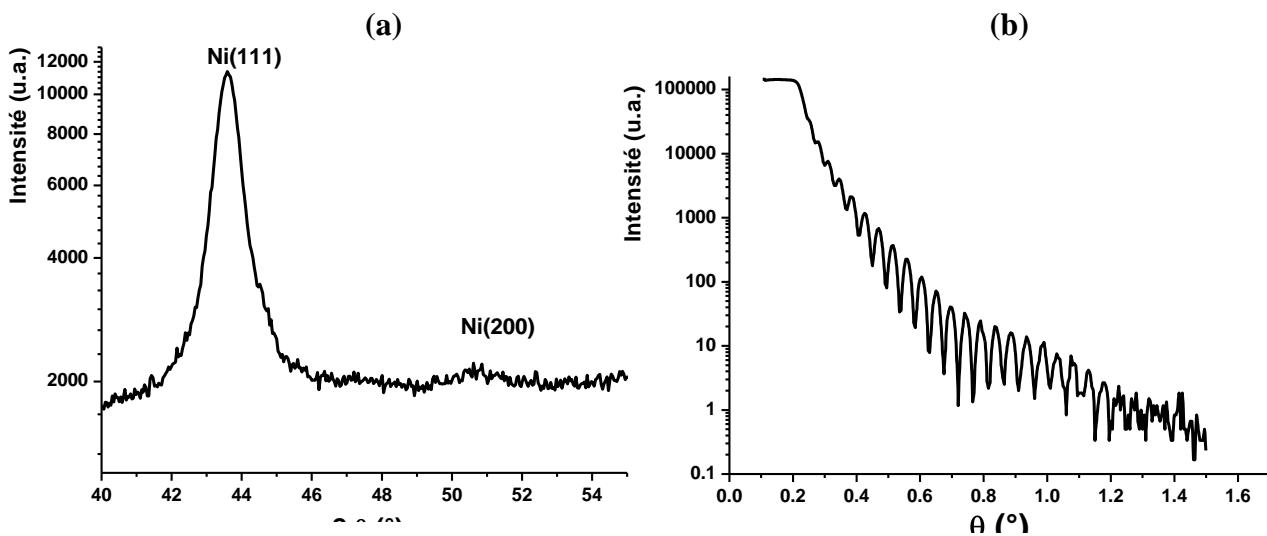


Figure 21: 25 nm de Ni(13%Pt)/Si(100) allié après dépôt : (a) analyse DRX ($\lambda = 1.54\text{\AA}$) ; (b) analyse RRX ($\lambda = 0.84\text{\AA}$).

On peut voir que la texture des films Ni(13%Pt) alliés est très prononcée : le film de Ni(13%Pt) présente deux pics de diffraction qui correspondent aux réflexions (111) et (200), la première étant nettement plus intense. Tout comme pour les films co-déposés, on peut déduire à partir de la position en 2θ le pourcentage moyen de Pt (cf § 3.1.1) en utilisant une loi de Vegard, et en supposant que les couches ne sont pas contraintes : on trouve en moyenne que ces échantillons contiennent entre 14% et 15% de Pt. Cet écart par rapport à la quantité de Pt contenue dans la cible peut être soit lié à un effet de contrainte, soit lié à l'émissivité de la cible alliée lors du dépôt, émissivité qui peut être différente en fonction de la nature (Pt ou Ni) du matériau. Nous ne disposons malheureusement pas d'autres mesures (RBS par exemple) pour analyser ce point plus en détail.

Nous garderons donc l'appellation Ni(13%Pt) allié pour ces échantillons. Notons cependant que les échantillons obtenus par cible alliée contiennent plus de platine que ceux obtenus par codéposition.

Le spectre RRX montre quant à lui que la rugosité des films alliée est faible et tout à fait comparable à celle des films codéposés. De même, on peut voir que deux modulations sont présentes, la plus grande indiquant la présence d'une phase directement formée lors du dépôt, à l'interface couche/substrat, ayant une épaisseur de 3-4nm. Par contre les pics caractéristiques de la multicoche ne sont pas présents, ce qui est normal puisque, dans ce cas, le dépôt se fait à partir d'une seule cible.

b) Structure et séquences des phases

Afin de caractériser les phases formées et leur séquence lors de la réaction à l'état solide du film de Ni(13%Pt)/Si(100) allié, des mesures de DRX in situ ont été réalisées. Des recuits en rampe à basse température ont été faits sur des échantillons de 50nm et de 25nm déposés au laboratoire. Rappelons que le système étudié, est un système ternaire (dont on ne connaît pas le diagramme de phases) : dans une phase formée, on trouve à priori la présence des trois éléments. Nous avons pris cela en compte pour indexer les pics de diffraction, mais pour simplifier, les figures sont annotées avec les phases pures :

la notation NiSi ou PtSi correspond à la phase $(Ni_{1-x}Pt_x)Si$, avec plus ou moins de Ni ;

la notation Pt_2Si correspond à la phase $(Pt_{1-x}Ni_x)_2Si$;

Par contre, le Pt étant peu ou pas soluble dans la phase Ni_2Si^5 , la notation Ni_2Si correspond bien à cette phase.

1) Ni(13%Pt) allié, épaisseur 50nm

La figure 22(a) représente les diagrammes de DRX obtenus lors d'un recuit in situ par étape d'un échantillon de 50nm de Ni(13%Pt)/Si(100) allié, entre 60°C et 280°C. Le premier spectre est obtenu à température ambiante (25°C). La figure 22(b), quant à elle, montre le diagramme de DRX obtenu de façon ex situ à la fin de l'expérience, sur une gamme angulaire plus large et avec un temps de comptage plus important.

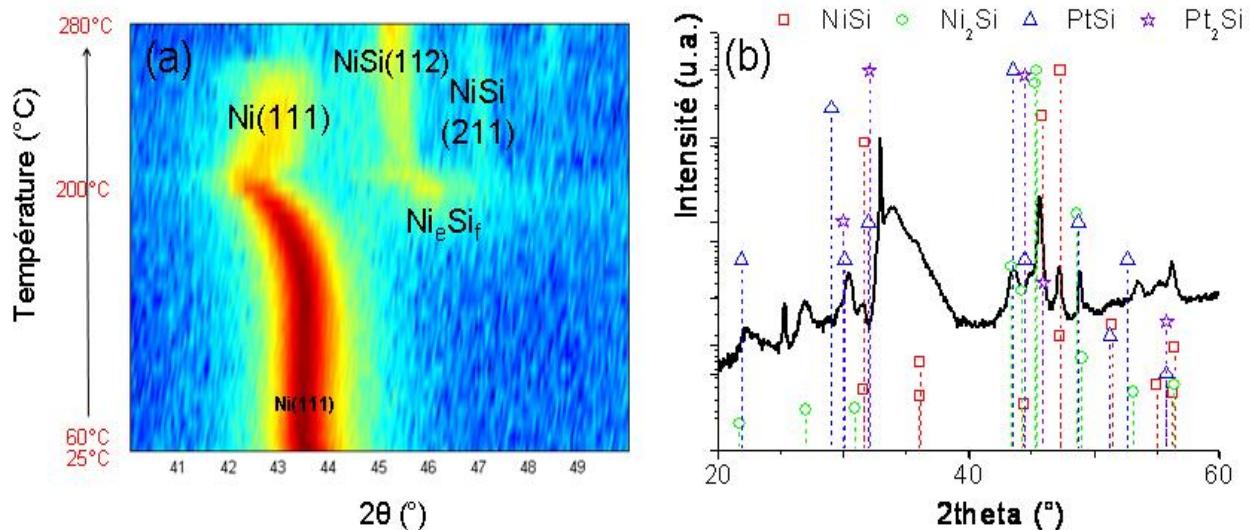


Figure 22 : 50 nm Ni(13%Pt)/Si allié : (a) Diagrammes de DRX in situ en géométrie Bragg-Brentano ($\lambda=1.54\text{\AA}$) lors d'un recuit par étape (rampe 3K/min) ; (b) Diagramme de DRX ex situ après le recuit (a).

Au cours du recuit, nous observons principalement trois phases : une phase caractérisée par un seul pic de diffraction qui est la première phase qui se forme détectée, notée Ni_eSi_f ; cette phase n'est repérée que par un seul pic de diffraction, qui peut correspondre aux phases Ni₃Si₂, Ni₃₁Si₁₂ ou à la phase θ -Ni₂Si. Après 210°C environ, nous observons la phase (Ni_{1-x}Pt_x)Si qui est présente à la fin du recuit. Entre les deux, certains pics ne sont pas clairement identifiés.

En particulier si l'on suit le pic du Ni(13%Pt), on voit nettement que la position en 2θ de ce pic évolue vers les angles plus faibles pendant que la couche Ni(13%Pt) est consommée ; aux alentours de 200°C, la position de ce pic se décale à nouveau vers les angles plus importants, et deux interprétations peuvent alors être données :

- soit le Ni(13%Pt) n'est pas totalement consommé, et le pic se re-décale dans l'autre sens jusqu'à la fin de sa consommation (décalage qui pourrait dans ce cas être dû à la redistribution du Pt) ;
- soit le Ni(13%Pt) est totalement consommé à 200°C, et le pic observé, centré autour de 43°, pourrait être attribué à la réflexion (210) du Ni₂Si (contraint, puis qui se relaxe). Notons que la relaxation de la couche Ni₂Si avant le début de la croissance de NiSi a déjà été observée¹¹.

A la fin du recuit, le spectre de DRX montre qu'une phase au moins qui est présente : $(\text{Ni}_{1-x}\text{Pt}_x)\text{Si}$. Notons que certains pics peuvent également être attribués à la phase Pt_2Si mais nous ne pouvons clairement l'identifier sur cette expérience.

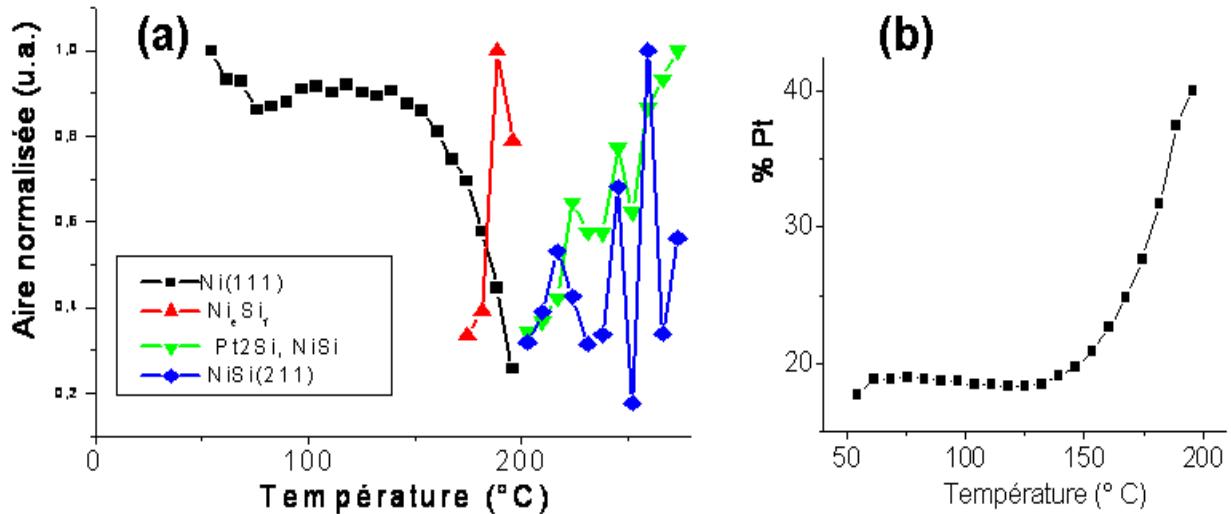


Figure 23 : (a) Représentation des intensités normalisées des pics de diffraction correspondant à chaque phase de la figure 22(a) ; **(b)** Concentration du platine dans le film de nickel allié au cours de sa consommation lors du recuit in situ en rampe de la figure 22(a).

Afin de suivre la séquence de phases au cours du recuit, l'aire normalisée des différents pics de diffraction a été tracée sur la figure 23(a) (en choisissant le cas où la fin de la consommation du Ni(13%Pt) se situe autour de 250°C). Notons que l'évolution de la microstructure et les changements de texture peuvent rendre difficile l'interprétation de ces courbes : en effet, l'intensité diffractée est supposée proportionnelle à l'évolution de l'épaisseur, mais uniquement dans des cas idéaux où les deux facteurs cités précédemment sont supposés négligeables. Cette courbe peut tout de même être commentée : nous observons tout d'abord une croissance séquentielle des phases, croissance pendant laquelle le Ni(13%Pt) est consommé au profit de la phase Ni_eSi_f (Ni_3Si_2 , $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ ou $\theta\text{-Ni}_2\text{Si}$). La cinétique de formation de cette phase est assez rapide. Cette phase est ensuite consommée, et on voit la phase $(\text{Ni}_{1-x}\text{Pt}_x)\text{Si}$ apparaître aux alentours de 200°C.

La figure 23(b), qui reporte la concentration de Pt déduite de la position du pic (111) du Ni(13%Pt), illustre le rejet du platine lors de la formation de la première phase Ni_eSi_f . On constate en effet l'augmentation de la concentration du platine dans

la couche de Ni(13%Pt) au cours de sa consommation. Dans les conditions de l'expérience, cette concentration sature vers 40%.

2) Ni(13%Pt) allié, épaisseur 25nm

en rampe de température

Les figures 24 (a) et (b) représentent les diagrammes de DRX obtenus sur deux échantillons de Ni(25nm, 13%Pt)/Si(100) alliés issus du même dépôt, dans des conditions identiques de recuit (rampe par étape de 5°C), mais sur deux gammes angulaires distinctes et avec un détecteur rapide.

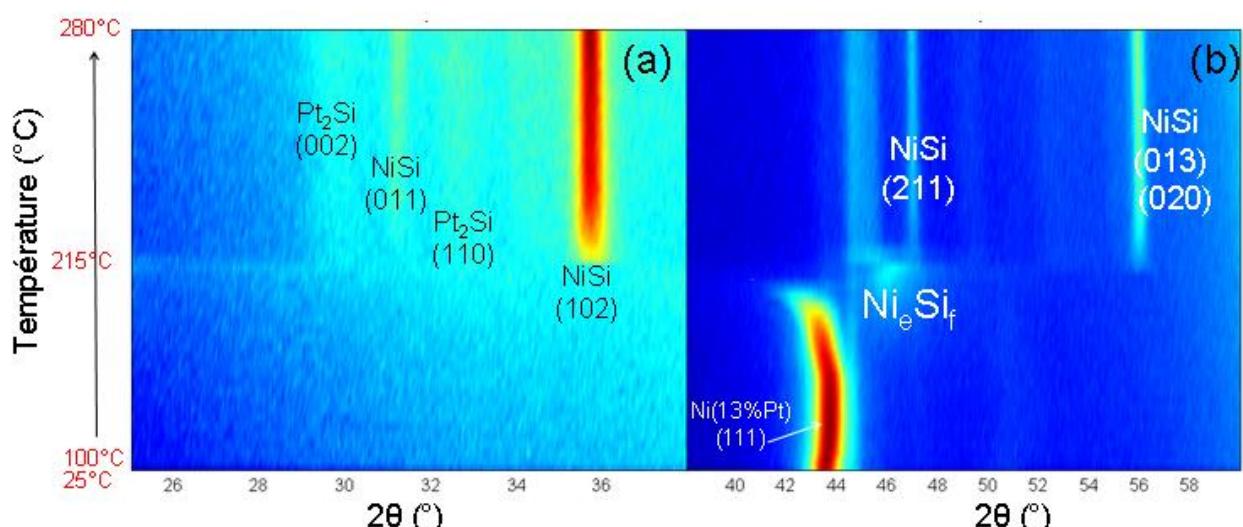


Figure 24 : 25 nm Ni(13%Pt)/Si allié : diagrammes de DRX in situ en géométrie Bragg-Brentano ($\lambda=1.54\text{\AA}$) lors d'un recuit par étape (rampe 3K/min) ; (a) sur la gamme angulaire $[25^\circ, 38^\circ]$ (b) sur la gamme angulaire $[38^\circ, 60^\circ]$.

Nous pouvons observer au cours du recuit trois phases en plus du Ni(13%Pt) : tout d'abord la phase Ni_eSi_f ($\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$, Ni_3Si_2 ou $\theta\text{-Ni}_2\text{Si}$), qui est la première à se former ; puis lorsqu'elle est consommée, on détecte les phases $(\text{Ni}_{1-x}\text{Pt}_x)\text{Si}$ et Pt_2Si . Cette dernière phase est identifiée par la présence des pics (002) et (110). Notons que la phase Ni_2Si n'est pas identifiée : aucun pic clairement détectable ne peut lui être attribué.

On peut également voir que le pic du Ni(13%Pt) se décale vers les angles plus faibles lors de sa consommation : cela traduit le rejet du Pt dans la couche déposée.

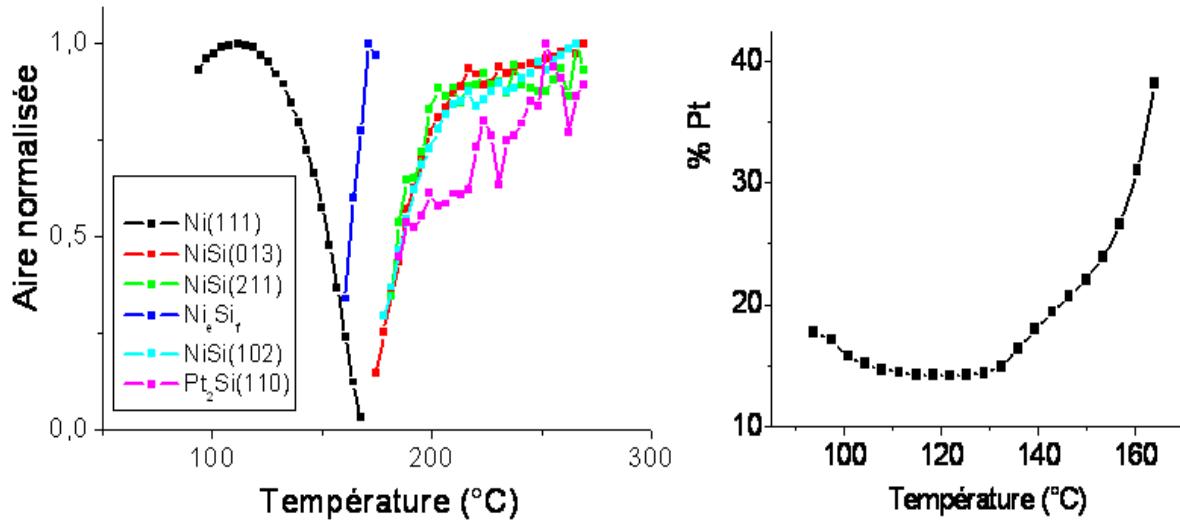


Figure 25 : (a) Représentation des intensités normalisées des pics de diffraction correspondant à différentes orientations des phases de la figure 24 (b) Concentration du platine dans le film de nickel allié en cours de sa consommation lors du recuit in situ de la figure 24.

Une nouvelle fois, l'aire normalisée des pics de diffraction a été tracée sur la figure 25(a). On retrouve en premier lieu une croissance séquentielle, le nickel étant consommé au profit de Ni_eSi_f. Ensuite, deux phases croissent simultanément, Pt₂Si et (Ni_{1-x}Pt_x)Si. On peut supposer que cette croissance à lieu au détriment de Ni_eSi_f, même si la faiblesse des intensités détectées ne permet pas de suivre la consommation de cette phase.

La figure 25(b) illustre le rejet du platine lors de la formation de la première phase Ni_eSi_f. On constate en effet l'augmentation de la concentration en platine dans la couche de nickel-platine au cours de sa consommation. Cette concentration sature dans les conditions de l'expérience vers 40%, tout comme pour l'échantillon de 50nm.

en isotherme à 230°C

Les figures 26 (a) et (b) représentent respectivement les diagrammes de DRX in situ réalisés sur Ni(25nm, 13%Pt)/Si(100) allié et les intensités normalisées des

pics de DRX les plus significatifs. Ces données ont été obtenues lors d'un recuit isotherme à 230°C.

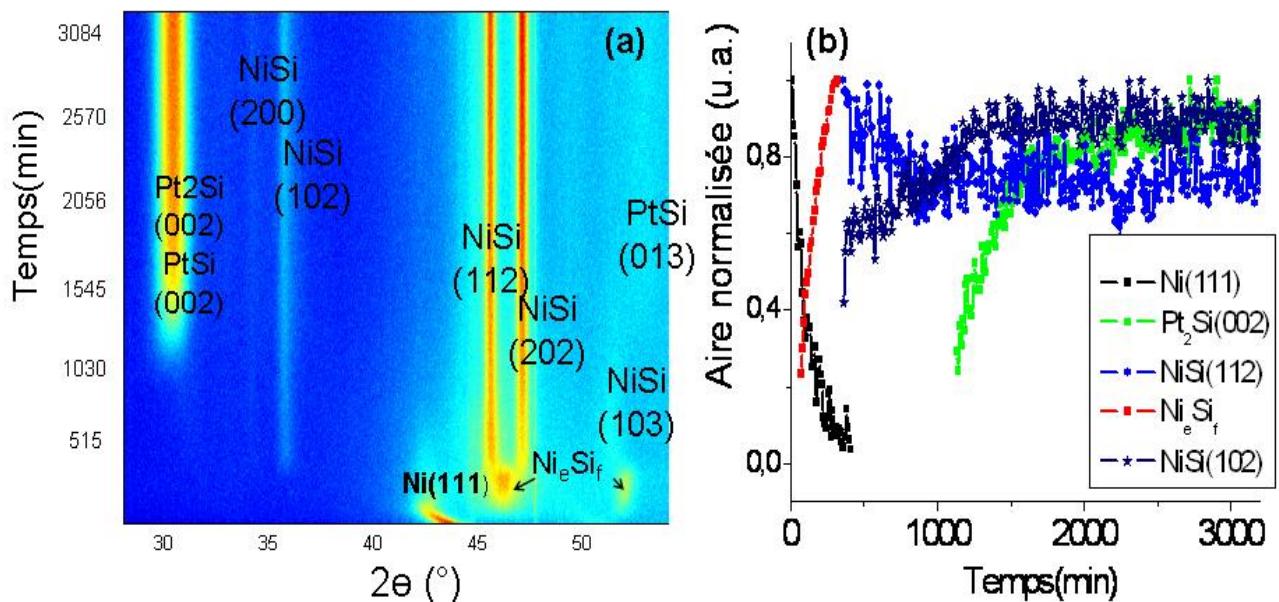


Figure 26 : 25 nm Ni(13%Pt)/Si allié : analyses par DRX in situ ($\lambda=1.54\text{\AA}$) lors d'un recuit isotherme à 230°C (a) Diagrammes de DRX en géométrie Bragg-Brentano ; (b) Intensités normalisées des pics de diffraction.

Nous observons au cours du recuit trois phases : Ni(13%Pt), Ni_eSi_f, et (Ni_{1-x}Pt_x)Si (notée NiSi ou PtSi) ; notons que le pic autour de 30° peut aussi correspondre à la phase Pt₂Si. Le nickel-platine est donc consommé au profit de la phase Ni_eSi_f. Cette phase est identifiée cette fois ci par la présence de deux pics de diffraction, qui peuvent correspondre aux familles de plan (115) et (214) de la phase Ni₃₁Si₁₂. Il est difficile de suivre précisément ce qui se passe lors de la consommation de cette phase, mais il semble qu'elle soit consommée rapidement au profit de (Ni_{1-x}Pt_x)Si. Puis enfin, on peut voir une ou des phases plus riches en platine apparaître, les pics de diffraction pouvant correspondre aux phases Pt₂Si ou PtSi. Le rejet du platine dans la couche de Ni(13%Pt) lors de la formation de la première phase est également observé sur la figure de diffraction. La concentration calculée de platine dans la couche sature ici encore vers 40%.

Pour résumer, on peut voir lors de cette isotherme, la séquence de phase du système Ni(13%Pt) allié : le Ni est consommé au profit de Ni_eSi_f, qui, à son tour, est consommé (rapidement) au profit de (Ni_{1-x}Pt_x)Si. Des siliciures riche en Pt ou des phases ternaires sont présents par la suite.

c) Cinétique de formation

L'objectif des expériences de réflectivité des rayons X (RRX) est d'obtenir, entre autres, une information sur l'épaisseur des couches formées. Lorsque ces expériences sont faites de façon *in situ*, on obtient des informations sur l'évolution des épaisseurs, ou plus exactement sur la distance entre interfaces, au cours d'un recuit. L'inverse de la transformée de Fourier (TFI) des courbes corrigées de RRX, permet d'accéder visuellement à cette information. Dans la suite de ce paragraphe, seule les TFI des courbes de RRX sont représentées. L'abscisse des graphes révèle la distance entre interfaces (épaisseur, ou somme d'épaisseurs contigües), tandis que les ordonnées montrent la température ou le temps au cours du recuit. L'intensité est représentée en courbes de niveaux de couleur (rouge le plus intense).

1) Ni(13%Pt) allié, épaisseur 40nm

Les figures 27 (a), (b), (c) et (d) montrent les TFI des courbes corrigées de RRX obtenues à l'ESRF ($\lambda=0.73\text{\AA}$) sur des échantillons de Ni(40nm, 13%Pt)/Si(100) alliés respectivement pour une rampe de température de 5°C/min, de 10°C/min, et pour deux isothermes à 260°C et 300°C. Notons que l'épaisseur prévue lors du dépôt était de 50nm, et qu'en réalité, la couche a une épaisseur de 40nm.

Tous ces spectres montrent globalement l'évolution de trois pics majeurs, présents dès le dépôt. Ces pics sont nettement visibles sur la figure 27 (b). On voit que le Ni(13%Pt) est consommé au profit d'une seule phase. L'évolution des deux pics correspondant à la phase consommée et à la phase formée est très nette, et l'on peut voir un croisement de ces deux pics vers 200°C pour la rampe de 5°C/min. On observe aussi très nettement l'évolution du pic qui correspond à la somme de toutes les interfaces (épaisseur totale de la couche). Notons que contrairement aux expériences réalisées sur Ni pur, ces courbes indiquent sans ambiguïté que, lors de la première partie du recuit, le système est composé de 2 couches dont l'épaisseur change avec la température, et dont la rugosité est faible (car le signal est très peu bruité) : celle qui se consomme et celle qui se forme.

