



UNIVERSITE DE M'SILA

**FACULTE DES SCIENCES ET DES SCIENCES DE
L'INGENIORAT**

Département de physique

MEMOIRE

Présentée pour l'obtention du diplôme de magistère

Spécialité : Physique

Option : Sciences des matériaux

Par :

BENYOUNES Nora

SUJET

**Contribution à l'étude de la réaction à l'état solide Cu/Si-Effet
D'une barrière de diffusion de titane**

Soutenue publiquement le : 11/05/ 2008 devant le jury formé de :

N. Benouttas	Professeur	Université de Sétif	Président
M.Boucenna	Docteur CC	Université de M'sila	Rapporteur
A.Ouali	Docteur CC	Université de M'sila	Examineur
A.Maireche	MC	Université de M'sila	Examineur

Promotion : 2005/2006.

Résumé :

Le présent travail porte sur l'élaboration de structure Cu/Ti/Si et leurs caractérisations physico-chimiques et électriques en fonction du recuit thermique.

Les films de cuivre d'épaisseur 1000Å sont déposés par évaporation (effet joule) sur un substrat de silicium monocristallin Si(111) à travers une couche barrière de titane d'épaisseur 200Å .

Le recuit thermique est effectué sous vide (2.10^{-7} torr) pour les différents échantillons dans l'intervalle de température $200\text{-}600^{\circ}\text{C}$.

L'étude physico-chimique est réalisée à l'aide de la diffraction de rayon X (DRX), le microscope électronique à balayage (MEB) et la microanalyse X (EDX). Les mesures $I(V)$ représentent la caractérisation électrique.

Les principaux résultats d'analyse montrant que :

- ❖ le recuit thermique à une température de 200°C pendant 30 minutes a pour conséquence la cristallisation du cuivre et du titane.
- ❖ la consommation totale de la couche de cuivre a été enregistrée après traitement thermique à 600°C au profit de la formation et de la croissance de la phase Cu_3Si .
- ❖ la réaction commence à partir de 400°C , donc l'interposition d'une couche barrière de titane de 200Å retarde cette réaction mais ne l'empêche pas d'avoir lieu, et d'autre part cette couche est une mauvaise barrière puisque elle rompt à une basse température.
- ❖ les différentes allures des caractéristiques électriques $I(V)$ montre que la structure Cu/Ti/Si(p) mute d'une caractéristique Schottky, pour l'échantillon de référence, vers celle d'un contact Ohmique au fur et à mesure que la température de recuit augmente.

Mots-clés: *Cuivre, titane, silicium, siliciure de cuivre, diode de Schottky, XRD, MEB, $I(V)$.*

ملخص

- يتمثل موضوع هذه الرسالة في تحضير و دراسة الخصائص الفيزيولوجية و الكهربائية للبنية Cu/Ti/Si بدلالة التلدين الحراري .
- في هذا العمل رسبنا أفلام رقيقة من النحاس بسمك 1000\AA ثم طبقة رقيقة من التيتانيوم بسمك 200\AA على مساند من السليوم أحادي البلورة Si(111) عن طريق التبخير الحراري (مفعول جول).
- عولجت مختلف العينات في جو مفرغ (2.10^{-7}torr) في المجال الحراري $200-600^{\circ}\text{C}$.
- تمت الدراسة الفيزيوكيميائية بواسطة انعراج الأشعة السينية و المجهر الالكتروني الماسح و التحليل المجهرى الدقيق X. القياسات I (V) تسمح بأخذ الخصائص الكهربائية.
- أهم النتائج المحصل عليها بينت أن :
 - ❖ التلدين الحراري في الدرجة 600°C خلال زمن قدره 30 دقيقة أدى إلى بلورة النحاس و كذلك التيتانيوم.
 - ❖ سجل بعد المعالجة الحرارية في الدرجة 600°C الاستهلاك الكلي لطبقة النحاس من اجل تكون و نمو الطور Cu_3Si .
 - ❖ التفاعل بدأ من الدرجة 400°C إذن وضع الطبقة الحاجز يؤخر هذا التفاعل لكن لا يمنع نهائيا ومنه نستطيع أن نقول على هذا الحاجز انه حاجز رديء.
 - ❖ مختلف أشكال المميزات الكهربائية I (V) بينت أن البنية Cu/Ti/Si تغيرت انطلاقا من ميزة شوتكي عينة المرجع نحو ميزة أومية تدريجيا و شيئا فشيئا مع زيادة درجة حرارة التلدين.