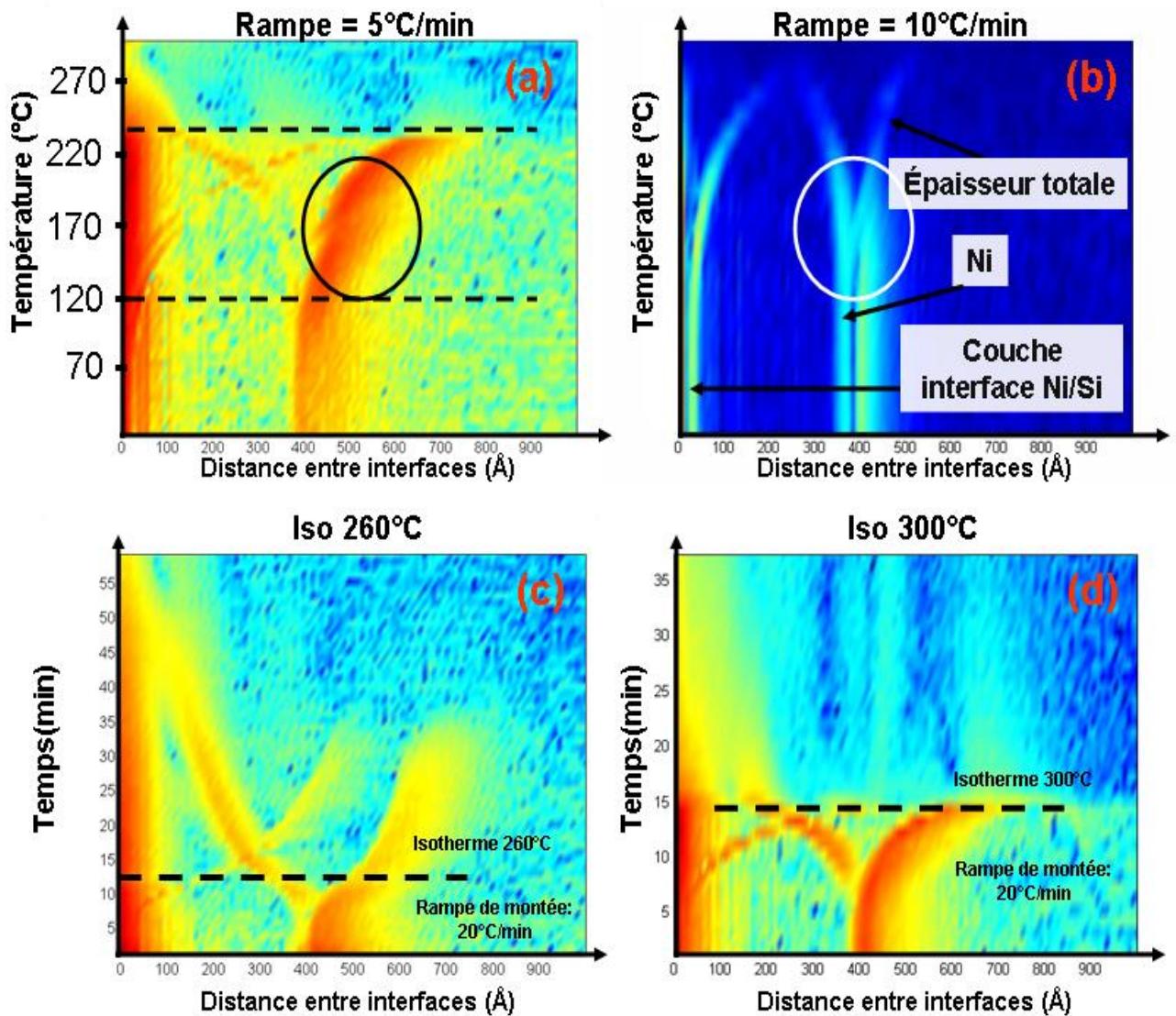


Figure 27 : Ni(40nm, 13%Pt)/Si(100) alliés : TFI des courbes corrigées de RRX obtenues à l'ESRF ($\lambda=0.73\text{\AA}$) (a) en rampe de température de 5K/min (de 25°C à 300°C) (b) en rampe de température de 10K/min (de 25°C à environ 200 ???°C) (c) en isotherme à 260°C (d) en isotherme à 300°C. 1 spectre prend 1min.

On peut suivre la croissance de la première phase qui se forme jusqu'à ce qu'elle atteigne environ 450Å. A ce moment, on peut voir que la couche Ni(13%Pt) n'est pas totalement consommée, et que sa consommation continue par la suite. Lorsque la phase formée atteint 450 Å, le spectre de TFI devient bruité, et l'on perd les informations concernant la couche formée et l'épaisseur totale. Seul le pic correspondant à la fin de consommation du Ni(13%Pt) reste quelque peu visible. Cette perte d'information correspond à une diminution très nette du contraste sur les courbes de RRX : les franges sont de moins en moins visibles. Cette perte de signal

peut être due à une augmentation de la rugosité (interface) liée à l'apparition d'une ou plusieurs nouvelles phases (dont $(\text{Ni}_{1-x}\text{Pt}_x)\text{Si}$) lorsque la première phase formée commence à son tour à être consommée. Cette phase doit se former à l'interface Ni_eSi_f puisque la couche de $\text{Ni}(\text{Pt})$ est toujours visible.

En ce qui concerne la phase présente après dépôt à l'interface $\text{Ni}(13\%\text{Pt})/\text{Si}$, et du fait de sa faible épaisseur, peu d'informations sont disponibles : à 25°C, on discerne un pic autour de 30 Å, et il est difficile de dire si c'est ce pic qui évolue lorsque la température augmente ou bien si cette couche évolue peut avec la température (épaisseur quasi constante au cours du recuit) ; en effet, ce pic se situe justement dans la zone la plus bruitée de la TFI. Un élément est toutefois important : on observe un décrochement du pic « épaisseur totale » sur les figures (a) et (b) (entouré par un cercle) aux alentours de 170°C ; une explication possible à ce décrochement est que cette couche de 30 Å, présente après dépôt, soit consommée juste au début de la formation de la première phase : on aurait alors pendant un cours intervalle de température un système à 3 couches, dont 2 très faibles (≤ 30 Å). Mais d'autres explications à ce décrochement sont possibles, comme par exemple l'effet du décalage du plateau de réflexion totale observé lors des expériences (le plateau se décale lorsque la composition de la couche en surface change ou que l'échantillon se déplace très légèrement) : dans ce cas, la valeur de l'angle critique calculé pour chaque courbe est modifiée, et l'on peut avoir un décalage sur les courbes de TFI.

2) $\text{Ni}(13\%\text{Pt})$ allié, épaisseur 25nm et 14nm

Les figures 28 (a) et (b) montrent les TFI des courbes corrigées de RRX obtenues à l'ESRF sur des échantillons de $\text{Ni}(13\%\text{Pt})/\text{Si}(100)$ alliés pour des épaisseurs respectivement de 25nm et 14nm.

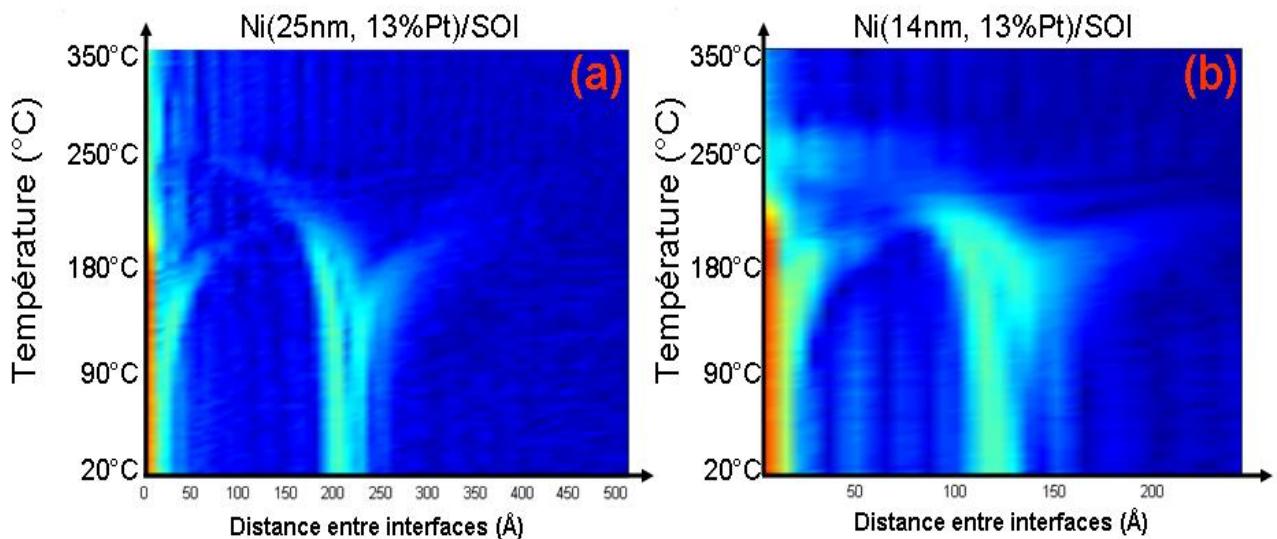


Figure 28 : Ni(13%Pt)/SOI allié : TFI des courbes corrigées de RRX obtenues à l'ESRF ($\lambda=0.73\text{\AA}$) en rampe de température (2 K/min) entre 20°C et 350°C (a) Ni(25nm, 13%Pt) ; (b) Ni(14nm, 13%Pt).

Globalement, le comportement des films plus minces semblent identiques aux films de 40nm : on observe au début de la réaction la formation d'une seule phase (3 pics présents) qui est peu rugueuse, et le signal est perdu juste avant la fin de la consommation totale de la couche de Ni(13%Pt). Notons que pour le film à 14nm, le croisement est plus difficilement visible.

Pour résumer : Système Ni(13%Pt)/Si(100) allié

Quelle que soit l'épaisseur (entre 14nm et 50nm) on observe :

- en DRX :
 - la formation d'une première phase Ni_eSi_f , détectée par 1 ou 2 pics de diffraction ;
 - durant la formation de cette phase le Pt est rejeté dans la couche de Ni(13%Pt) jusqu'à une valeur de 40% environ ;
 - cette phase est ensuite consommée au profit de $(\text{Ni}_{1-x}\text{Pt}_x)\text{Si}$, puis d'autres siliciures riches en Pt (ou des phases ternaires) apparaissent ;
 - la phase Ni_2Si n'est pas détectée à 50nm, et pas clairement détectée sur les expériences in-situ à 25nm
- en RRX, quelle que soit l'épaisseur, on observe :

- la croissance d'une seule phase, peu rugueuse au détriment du Ni(13%Pt) : le système est clairement composé de ces deux seules couches durant la croissance de la première phase ;
- les analyses par TFI permettent de suivre les épaisseurs des phases consommée et formée tant que la couche de Ni(13%Pt) n'est pas totalement consommée.

3.4.2 Films Ni(13%Pt) obtenus par codéposition

a) Structure et séquences des phases

1) Ni(13%Pt) codéposé, épaisseur 50nm

Les figures 29 (a) et (b) représentent les diagrammes de DRX obtenus respectivement pendant un recuit *in situ* par étape (de 5°C, rampe estimée à 3K/min), et une isotherme à 160°C, sur un échantillon de 50nm de Ni(13%Pt)/Si(100) codéposé. Le premier spectre est obtenu à température ambiante (25°C). La figure 29(c), quant à elle, montre le diagramme de DRX obtenu de façon *ex situ* à la fin de l'expérience, sur une gamme angulaire plus large et avec un temps de comptage plus important. Enfin, la figure 29(d) révèle la concentration de platine déduite du paramètre $d(111)$ dans le film de nickel-platine codéposé au cours de sa consommation lors du recuit par palier. La notation utilisée est toujours celle des phases pures.

Au cours des recuits, nous observons principalement deux phases : Ni_eSi_f ($\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$, Ni_3Si_2 , ou $\theta\text{-Ni}_2\text{Si}$) qui est la première phase formée et est toujours caractérisée par un seul pic centré autour de 46° ; ensuite Ni_eSi_f est consommée au profit de $(\text{Ni}_{1-x}\text{Pt}_x)\text{Si}$. Le spectre de DRX après recuit en rampe montre clairement la présence de pics pouvant appartenir aux phases NiSi et PtSi , qui ont la même structure, et correspondent donc à la même phase $(\text{Ni}_{1-x}\text{Pt}_x)\text{Si}$. Dans le cas de l'expérience isotherme, seule les phases Ni_eSi_f et NiSi sont observées.

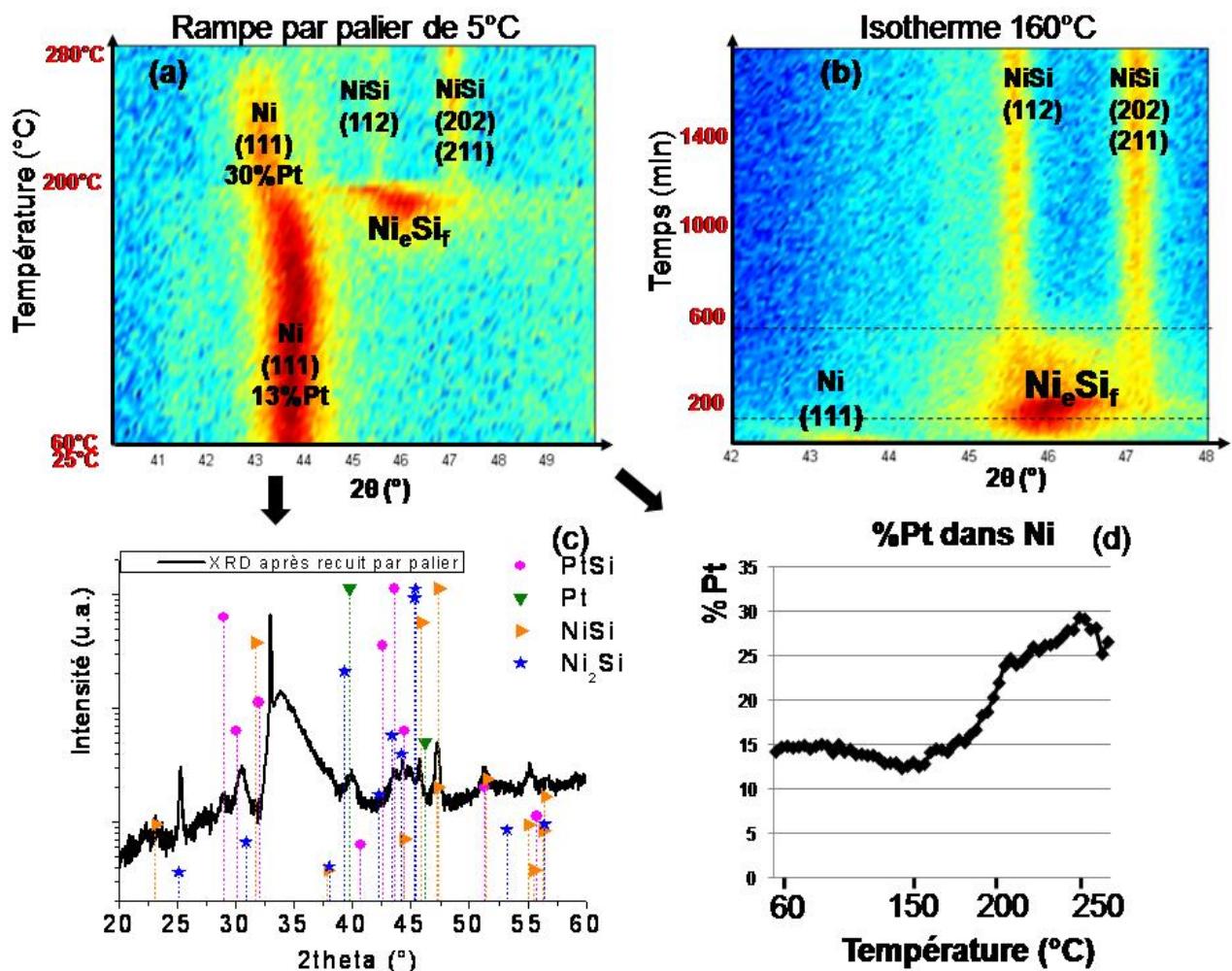


Figure 29 : 50nm Ni(13%Pt)/Si(100) codéposé Diagrammes de DRX in situ en géométrie Bragg-Brentano ($\lambda=1.54\text{\AA}$) (a) par paliers de 5°C (rampe estimée à 2K/min) (b) en isotherme à 160°C (c)diagramme de DRX ex situ après le recuit par paliers (d) Concentration du platine dans le film de nickel codéposé au cours de sa consommation lors du recuit par paliers.

On peut voir sur le recuit par paliers que le pic du Ni(13%Pt) se décale vers les petits angles lorsque la couche est consommée, ce qui traduit un rejet du platine dans le film de nickel codéposé, mais ce rejet est moins important que précédemment : on passe de 13% à 30% de platine (on atteint 40% de platine dans le cas du nickel allié). On observe également que lorsque la phase Ni_eSi_f n'est plus détectée, la position du pic du nickel-platine qui n'est pas totalement consommé ne change plus (on reste à 30%).

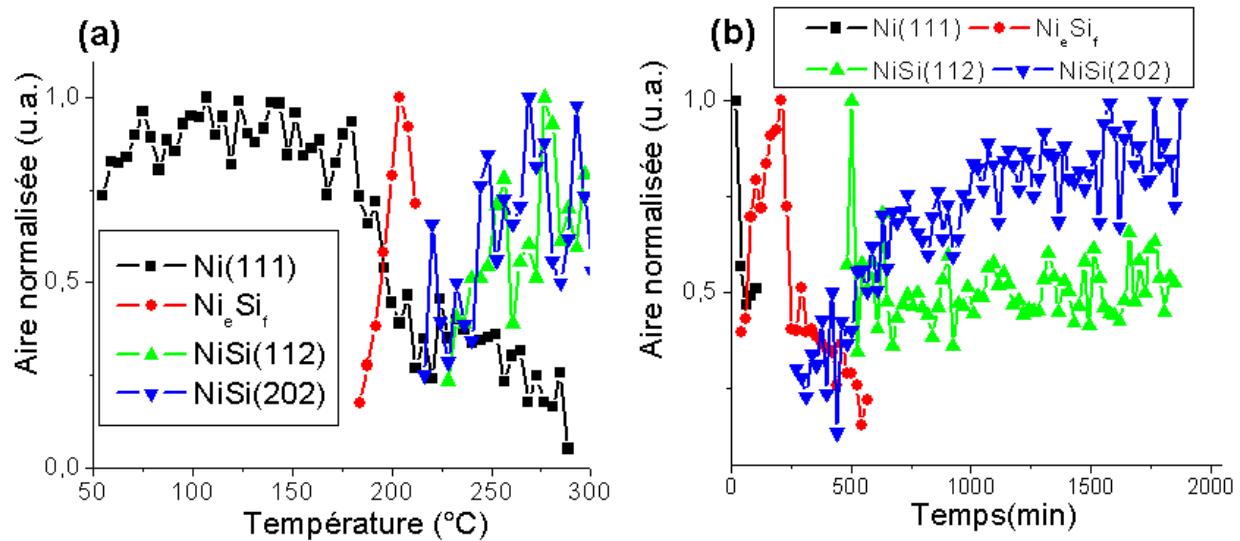


Figure 30 : Représentation des intensités normalisées des pics de diffraction correspondant à différentes orientations des phases de la figure 29 (a) pour les mesures en rampe par paliers de 5°C (b) pour les mesures isothermes à 160°C.

Observons maintenant les figures 30(a) et (b), où les intensités normalisées des pics de diffraction des expériences *in situ* précédentes (respectivement en rampe et en isotherme) ont été représentées. Si l'on regarde l'expérience *in situ* en rampe de température, on observe une séquence de phases relativement similaire au cas du nickel allié. Dans un premier temps, une partie importante du nickel est consommée au profit de la phase Ni_eSi_f. Puis celle-ci est consommée à son tour au profit de (Ni_{1-x}Pt_x)Si. La phase Ni₂Si n'est pas détectée, en particulier on note l'absence pour les deux expériences d'un pic caractéristique de Ni₂Si centré à $2\theta=48.5^\circ$. On observe ici de manière plus significative que le nickel-platine n'est pas totalement consommé lorsque la phase Ni_eSi_f commence elle-même à être consommée, et qu'il participe à la formation de (Ni_{1-x}Pt_x)Si.

2) Ni(13%Pt) codéposé, épaisseur 25nm

a) en rampe de température

Les figures 31 (a) et (b) représentent les diagrammes de DRX obtenus sur deux échantillons de Ni(25nm, 13%Pt)/Si(100) codéposés issus du même dépôt, dans les mêmes conditions de recuit (par paliers de 5°C), mais sur deux gammes angulaires distinctes et avec un détecteur rapide.

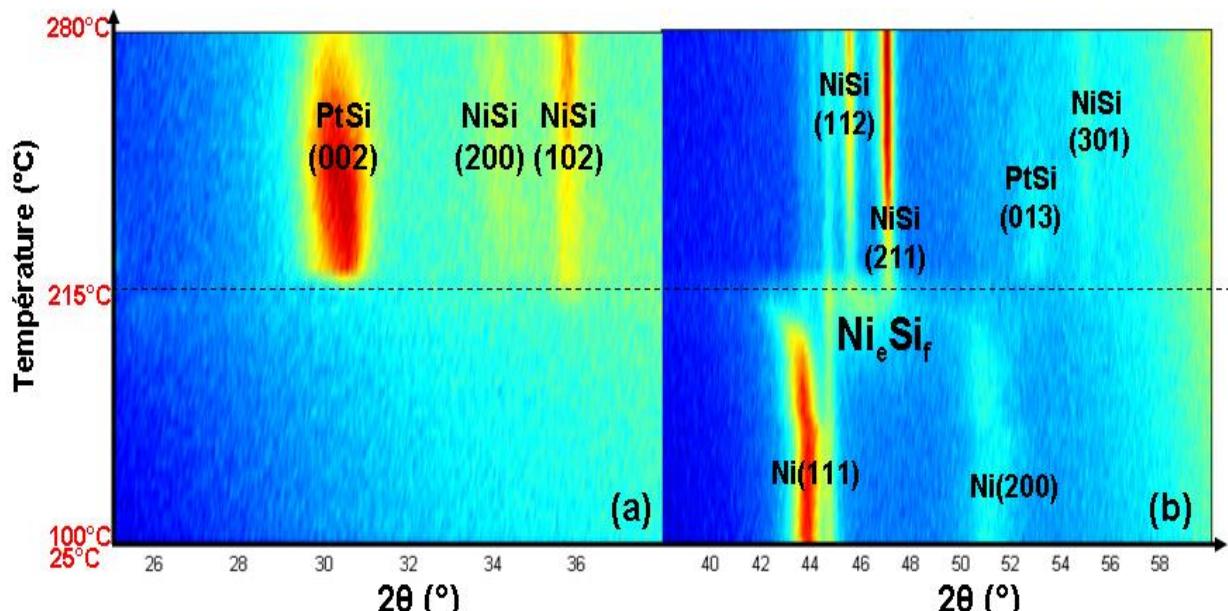


Figure 31 : 25nm Ni(13%Pt)/Si(100) codéposé Diagrammes de DRX in situ en géométrie Bragg-Brentano ($\lambda=1.54\text{\AA}$) en rampe de température d'environ 2K/min (paliers de 5°C) (a) sur la gamme angulaire [25°,38°] (b) sur la gamme angulaire [38°,60°].

Deux phases principales sont observées au cours du recuit : Ni_eSi_f , et $(\text{Ni}_{1-x}\text{Pt}_x)\text{Si}$, identifiée par des pics pouvant correspondre à NiSi ou PtSi. La phase Ni_2Si n'est pas observée. Notons que le pic large aux alentours de 30.3° peut également être attribué à la phase Pt_2Si .

Le rejet du platine est observé une nouvelle fois. Comme dans le cas des films de 50nm codéposés, ce rejet est moindre par rapport aux films alliés, et de l'ordre, dans le cas présent, de 30%.

La figure 32 représente l'aire normalisée des pics de diffraction de l'expérience in situ précédente. On voit comme précédemment que le Ni(13%Pt) est consommé au profit de la phase Ni_eSi_f dont on ne peut suivre la décroissance (intensité trop faible). Ensuite, la phase $(\text{Ni}_{1-x}\text{Pt}_x)\text{Si}$ apparaît au détriment de Ni_eSi_f . En parallèle, des pics pouvant correspondre à la phase PtSi (soit $(\text{Ni}_{1-x}\text{Pt}_x)\text{Si}$ plus

riche en Pt) ou à la phase Pt₂Si (pic à 30.3°) apparaissent rapidement mais légèrement après que la phase (Ni_{1-x}Pt_x)Si ait commencé à croître.

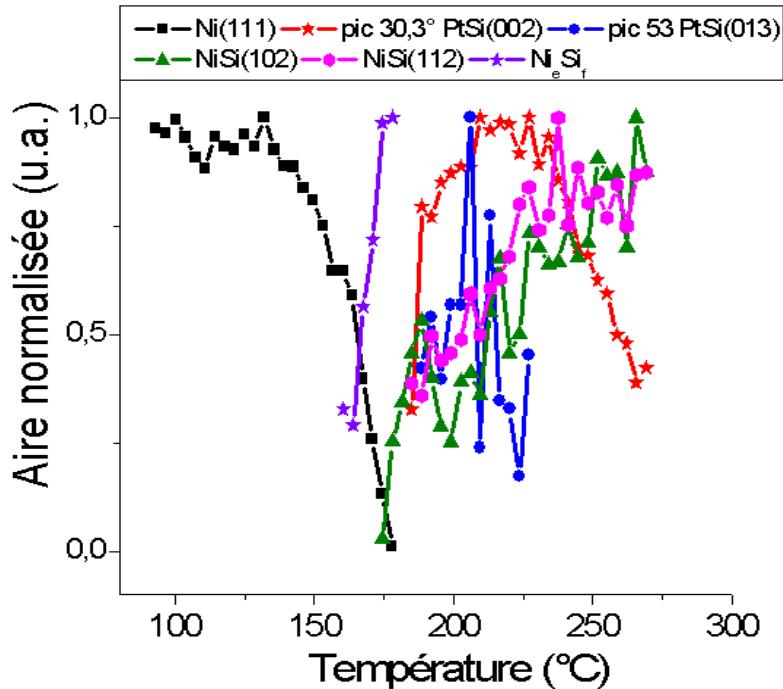


Figure 32 : Représentation des intensités normalisées des pics de diffraction correspondant à différentes orientations des phases de la figure 31 Erreur ! Source du renvoi introuvable. pour les mesures en rampe par palier de 5°C (estimée à 2K/min).

b) en isotherme à 230°C

Les figures 33 (a) et (b) représentent respectivement les diagrammes de DRX in situ réalisés lors d'un recuit isotherme sur Ni(25nm, 13%Pt)/Si(100) codéposé et les intensités normalisées des pics de DRX les plus significatifs.

Les phases observées sur cet échantillon sont comparables à ce qui a pu être observée dans les mêmes conditions sur un échantillon de 25 nm allié. Celles-ci sont : Ni(13%Pt), Ni_eSi_f, (Ni_{1-x}Pt_x)Si (noté NiSi et PtSi) et Pt₂Si. Le rejet du platine atteint 40%, dans le film de nickel, identifié par le pic situé à 42.5°. Enfin, la phase Pt₂Si (ou (Ni_{1-x}Pt_x)Si, riche en Pt) apparaît après l'entièvre consommation du nickel.

Pour les échantillons codéposés, la phase δ-Ni₂Si n'est pas détectée. L'isotherme réalisée montre que la phase Ni_eSi_f se forme au détriment du nickel-platine.