Summary:

This work carries on the preparation of Cu/Ti/Si structure and their physicochemical and electric characteristics in function of thermal treatment.

The copper films thickness 1000\AA are deposited by evaporation (Joule effect) on a single-crystal silicon substrate Si(111) through a barrier layer of titanium thickness 200\AA .

Thermal annealing is carried out vacuum (2.10^{-7} torr) for the various samples in the interval of temperature 200-600°C.

The physicochemical study is carried out using the diffraction of ray X (DRX), the electron microscope with sweeping (MEB) and the microanalysis X (EDX).les measurements I(V) represent the electric characterization.

Principal results of analysis showing that:

- ❖ thermal annealing at a temperature of 200°C during 30 minutes has as a consequence the crystallization of copper and titanium.
- ❖ The overall consumption of the layer of copper was recorded after thermal 600°C treatment with the profit of the formation and the growth of the phase Cu_3Si .
- ❖ the reaction starts starting from 400°C, therefore the interposition of a barrier layer of titanium of 200\AA delay this reaction but does not prevent it from taking place, and in addition this layer is a bad barrier since it breaks at a low temperature.
- ❖ the various paces of the electric characteristics I (V) shows that the structure Cu/Ti/Si(p) transfers of a Schottky characteristic, for the reference sample, towards that of an Ohmique contact as the temperature of annealing increases.

Keywords : *Copper, titanium, silicon, copper silicide, Schottky diode, XRD, SEM, I(V).*

Remerciements

Ce travail a été effectué à l'université Mohamed Boudiaf de M'sila sous la direction de m^{er}.**M.BOUCENNA**. Docteur d'état à l'institut de physique, université de M'sila, je tiens à lui exprimer ma profonde reconnaissance pour m'avoir proposé le sujet de cette thèse je suis heureuse de lui témoigner ici ma très grande gratitude pour l'efficacité et la bienveillance avec laquelle il a constamment guidé cette étude. Ses conseils et ses encouragements.

J'adresse mes respectueux remerciements à monsieur **N.BENOUATTAS**, maître de conférence à l'université de Sétif, qui a suivi mon travail dès le début. Je suis très touchée par ses hautes qualités humaines ainsi que son soutien et ses encouragements. Aujourd'hui, il me fait l'honneur de présider le jury de ma thèse.

Mes sincères remerciements vont également à :

Monsieur **A.WALLI**, professeur à l'université de M'sila, qui a bien voulu prendre la responsabilité d'évaluer ce travail en acceptant de participer au jury.

Mr **MAIRECHE** le chef de département de physique qui a accepté de participer au jury et de m'avoir enseigné.

A tous ceux qui ont contribué à réaliser ce travail de loin ou de près et qui m'ont encouragé surtout le prof **SAHNOUN** que je n'oublierai jamais, Alors je le remercie infiniment.

Mes remerciements chaleureux s'adressent aussi à monsieur **SAADI Khalil**

Enfin, merci à tous mes collègues particulièrement Linda, Djaouhra, Sabah, Siham, Sabiha, Messouda, Fatiha, Laila, Aida, Sabrina, Fatima, Sabira, Ilham.

DEDICACE

A tous ceux qui, par leur amour, leur aide et leur encouragement ont contribué à ma formation :

*A ceux qui m'ont mis au monde : Père et mère (**Daradji et Merzaka**).*

*A mon mari **Ismail***

*A mes enfants **Chourouk et Heider***

*A mes frères : **Nassredinne, Mohamed, Fouad***

*A mes sœurs : **Farida, Samiha, Hadjer***

*A la mémoire de ma très chère **NANNA***

A tous les membres de ma famille grand et petit.