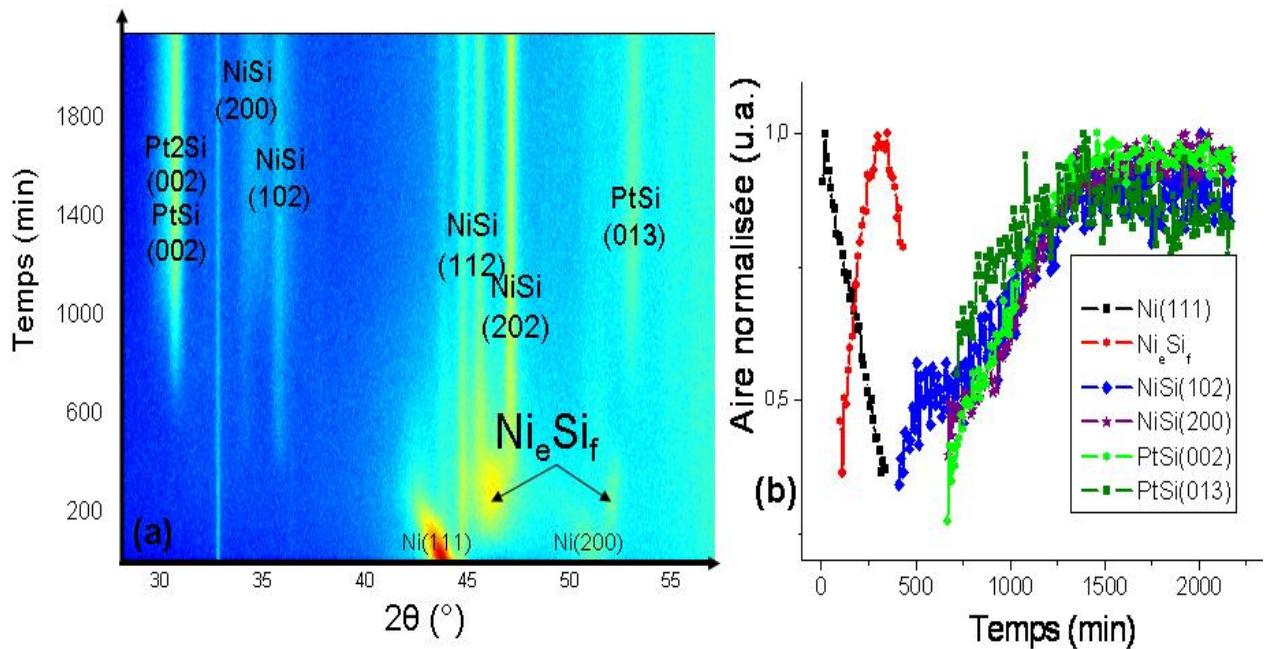


Figure 33 : 25nm Ni(13%Pt)/Si(100) codéposé a) Diagrammes de DRX in situ en géométrie Bragg-Brentano ($\lambda=1.54\text{\AA}$) lors d'une isotherme à 230°C (b) Intensités normalisées des pics de diffraction.

b) Cinétique de formation : Ni(13%Pt) codéposé, 25-50nm

La figure 34 représente les TFI des courbes corrigées de RRX obtenues pendant un recuit in situ en rampe de température ou en isotherme sur des échantillons codéposés de Ni(13%Pt)/Si(100), d'épaisseur 50 et 25 nm. Le premier spectre est toujours réalisé avant le recuit, c'est-à-dire juste après dépôt. Les recuits en rampe réalisés au laboratoire sont effectués par palier de 5°C ou 10°C.

Globalement, que ce soit pour les échantillons de 50nm ou ceux de 25nm, trois zones se différencient : une zone, au début du recuit, où les épaisseurs n'évoluent pas (température encore trop basse), une zone où l'on constate une évolution des différents pics, et une zone où l'on perd tout, ou presque, de l'information en épaisseur.

La première zone est très remarquable. Une série régulière de pics, 12 au total pour le film d'environ 50nm, est visible. La distance entre chaque est constante,

de l'ordre de 3nm : ces pics sont ceux correspondants aux différentes couches de la multicouche formée dans le cas de la codéposition.

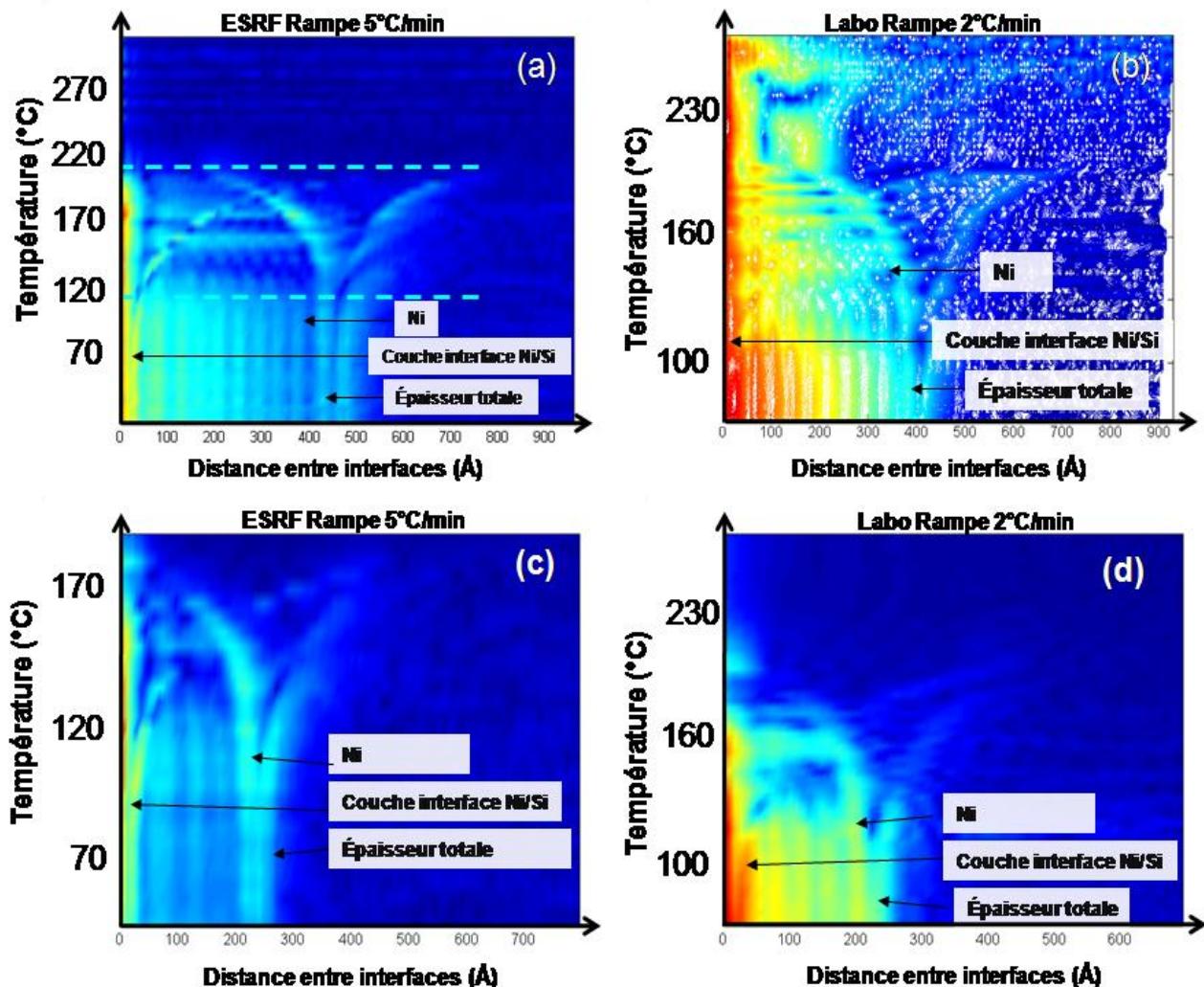


Figure 34 : 50nm et 25nm Ni(13%Pt)/Si(100) codéposés : TFI des courbes corrigées de RRX obtenues à l'ESRF et au laboratoire (a) film de 50nm, recuit en rampe de 5K/min (b) film de 50 nm recuit en rampe de 2K/min (c) film de 25nm, recuit en rampe de 5K/min (d) film de 25nm recuit en rampe de 2K/min.

La deuxième zone montre la croissance d'une seule phase au détriment du nickel-platine. La façon dont est consommée cette multicouche est intéressante : on distingue nettement que l'ensemble des pics évolue de manière parallèle, la distance entre les pics restant constante ; cela signifie que la période de la multicouche reste inchangée lors de sa consommation, le nombre de période diminuant régulièrement : la multicouche est donc consommée couche par couche au profit de la première phase.

Enfin la troisième zone montre que l'on perd le signal avant que le film de Ni(13%Pt) codéposé ne soit entièrement consommé. La figure 34(b) est sur ce point, plus significative que les autres, puisque l'on voit qu'à la fin de sa consommation, la couche de Ni(13%Pt) reste d'épaisseur quasi-constante durant quelques scans, puis diminue à nouveau pour disparaître vers 230°C. Une ou plusieurs autres phases se forment probablement à cet instant, mais il est difficile d'en dire plus. L'augmentation de la rugosité peut aussi être une des causes de la perte du signal.

Pour résumer : Système Ni(13%Pt)/Si(100) codéposé

Quelle que soit l'épaisseur (entre 25nm et 50nm) on observe :

- en DRX :
 - la formation d'une première phase Ni_eSi_f , détectée par 1 ou 2 pics de diffraction ;
 - durant la formation de cette phase le Pt est rejeté dans la couche de Ni(13%Pt) jusqu'à une valeur comprise entre 30% et 40% environ ;
 - cette phase est ensuite consommée au profit de $(\text{Ni}_{1-x}\text{Pt}_x)\text{Si}$, puis d'autres siliciures riches en Pt (ou des phases ternaires) apparaissent ;
 - la phase $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ n'est jamais détectée sur les expériences in-situ.
- en RRX, quelle que soit l'épaisseur, on observe :
 - la croissance d'une seule phase, peu rugueuse au détriment du Ni(13%Pt) ;
 - la consommation couche par couche de la multicoche Ni(13%Pt) ;
 - que la couche de nickel-platine n'est pas totalement consommée lorsque la première phase a fini de croître.

3.4.2 Résistance et stabilité : Ni(13%Pt) codéposé et allié

Un des paramètres importants pour l'utilisation des siliciures de nickel en microélectronique est leur stabilité à hautes températures. Des expériences in situ de résistivité 4 pointes (Rs) ont été réalisées à la fois sur des échantillons alliés et codéposés de même épaisseur (25 nm) sur un substrat SOI, afin de s'affranchir de la

contribution du silicium qui devient conducteur au-delà de 500°C. La figure 35 compare ces différents types d'échantillons.

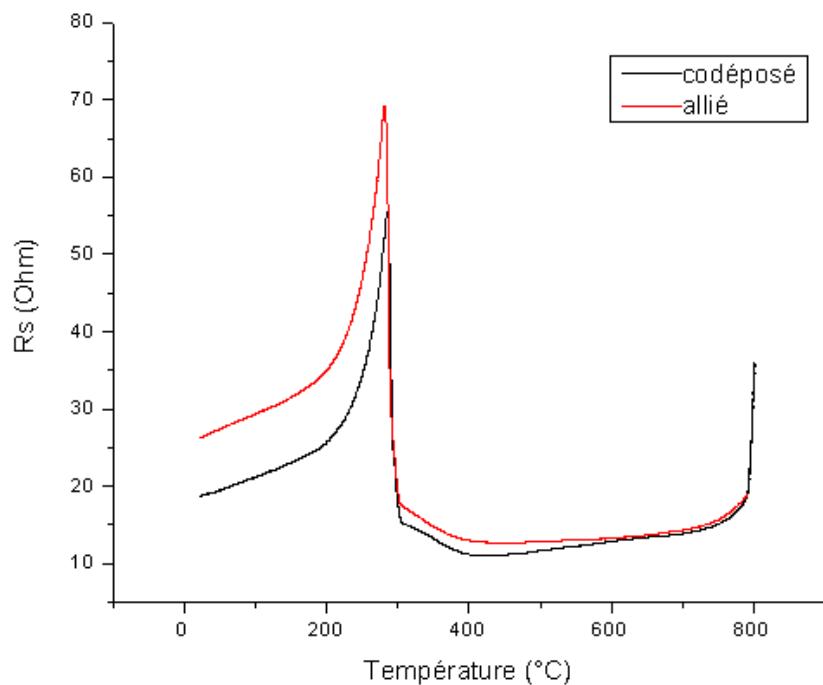


Figure 35 : comparaison des mesures de résistivité 4 pointes réalisées sur des échantillons de Ni(25nm, 13%Pt)/SOI alliés et codéposés.

Dans les deux cas, la figure 35 montre que la forme des courbes de Rs est similaire : on observe au début de la réaction un seul pic assez intense, et dont la chute se produit très rapidement à une température de 300°C. Ce pic correspond à la formation de la première phase lors du recuit, et sa chute indique la formation de la phase base résistance ($Ni_{1-x}Pt_xSi$).

On sait déjà que le platine stabilise la phase $NiSi$ à hautes températures¹². Les résultats obtenus montrent que pour les deux types de dépôt, la stabilité en température est effectivement améliorée par la présence du platine. Le film formé reste à une valeur faible de Rs dans une fenêtre comprise entre 300°C et 800°C. Il semble donc que l'agglomération du film soit limitée, ce qui est accord avec la littérature¹³.

Cette comparaison montre que la différence en termes de résistivité de film entre les différents types de dépôt est mince, même si la résistance du film de ($Ni_{1-x}Pt_xSi$) est légèrement plus basse dans le cas de la codéposition. Cette différence n'est toute fois pas suffisante pour justifier à priori l'utilisation de films de

nickel-platine codéposés. Plusieurs explications peuvent être données pour cet écart, en particulier :

- - on sait qu'il existe une différence de concentration entre les deux types de dépôts comparés : la cible alliée est à 13% de Pt (ou plus, selon les mesures DRX, cf § 3.4.1.a), mais les échantillons codéposés ont plutôt une concentration en Pt de l'ordre de 11% (cf mesures RBS § 3.1.2.c), et le Pt augmente la valeur de la résistance ;
- - la multicouche (cas des échantillons codéposés) peut être modélisée comme un ensemble de résistances carrées identiques en parallèle. La résistance carrée de ce film est alors abaissée par rapport à un film homogène.

Rappelons que la résistance carrée vaut $Rs = \frac{\rho}{e}$, e étant l'épaisseur du film. A une épaisseur constante, la résistivité globale du film est elle-même abaissée lorsque le film est en multicouche. Ceci peut expliquer la valeur de Rs inférieure à basse température pour le film codéposé.

Enfin, on peut observer entre 300°C et 400°C un palier dans la chute de Rs , et ce pour les deux types de dépôt. Ce palier pourrait être lié au fait que, comme nous l'avons vu dans les expériences de DRX in-situ, il reste encore du Ni au début de la formation de $(Ni_{1-x}Pt_x)Si$.

3.5 Vers l'intégration du système Ni(13%Pt)

Nous avons vu dans les paragraphes précédents que le système Ni(13%Pt)/Si(100) présentait des caractéristiques intéressantes pour une éventuelle intégration. Ce système a été dans ce travail essentiellement étudié par des expériences in situ, avec des rampes de températures lentes. Or nous savons que l'industrie utilise des rampes rapides (RTP) pour former les différents siliciures ; il est donc important de voir comment le système Ni(13%Pt)/Si(100) se comporte lors de recuits rapides, et à plus haute température.

Dans cette partie, nous allons exposer dans un premier temps les résultats des caractérisations (DRX, TEM, RBS) obtenues ex-situ après des recuits rapides pour

des températures comprises entre 250°C et 450°C ; nous verrons ensuite les résultats de mesures R_s réalisées ex-situ pour des recuits RTP jusqu'à 900°C. Enfin, les premiers tests de siliciuration sur structures seront présentés.

L'ensemble de ces résultats a été obtenu sur des échantillons Ni(13%Pt) codéposés.

3.5.1 Caractérisation à basse température après RTP : 25 nm Ni(13%Pt)/Si(100) codéposé

a) Formation des phases

La figure 36 montre les diagrammes DRX obtenus sur des échantillons de Ni(25nm, 13%Pt)/Si(100) codéposés après différents recuits rapides (RTP) : 250°C, 280°C, 300°C, 350°C, 400°C, et 450°C (rampe de 900K/min, palier de 30s à la température de consigne). Les barres en pointillés représentent les pics de diffraction théoriques des différentes phases (pures) susceptibles d'être présentes après le recuit.

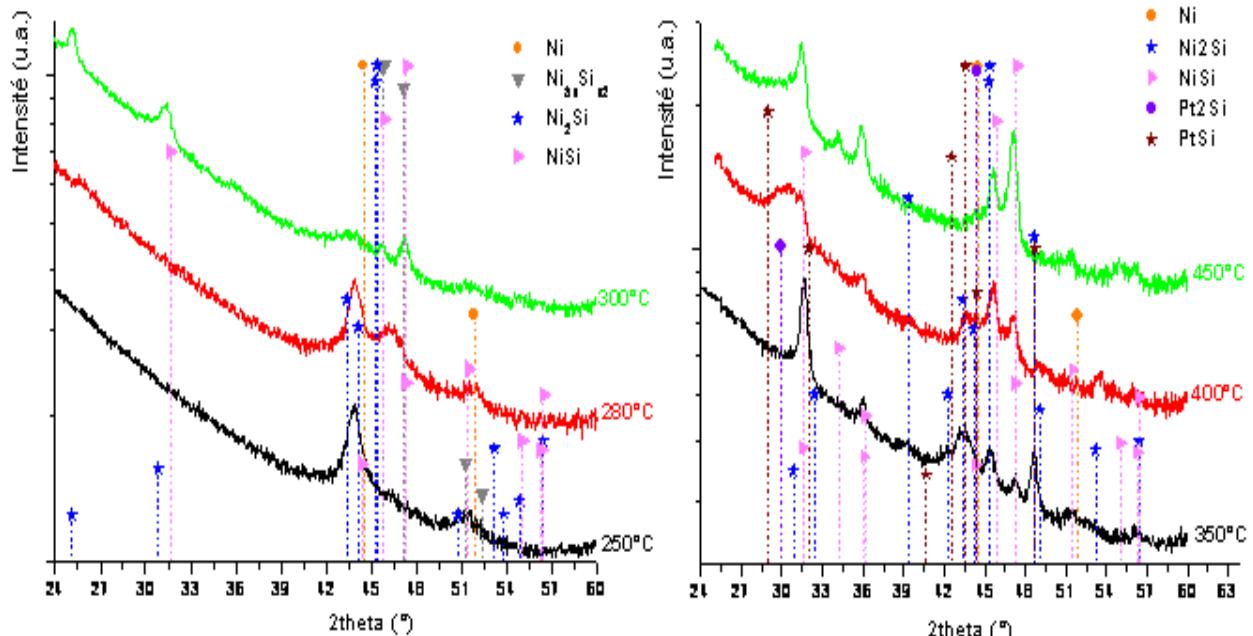


Figure 36 : Ni(25nm, 13%Pt)/Si(100) codéposé diagrammes de DRX ex situ obtenus après différents recuits RTP : 250°C, 280°C, 300°C, 350°C, 400°C, 450°C, en géométrie Bragg-Brentano.(rampe : 900K/min puis palier de 30s à la température de consigne).

- Sur les diagrammes à 250°C et 280°C nous pouvons voir que le Ni(13%Pt) n'est pas totalement consommé, et que, dans la gamme angulaire présentée, la seule phase cristalline formée est la phase Ni_eSi_f (Ni₃₁Si₁₂, Ni₃Si₂, ou θ-Ni₂Si), toujours caractérisée par un pic de diffraction assez large, centré autour de 46°.
- A 300°C, le pic caractéristique de cette phase n'est plus présent, et la phase (Ni_{1-x}Pt_x)Si a commencé à croître, alors que le Ni(13%Pt), bien qu'en grande partie consommé, est toujours présent.
- A 350°C, on constate que la phase (Ni_{1-x}Pt_x)Si est plus importante, et que d'autres pics sont apparus, en particulier autour de 43° et 48.6° : ces pics pourraient être identifiés comme ceux de la phase δ-Ni₂Si ; cependant, il semble peu probable que cette phase apparaisse au moment où le (Ni_{1-x}Pt_x)Si est en grande partie formé ; notons que ces pics peuvent, tout comme les autres, être attribués à la phase (Ni_{1-x}Pt_x)Si, avec un pourcentage de Pt plus important (donc plus proche de PtSi).
- A 400°C, on observe un pic assez large qui apparaît autour de 30° : ce pic peut correspondre à l'apparition de la phase Pt₂Si, la phase (Ni_{1-x}Pt_x)Si étant toujours présente et continuant sa croissance.
- Enfin, à 450°C seule la phase (Ni_{1-x}Pt_x)Si, est clairement détectée.

La séquence des phases formées est donc tout à fait comparable et en accord avec les résultats obtenus lors des recuits in-situ ; par contre l'échelle de température n'est pas la même : lors des recuits in-situ, la phase Ni_eSi_f apparaît pour des températures inférieures à 230°C, alors qu'en RTP, il faut atteindre 280°C pour la voir apparaître. Ce point sera discuté au chapitre IV.

b) Morphologie et composition des phases :

Afin de caractériser la morphologie et la composition des phases formées, des coupes transversales de microscopie électronique à transmission (MET) ont été réalisées par le Pr. J. Labar (laboratoire MFA - Budapest) sur des échantillons de 25 nm Ni(13%Pt)/Si(100) codéposés et recuits par RTP (rampe 900K/min, palier de 30s) à différentes températures, respectivement : 280°C, 300°C, 350°C, 400°C et 450°C.

- **A 280°C :**

La figure 37 présente la coupe MET d'un échantillon recuit à 280°C. Deux zones peuvent être distinguées : la première zone, près de l'interface avec le Si, montre une couche homogène de l'ordre de 20nm d'épaisseur ; cette couche est peu rugueuse et doit correspondre à la phase Ni_eSi_f observée en DRX ; la deuxième zone, d'épaisseur totale de l'ordre de 20 nm correspond à la couche non consommée de Ni(13%Pt), couche dans laquelle on observe des contrastes différents et bien marqués : d'une part on peut voir des grains de contraste (donc d'orientation) différent, et d'autre part le contraste de cette couche est divisée en deux, avec une zone plus claire près de la surface ; ceci pourrait correspondre à un changement de composition en Pt dans l'épaisseur de la couche. Cependant aucune autre analyse plus précise n'a pu être menée à cette température.

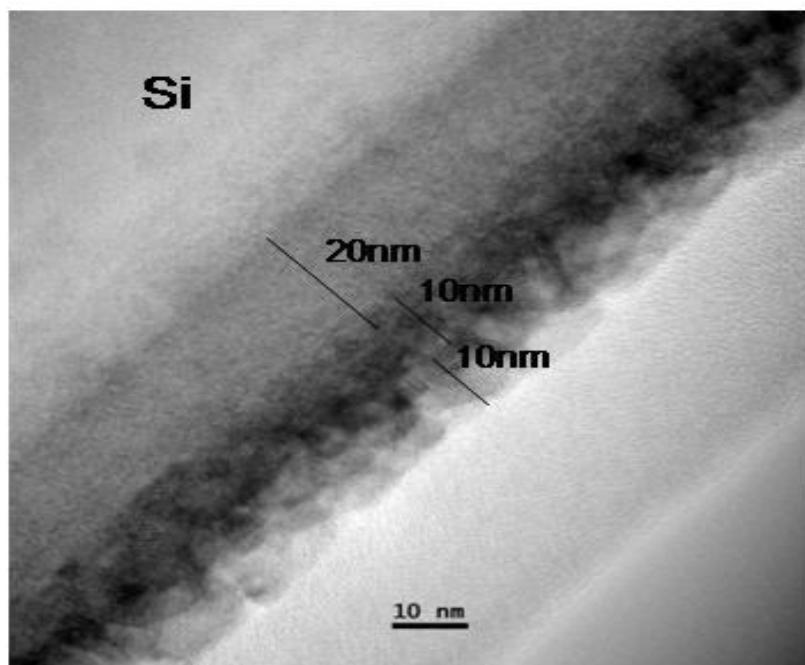


Figure 37 : Ni(25nm, 13%Pt)/Si(100) codéposé : coupe transversale en MET après RTP à 280°C (rampe 900K/min, palier de 30s) -.

- **A 300°C :**

Les figure 38 (a) et (b) présentent une coupe transverse MET d'un échantillon recuit à 300°C. Le système formé est peu rugueux et présente deux couches distinctes. La première, près de l'interface et de l'ordre de 30 nm, correspond au siliciure formé à cette température ; si l'on compare avec la phase détectée en DRX,

ce siliciure devrait être $(\text{Ni}_{1-x}\text{Pt}_x)\text{Si}$. On peut noter que l'interface avec le substrat, tout comme la surface de cette couche, est peu rugueuse. Toujours par comparaison avec les analyses DRX précédentes, on peut considérer que la seconde couche correspond au Ni(13%Pt) restant (non totalement consommé) à cette température. La figure 38 (c) montre une cartographie du nickel, et la courbe (d) représente le profil de Ni issu de cette image. On observe sur le profil de Ni trois zones : en surface, le nickel est présent sur une épaisseur d'environ 10nm ; près de l'interface le siliciure couvre les $\frac{3}{4}$ de la couche totale, et entre ces deux phases, on peut voir une zone appauvrie en nickel. Cette chute en concentration du Ni peut être liée à la présence de platine en excès dans cette zone.

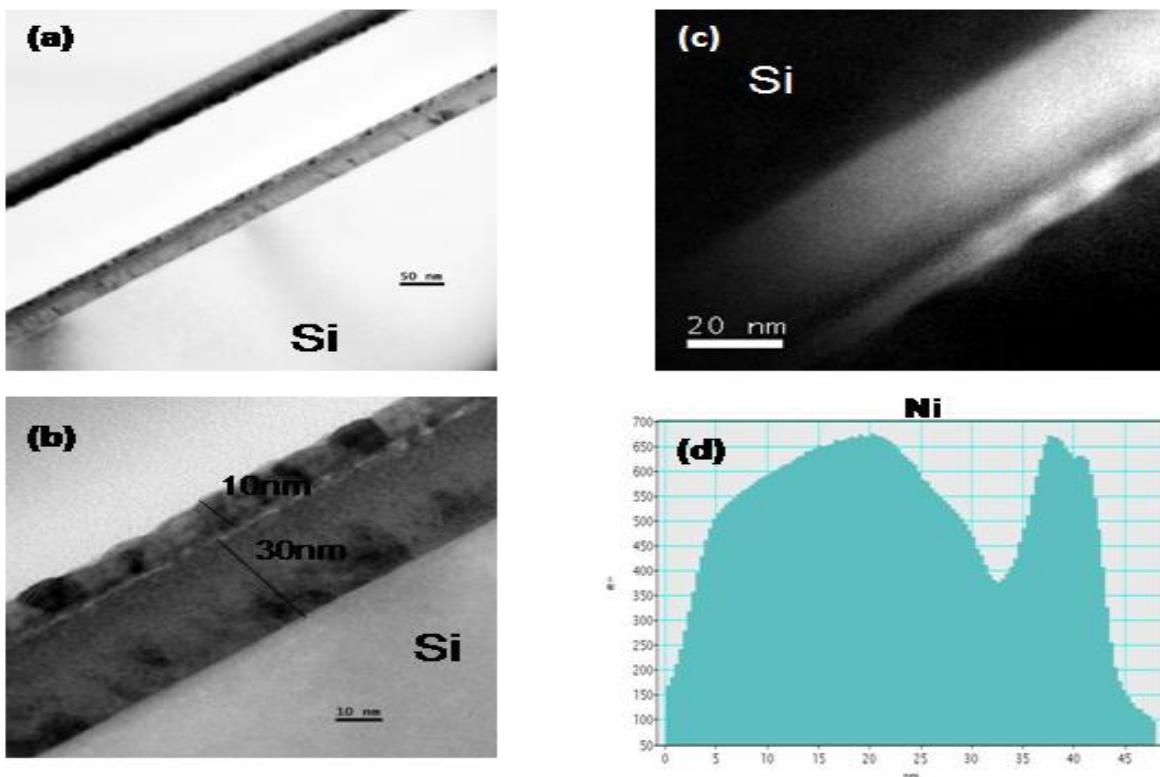


Figure 38 : Ni(25nm, 13%Pt)/Si(100) codéposé : analyses par MET après RTP à 300°C (rampe 900K/min, palier de 30s) (a) coupe transverse, on voit les deux côtés du « sandwich » ; (b) cartographie associée au nickel ; (c) Profil EELS du nickel (réalisé sur l'image (b)).

- A 350°C :

Les figures 39 (a) et (b) présentent des coupes MET d'un échantillon recuit à 350°C. On peut distinguer deux zones : la première, près de l'interface avec le Si, doit correspondre à la phase $(\text{Ni}_{1-x}\text{Pt}_x)\text{Si}$ détectée par DRX ; on observe une ligne plus sombre qui sépare cette couche en deux ; cette ligne pourrait être liée à la

redistribution du platine¹⁴. La deuxième zone est située près de la surface, et d'épaisseur environ trois fois inférieure à la première. Cette couche paraît homogène et est séparée de la première par une interface nette qui apparaît en blanc sur les deux coupes montrées ici. La courbe (c) représente le profil de concentration de Ni, Si et Pt obtenus à partir des profils EELS réalisées pour chacun de ces éléments¹⁵. Ces profils sont à considérer de manière qualitative, la méthode de normalisation pouvant être source d'erreur. Cependant, on peut constater que :

- la concentration en Pt est plus faible dans la 1^{ère} zone (près du Si) que dans la zone près de la surface ;
- à l'interface entre les deux zones, on a une augmentation de la concentration de Ni et de Pt, et une diminution de la concentration en Si.

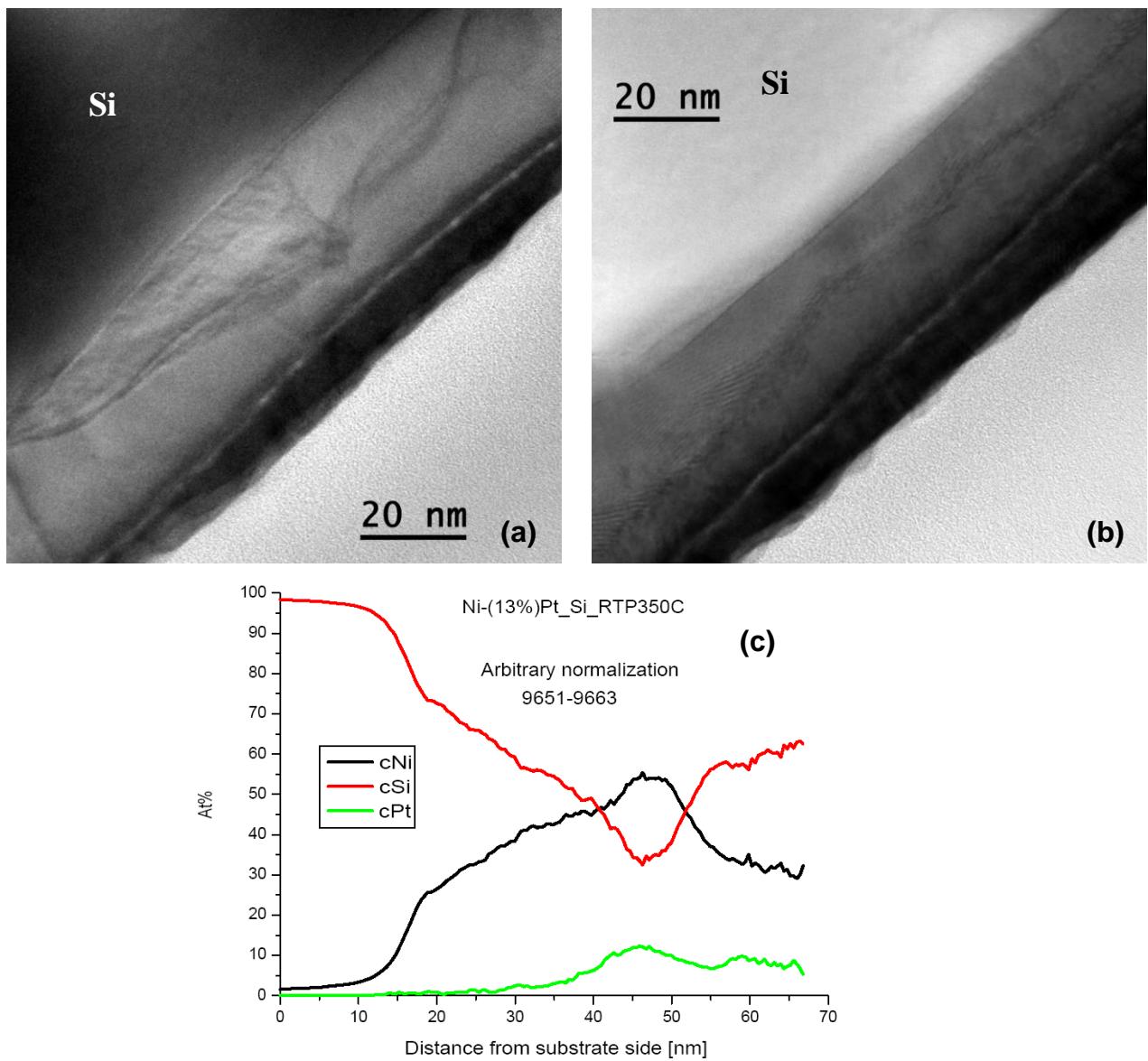


Figure 39: Ni(25nm, 13%Pt)/Si(100) codéposé : analyses MET après RTP à 350°C (rampe 900K/min, palier de 30s) ; (a) et (b) coupe transversales ; (c) concentrations du nickel, du silicium et du platine, obtenues à partir des profils EELS réalisés pour chacun de ces éléments.

Les résultats de DRX ont montré que la seule phase détectée à cette température était la phase $(Ni_{1-x}Pt_x)Si$ avec différents pourcentages de Pt. On peut donc supposer, au vue des mesures faites par TEM, que la couche est constituée d'une première zone, proche du Si, où la phase formée est $(Ni_{1-x}Pt_x)Si$ avec une concentration faible en Pt (donc proche de NiSi) ; la deuxième zone correspondrait alors à la même phase, mais cette fois plus riche en Pt (donc proche de PtSi). Entre les deux, la concentration de Si serait plus faible, celle de Pt serait plus importante.

- **A 400°C :**

La figure 40(a) présente la coupe MET d'un échantillon recuit à 400°C. Comparé à la coupe à 350°C, nous avons toujours deux zones distinctes : la couche attribuée à $(Ni_{1-x}Pt_x)Si$ près du substrat qui est plus importante, et la couche près de la surface qui est de l'ordre de quelques nanomètres seulement. On retrouve également une ligne qui sépare la couche principale en deux, et l'on peut voir que la rugosité à l'interface siliciure/substrat a augmenté. La courbe (b) représente les profils de concentration de Ni et Si obtenus à partir des profils EELS réalisés pour chacun de ces éléments ; sur cet échantillon, le profil du Pt n'a pu être mesuré, ce qui peut modifier les valeurs des concentrations du Ni et du Si. Toutefois, si l'on observe qualitativement les variations de concentrations on peut noter qu'il y a une variation nette au milieu de la couche principale, et près de la surface.

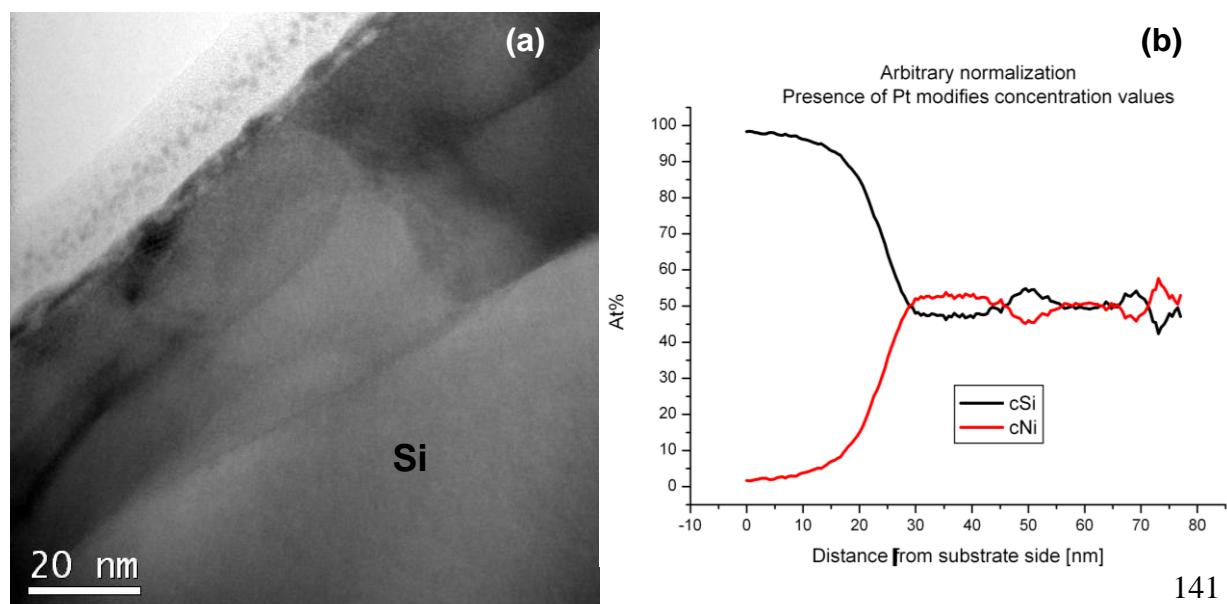


Figure 40: Ni(25nm, 13%Pt)/Si(100) codéposé : analyses MET après RTP à 400°C (rampe 900K/min, palier de 30s) ; (a) coupe transversale ; (b) concentration du nickel et du silicium, obtenue à partir des profils EELS réalisés pour chacun de ces éléments

- **A 450°C :**

Les figures 41 (a), (b) et (c) présentent les images MET d'un échantillon recuit à 450°C. On peut voir qu'il y a globalement peu de différences par rapport au recuit à 400°C : on distingue une couche principale (siliciure $(Ni_{1-x}Pt_x)Si$), toujours divisée en deux par une ligne contrastée, et une couche de surface de quelques nanomètres d'épaisseur. On peut constater que la rugosité à l'interface siliciure/substrat a nettement augmentée. Les profils de concentration de Ni, Si et Pt montrent que la couche est plus riche en platine sur la partie supérieure, avec deux augmentations du Pt, dans la zone médiane et vers la surface. Contrairement au recuit à 350°C, la concentration de Ni est moins importante dans la zone médiane, et ré-augmente près de la surface ; c'est le contraire pour le silicium.

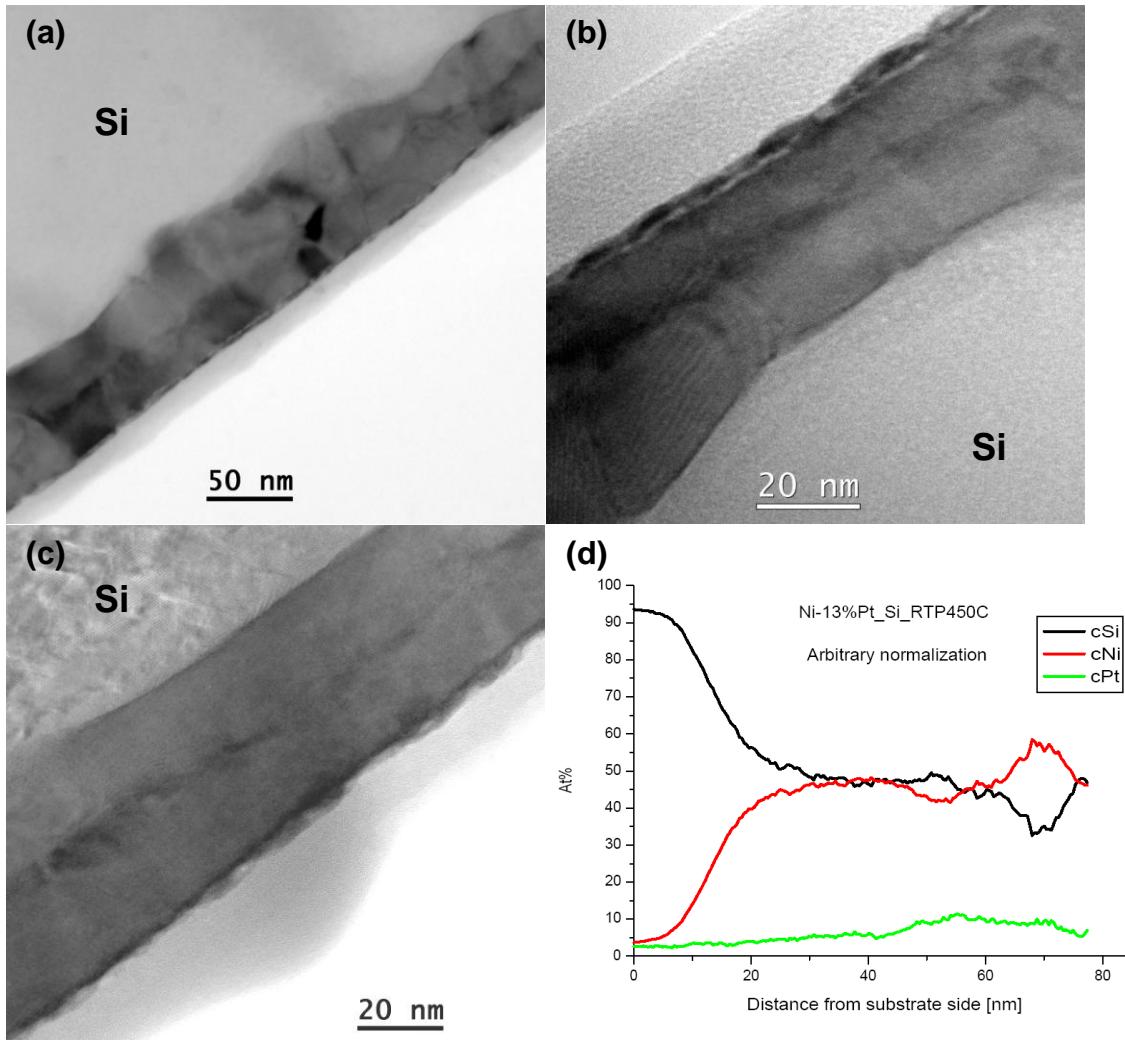


Figure 41 : Ni(25nm, 13%Pt)/Si(100) codéposé : analyses MET après RTP à 450°C (rampe 900K/min, palier de 30s) ; (a),(b) et (c) Coupes transversales ; (d) Concentrations du nickel, du silicium, et du platine obtenues à partir des profils EELS réalisés pour chacun de ces éléments.

c) Redistribution du Pt

Les mêmes échantillons de 25 nm Ni(13%Pt)/Si(100) codéposés et recuits par RTP (rampe 900K/min, palier de 30s) à 280°C, 300°C, 350°C, 400°C et 450°C ont été caractérisés par RBS (Retrodiffusion Backscattering Spectroscopy), avec un faisceau en incidence normale et d'énergie 1.3 MeV. L'énergie a été choisie suffisamment élevée pour éviter la superposition des signaux du silicium et du nickel. L'objectif est ici d'avoir des informations sur la redistribution du platine.

Les analyses sont représentées sur la figure 42, sur laquelle les courbes expérimentales et simulées (à l'aide du logiciel SIMNRA) sont tracées. La figure 43 résume de façon schématique les paramètres introduits dans la simulation.

De façon générale, le système est complexe du fait de la redistribution du platine et de l'éventuelle présence de siliciures plus ou moins riches en platine qu'il est difficile de simuler. Les analyses DRX et TEM obtenus après les mêmes RTP sur les mêmes échantillons ont également été pris en compte pour analyser la redistribution. Notons que les pourcentages et épaisseurs donnés par la simulation pour chaque « couche » ont une incertitude assez importante, étant donné que la solution choisie pour chaque courbe RBS n'est pas unique. De plus, la courbe à 450°C présente un décalage en énergie par rapport aux autres : il se peut que pour cette analyse les conditions expérimentales aient légèrement été modifiées.

Malgré ces incertitudes, l'analyse des courbes RBS montre les points suivants :

- A 280°C, la couche principale, près du substrat apparaît comme la phase $(Ni_{1-x}Pt_x)Si$, dont la concentration en Pt augmente au fur et à mesure que l'on s'éloigne de l'interface ; en surface on retrouve la couche de Ni enrichie en Pt ; entre les deux un siliciure est présent, avec une concentration en Pt de l'ordre de 13%. Cette couche pourrait correspondre à la phase Ni_eSi_f en cours de consommation au profit de $(Ni_{1-x}Pt_x)Si$.

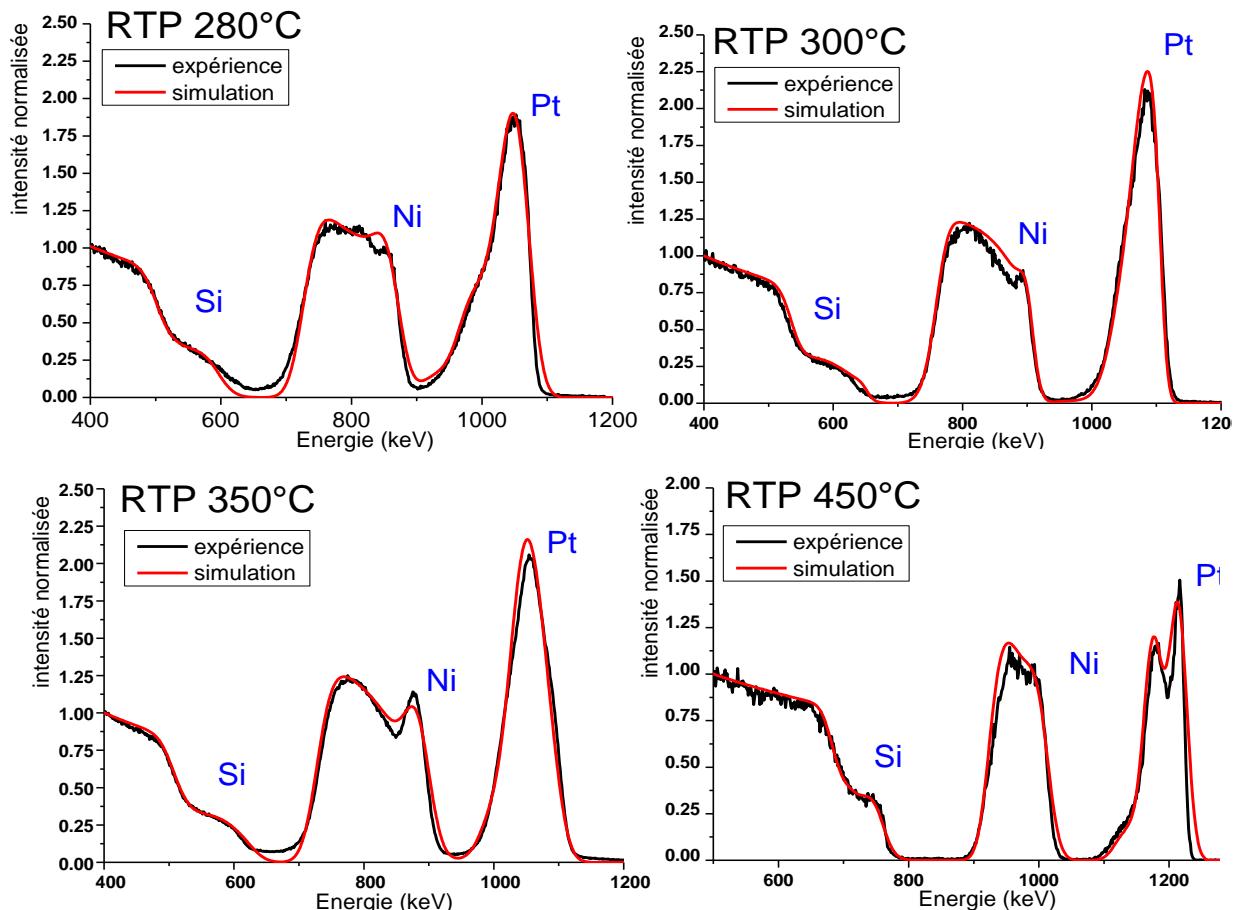


Figure 42 : Ni(25nm, 13%Pt)/Si(100) codéposé analyses RBS (courbes expérimentales et simulées) après RTP (rampe 900K/min, palier de 30s) à différentes températures.

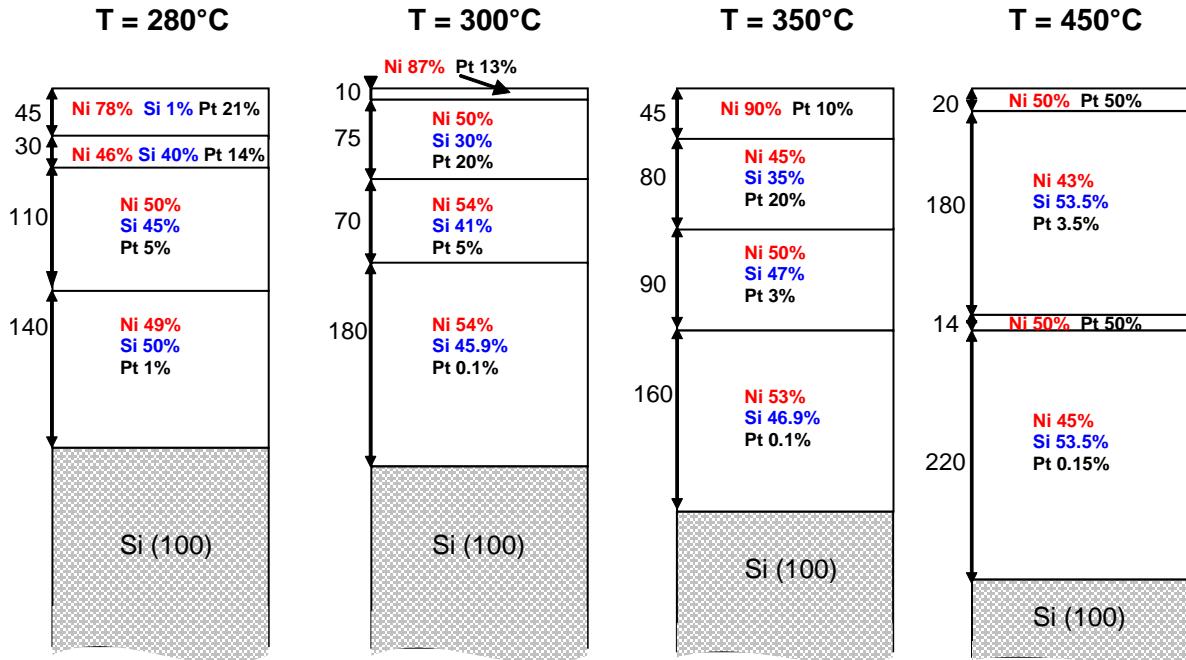


Figure 43: Représentation schématique des paramètres introduits dans les courbes RBS simulées de la figure 42 ; les épaisseurs sont données en 10^{15} at/cm^2 .

- A 300°C, la simulation montre une couche essentiellement composée d'une phase assez riche en nickel, avec un faible pourcentage de Pt près du substrat. Près de la surface on retrouve une faible épaisseur de nickel riche en Pt, mais moins qu'à 280°C. Entre les deux se trouve une phase pauvre en Pt, avec environ 30% de Si.
- A 350°C, l'essentiel du Pt se situe entre le milieu et la surface de l'échantillon, et l'on retrouve une couche riche en Ni et Pt près de la surface.
- A 450°C, la simulation indique que phase $(Ni_{1-x}Pt_x)Si$ prédomine. Elle est divisée à peu près en deux par une couche riche en Ni et Pt, que l'on retrouve également près de la surface.

⇒ Ces analyses montrent globalement que le Pt se redistribue lors de la formation des siliciures : sa concentration n'est pas répartie de manière homogène dans la couche. A 280°C c'est la surface de la couche qui est riche en Pt, alors qu'à 450°C, le Pt s'est redistribué vers la surface et la zone médiane de la couche.

3.5.2 Stabilité à haute température : 25 nm Ni(13%Pt)/Si(100) codéposé

Afin de suivre la stabilité à haute température du système Ni(25nm, 13%Pt)/Si(100) codéposé, des mesures de résistances carrées ont été réalisées ex-situ, après recuits RTP (rampes, 300K/min et 900K/min, palier de 30s) à différentes températures. Les résultats sont présentés sur la figure 44.

On peut constater que les différences entre ces deux types de recuits sont minces. Comme dans le cas des expériences *in situ* précédentes, les films de $(Ni_{1-x}Pt_x)Si$ sont stables entre 300°C et 800°C. La contribution du silicium est ici totalement négligeable puisque les mesures sont réalisées à froid. La résistance carrée du film $(Ni_{1-x}Pt_x)Si$ obtenue est de l'ordre de 5Ω, valeur tout à fait acceptable pour la réalisation de contact électrique^{16,17,18}. La rampe utilisée n'a, en termes de Rs, que peu d'influence sur la dégradation du film : le seul point d'écart se situe à

800°C, où l'on constate que la résistance est plus faible dans le cas d'une rampe plus rapide.

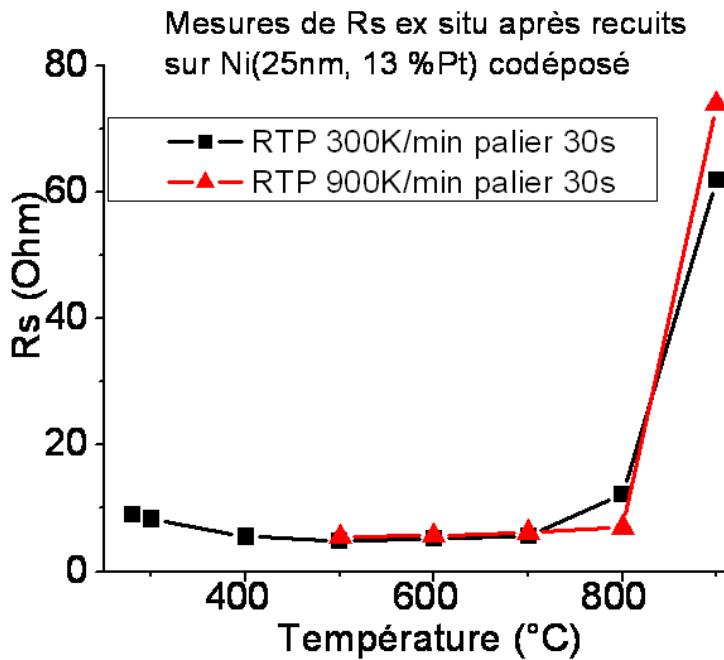


Figure 44 : Ni(25nm, 13%Pt)/Si(100) codéposé après recuits RTP (rampe 300K/min et 900K/min, palier de 30s) : Mesures ex situ de résistance carrée (R_s).