Sommaire

Introduction générale	03
Réaction métal/silicium et caractéristiques des siliciures	04
I.1. Introduction	05
I.2. Interaction entre une couche mince de métal et un substrat de Si	06
I.3. Diagrammes d'équilibre des phases	09
I.3.1. Diagrammes d'équilibre des phases du système Cu-Si	09
I.3.2. Diagrammes d'équilibre des phases du système Ti-Si	11
I.3.3. Diagrammes d'équilibre binaire du système Cu-Ti	11
I.4. Caractéristiques et mécanismes de formation des siliciures	13
I.4.1. Caractéristiques des siliciures en couches minces	13
I.4.2. Mécanisme de formation des siliciures	15
I.5. Prédiction de la première phase formée à l'interface M/Si	15
I.6. Concepts et propriétés des barrières	18
I.6.1. Rôle d'une couche M_2 intermédiaire dans les systèmes $M_1/M_2/Si$	18
I.6.2. Propriétés exigées d'une barrière de diffusion	18
I.6.3. Barrière de diffusion entre Si et Cu : Cu/[barrière]/Si	19
I.7. Conclusion	21
Méthodes d'élaboration des échantillons et techniques d'analyse utilisées	23
II.1. Méthodes d'élaboration	24
II.1.1. Dépôt par évaporation	24
II.1.1.1. Évaporation par effet joule	24
II.1.1.2. Évaporation par bombardement électronique	25
II.1.2. Évaporation par pulvérisation	25

II.1.3. Élaboration des échantillons Cu/Ti/Si(111)	26
II.1.3.1. Préparation des substrats de silicium	26
II.1.3.2. Dépôt des couches minces de titane et de cuivre	26
II.1.3.3. Traitements thermiques sous vide	28
II.1.4. Mesure d'épaisseur des couches minces	28
II.2. Techniques de caractérisation utilisées	31
II.2.1. Diffraction des rayons X (DRX)	32
II.2.1.1. Principes de base	32
II.2.1.2. Mesure du paramètre et de la contrainte	33
II.2.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)	36
II.2.3. Microanalyse X (EDX)	36
II.2.4. Caractérisation électrique	40
II.2.4.1. Contact métal/semi-conducteur	40
a/ La conduction par un mécanisme thermoionique	42
b/ La conduction par un mécanisme de recombinaison-génération	43
c/ La conduction par un mécanisme tunnel	44
II.2.4.2. Déduction expérimentale de Φ et η	44
Conditions opératoires	47
Conclusion	47
Résultats et Interprétation	49
III.1. Introduction	50
III.2. Résultats et interprétation	50
III.2.1. Études structurales et microstructurale	50

III.2.2. Corrélation entre les propriétés physico-chimiques	59
et les propriétés électriques	
a/ Étude préliminaire	59
b/ Étude expérimentale	61
III.3. Conclusion	69
Conclusion générale	71

Introduction générale

Durant ces vingt dernières années, beaucoup d'études ont traité la métallisation en cuivre dans la technologie du silicium[1]. Cet intérêt pour le cuivre par rapport à l'aluminium, habituellement utilisés dans la technologie des circuits intégrés, est motivé par une meilleure conductivité, ($\rho_{Al} = 2.66 \mu\Omega\text{cm}$, $\rho_{Cu} = 1.67 \mu\Omega\text{cm}$)[2] conduisant, de ce fait, à des lignes d'interconnexion moins larges et par conséquent, permet d'avoir une plus grande densité d'intégration. De même, celui ci possède une plus grande température de fusion ($T_{f(Al)} = 650^\circ\text{C}$, $T_{f(Cu)} = 1085^\circ\text{C}$) qui lui confère une meilleure résistance à l'électromigration. Cependant l'utilisation du cuivre à la place de l'aluminium a relevé beaucoup de problèmes entres autres :

- Les problèmes rencontrés dans le décapage du cuivre, ce qui a obligé les concepteurs de dispositifs à contourner le problème en découpant des fenêtres et des tranchés[3], dans le diélectrique à base de SiO_2 , pour les remplir par la suite par du cuivre: méthode du "dual damascene".
- Sa très grande diffusivité dans le silicium : ce qui peut mener vers la détérioration des composants électroniques, même à température ambiante [4] Ceci a nécessité la séparation des régions cuivrées par rapport au silicium par des barrières de diffusion[5,6] telles que Ti, Ta et leur nitrures.

Ces siliciures ont trouvé leurs applications dans la microélectronique comme contacts redresseur et ohmique[1,2].