3.5.3. Premiers tests sur structure

L'objectif de notre travail était de se diriger vers l'intégration de $(Ni_{1-x}Pt_x)Si$ dans le procédé Salicide. Rappelons (figure 45) que le procédé Salicide consiste à former le siliciure souhaité sur les zones actives du transistor. Dans notre cas, le métal utilisé est le nickel allié ou codéposé avec 13% de platine, pour réaliser les premiers tests sur structures.

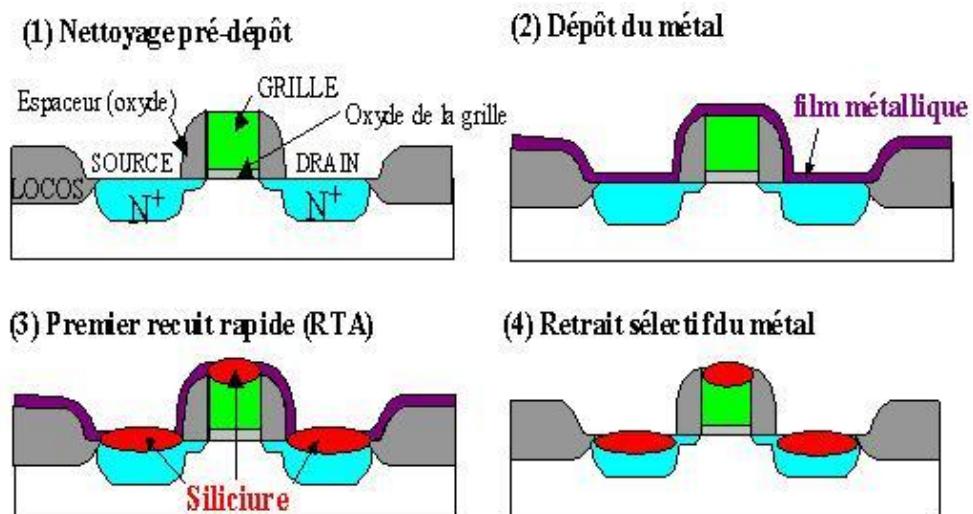


Figure 45 : Etapes du procédé Salicide pour la réalisation des contacts source, drain, grille.

Nous avons montré dans nos résultats qu'à partir de ce pourcentage de Pt, et pour des recuits RTP, la phase $(Ni_{1-x}Pt_x)Si$ pouvait être formée directement en un seul recuit. La figure 46 présente les mesures Rs obtenues après différents recuits RTP ($350^{\circ}C$, $400^{\circ}C$ et $450^{\circ}C$) pour des films de Ni(25nm, 13%Pt) codéposés sur des structures tests dessinées sur les zones actives (drain et source) ; les dimensions de ces structures vont de 60nm à 90nm..

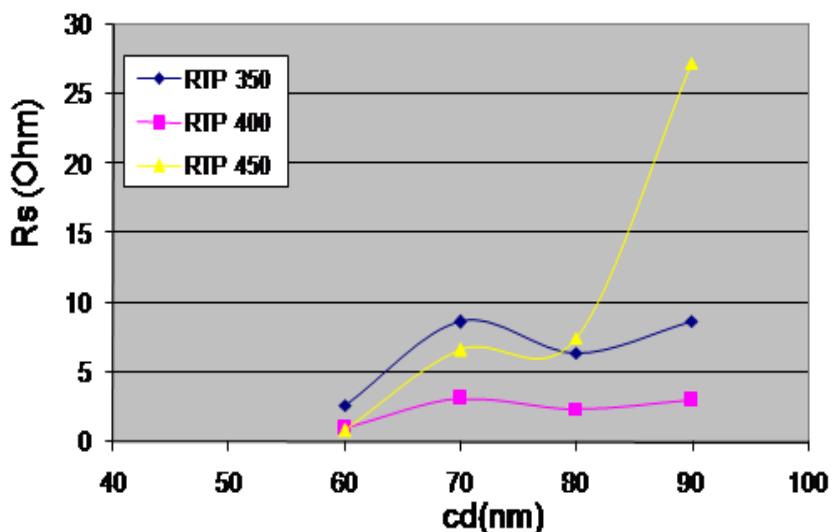


Figure 46 : Ni(25nm, 13%Pt) codéposés sur structures test (zones actives, drain et source) et recuit par RTP (1 étape, rampe 900K/min, palier 30s) à $350^{\circ}C$, $400^{\circ}C$ et $450^{\circ}C$: mesures de résistance Rs .

Les résultats obtenus montrent dans l'ensemble, des valeurs de Rs acceptables pour une éventuelle intégration. En particulier, le recuit RTP à 400°C donne les valeurs de Rs les plus faibles. Cette température a donc été choisie pour l'application du procédé Salicide.

Ces premiers tests de silicuration en un recuit ont été réalisés pour des épaisseurs de dépôt plus faible (14nm) l'objectif étant de se rapprocher des conditions industrielles. La figure 47 présente les mesures Rs obtenues après un seul recuit RTP à 400°C (rampe 900K/min, palier 30s) sur des films de Ni(14nm, 13%Pt) codéposés sur différentes dimensions dessinées en standard, et pour différents amincissements (obtenus par voie chimique). Seules les mesures sur les zones actives sont présentées (donc sur Si(100)), les mesures sur le poly-silicium n'aboutissant pas sur des valeurs cohérentes.

Tout d'abord, les valeurs de résistances mesurées pour les lignes les plus fines sont tout à fait acceptables pour une éventuelle intégration. On peut remarquer que dans la majorité des cas, les mesures pour des $CD \leq 0.1\mu m$ donnent des valeurs autour de 5Ω , voire inférieure. Globalement, on peut aussi constater que les valeurs de Rs restent correctes même pour les lignes les plus étroites ($0.065\mu m$). Cependant, ces mesures ne permettent pas une statistique suffisante pour conclure de manière définitive sur l'efficacité et la fiabilité du procédé en un seul recuit RTP à 400°C. On peut par exemple remarquer sur la figure 47(d), que pour le même amincissement réalisé, les valeurs du wafer F7 semblent indiquer un problème dans le procédé.

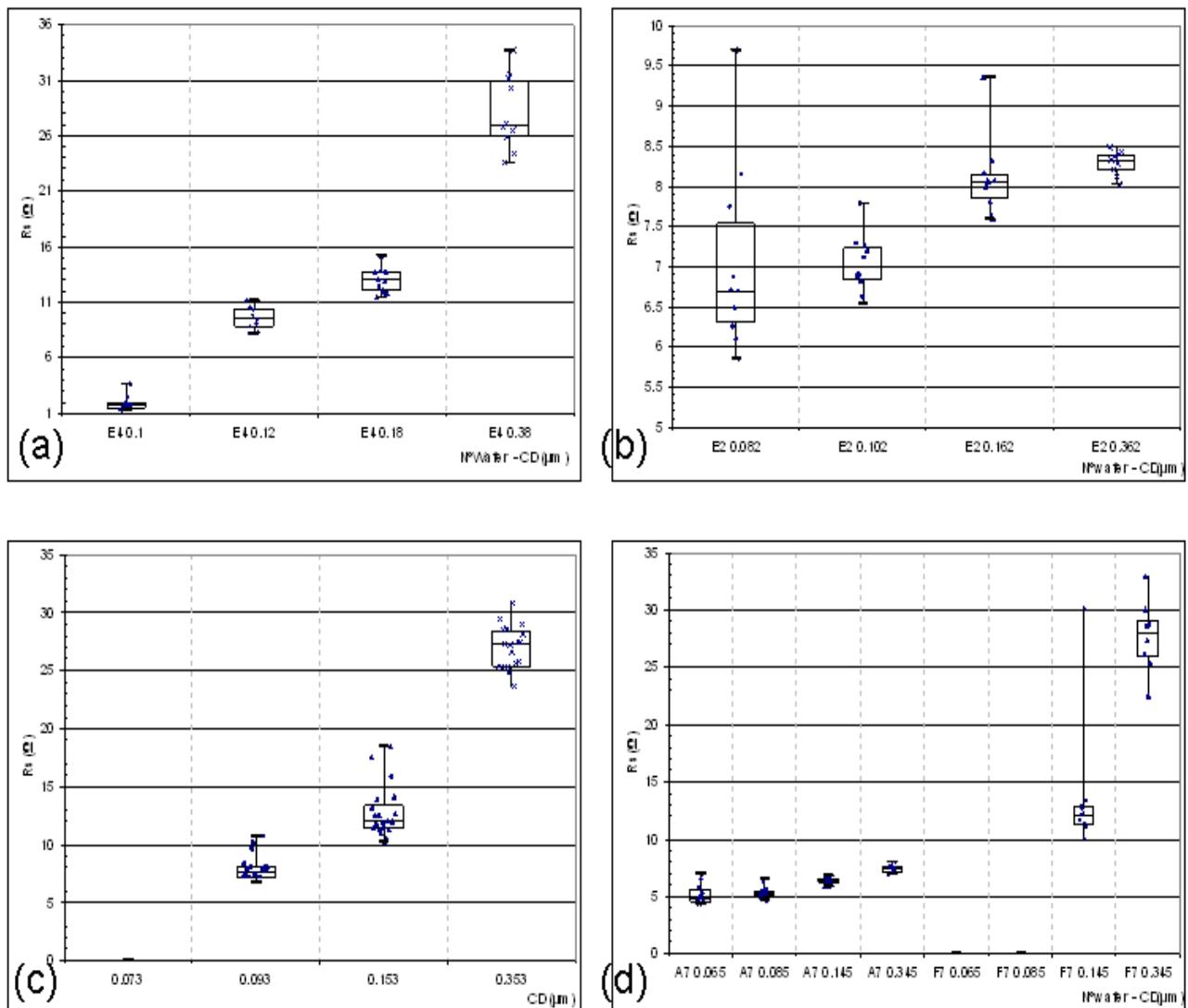


Figure 47 : Ni(14 nm, 13%Pt) codéposés sur structures test (zones actives, drain et source) :

Mesures de Rs obtenues après recuit RTP (1 étape, 900K/min, palier 30s) à 400°C ; les structures tests ont subi différents amincissements avant le dépôt métallique ; (a) wafer standard (non aminci) ; (b) wafer « E2 » qui correspond à l'amincissement 1 ; (c) wafers « D6 » et « G1 » qui correspondent à l'amincissement 2 ; (d) wafers « F7 » et « A7 » qui correspondent à l'amincissement 3, dans ce cas, les wafer ont été séparés car les résultats du wafer F7 sont très dispersés.

-
- ¹ K. Hoummada, E. Cadel, D. Mangelinck, C. Perrin-Pellegrino, D. Blavette, B. Deconihout, « First stages of the formation of Ni silicide by atom probe tomography », *Applied Physics Letters*, **89**, 181905, 2006.
- ² C. lavoie, F. M. d'heurle, C. Detavernier, et C. Cabral Jr. *Micro. Eng.*, **70** (2003) 144.
- ³ F.F. Zhao, et al, *Micro. Eng* **71** (2004) 104.
- ⁴ F. Nemouchi, thèse de doctorat « Réactivité de films nanométriques de nickel sur substrats silicium-germanium », Université des sciences d'Aix-Marseille III, 2005.
- ⁵ K. Hoummada, thèse de doctorat « Etude de la redistribution des dopants et des éléments d'alliages lors de la formation des siliciures », Université des sciences d'Aix-Marseille III, 2007.
- ⁶ G. Ottaviani and K. N. Tu, J.W. Mayer, *Physical Review B*, **24(6)** (1981) 24.
- ⁷ C.-D Lien , M.-A. Nicolet, and S. S. Lau. *Phys. Stat. Sol.*, **81** (1984) 123.
- ⁸ K. N. Tu, W. K. Chu, and J.W. Mayer, *Thin Solid Films*, **25**, (1975) 403.
- ⁹ J. O. Olowolafe, M.-A. Nicolet, and J.W. Mayer, *Thin Solid Films*, **38**, (1976) 143.
- ¹⁰ L. Ehouarne, M. Putero, D. Mangelinck, C. Perrin, K. Hoummada, R. Coppard. « Optimal concentration of Platinum in a Nickel film to form and stabilize NiSi in the microelectronic devices », BREVET (ATM-536):
- ¹¹ D. Mangelinck, K. Hoummada, *APL* **92** (2008) 254101.
- ¹² D. Mangelinck, J. Y. Dai, J. Pan, and S. K. Lahiri, *Appl. Phys. Lett.* **75** (1999) 1736.
- ¹³ D.Z. Chi, R.T.P. Lee, A.S.W. Wong, *Thin Solid Films*, **515** (2007) 8102-8108.
- ¹⁴ O. Cojocaru-Mirédin, D. Mangelinck, K. Hoummada, E. Cadel, D. Blavette, B. Deconihout, and C. Perrin-Pellegrino, « Snowplow effect and reactive diffusion in the Pt doped Ni-Si system », *Scripta Materialia*, **57** (5), 373-376, 2007.
- ¹⁵ Pr. Janoch Lábár, (MFA, Budapest, Hongrie), communication personnelle, publication en cours.
- ¹⁶ M.C. Poon, F. Deng, M. Chan, W.Y. Chan, S.S. Lau, *Applied Surface Science*, **157** (200) 29-34.
- ¹⁷ A. Lauwers, J.A. Kittl, and al, *Material Science & Engineering B*, 114-115 (2004) 29-41.
- ¹⁸ H. Iwai, T. Ohguro, S. Ohmi, *Microelectronic Engineering*, **60** (2002) 157-169.

Chapitre IV

Discussion

Dans cette partie, nous allons discuter les résultats présentés dans le chapitre précédent. Ces résultats ont dans un premier temps permis de faire un choix de système, Ni(13%Pt), présentant des avantages certains en termes d'intégration. Ce choix a été motivé par le résultat d'une part des analyses ex-situ réalisées à différents pourcentages de Pt, et après recuits RTP (rampes similaires à celles utilisées dans l'industrie), et d'autre part par le résultat des analyses de résistivité in-situ réalisées elles aussi à différents pourcentages de Pt.

Dans un second temps, le système Ni(13%Pt)/Si(100) codéposé et allié a été étudié plus en détails, que ce soit par des expériences in situ (rampes lentes) et ex situ (rampes rapides) afin d'en comprendre les mécanismes, tels que la réaction des films ou la séquence des phases formées.

Enfin, des premiers tests de siliciumation sur structures (ligne serpentines) ont été réalisés.

La figure 1 illustre des mesures types de résistances carrées (R_s) obtenues in situ sur les échantillons Ni(13%Pt). Ces mesures de R_s sont importantes pour l'industrie et vont nous servir de fil conducteur pour la discussion : trois zones ont été entourées sur cette courbe, ces trois zones correspondent à trois points possibles de discussion :

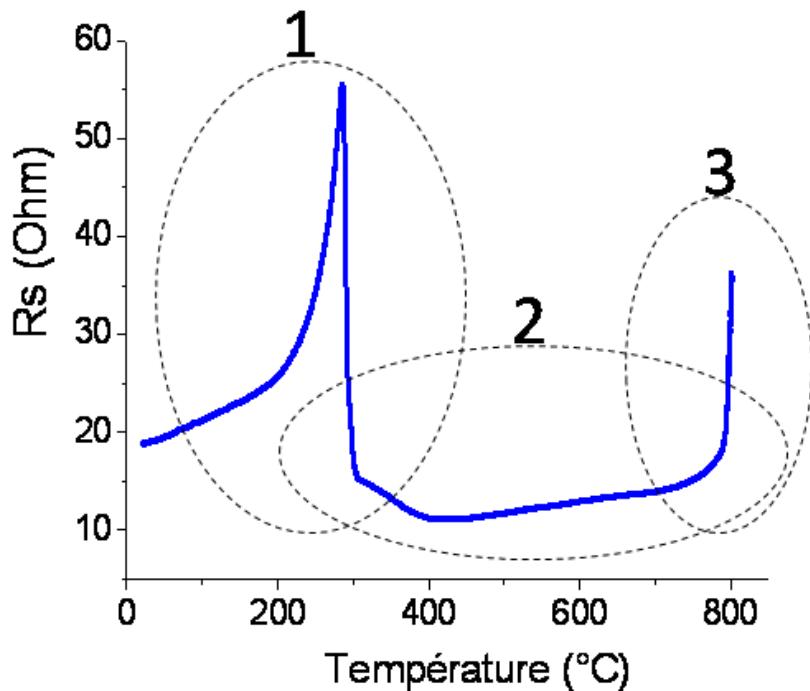


Figure 1 : Mesures de R_s in situ en fonction de la température sur Ni(13%, 25nm)/SOI codéposée

(1) Quelle est la 1^{ère} phase qui se forme ? N'y a-t-il qu'une phase ?

(2) Comment se redistribue le Pt, en particulier dans la fenêtre de stabilité de NiSi ?

(3) Comment se dégrade le film de NiSi ?

- Tout d'abord, il est essentiel de savoir ce qui se passe à basse température, en particulier d'avoir des informations sur la ou les 1^{ère(s)} phase(s) qui se forme(nt). C'est la zone 1.
- Ensuite, il est important de regarder la façon dont le Pt se redistribue et influence la formation (ou la non formation) des phases basse résistance. C'est la zone 2.
- Enfin, à partir de 800°C, le film de NiSi formé se dégrade : c'est la zone 3.

Ce chapitre est articulé en quatre parties : nous commencerons par discuter de la phase formée durant le dépôt quelque soit le pourcentage de Pt, puis de la réactivité des films de nickel pur ; ensuite nous analyserons plus en détail les résultats obtenus sur le Ni(13%Pt), en commençant en particulier par la première phase qui se forme (cinétique et nature). Enfin, nous terminerons ce chapitre par une discussion plus générale sur la redistribution et la formation des phases dans notre système Ni(13%Pt)/Si(100).

La figure 2 résume schématiquement les résultats obtenus, en fonction de la température et du type d'analyse, lors des différentes études réalisées pour le nickel pur, le nickel codéposé avec 3, 9 et 13% de Pt, et le nickel allié à 13% de Pt. Les traits de couleurs représentent les mesures *in situ* réalisées et les points, les recuits RTP caractérisés par DRX. Cette figure servira de point de rappel le long de la discussion, et nous nous y réfèrerons dans les quatre parties de la discussion.

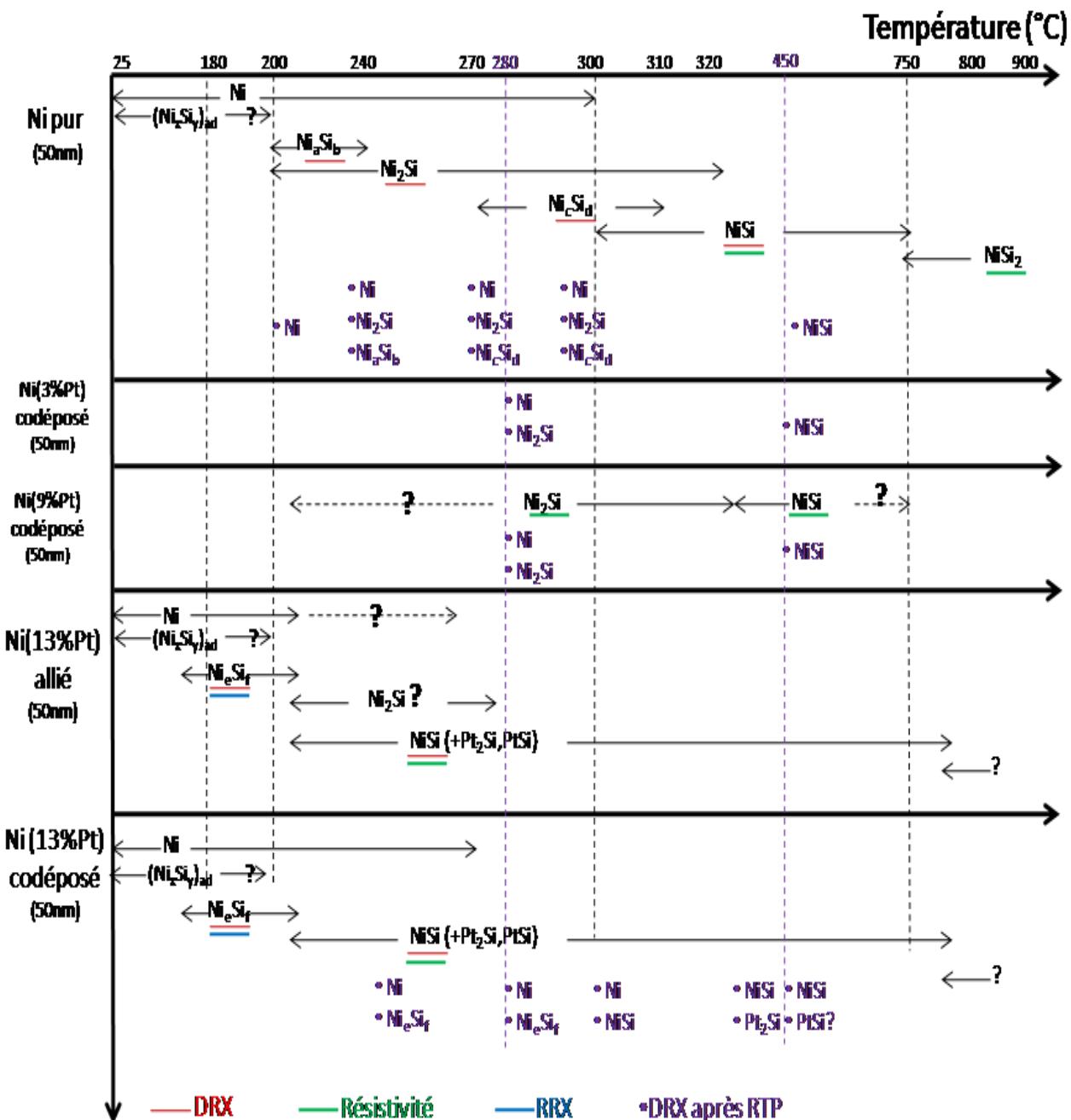


Figure 2 : Schéma récapitulatif des résultats obtenus au cours de ce travail.

4.1 Phase formée lors des dépôts de Ni(x%Pt)/Si(100)

Lors de l'étude d'un film mince de nickel pur, allié ou codéposé avec un substrat de silicium (100), nous avons observé les premiers stades de formation. Dans tous les cas, nous pouvons observer la présence d'une phase, amorphe ou nanocrystalline, $(\text{Ni}_x\text{Si}_y)_{\text{ad}}$, qui se forme au cours du dépôt (notée ad sur la figure 2), toujours observée en RRX, en TEM et en RBS. Cette phase a une épaisseur de l'ordre de 4nm environ. Aucune de nos analyses n'a permis de déterminer précisément la composition et la nature de cette phase, ni de différencier cette couche en fonction du pourcentage de Pt introduit dans le nickel. Différentes courbes de RRX après dépôt ont été simulées: les courbes simulées s'ajustent correctement aux courbes expérimentales lorsque l'indice optique utilisé pour cette couche est compris entre celui de NiSi et de celui de Ni_2Si .

Dans le cas du Ni pur, la présence d'une phase amorphe, formée lors du dépôt a été reportée dans plusieurs cas, en particulier lors de la réalisation de multicouches $\text{Ni/Si}_{\text{amorphe}}^{1,2}$, cas pour lequel une phase amorphe Ni_2Si de 4nm environ se forme aux interfaces Ni/Si. Dans ce cas, la formation du siliciure amorphe a été expliquée^{1,2} par la présence d'une barrière de germination pour que la phase cristalline Ni_2Si se forme à température ambiante..

Dans le cas de couches de $\text{Ni}(5\%\text{Pt})$, des études plus récentes montrent que lors du dépôt, une couche amorphe ou mal cristallisée se forme, et que cette couche a une composition proche de NiSi^3 .

Nos résultats, pour les films de nickel contenant du platine, sont en accord avec les résultats précédents, et il est possible que les mécanismes (diffusion rapide du Ni et barrière de germination pour former une phase cristalline) permettant la formation de cette phase lors du dépôt soient les mêmes pour le nickel pur et le nickel allié au Pt. Il est donc probable que la phase qui se forme lors du dépôt soit similaire dans le cas du nickel pur et du nickel allié, et que sa composition soit fortement dépendante des conditions de dépôt : température, épaisseur déposée et temps de dépôt, qui sont similaires dans notre étude (pour le nickel pur et le nickel-platine). Il serait intéressant de confirmer la composition et la nature de cette phase par des expériences complémentaires.

4.2 Phases formées par réaction du nickel pur et du Si(100)

Dans le cas du nickel pur, nous observons lors des recuits, une formation classique et séquentielle des phases Ni_2Si et NiSi . La présence de phases transitoires, déjà rapportées par d'autres auteurs^{4,5,6}, est également observée : la phase Ni_2Si apparaît juste avant la phase cristalline Ni_aSi_b (qui pourrait être Ni_3Si_2 ou $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$), et la phase Ni_cSi_d (Ni_3Si_2 ou $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$) apparaît entre 270°C et 310°C à peu près à la fin de la formation de Ni_2Si . Nous n'avons pu caractériser précisément ces phases transitoires, le nombre de pics de diffraction n'étant pas suffisant. La nature des phases transitoires fait l'objet de nombreuses études, mais elle n'est à ce jour pas totalement déterminée..

Dans le cas du nickel pur, nous avons vu que les spectres de RRX traités par TFI étaient difficilement interprétables du fait de leur complexité. Ceci est en grande partie lié à l'apparition de ces phases transitoires pendant la formation de la première phase Ni_2Si : ces phases font que le système n'est plus seulement composé de deux couches pendant la formation de la première phase. De fait, le spectre de TFI doit présenter plus de 3 pics qu'il devient difficile de distinguer du bruit lorsque le rapport signal/bruit diminue (à cause de la rugosité par exemple).

Les résultats sur le Ni pur nous servent essentiellement de référence pour l'analyse du système $\text{Ni}(13\% \text{Pt})/\text{Si}(100)$.