Dans le présent travail nous nous sommes intéressés à l'étude physico-chimique et électrique, avant et après recuit thermique du système Cu/Ti/Si(111).

Le mémoire est composé principalement de trois chapitres :

- Le premier chapitre est consacré aux généralités telles que les mécanismes de réaction à l'interface M/Si ainsi que les caractéristiques de formation des siliciures. L'effet pratique de l'interposition d'une deuxième couche mince est aussi abordé particulièrement dans les systèmes Cu/métal/Si.
- Le deuxième chapitre comprend les différentes méthodes de déposition, les techniques d'analyse telles que la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage ainsi que la caractérisation électrique courant-tension. De même, on a

rapporté les conditions d'élaboration utilisées ainsi que les conditions dans lesquelles on a opéré pour les caractériser.

- Le troisième chapitre regroupe les résultats expérimentaux relatifs à l'étude de l'interdiffusion et de la réaction à l'état solide de films minces de cuivre (1000Å) avec du silicium au travers d'une barrière de diffusion de titane (200Å), dans l'intervalle de température 200-600°C. Enfin une corrélation avec les propriétés électriques est traitée.

Bibliographie

- [1]. J. C. Hensel, A. F. J. Levi, R T. Tung d J. M. Gibson, Appl. Phys. Lett. 47(1985), p. 15.
- [2]. D. R. Peal, R. Haight and H. Ott, Appl. Phys. Lett. 62(1993), p. 149.
- [3]. S. H. Corn, J. L. Falconer A0. W. Czanderna, J. Vac. Scie. Technol. V.A.6 (1988), p.1012.
- [4]. K. Banerjee, C. Hu, A. Amerasekera and J. A. Kittl, Proceedings of the IEEE Annual International Reliability Physics Symposium (IRPS), Reno, NV, (1998), p. 284.
- [5]. M. Lawrance, A. Dass, David B. Fraser and Chih Shih Wei, Appl. Phys. Lett. 58(12)(1991), p.1308.

Chapitre 1

*Réaction métal/silicium et
caractéristiques des siliciures*

I.1. Introduction

Un siliciure est un composé binaire issu de la réaction entre le silicium avec une autre espèce chimique, le plus souvent un métal [1]. Leur haute stabilité thermique, durant le fonctionnement des dispositifs électroniques, et la facilité avec laquelle ils peuvent être formés, les prédisposent à être utilisés dans la fabrication des dispositifs électroniques [2].

Du fait que ces siliciures forment une nouvelle classe de matériaux, une connaissance détaillée des mécanismes de formation et de croissance des phases ainsi que la maîtrise de leur séquence de formation s'impose de plus en plus.

La plus simple méthode pour obtenir un film de siliciure est de déposer une couche métallique sur un substrat de silicium suivi d'un recuit thermique sous vide. La presque totalité des métaux de transition du tableau périodique de Mendeliev forme des siliciures par réaction avec le silicium. En général, on les répartit selon trois catégories aux propriétés assez différentes[3] :

- Les siliciures des métaux réfractaires se forment à hautes températures et sont souvent utilisés dans la fabrication des grilles métalliques pour les structures MOSFET.
- Les siliciures des métaux presque nobles se forment à basse température et servent généralement dans les contacts ohmique et Schottky.
- Les siliciures des métaux de terre rare se forment également à basse température. Ils ont de très faibles barrières Schottky avec le silicium de type n (0.38 eV) et sont utilisés pour fabriquer des détecteurs [4].

De façon générale, les siliciures sont utilisés comme :

- Métallisant de faible résistivité dans les grilles et les interconnexions.
- Barrière Schottky et contact ohmique dans les circuits intégrés.

Les caractéristiques principales des siliciures sont les suivantes [5] :

- Facile à former avec une bonne planéité de la surface ainsi qu'une uniformité de leur croissance.
- Faible résistivité électrique (10-50Ω.cm) et faible résistance de contact ($\sim 10^{-7}\Omega.cm^2$).
- Stabilité chimique aux hautes températures durant les processus de fabrication des circuits intégrés.
- Bonne adhérence aux substrats à base de Si et de SiO₂ et faibles tensions interfaciales.

- La formation des siliciures par interaction entre un film mince et un substrat de silicium permet d'obtenir une interface siliciure/Si débarrassée d'imperfections et à l'abri de toute contamination de surface.
- Les siliciures offrent également des barrières Schottky faibles et reproductibles sur le silicium.

I.2. Interaction entre une couche mince de métal et un substrat de silicium

Quant on fait réagir une couche mince de métal avec du silicium deux cas de figure peuvent se présenter, soit :

- On note seulement une interdiffusion entre les atomes de la couche de métal et les atomes de silicium du substrat. En d'autres termes, le métal ne réagit pas avec le silicium. C'est le cas de métaux tel que l'aluminium, l'argent et l'or.
- Le métal réagit avec le silicium et forme un nouveau composé appelé siliciure. C'est le cas de la plupart des métaux de transition tels que : le titane, le cuivre, le tantale, le palladium, ...

Dans ce dernier cas de figure, si on regarde le diagramme de phase d'équilibre d'un système binaire M/Si, on constate que plusieurs phases de type M_3Si , M_3Si_2 , M_5Si_3 , M_2Si , MSi , MSi_2 , ... peuvent se former. Cependant dans le cas des couches minces seulement une phase peut se former à la fois suite à l'instabilité cinétique des autres phases. Le type de phase M_xSi_y qui se forme en premier est tributaire de la nature du métal de contact avec le silicium [tabl. 1.1] :

- Il se forme un siliciure riche en métal M_2Si ou un monosiliciure MSi dans le cas d'un métal proche noble ($M= Ni, Pd, Pt, \dots$) :
- Il se forme un siliciure riche en silicium MSi_2 (dissiliciure) dans le cas d'un métal réfractaire ($M= Ti, Cr, Ta, W, Mo, \dots$)
- Une exception peut être formulée dans le cas du système Cu/Si où c'est plutôt la phase Cu_3Si qui croît en premier à l'interface.

Métal déposé Caractéristique	Presque Noble	Terre Rare	Réfractaire
Siliciure formé	Riche en métal (M ₂ Si)	Monosiliciure (MSi)	Dissiliciure (MSi ₂)
Cinétique de formation e : épaisseur du siliciure & t : temps de recuit	Parabolique $e \propto t^{1/2}$	Parabolique $e \propto t^{1/2}$	Linéaire $e \propto t$
Energie de formation (eV)	~1.5	1.6 - 2.5	1.7 - 3.2
Température de formation (°C)	~200	~350	~500
Espèce diffusante	Métal	Silicium	Silicium

Tabl. 1.1. Classification et propriétés des siliciures [3].

I.3. Diagrammes d'équilibre des phases

Le diagramme d'équilibre de phase représente dans les conditions d'équilibres prévus par la thermodynamique, les domaines d'existence des différentes phases rencontrées dans un alliage donné dans le plan (Température-Composition) et les réactions entre ces phases. Ainsi, il concrétise les conséquences des lois de la thermodynamique, et permet de les visualiser facilement.

I.3.1. Diagrammes d'équilibre des phases du système Cu-Si

Le diagramme de phase binaire de Cu-Si est plutôt complexe [fig.1.1] :

- Il révèle la présence de plusieurs phases : $\text{Cu}_3\text{Si}(\eta)$, $\text{Cu}_4\text{Si}(\gamma)$, $\text{Cu}_5\text{Si}(\chi)$, $\text{Cu}_{15}\text{Si}_4(\epsilon)$, $\text{Cu}_{0.83}\text{Si}_{0.17}$, [6].
- Parmi ces phases, trois siliciures se forment à basse température dans un étroit intervalle de composition entre 15 and 25 at. % Si. La plus basse température de fusion de l'alliage riche en cuivre ($\text{Cu}_{70}\text{Si}_{30}$), est de 802 °C, comparé à celle de cuivre pur (1084 °C) et du silicium pur (1414 °C). Les réactions à l'état solide ont lieu à de températures extrêmement basses. Le diagramme de phase indique qu'à environ 500°C, Si pur est en équilibre avec la phase Cu_3Si et Cu pur. En effet, Ward and Carroll ont observé qu'une couche de Cu_3Si est formée en traitant une couche de cuivre sur Si à 150°C seulement [7]. L'épaisseur de la couche Cu_3Si suit une loi parabolique, attribuée à la diffusion de Cu à travers cette couche. Cette phase (Cu_3Si) renferme la plus forte teneur en silicium, peut exister dans plusieurs variations allotropiques [8].
- En consultant les valeurs des enthalpies de formation ΔH_f des siliciures de cuivre, [tabl.1.2], on constate que la formation de la phase Cu_3Si est plus favorable énergétiquement, ce qui est en accord avec la loi de Walser et Bené [9].