4.3 La 1^{ère} phase qui se forme dans le système $\text{Ni}(13\% \text{Pt})$

4.3.1 Introduction – Ajustement de la température mesurée lors des expériences in-situ

Les résultats des expériences de DRX, RRX, et RS in-situ, ont montré que le système $\text{Ni}(13\% \text{Pt})/\text{Si}(100)$ était, contrairement au Ni pur, relativement simple dans sa séquence de phases à basse température. En effet, nous avons vu que le nickel-

platine est consommé au profit d'une 1^{ère} phase Ni_eSi_f qui, à son tour, est consommée très rapidement au profit de NiSi . La figure 3 compare deux expériences de DRX et RRX in-situ réalisées sur le même échantillon (deux morceaux d'un même dépôt) dans des conditions de recuits identiques. Cette comparaison permet de voir que le croisement observé sur les analyses par TFI correspond à l'apparition du pic de diffraction (pic large autour de 46°) en DRX : sur toutes les expériences de DRX in-situ, le pic à 46° correspond à la seule phase cristalline détectée lorsque l'on observe par TFI la consommation du nickel au profit d'une seule autre couche

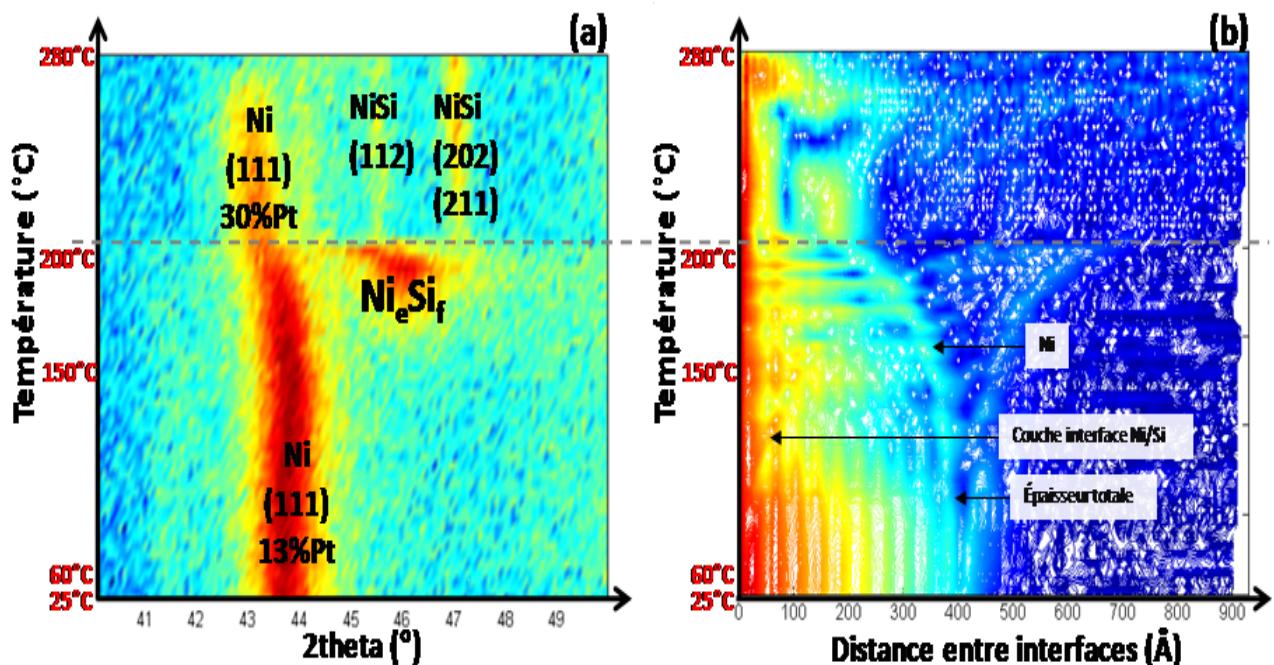


Figure 3 : Comparaison d'expériences réalisées dans les mêmes conditions de recuits pour des échantillons de $\text{Ni}(50\text{nm}, 13\%\text{Pt})/\text{Si}(100)$ codéposés (a) XRD (b) RRX

Cependant, cette simple comparaison ne permet pas d'affirmer que la couche dont on suit la formation par RRX correspond à la phase cristalline Ni_eSi_f .

En effet, rappelons que nous avons réalisé des expériences in-situ par trois techniques différentes : DRX, RRX, et Rs. Ces expériences ont été réalisées de manières non simultanées, dans différentes chambres sous vide et sur différents sites (laboratoire et ESRF). Leur comparaison n'est donc pas aisée.

De plus, les différentes expériences donnent accès à des paramètres physiques différents :

- les mesures RRX permettent d'accéder aux épaisseurs des couches (amorphes ou cristallines) ;
- les mesures DRX donnent des informations sur les distances interréticulaires ;
- les mesures Rs donnent une valeur de la résistivité des phases formées.

Par contre, toutes ces expériences permettent d'extraire la cinétique des phases formées, et plus particulièrement de la première, et c'est ce point que nous allons aborder.

Le tableau 1 présente l'ensemble des simulations de cinétique réalisées, en fonction du type d'échantillon (25nm ou 50nm, codéposé ou allié), du type d'analyse (DRX, RRX ou Rs), du type de recuit (rampe, isotherme ou rampe par étapes) et du lieu de l'expérience (laboratoire ou ESRF).

Le premier problème qui se pose pour réaliser les simulations est celui de la température : dans les différentes chambres sous vide utilisées, il existe souvent un écart de température important entre la consigne et la valeur réelle de la température (température sur l'échantillon) :

- pour les recuits réalisés en XRD ou XRR au laboratoire (que ce soit en rampe par étapes ou en isotherme), la température corrigée correspond à la température mesurée à la surface de l'échantillon. Dans le cas des recuits en rampe par étape, nous avons essayé, pour réaliser les simulations au plus près possible de la réalité, d'estimer de façon simple dans quelle gamme de température devait se situer la valeur initiale (valeur généralement prise à 100°C ou à 150°C en consigne lors de nos expériences), mais également dans quelle gamme de température devait se situer la valeur du palier (valeur généralement prise à 5°C ou à 10°C en consigne). Pour ces expériences, nous avons donc imposé que la température initiale simulée et le palier simulé soient compris entre la valeur corrigée et la valeur de consigne.
- Pour les recuits réalisés en Rs au laboratoire, le thermocouple utilisé pour la régulation de température est directement posé à la surface de l'échantillon : dans ce cas, nous ne corigeons pas la température de consigne.
- Pour les recuits réalisés à l'ESRF, seule la valeur de consigne est disponible, le thermocouple de contrôle étant situé sous le porte-substrat. On s'attend donc à ce que les températures simulées soient plus élevées que la consigne.

| Type d'échantillon | techniques d'analyse | type de recuit | lieu | Température (T°C)/rampe(°C/min)/étape[T début-pas de T) | | |
|--------------------|----------------------|----------------|------|---|----------|---------|
| | | | | consigne | corrigée | simulée |
| allié 50nm | xrr | isotherme | ESRF | 160 | x | 220 |
| | xrr | rampe | ESRF | 5 | x | 5,4 |
| | xrd | étape | labo | 100-10 | 60-7 | 80-8,8 |
| | rs | isotherme | labo | 270 | x | 270 |
| allié 25nm | xrd | étape | labo | 150-5 | 100-3,5 | 130-5 |
| | xrd | isotherme | labo | 230 | 150 | 195 |
| | xrr | rampe | ESRF | 2 | x | 3 |
| | rs | isotherme | labo | 270 | x | 270 |
| | rs | rampe | labo | 25 | x | 25 |
| codep 50nm | xrd | étape | labo | 100-5 | 60-3,5 | 75-5 |
| | xrd | isotherme | labo | 240 | 160 | 220 |
| | xrr | étape | labo | 100-5 | 60-3,5 | 75-5 |
| | rs | isotherme | labo | 270 | x | 270 |
| codep 25nm | xrd | étape | labo | 150-5 | 100-3,5 | 125-5 |
| | xrd | isotherme | labo | 230 | 150 | 202 |
| | xrr | rampe | ESRF | 5 | x | 10 |
| | rs | isotherme | labo | 250 | x | 250 |
| | rs | rampe | labo | 25 | x | 25 |

Tableau 1 : Températures de consigne, corrigées et simulées

Ce tableau récapitulatif nous permet donc de valider les températures utilisées pour la simulation.

Dans la suite, nous allons tout d'abord (§ 4.3.2) voir s'il est possible de simuler un ensemble d'expériences (même type d'échantillon, et même épaisseur) avec les mêmes paramètres cinétiques. Nous ne simulerons que la cinétique de la 1^{ère} phase qui se forme. Dans un second temps (§ 4.3.3), nous discuterons de la nature de cette 1^{ère} phase.

4.3.2 Simulation de la cinétique de la 1^{ère} phase (DRX, RRX, Rs)

Un ensemble important d'expériences a été mené dans différentes conditions et donnant accès à des informations différentes (paramètre(s) physique(s) mesuré(s)

différent(s)). Afin de relier ces expériences entre elles, nous avons simulé la cinétique de croissance de la 1^{ère} phase, afin de voir si les mêmes paramètres cinétiques permettaient d'ajuster courbes expérimentales et simulées pour l'ensemble des expériences. Ces simulations ont été réalisées sous Matlab. Nous avons simulé les données cinétiques concernant les échantillons alliés (50nm et 25nm) et les échantillons codéposés (50nm et 25nm) Ni(13%Pt)/Si(100) (cf tableau 1).

Rappelons que seule la formation d'une 1^{ère} phase est simulée. D'autre part, la complexité de l'analyse nous a amené à ne prendre en compte que la diffusion, la réaction à l'interface étant donc négligée..

Tout d'abord, nous allons décrire les équations utilisées pour simuler les différentes expériences (RRX, DRX et Rs). Ensuite, nous présenterons une simulation simultanée pour des échantillons de Ni(25nm, 13%Pt) codéposés.

Comme nous ne tenons compte que de la diffusion, l'équation utilisée pour l'évolution de l'épaisseur en fonction du temps est :

$$\frac{de_{siliciure}}{dt} = \frac{K_d}{e_{siliciure}} \quad \text{qui donne } e_{siliciure} = \sqrt{K_d t} + e_0 \text{ en isotherme} \quad (\text{équation 1})$$

$$\text{avec } K_d \text{ (cm}^2/\text{s)} \text{ le taux de croissance: } K_d = K_0 \exp\left(-\frac{E_d}{K_B T}\right) \quad (\text{équation 2})$$

t le temps

*e*₀ l'épaisseur initiale de la phase en croissance

*K*_B la constante de Boltzmann

T la température

et *D*₀ et *E*_d le coefficient pré-exponentiel et l'énergie d'activation pour la diffusion dans la phase formée.

Remarque : En principe, le coefficient pré-exponentiel du taux de croissance dépend à la fois de la force motrice et du coefficient pré-exponentiel de diffusion, mais par souci de simplification, nous ne conservons dans la suite que le terme de diffusion.

Simulations RRX :

Les courbes de TFI (associées aux courbes de RRX) nous donnent directement l'évolution de l'épaisseur de la phase formée ($e_{siliciure}$) en fonction du temps ou de la température ; la courbe simulée est donc celle d'équation : c'est donc directement l'équation 1 qui est simulée.

Ces courbes nous donnent accès directement à une information très importante dont nous reparlerons un peu loin dans la discussion, qui est le rapport volumique entre la phase formée et la phase consommée (rapport de Pilling et Bedworth).

Simulations Rs :

Les courbes de résistivité 4 pointes donnent des informations sur la résistivité ρ de la phase qui se forme. Cependant, la mesure est celle de la résistance globale du film, notée R_s . Cette résistance globale a été calculée en considérant que les différentes couches sont en parallèles :

$$\frac{1}{R_s} = \frac{1}{R_{\text{métal}}} + \frac{1}{R_{\text{siliciure}}} \quad \text{avec } R_{\text{métal}} \text{ et } R_{\text{siliciure}} \text{ les résistances respectives de}$$

la couche métallique restante et du siliciure qui se forme,

$$\text{et} \quad R_{\text{siliciure}} = \frac{\rho_{\text{siliciure}}}{e_{\text{siliciure}}}$$

L'épaisseur de la phase formée ($e_{siliciure}$) en fonction du temps est donnée par l'équation 1, et le comportement de la résistivité en fonction de la température est donné en première approximation dans le cas d'alliages métalliques⁷ par l'équation suivante :

$$\rho_{\text{siliciure}} = \rho_0 [1 + \alpha (T - T_0)],$$

où ρ_0 représente la résistivité à $T_0=25^\circ\text{C}$, et $\alpha = \frac{1}{\rho_0} \left| \frac{\delta \rho}{\delta T} \right|_{T=T_0}$ et représente le

changement de résistivité $\delta \rho = \rho - \rho_0$ dû à une augmentation faible de la température $\delta T = T - T_0$.

Rappelons que dans le cas des mesures Rs, la température est prise directement à la surface de l'échantillon. Les simulations de ces courbes (Rs en

fonction de T ou t) nous permettent donc de déterminer au mieux les coefficients de diffusion D_0 et l'énergie d'activation E_d .

La figure 4 illustre une partie des simulations réalisées ainsi que les courbes mesurées, à la fois pour les échantillons alliés et codéposés. Pour tous les graphes, la résistance carrée a été tracée en fonction de la température.

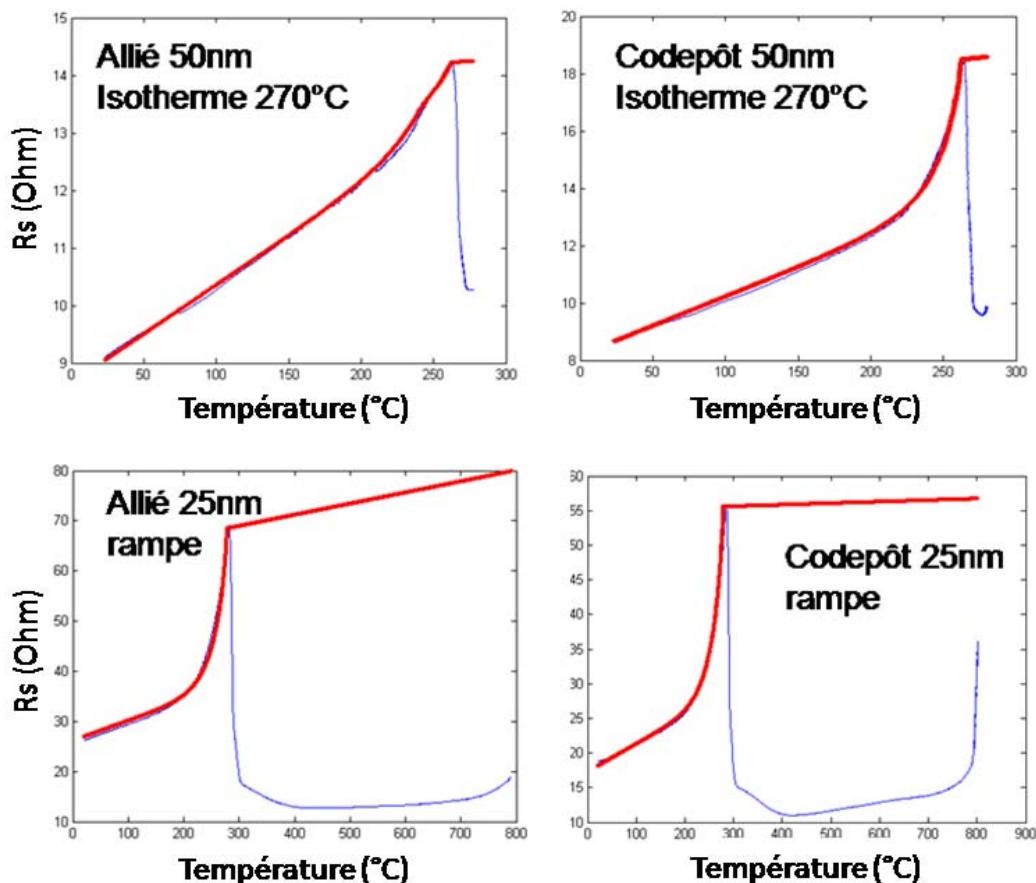


Figure 4 : Courbes de résistivité mesurées (en noir) et simulations associées (en rouge) pour des échantillons de Ni(13%Pt)/SOI alliés et codéposés, d'épaisseur 25 et 50 nm.

Il est intéressant de noter dès à présent que les ajustements réalisés se superposent très bien aux courbes expérimentales, et ce, en ne simulant la croissance que d'une seule phase.

Simulations DRX :

Les courbes de DRX nous donnent accès à la structure des phases cristallines qui se forment. La variation de l'intensité diffractée d'un pic est proportionnelle à la variation du volume formé. En effet, la surface de l'échantillon étant constante, l'épaisseur est la seule variable. L'évolution de l'épaisseur est proportionnelle à l'intensité diffractée en supposant que l'évolution de la microstructure est négligeable. Ainsi, l'augmentation de volume de la phase considérée peut être assimilée à l'accroissement de son épaisseur $e(t)$:

$$I(t) = I_0 \frac{e(t)}{e(\max)}$$

Avec $e(\max)$, l'épaisseur maximale de la phase considérée, $I(t)$ l'intensité intégrée du pic de diffraction correspondant à l'orientation donnée d'une phase et I_0 l'intensité maximale du pic de diffraction.

Simulation DRX, RRX et Rs avec un même paramètre cinétique :

Les figures 5 et 6 résument les simulations réalisées en ne prenant en compte qu'une seule phase, la 1^{ère}, qui se forme, c'est-à-dire avec un seul paramètre cinétique pour l'ensemble des expériences. Le tableau 2 récapitule les valeurs du rapport volumique, du coefficient de diffusion D_0 et de l'énergie d'activation E_d obtenues sur l'ensemble des simulations réalisées (isothermes, rampes ou étapes).

Nous voyons donc que l'ensemble des expériences peut être simulé avec un même paramètre cinétique et en ne simulant la formation que d'une seule phase, Ni_eSi_f: dans l'ensemble, les courbes expérimentales et les courbes simulées coïncident bien. D'autre part, étant donné que nous n'avons pris en compte que la diffusion dans nos simulations, nous pouvons dire que cette dernière doit effectivement tenir un rôle important lors de la formation de la première phase.

| Echantillons Simulés | Rapport volumique | D₀ | E_d |
|-----------------------------|--------------------------|----------------------|----------------------|
| Allié 50nm | 1.8 | 14 | 1.48 |
| Allié 25nm | 1.8 | 3.5 | 1.48 |
| Codep 50nm | 1.8 | 19 | 1.48 |
| Codep 25nm | 1.8 | 3 | 1.48 |

Tableau 2 : Récapitulatif des valeurs du rapport volumique, du coefficient de diffusion D₀ (cm²/s) et de l'énergie d'activation E_d (eV).

Lors des simulations, différentes énergies d'activation (E_d) ont été essayées, mais pour ajuster au mieux les courbes, et en particulier les courbes de résistivité 4 pointes (expériences pour lesquelles la mesure de température est la plus juste), cette valeur se situe autour de E_d = 1.5 eV. Le coefficient pré-exponentiel de diffusion quant à lui, varie en fonction de l'épaisseur et ce de façon importante. Dans les films, c'est la diffusion aux joints de grains qui prédomine. Il est possible que le nombre de grains (ou de joint de grains) soit plus important dans le cas de film de 50nm, permettant aux atomes de diffuser plus vite à l'interface.

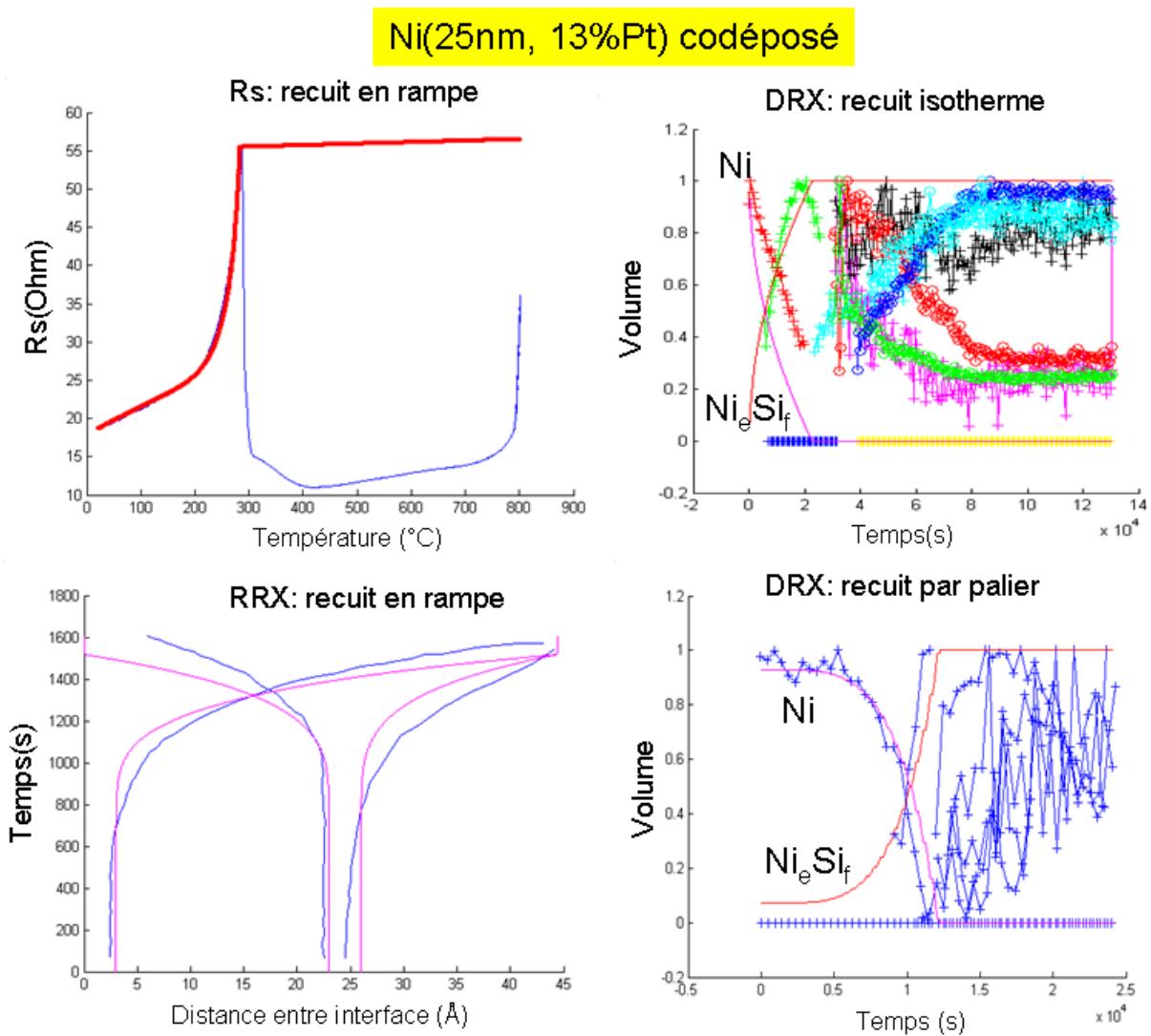


Figure 5 : Simulation de la croissance de la 1^{ère} phase des expériences réalisées sur des échantillons codéposés de Ni(25nm, 13%Pt) : DRX, RRX, Rs.

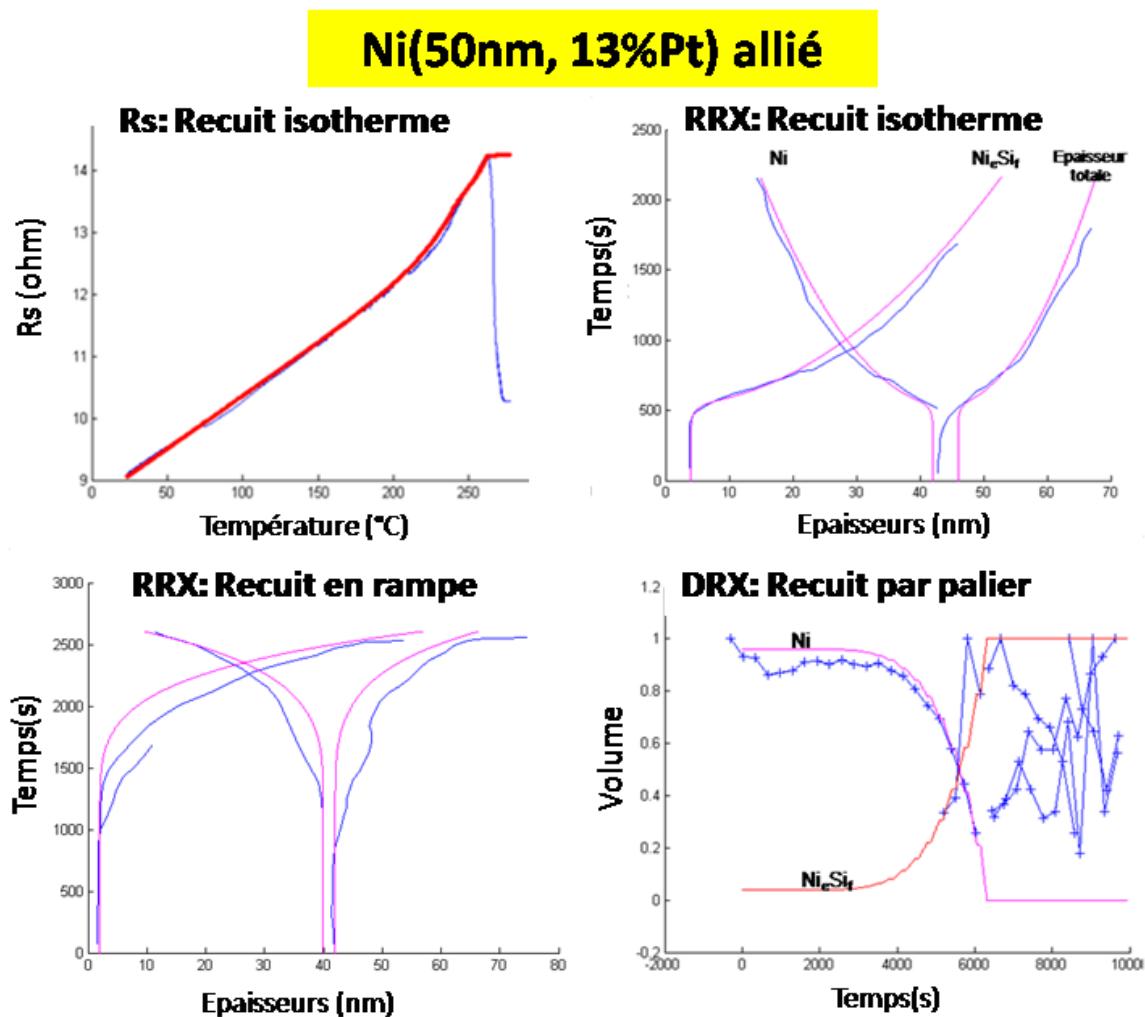


Figure 6 : Simulation de la croissance de la 1^{ère} phase des expériences réalisées sur des échantillons alliés de Ni(50nm, 13%Pt) : DRX, RRX, Rs.

En conclusion, les simulations réalisées permettent de montrer que :

- une seule phase est mesurée en début de réaction dans l'ensemble des expériences (RRX, Rs et DRX) ;
- cette 1^{ère} phase dont on suit la cinétique est la même pour l'ensemble des expériences réalisées ;
- la cinétique de cette 1^{ère} phase (Ni_3Si_f) est contrôlé principalement par la diffusion en particulier dans le cadre des échantillons Ni(13%Pt) alliés.

Dans le cadre des échantillons codéposés, la prise en compte de la réaction à l'interface permettrait peut-être d'ajuster plus précisément les simulations. Un modèle du type linéaire-parabolique serait peut-être à envisager pour un meilleur ajustement. Dans tous les cas, le rejet du platine aux interfaces, n'est sûrement pas négligeable et peut contribuer à modifier la cinétique, les textures et la résistivité du film.

4.3.2 Nature de la 1^{ère} phase

a) En termes de résistivité

Le tableau 3 résume les valeurs moyennes de résistivité et du coefficient thermique de résistivité obtenues par la simulation.

| Echantillons Simulés | Métal | | Phase 1 | |
|-------------------------|--|------------------------------------|---------------------------------------|------------------------------------|
| | ρ à 25°C (10 ⁻⁶ Ω.cm) | α (10 ⁻⁶ Ω.cm/K) | ρ à 25°C (10 ⁻⁶ Ω.cm) | α (10 ⁻⁶ Ω.cm/K) |
| Allié 50nm | 3,9 | 0,0075 | 10,6 | 0,003 |
| Codep 50nm | 3,6 | 0,009 | 14,5 | 0,001 |
| Allié 25nm | 6,5 | 0,01 | 29 | 0,01 |
| Codep 25nm | 4,4 | 0,01 | 27,5 | 0,005 |

Tableau 3 : résistivité et produit résistivité*coefficent thermique de résistivité utilisés pour les simulations de résistivité 4 pointes

Les résultats des simulations sont assez surprenants dans le sens où l'on s'attend à des valeurs de résistivité constante. Cependant, nous savons que les valeurs mesurées sont dépendantes des conditions de l'expérience, et en particulier des effets de bords, de la distance entre les pointes et des contacts pointe/échantillon. Ces conditions peuvent changer d'un échantillon à l'autre. C'est donc en relatif qu'il faut discuter ces résultats.

La résistivité du nickel est de l'ordre de 6-10 $\mu\Omega\text{.cm}$. L'expérience réalisée sur l'échantillon de 25nm de Ni(13%) donne une valeur de résistivité proche de celle du nickel. Nous pouvons donc dire que la résistivité de la phase 1 est probablement proche de celle mesurée pour cet échantillon, c'est à dire proche de 29 $\mu\Omega\text{.cm}$. En interpolant les autres valeurs (afin d'avoir une valeur de résistivité du métal autour de 6-10 $\mu\Omega\text{.cm}$), nous pouvons estimer la gamme dans laquelle se situe la valeur de résistivité de la phase Ni_eSi_f :

$$\rho(Ni_e Si_f) = [25 - 35] \mu\Omega\text{.cm}$$

Cependant, il est possible également que l'épaisseur, ou plus particulièrement le nombre de grains (ou de joints de grains), influence la mesure de R_s . De plus, dans le cas de la codéposition, la consommation du film de Ni(13%Pt) se fait couche par couche. Tant que le film de Ni(13%Pt) n'est pas entièrement consommé, nous pouvons envisager un modèle de résistance en parallèle. La résistance totale mesurée dans ces cas là, est une valeur de résistance plus faible que la résistance des différentes couches.

Le tableau 4 présente les résistivités des siliciures de nickel (et de platine) connus.

| Phase | $\mathbf{Ni_3Si}$ | $\mathbf{Ni_{31}Si_{12}}$ | $\mathbf{Ni_2Si}$ | $\Theta\text{-}Ni_2Si$ | $\mathbf{Ni_3Si_2}$ | \mathbf{NiSi} | $\mathbf{NiSi_2}$ | \mathbf{PtSi} |
|-------------------------------------|-------------------|---------------------------|-------------------|------------------------|---------------------|-----------------|-------------------|-----------------|
| $\rho(10^{-6}\Omega\cdot\text{cm})$ | 180 | 149.5 | 24 | ? | 79 | 14 | 50-60 | 28-35 |

Tableau 4 : Résistivité des siliciures de nickel et platine

Nous avons procédé par élimination des phases envisagées pour la 1^{ère} phase qui se forme, par comparaison de leur résistivité avec celle obtenue dans nos simulations. Les phases $\mathbf{Ni_3Si}$, $\mathbf{Ni_{31}Si_{12}}$, et $\mathbf{NiSi_2}$ ont des résistivités beaucoup plus élevées et peuvent donc être exclues des phases possibles. Précisons également que la résistivité de la phase $\Theta\text{-}Ni_2Si$ n'est pas connue. Il est peu probable que ce soit la phase \mathbf{NiSi} qui présente une faible résistivité. Quant à la phase $\mathbf{Ni_2Si}$, nous ne pouvons pas l'écartez en ne considérant que les valeurs de ρ .

b) En termes de diffraction

La nature de la phase $\mathbf{Ni_eSi_f}$ est difficile à déterminer directement. En termes de diffraction, au total, deux pics ont été identifiés dans la zone où se forme et se consomme cette phase. Le tableau 5 compare les angles de diffraction observés et possibles pour cette première phase.

| Pic observé (°) | Phases possibles (°) | | | |
|-----------------|-------------------------|---------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------|
| | Ni₂Si | Θ-Ni₂Si | Ni₃Si₂ | Ni₃₁Si₁₂ |
| 46.0 | 45.36 | 46.19 | 45.9 46.2 | 45.8 |
| 51.9 | x | x | 52.1 | 51.3 52.4 |

Tableau 5 : Comparaison des pics de diffractions observés et possibles pour la première phase

Nous pouvons voir sur la figure 3 que le pic à 46° est très large. La phase δ -Ni₂Si est donc peu probable car, contrairement à la phase θ -Ni₂Si, elle admet peu d'écart à la stœchiométrie. Et si le premier pic pourrait correspondre à la phase θ -Ni₂Si, il semble que pour le deuxième pic à 51.9°, ce ne soit pas le cas, par rapport aux données de diffraction dont nous disposons. Enfin, en termes de diffraction, les phases Ni₃Si₂ et Ni₃₁Si₁₂, sont également envisageables.

c) En termes de variation de volume

Les résultats obtenus par RRX, analysés par transformée de Fourier nous donnent directement les épaisseurs en fonction du temps ou de la température pour le métal, le siliciure et la couche totale. On a donc accès au rapport des volumes de siliciure et du métal, ou plus exactement, le rapport de Pilling et Bedworth⁸ qui s'écrit :

$$PBR = \frac{\frac{1}{a}V(M_aSi_b)}{V(M)}$$

Ce rapport est spécifique à chaque phase. La figure 7 présente d'une part les courbes de TFI des courbes de RRX obtenues lors d'un recuit isotherme à 260°C sur un échantillon de 40nm Ni(13%Pt) allié, et d'autre part, la mesure directe en fonction du temps de recuit du PBR, en considérant que le rapport volumique est égal au rapport de la variation d'épaisseur. Les PBR1 et PBR2 sont calculés de la façon suivante, avec $e_{total}(t) = e_{NiSi}(t) + e_{Ni}(t)$

$$PBR_1 = \frac{e_{Ni_eSi_f}(t) - e_{Ni_eSi_f}^0}{e_{Ni}^0(t) - e_{Ni}(t)}$$

$$PBR_2 = \frac{e_{Ni_eSi_f}(t) - e_{Ni_eSi_f}^0}{e_{Ni}^0(t) - (e_{total}(t) - e_{Ni_eSi_f}(t))}$$

En d'autres termes, le calcul de ce rapport se fait soit par rapport à l'épaisseur du nickel consommé (PB1), soit par rapport à l'épaisseur totale (PB2). Notons que théoriquement ce rapport doit être le même puisque une seule phase croît.

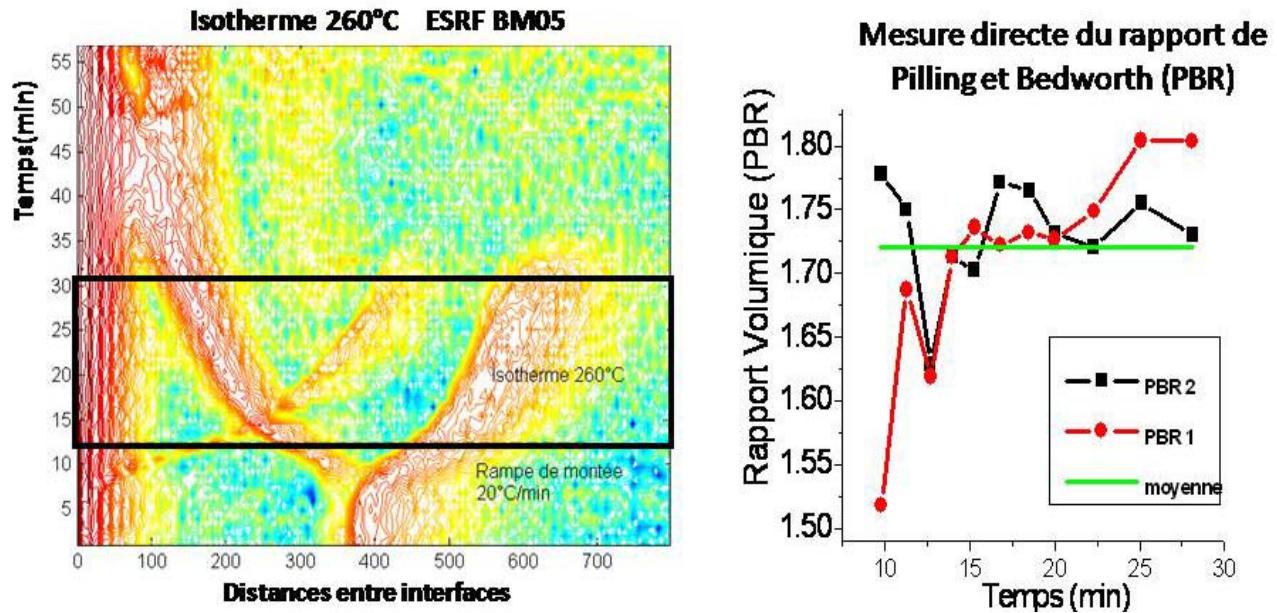


Figure 7 : Mesure directe du rapport volumique (ou rapport de Pilling et Bedworth, PBR) obtenue au cours d'un recuit isotherme à 260°C

En moyenne, nous mesurons un rapport volumique compris entre 1.7 et 1.8, et les deux calculs tendent vers cette même valeur. Cette mesure concorde parfaitement avec le rapport de 1.8 que nous avons obtenu par la simulation.

La figure 6 représente le rapport volumique (PBR) en fonction du pourcentage de silicium dans le siliciure pour les principaux siliciures étudiés. Ces rapports sont calculés à partir des volumes de chaque molécule. Pour la phase θ -Ni₂Si, dont le pourcentage de Si peut varier entre 37% et 43%⁹, une extrapolation a été faite en utilisant la courbe formée à partir des autres siliciures. Ce rapport de volume $V_{Ni_xSi_y}/V_{Ni}$ peut être comparé au rapport d'épaisseur $e_{Ni_xSi_y}/e_{Ni}$ où Ni_xSi_y est la première phase à se former.

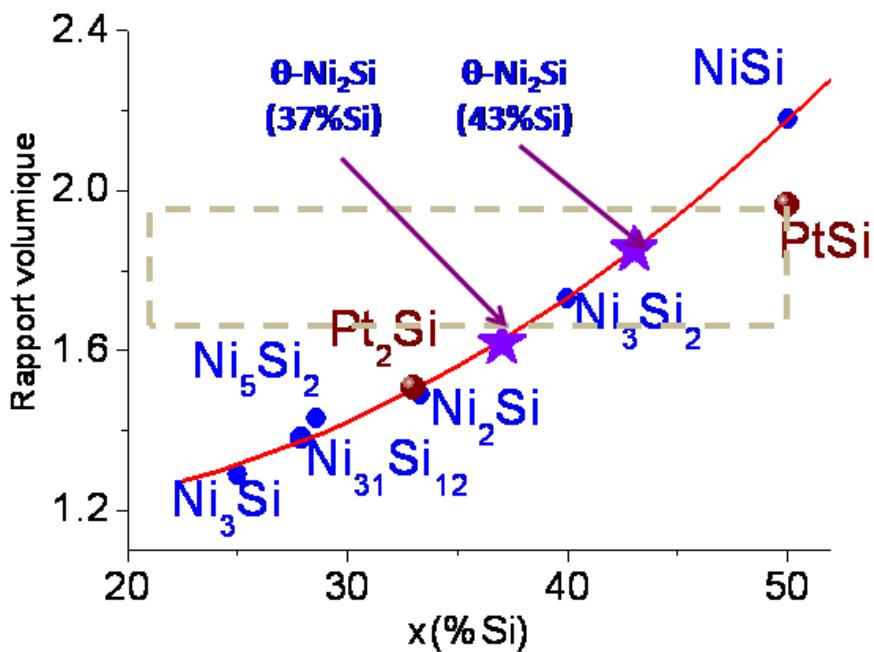


Figure 8 : Rapport volumique en fonction du pourcentage de silicium de la phase Ni_xSi_y

Comme nous l'avons déjà dit, les résultats des simulations de RRX ont montré que dans le cas du système Ni(13%Pt), ce rapport est de l'ordre de 1.8. La première phase qui se forme, a un PBR situé dans le rectangle gris de la figure 8. Deux phases sont donc envisagées la phase Ni_3Si_2 , et la phase $\theta\text{-Ni}_2\text{Si}$ qui admet des écarts à la stœchiométrie. Mais nous avons déjà éliminé la phase Ni_3Si_2 des phases possibles (en termes de résistivité), et de plus il a été montré que formation de la phase Ni_3Si_2 était contrôlée par une énergie d'activation de $1.92 \pm 0.15 \text{ eV}^{10}$, ce qui est supérieur à la valeur que nous trouvons ici.

En résumé :

Tout d'abord, nous avons montré par la simulation qu'une seule phase se formait lors du début de la réaction des films Ni(13%Pt)/Si(100), et que nous étions bien en présence de la même phase quelle que soit l'expérience réalisée (paramètre physique mesuré différents). Les différentes expériences et analyses réalisées révèlent différentes propriétés de cette 1^{ère} phase:

- phase peu rugueuse
- un rapport volumique de 1.7-1.8
- une résistivité de [25-35] $\Omega\mu\text{cm}$

- une constante de réaction $K_d = [3-20]\exp\left(\frac{-1.5}{kT}\right) \text{ cm}^2/\text{s}$
- 2 pics de DRX ($\lambda=1.54\text{\AA}$, 2θ): 46.0° et 51.9°
- Pic à 46° DRX très large => phase non stœchiométrique

Par élimination, la phase Ni_eSi_f semble pouvoir correspondre à la phase $\theta-\text{Ni}_2\text{Si}$ en particulier en termes de variation de volume. Les mesures de RRX réalisées (associées à la TFI) nous donnent effectivement accès directement à ce rapport. Toutes fois, nous ne pouvons pas exclure totalement une phase ternaire, même si les mesures RBS du chapitre III ne vont pas dans ce sens.

4.4 Formation des phases et redistribution du platine

La présence de platine que ce soit pour les films alliés ou pour les films codéposés, modifie la séquence de phase par rapport au nickel pur. Comme il a déjà été montré dans la littérature pour des films alliés à 5% de platine¹¹, ce dernier permet entre autre d'éliminer les phases transitoires, probablement en augmentant la barrière de germination de ces phases. Dans le cadre de nos systèmes Ni(13%Pt) allié et codéposé, nous observons tout d'abord, l'apparition de la phase Ni_eSi_f (avec un peu de platine) au profit du nickel. La présence de cette phase riche en nickel est de courte durée ; elle est à son tour consommée au profit de NiSi . Enfin peu après le début de la formation de NiSi , on voit apparaître des siliciures de platine. Les expériences *in situ* réalisées montrent la présence de siliciures de Pt ou peut être de phases ternaires (mais nous disposons de peu d'informations concernant ce type de phase).

Le schéma 1 représente l'influence du Pt sur la formation des siliciures de nickel (à basse température), et en particulier sur la température de formation de NiSi . Dans le cas du nickel pur, des phases transitoires sont observées dans la littérature¹². Il a été montré que les éléments d'alliages¹³ (Pt, Pd, Ti...) retardaien voire supprimaient les phases riches en métal. Dans certains cas¹⁴, une 1^{ère} phase

amorphe est observée. Dans notre système, aucune phase transitoire n'est observée, et la 1^{ère} phase est cristalline proche de la θ -Ni₂Si.

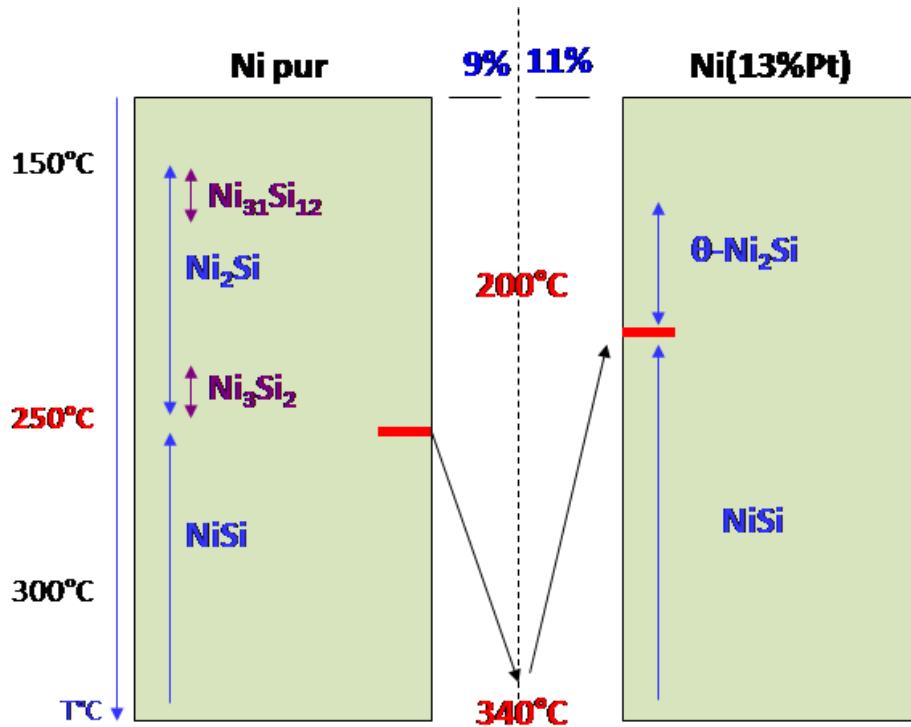


Schéma 1 : Schéma représentatif de l'influence du platine sur la formation des phases et en particulier la température de formation de NiSi.

Pour le nickel pur et dans le cadre de nos expériences, la phase NiSi apparaît aux alentours de 250°C. Pour les faibles pourcentages (5%-10%), le platine retarde la formation de Ni₂Si et donc la formation de NiSi. Jusqu'à une limite comprise en 9% et 11% de Pt, le retard sur la formation de Ni₂Si fait que la phase NiSi n'apparaît que vers 340°C dans ces conditions de recuit. Si nous regardons maintenant notre système à 13% de Pt, la phase NiSi se forme à plus basse température, vers 200°C. Il semble que deux raisons principales pourraient expliquer ce comportement : l'influence de la redistribution du Pt, et/ou un changement d'équilibre ternaire.

4.4.1 Redistribution

Notre système Ni(13%Pt)/Si(100) contient une concentration relativement importante de platine : ceci implique que l'on peut le considérer comme un système ternaire Ni-Pt-Si. Cependant, nos résultats ont montré que la phase base résistivité formée $(\text{Ni}_{1-x}\text{Pt}_x)\text{Si}$ contenait peu de Pt, et que celui ci était concentré dans certaines interfaces, en fonction de l'état d'avancement de la réaction. Nous pouvons donc également parler de la redistribution du platine au cours de la croissance des siliciures de nickel allié au Pt. Cette redistribution dépend de différentes forces motrices, telles que la solubilité limite du Pt dans les siliciures formés, les énergies de surface, les interactions chimiques avec le silicium et la diffusion dans les différentes phases.

Nous avons établi un schéma représentatif de la séquence de formation des phase dans notre système Ni(13%Pt)/Si(100), ainsi qu'une estimation de la redistribution du platine (schéma 2). Pour ce faire, nous nous sommes basés sur l'ensemble des mesures réalisées, et en particulier, sur les mesures RBS réalisées sur les échantillons de 25nm de Ni(13%Pt) codéposés.

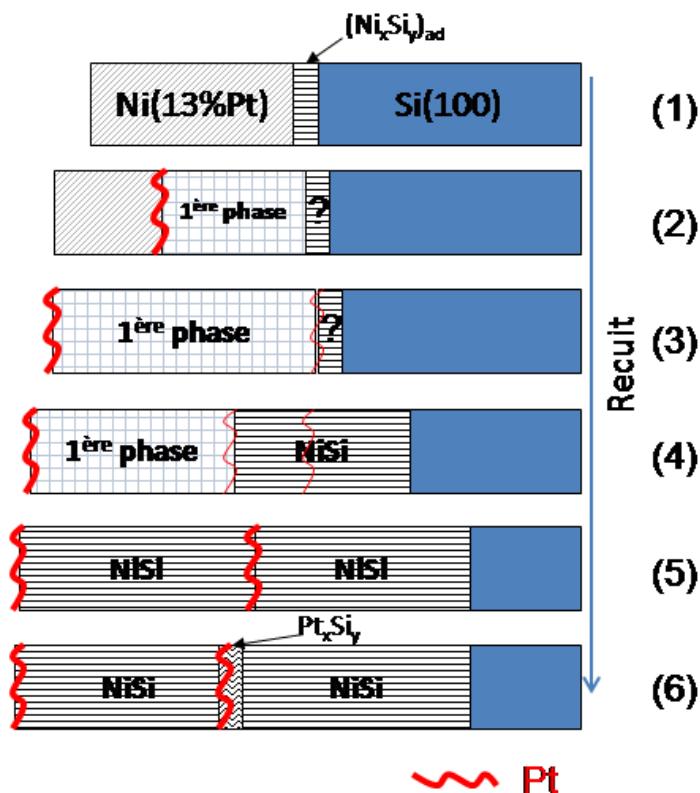


Schéma 2 : Estimation de la redistribution du Pt dans le système Ni(13%Pt)

Globalement, on distingue six étapes dans la redistribution du platine :

- **Etape (1) :**

Après dépôt, on observe la couche de Ni(13%Pt) et la phase nanocristalline $(\text{Ni}_x\text{Si}_y)_{\text{ad}}$.

- **Etape (2) :**

La première phase, Ni_eSi_f , se forme. Nos analyses ont montré que la nature la plus probable de cette phase était la phase $\theta\text{-Ni}_2\text{Si}$. Les mesures DRX et RBS ont montré qu'au fur et à mesure de la croissance de $\theta\text{-Ni}_2\text{Si}$, le platine s'accumule dans le nickel qui n'est pas encore totalement consommé, et ne s'incorpore pas dans la phase $\theta\text{-Ni}_2\text{Si}$.

Lorsqu'une interface se déplace au cours de la croissance d'une nouvelle phase, le rejet d'une impureté dans la phase qui est consommée est souvent appelé effet chasse neige (snowplot)^{15,16} en microélectronique. Ce rejet dépend à la fois de la quantité d'impuretés qui peut être incorporé dans les deux phases (fixée par la thermodynamique), et de la vitesse à laquelle cette quantité peut diffuser dans les deux phases (fixée par les coefficients de diffusion).

On sait que la solubilité et la diffusion du Pt sont limitées dans la phase $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ ²⁵. Nous ne disposons d'aucunes données concernant la solubilité et la vitesse de diffusion de Pt dans la phase $\theta\text{-Ni}_2\text{Si}$. Il a été récemment été montré que la phase $\theta\text{-Ni}_2\text{Si}$ pouvait contenir un nombre important de lacunes¹⁷, ce qui aurait tendance à faciliter la diffusion du Pt dans cette phase. Cependant nos résultats montrent que le Pt est clairement rejeté dans le nickel lors de la formation de la première phase. On s'attend donc à ce que ce rejet soit en grande partie lié à une solubilité faible du Pt dans la phase $\theta\text{-Ni}_2\text{Si}$.

D'autre part, nous avons observé que la concentration en platine dans la couche de nickel restante sature vers une valeur comprise entre 30% et 40%. Si l'effet snowplot était parfait, cette valeur devrait atteindre 100% pour une couche de 3nm environ. Cela signifie que la phase $\theta\text{-Ni}_2\text{Si}$ n'est pas une barrière totale pour le transport de Pt, et qu'une petite quantité de platine diffuse dans cette phase, quantité probablement en dessous de la solubilité limite. Il est fort possible que cette diffusion ait lieu soit aux joints de grains, tout comme dans le cas de la phase $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ ¹⁸, soit grâce aux lacunes de structure présentes dans cette phase¹⁶.

Enfin, la diffusion du platine dans le nickel étant faible à la température de recuit de cette étape ($T < 250^{\circ}\text{C}$), l'accumulation du Pt dans couche de métal qui n'a pas encore réagi est très proche de l'interface, comme le montre le schéma 2 – étape 2.

- **Etape (3) :**

Le nickel-platine est presque entièrement consommé. Le platine, fortement concentré en surface, diffuse dans la phase Ni_eSi_f vers l'autre interface, probablement aux joints de grains. On a donc ségrégation aux interfaces. En effet, il a été suggéré pour les systèmes Ni-Pt-Si ou Ni-Pd-Si, dans lesquels un élément (Pd ou Pt) est plus gros que les autres éléments de la matrice, que l'enrichissement en Pt (ou Pd) en surface des siliciures de nickel pouvait être expliqué par une ségrégation de surface liée à la différence de taille des éléments²⁵. La ségrégation interfaciale contribue sans doute aussi à la redistribution du Pt lors de la formation des siliciures de nickel allié au platine.

- **Etape (4) :**

La phase $(\text{Ni}_{1-x}\text{Pt}_x)\text{Si}$ croît au détriment de Ni_eSi_f . Le platine est toujours présent aux interfaces, mais reste « immobile », ce qui incite à penser que la phase $(\text{Ni}_{1-x}\text{Pt}_x)\text{Si}$ se forme par réaction aux deux interfaces : la croissance de cette phase, notée NiSi par simplification, peut se faire aux deux interfaces par les réactions suivantes :



Dans la réaction 1, la phase $\theta\text{-Ni}_2\text{Si}$ se décompose en NiSi et Ni, et le nickel libéré diffuse dans la phase NiSi, puis réagit avec le silicium du substrat pour former NiSi à l'autre interface (réaction 2). Dans ce schéma, le platine qui se trouvait initialement à l'interface $\theta\text{-Ni}_2\text{Si}$ /couche après dépôt (notée « ? » sur le schéma) (et en surface), reste donc à sa position initiale au cours de la croissance de NiSi. Ainsi, l'accumulation du Pt retrouvée au milieu de la couche NiSi peut être expliquée par le fait que le Pt ne se déplace pas (ou peu) avec l'interface $\theta\text{-Ni}_2\text{Si}$ /NiSi. Ceci peut être lié à un faible coefficient de diffusion du Pt dans NiSi, et au fait que le nickel est l'espèce diffusant majoritairement dans NiSi.