Phases	Cu_5Si	Cu_4Si	Cu_3Si
$\Delta H'$ effective kJ (mole at) ⁻¹	-2.43	-2.97	-3.83

Tabl.1.2 : Chaleurs de formation effectives calculées selon le modèle de Pretorius [10].

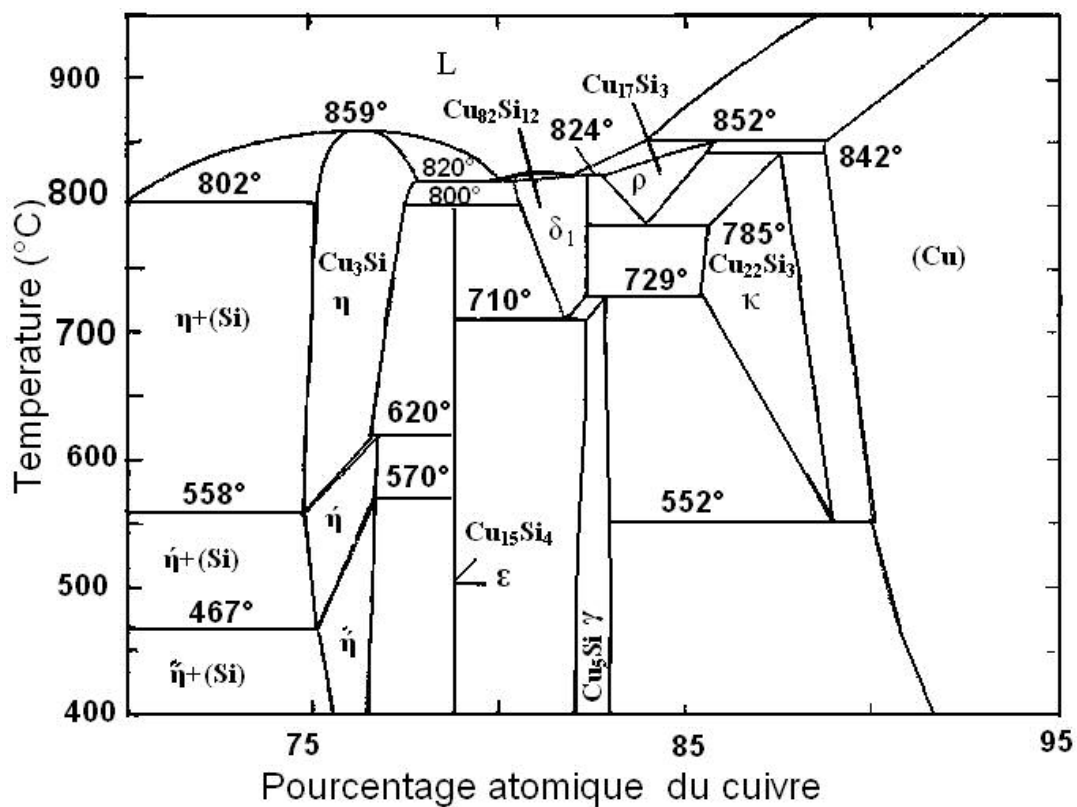
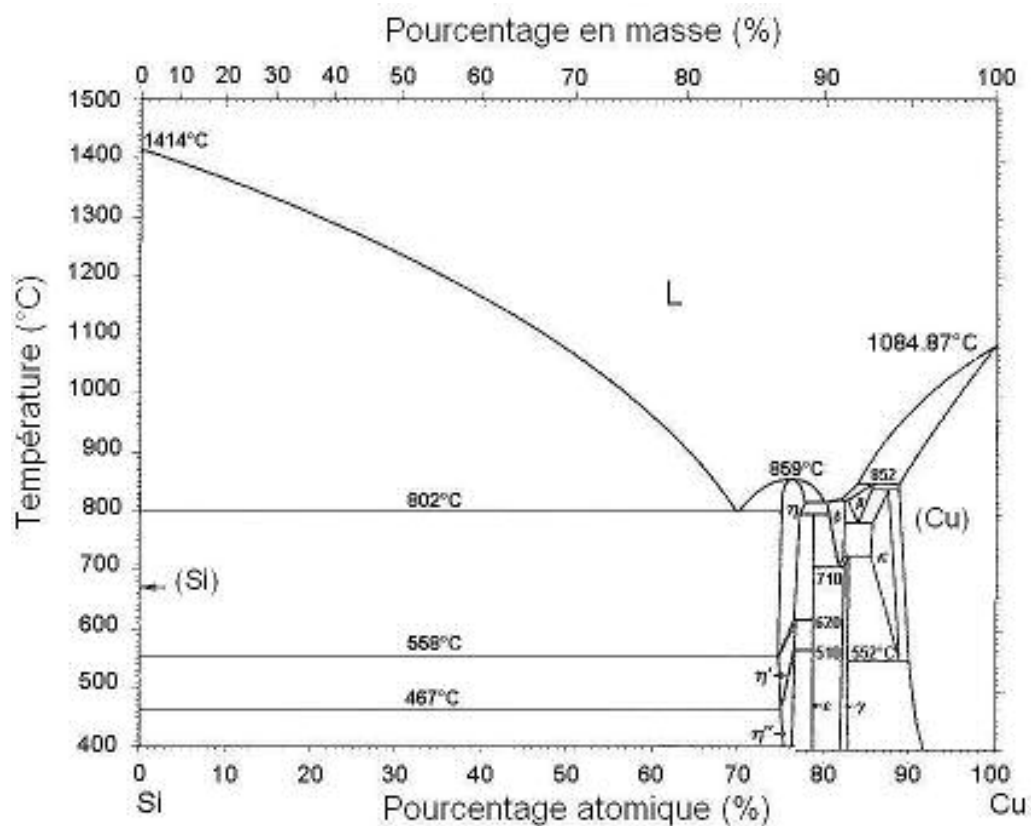