- Etape (5) :

La phase Ni_eSi_f est entièrement consommée. Seule la phase $(\text{Ni}_{1-x}\text{Pt}_x)\text{Si}$ est présente. Le platine se trouve à la surface et au milieu de la couche de $(\text{Ni}_{1-x}\text{Pt}_x)\text{Si}$, qui est pauvre en Pt.

- Etape (6) :

Formation de siliciures de platine (Pt_2Si , PtSi) ou de phases ternaires, dans les zones fortement concentrée en Pt, et en particulier, au centre la couche de $(\text{Ni}_{1-x}\text{Pt}_x)\text{Si}$ formée.

Notons que nous avons choisi de faire apparaître aux l'étapes (2) et (3) une faible croissance de la couche nanocristalline présente après dépôt. Mais il se peut que cette phase soit consommée au profit de la phase Ni_eSi_f .

De plus, aux étapes 3 et 4, le nickel, que nous n'avons pas représenté, peut être encore présent (c'est le cas sur des échantillons de 50nm comme le montre l'expérience DRX in situ de la figure 9) en faible quantité et saturé de platine.

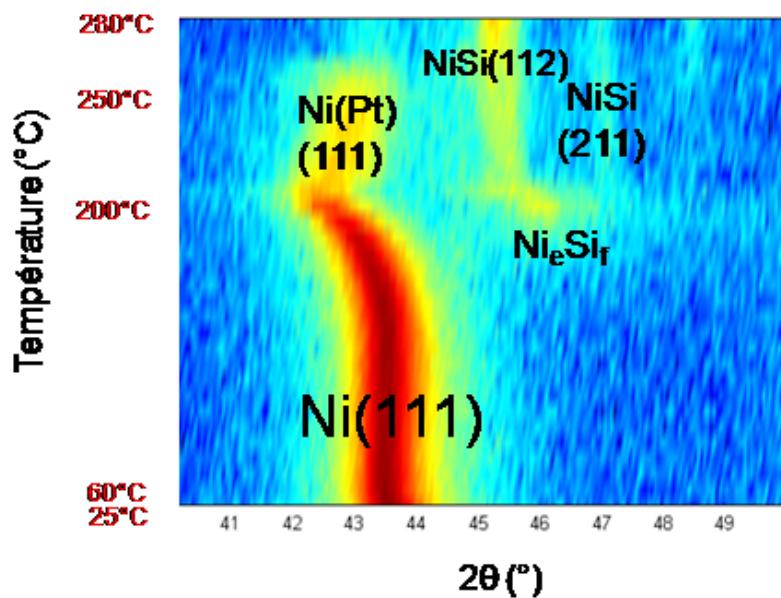


Figure 9 : Diagrammes de DRX in situ en géométrie Bragg-Brentano ($\lambda=1.54\text{\AA}$) réalisés sur 50nm de $\text{Ni}(13\%\text{Pt})/\text{Si}(100)$ par étape

Enfin, revenons sur l'étape 3 qui est importante. On retrouve à plus haute température (par exemple, sur les mesures RBS pour un RTP 450°C) la présence d'une forte concentration en Pt au milieu de la couche de NiSi formée. Nous venons

d'expliquer que cela n'est possible que si le Pt a diffusé auparavant à travers la couche de Ni_eSi_f , et jusqu'à l'interface proche du silicium. La figure 9 illustre aussi ce phénomène. En effet, on voit que jusqu'à 200°C, le platine est rejeté dans la couche de nickel-platine jusqu'à saturation. C'est ce qui explique que l'angle de diffraction du pic (111) du $\text{Ni}(x\%\text{Pt})$ se décale vers les angles inférieures. Ensuite, entre 200°C et 250°C, nous constatons, au moment où le nickel reste stable en épaisseur (cf courbes de RRX), que le pic se re-décale vers les angles plus élevés : la couche de métal restante s'appauvrit en platine, ce dernier diffusant donc forcément à travers la couche de siliciure formée ($\theta\text{-Ni}_2\text{Si}$) vers l'autre interface.

4.4.2 Changement d'équilibre ternaire

Des travaux récents ont confirmé la germination et la croissance de la phase Ni_2Si dans le cas de films de $\text{Ni}(5\%\text{Pt})/\text{Si}(100)$. Dans ce cas, la présence de la phase NiSi formée lors du dépôt, engendre plus de difficultés à la germination de Ni_2Si ²⁵. En effet la formation de cette phase réduit la force motrice pour la germination de Ni_2Si ¹⁹. Un gradient de concentration abrupt peut aussi limiter la germination^{20,21}. Dans le cas d'un film de nickel contenant 5% de platine, il a été montré que le platine retarde la cinétique de formation de Ni_2Si par le rejet du Pt dans le film de nickel non consommé²². Il a également été montré que l'ajout de cet élément favorisait la croissance simultanée de Ni_2Si et NiSi .

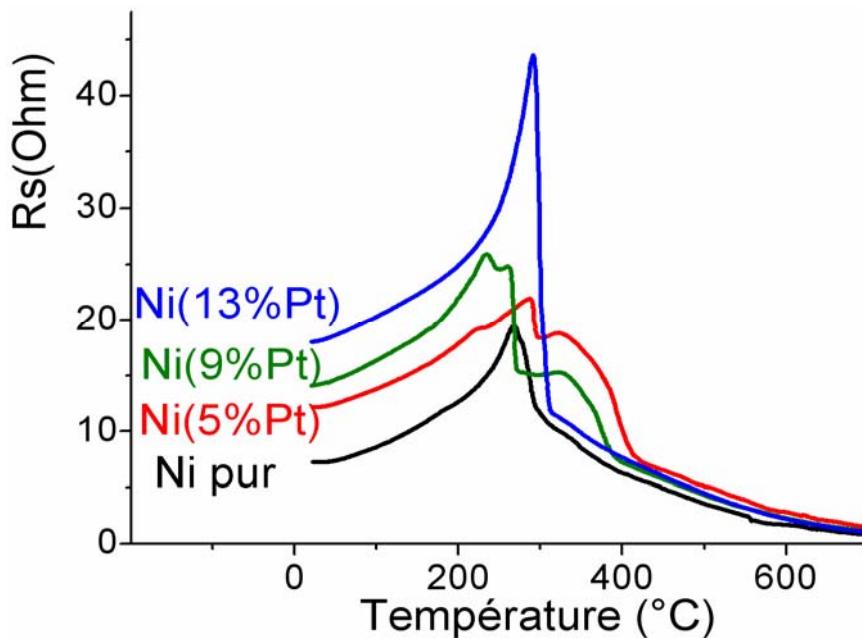


Figure 10 : Comparaison des mesures de résistivité 4 pointes obtenues sur des échantillons de 25nm environ de $\text{Ni}(x\%\text{Pt})/\text{Si}(100)$, x allant de 0% à 13%.

La figure 10 permet de comparer les mesures de résistivité 4 pointes obtenues sur des échantillons codéposés de 25nm environ de $\text{Ni}(x\%\text{Pt})/\text{Si}(100)$, avec x allant de 0% à 13%. Il a été montré que la contribution du silicium sur la mesure de résistance était négligeable pour des températures inférieures à 450°C environ^{23, 24}. Au-delà de cette valeur la mesure de Rs n'est plus significative des couches formées lors de la réaction. Pour le nickel pur et le Ni(5%Pt), les résultats obtenus sont en bon accord avec la littérature¹¹. Avant 300°C, l'augmentation de la résistance, avec différents points d'inflexion peut être due à la formation des phases transitoires et/ou de la phase Ni_2Si . Pour le film de Ni(5%Pt), entre 300°C et 350°C, nous observons un plateau de résistance. Ce plateau pourrait correspondre au temps de relaxation de la phase Ni_2Si , durant lequel NiSi croît très lentement²⁵. Il est probable que la présence du platine agisse sur ce phénomène.

L'ajout de 9% de platine, semble confirmer que la présence du platine retardé la consommation de Ni_2Si . Le plateau observé dans le cas du film de Ni(9%Pt) est légèrement plus important. Le temps de relaxation de Ni_2Si est donc peut être plus important, mais il est difficile de confirmer ce point, les épaisseurs des films n'étant pas toujours parfaitement égales.

A 13% de platine, un seul pic est présent autour de 300°C, puis on tend rapidement vers une basse résistance. Nous n'observons pas dans ce cas le plateau

comme dans les cas à 5% et à 9% de Pt. L'ajout de 13% de Pt supprime la phase Ni_2Si , ce qui pourrait être expliqué par une barrière de germination devenant trop importante.

Il est aussi possible qu'à partir d'un certain pourcentage de platine (compris entre 9% et 11% de Pt), il y ait changement dans l'équilibre ternaire du système. La figure 11 représente une coupe isotherme du diagramme ternaire Ni-Pt-Si calculé à 800°C, uniquement pour les principales phases observées généralement dans la littérature. Il n'a pas été tenu compte entre autre, des phases Ni_3Si_2 , $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$, et surtout la phase $\theta\text{--Ni}_2\text{Si}$.

Tout d'abord, on peut voir qu'à partir d'un pourcentage d'environ 10% de Pt dans le film de Ni, l'équilibre ternaire des phases peut changer. Dans ce cas là, la phase Ni_2Si ne serait plus présente, comme il semble être le cas pour le système Ni(13%Pt). Enfin, le diagramme de la figure 11 illustre aussi un autre point intéressant pour l'ajout du Pt dans le procédé Salicide : la stabilité à haute température. La présence du Pt augmente la stabilité : plus il y a de Pt, plus il est difficile de former NiSi_2 . A partir d'un certain pourcentage, il devient même impossible d'un point de vue thermodynamique, de former cette phase, l'équilibre se faisant entre le PtSi , NiSi , et le Si .

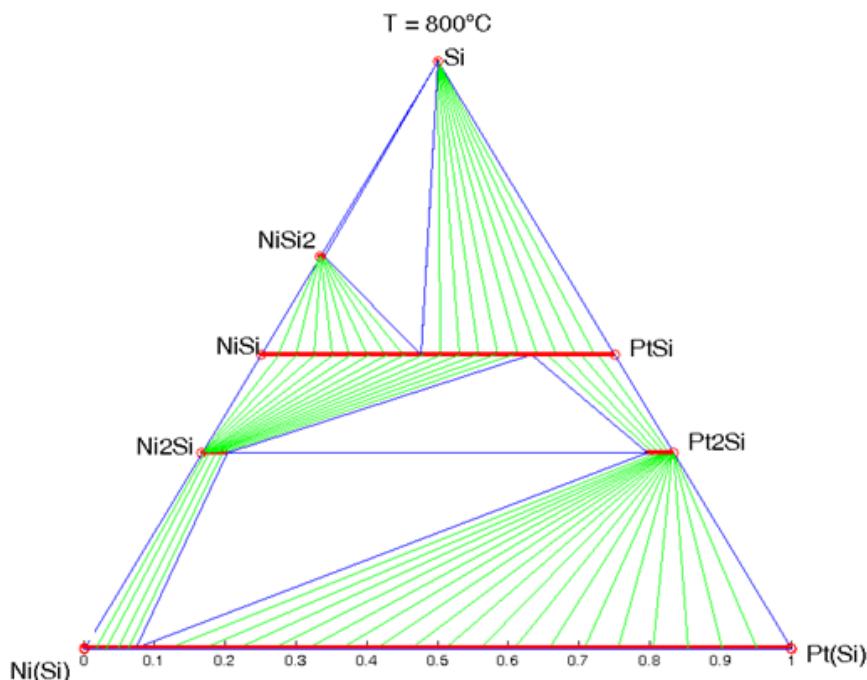


Figure 11 : Coupe isotherme simplifiée du diagramme ternaire Ni-Pt-Si calculé à 800°C pour les principales phases observées (Ni_2Si , NiSi , NiSi_2) et (Pt_2Si , PtSi)^{20, 26}.

En résumé :

Dans le cadre de nos expériences sur Ni(13%Pt)/Si(100), la phase Ni₂Si est absente de la séquence de phases. La présence d'un pourcentage important de Pt change cette séquence. Ceci peut être expliqué par un changement dans l'équilibre ternaire Ni-Pt-Si qui se produirait au delà de 10% de Pt environ. Ce changement d'équilibre peut expliquer le fait que l'on forme NiSi à plus basse température, et est un facteur important quant à l'intégration d'un tel système. Le diagramme ternaire réalisé est cependant trop approximatif et demanderait d'être re-calculé de façon réaliste en prenant en compte les phases observées.

4.4 Vers l'intégration de Ni(13%Pt) dans le procédé Salicide

L'industrie de la microélectronique utilise actuellement le monosilicium de nickel (NiSi) qu'il soit pur (c'est le cas semble-t-il d'Intel) ou allié au platine, avec des pourcentages de Pt de l'ordre de 5% en général (comme par exemple IBM, Samsung, Sony, ou AMD). L'objectif de ce travail était aussi d'étudier les avantages possibles d'augmenter la concentration de Pt dans le nickel allié au platine.

Dans le chapitre résultat, nous avons observé que l'utilisation d'un film Ni(13%Pt) permettait de former la phase basse résistance NiSi à plus basse température. Des tests en un seul recuit rapide, à 450°C ont été réalisés sur des lignes serpentines de différentes dimensions, et ont conduit à des valeurs de résistances acceptables pour la microélectronique. De plus, les essais sur pleine plaques font apparaître qu'à ce pourcentage de Pt, la rugosité du film après RTP reste faible. On peut donc s'attendre à des courants de fuites relativement faibles, et même si de nombreux tests restent encore à faire sur structures, l'étape en seul recuit semble envisageable. Cependant, toutes nos mesures de R_s après RTP sur structures tests

ont été inexploitables lorsqu'elles étaient réalisées sur poly-silicium. Il a déjà été observé²⁷ que l'agglomération et la dégradation du film de NiSi étaient plus importantes sur poly-Si, ceci étant lié à l'énergie d'interface plus élevée dans ce cas, et à la présence de défauts pouvant être des sites de nucléation pour NiSi₂. Plusieurs auteurs ont montré, en particulier dans le cas de CoSi₂, que la stabilité du film de NiSi sur poly-silicium pouvait être améliorée par un recuit du poly-silicium avant dépôt. Nous n'avons pas étudié l'état de nos structures sur poly-silicium après recuit RTP, mais il est possible que le siliciure formé à partir des films de Ni(13%Pt) se dégrade à plus basse température sur poly-Si.

Nous avons étudié de manière comparative des échantillons de Ni(13%Pt) obtenus par codéposition et à partir d'une cible alliée. Nous avons vu que la technique de codéposition permettait d'obtenir des multicouches, constituées de bicouches plus ou moins riches en platine. Bien que l'on ait observé que dans le cas de la codéposition, la consommation de la couche de Ni(Pt) se faisait couche par couche, les différences observées dans la séquence des phases formées (DRX) et en terme de résistivité *in situ*, ou de mesure de Rs après recuit RTP sont extrêmement faibles. La codéposition étant une technique plus complexe à mettre en œuvre, l'utilisation d'une cible alliée semble plus appropriée à un développement industriel.

Enfin, concernant la stabilité à hautes températures, nos mesures de résistivité *in situ* montre que le NiSi formé reste stable jusqu'à 800°C. La stabilité à haute température est liée au retard de deux phénomènes : l'agglomération et la formation de NiSi₂.

Concernant l'agglomération, nos résultats montrent, pour le système Ni(13%Pt), une ségrégation du Pt en surface et aux interfaces : ceci peut permettre de diminuer l'énergie du système (surface et interface), donc de retarder l'agglomération. Nous avons également observé un changement de la texture du film de NiSi formé après RTP, lorsque le pourcentage de Pt est supérieur à 10% ; il est possible que ces changements de textures contribuent également à diminuer l'énergie d'interface, retardant ainsi l'agglomération.

Concernant le retard de formation de NiSi₂, il est certainement lié au fait que le Pt étant non soluble dans cette phase, sa nucléation est plus difficile en présence de Pt car cet élément doit être expulsé des sites de nucléation²⁸.

Au final, le système Ni(13%Pt) apparaît comme avantageux pour la formation de NiSi dans le procédé Salicide, et ce pour plusieurs raisons, en particulier la possibilité de formation en un seul recuit, la faible rugosité du siliciure formé et sa stabilité jusqu'à 800°C. Cependant, des expériences complémentaires sur structures restent encore à faire.

Références du chapitre IV

- ¹ L.A. Clevenger et C.A. Thompson, *J. Appl. Phys.*, **67**(1990) 1325
- ² P. Knauth, A. Charaï, C. Bergman et P. Gas, *J. Appl. Phys.* **76** (9) (1994) 5195.
- ³ K. Hoummada, E. Cadel, D. Mangelinck, C. Perrin-Pellegrino, D. Blavette, B. Deconihout, , *Appl. Phys. Lett.*, **89**, (2006)181905.
- ⁴ P. Gergaud, C. Rivero, M.Gailhanou, O. Thomas, b. Froment, et H. Jaouen et V. Carron. *Appl. Phys. Lett.*, **87** (2005) 041904
- ⁵ C. Lavoie, F.M. d'Heurle, C. Detavernier, et C. Cabral Jr. *Micro. Eng.*, **70** (2003) 144
- ⁶ C. Lavoie, C. Cabral Jr, F.M. d'Heurle et J.M.E Harper, *Defect and Diffusion Forum* **194** (2001) 1477
- ⁷ Kasap S O Electrical engineering materials and devices.
- ⁸ N.B. Pilling et R.E. Bedworth, *J. Inst. Met.* **1** (1923) 529
- ⁹ P. Villars, L.D. Calvert, W.B. Pearson, *Pearson Handbook of Crystallographic Data*, American Society for Metals, 1985
- ¹⁰ J.A. Kittl, M.A. pawlak, C. Torregiani et al., *Appl. Phys. Lett.* **91** (2007) 232102
- ¹¹ C. Lavoie, C. Detavernier, C. Cabral Jr., F.M. d'Heurle, A.J. Kellock, J. Jordan-Sweet, J.M.E. Harper, *Micro. Eng.* **83** (2006) 2042.
- ¹² P. Besser et al, *Micro. Eng.* **84** (2007) 2511
- ¹³ C. Lavoie et al, *Micro. Eng.* **83** (2006) 2042
- ¹⁴ D. Deduytsche et al, *JAP* **101**, 2007 044508
- ¹⁵ A .S. Grove, O. Leistikov Jr. and C.T. Sah, *J.Appl.Phys.* **35** (1964) 2695.
- ¹⁶ Ohdomari, K.N. Tu, K. Suguro, M. Akiyama, I. Kimura, and K. Yoneda, *Appl. Phys. Lett.* **38** (1981) 1015.
- ¹⁷ C. Coia, thèse de doctorat « Metastable compound formation during thin-film solid state reactions in the Ni-Si system : microstructure and growth kinetics », Département de Génie Physique - École Polytechnique de Montréal, décembre 2008.
- ¹⁸ T.G. Finstad, *Thin Solid Films* **51** (1978) 411.
- ¹⁹ F.M. d'Heurle, *J. Mater. Res.* **3**, (1988) 167.
- ²⁰ A.M. Gusak, *Ukr. Phys. J.* **35**, 725 (1990).
- ²¹ P.J. Desré and R. Yavari, *Phys. Rev. Lett.* **64** (1990) 1533.
- ²² O. Cojocaru-Mirédin, D. Mangelinck, K. Hoummada, E. Cadel, D. Blavette, B. Deconihout, and C. Perrin-Pellegrino, « Snowplow effect and reactive diffusion in the Pt doped Ni-Si system », *Scripta Materialia*, **57** (5), 373-376, 2007
- ²³ S.-L. Zhang and F. M. d'Heurle, *Phil. Mag. A* **66**, 415 (1992).
- ²⁴ S.-L. Zhang and M. Ostling, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, **28**(1):1–129 (2003)
- ²⁵ K.Hoummada, thèse de doctorat « Etude de la redistribution des dopants et des éléments d'alliages lors de la formation des siliciures », Université des sciences d'Aix-Marseille III, 2007.
- ²⁶ D. Mangelinck, communications privées

²⁷ D. Deduytsche, C. Detavernier, R.L. Van Meirhaeghe and C. Lavoie, *J. Appl. Phys.* **98** (2005) 033526.

²⁸ C. Detavernier and C. Lavoie, *Appl. Phys. Lett.* **84** (2004) 3549.

CONCLUSION

Dans ce travail, nous avons étudié la réaction à l'état solide entre un film métallique et un substrat de silicium monocristallin orienté (100). Le film métallique est constitué soit de nickel pur, soit d'un alliage entre le nickel et le platine. L'objectif était de regarder la possibilité d'intégration de la phase NiSi basse résistivité ainsi formée, dans l'application du procédé Salicide pour l'industrie. Ces études ont été réalisées principalement en couplant les techniques de réflectivité des rayons X, de diffraction des rayons X et de résistivité 4 pointes. Des résultats originaux ont été obtenus.

Nous avons notamment développé des expériences *in situ* et en temps réel de RRX avec le rayonnement synchrotron. Nous avons également mis au point un programme d'analyse permettant de traiter automatiquement les courbes de réflectivité des rayons X en utilisant la transformée de Fourier inverse des courbes de RRX corrigées de leur ligne de base. Ce programme permet une lecture directe de la distance entre interfaces, c'est à dire des épaisseurs des couches formées, en fonction de la température (ou du temps). Cela a permis un traitement rapide des spectres nombreux obtenus lors de nos expériences *in-situ* et en particulier, ceux obtenus à l'ESRF.

Le début de l'étude a porté sur la caractérisation après dépôt des films Ni(x%Pt)/Si(100) codéposés et sur le système Ni/Si(100). Nous avons montré que dans le cas de la codéposition, nous formons des multicouches dont la période est directement reliée à la vitesse de rotation du porte substrat. Quel que soit le système, nous avons montré qu'une première couche nanocristalline de silicium était formée pendant le dépôt à l'interface Ni/Si(100) à température ambiante. Le film Ni(x%Pt) est texturé essentiellement suivant la direction (111). Dans le cadre du système pur, et lors d'expériences *in situ*, nous avons observé la formation des différentes phases Ni₂Si et NiSi, ainsi que des phases transitoires que nous n'avons pas clairement

identifiées (qui pourraient être Ni_3Si_2 , $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ mais également la phase $\theta\text{-Ni}_2\text{Si}$). Enfin, des mesures de résistance carrée, obtenus après RTP, ont confirmé les limites de la stabilité de NiSi , qui agglomère ou se transforme en NiSi_2 à partir de 650°C.

L'étude s'est poursuivie par l'étude des systèmes $\text{Ni}(x\%\text{Pt})/\text{Si}(100)$ codéposé. Une étude de la réaction de ces films après RTP a permis d'aboutir à la rédaction d'un brevet. Nous avons montré qu'à partir de 13% de platine, nous pouvons former la phase NiSi en un seul recuit à basse température (280°C en l'occurrence), avec une rugosité faible et une résistance tout à fait acceptable (cette étude a été réalisée sur pleine plaque).

Ces travaux nous ont incité à poursuivre l'étude du système $\text{Ni}(13\%\text{Pt})/\text{Si}(100)$ présentant certaines propriétés intéressantes pour une éventuelle intégration: une résistivité acceptable pour son intégration, une faible rugosité, et la formation directe de NiSi . Des expériences *in situ* de diffraction et de réflectivité des rayons X ont été menées, à la fois sur des échantillons alliés et codéposés, les films alliés étant plus simple à intégrer dans l'industrie. Dans tous les cas, la phase Ni_2Si n'est pas observée. Une autre phase riche en nickel, est présente et croît en premier. Les résultats des différentes expériences, convergent vers une phase dont les caractéristiques sont proches de $\theta\text{-Ni}_2\text{Si}$, en particulier en termes de variation de volume. La séquence de phase est donc modifiée. Le nickel est consommé au profit de la phase riche en nickel, $\theta\text{-Ni}_2\text{Si}$. Cette première phase se forme en couche homogène et peu rugueuse, et les simulations sur sa cinétique de formation, déduite des expériences de DRX, RRX et de résistivité *in situ*, convergent vers des paramètres cinétiques uniques, donnant une résistivité de [25-35] $\Omega\mu\text{cm}$, une constante de réaction $K_d = [3-20]\exp\left(\frac{-1.5}{kT}\right)\text{cm}^2/\text{s}$, et un rapport volumique de 1.7-

1.8. Cette phase est ensuite consommée au profit de la phase basse résistivité NiSi , qui apparaît aux alentours de 220°C dans le cas des expériences *in situ*, autour de 300°C pour nos expériences *ex situ*, c'est-à-dire, après recuits rapides.

Deux arguments ont été mis en avant pour expliquer ce changement de séquence des phases formées : 1) l'influence de la redistribution du platine. Nous avons vu que le platine était rejeté, dans un premier temps, essentiellement à la surface des films lors de la formation de la phase $\theta\text{-Ni}_2\text{Si}$, mais qu'ensuite, il diffusait à travers cette

phase pour rejoindre l'autre interface. Cela peut expliquer que le platine se retrouve à la fin d'un recuit, à la surface, mais également au centre de la couche de NiSi formée (effet « snowplow »). 2) Un changement d'équilibre ternaire. L'observation d'un diagramme ternaire simplifié et calculé à partir des principales phases connues, montre qu'à partir d'un certain pourcentage de platine, de l'ordre de 10%, l'équilibre thermodynamique change, impliquant que la phase Ni_2Si ne se forme pas.

En termes d'intégration, les différences observées entre systèmes allié/codépôt au niveau des résistances mesurées ne sont pas suffisantes pour justifier l'utilisation de films codéposés qui seraient de plus, plus difficile à mettre en œuvre de façon industrielle. Dans les conditions de nos expériences, nous n'avons pu mesurer des valeurs de résistances seulement sur silicium monocristallin. Ces valeurs sont toute fois encourageantes, car acceptables pour une éventuelle intégration.

Ce travail ouvre de nombreuses perspectives. Tout d'abord, d'un point de vue fondamental, il serait intéressant de clairement identifier la première phase qui se forme dans le cas des échantillons de Ni(13%Pt). En particulier des mesures TEM ciblées ou le recours à la sonde atomique tomographique pourraient apporter des éléments déterminants à son identification. Des mesures par sonde atomique réalisées après dépôt et après recuits à différentes températures sur des couches co-déposées ou réalisées par cible alliée permettraient d'une part d'identifier la première phase qui se forme et son mode de croissance, et d'autre part de différencier plus clairement les deux techniques de dépôt. L'ensemble des résultats obtenus l'ont été sur un substrat de Si(100) ; il semble important de réaliser une étude similaire sur silicium polycristallin afin de comprendre pourquoi les mesures de résistance sont inexploitables et de converger vers une solution unique (pourcentage du Pt, techniques de dépôt et de recuits) valable pour les deux types de substrats. Le problème de l'intégration du système Ni(13%Pt) a été abordé au cours de ces travaux, mais il est évident que beaucoup de travail reste à faire. D'autres tests doivent être réalisés et dans des conditions industrielles (salle blanche). En particulier, il semble important d'optimiser la température du recuit, et de réaliser des

Conclusion

tests sur des films minces ($\leq 10\text{nm}$) et des lignes étroites, que ce soit sur silicium mono ou poly-cristallin. La possibilité d'appliquer le procédé Salicide en un recuit est à confirmer, en particulier la présence ou non de courants de fuites reste à étudier. Enfin, il sera nécessaire de tester des plus faibles épaisseurs, comparables à ce qui se fait dans l'industrie.