Fig.1.1. Diagramme de phase du système binaire Cu-Si [6].

I.3.2. Diagrammes d'équilibre des phases du système Ti-Si

Beaucoup d'études s'intéressent à la réaction dans le système titane-silicium à cause de l'utilisation très large du siliciure de titane dans l'industrie des semi-conducteurs à très grande échelle d'intégration (VLSI).

Le diagramme de phase du système binaire Ti-Si, représenté sur fig.1.2 montre l'existence de cinq composés [11] : TiSi_2 , TiSi , Ti_5Si_4 , Ti_5Si_3 et Ti_3Si . Il admet trois points eutectiques situés respectivement à 1330°C avec 14% at. de titane, à 1470°C avec 36% at. de titane et à 1340°C avec 86.3% at. Ti.

Les structures cristallines ainsi que les paramètres du réseau des phases les plus stables TiSi_2 , Ti_5Si_3 , et TiSi , [tabl.1.3], sont discutées :

- Le composé TiSi_2 peut avoir deux structures cristallines différentes [12]. La phase métastable C49, qui se forme à basse température, admet une structure orthorhombique à bases centrées ($a=3.562 \text{ \AA}$, $b= 13.531 \text{ \AA}$, $c= 3.550 \text{ \AA}$). La structure C54 cristallise dans la structure orthorhombique à faces centrées ($a= 8.269 \text{ \AA}$, $b = 8.553 \text{ \AA}$, $c = 4.798 \text{ \AA}$), est la phase stable qui figure dans le diagramme de phase du système correspondant. Cette dernière phase se forme à haute température ($>700^\circ\text{C}$). La métastabilité de la phase TiSi_2 -C49 a été imputée à sa faible densité et à un grand nombre d'empilement de défauts en comparaison avec la phase TiSi_2 -C54.
- D'autre part, le monosiliciure TiSi admet une structure orthorhombique ($a= 6.54 \text{ \AA}$, $b= 3.63 \text{ \AA}$, $c= 4.99 \text{ \AA}$) alors que la phase Ti_5Si_3 cristallise dans la structure hexagonal ($a= 7.46 \text{ \AA}$, $c= 4.16 \text{ \AA}$). Enfin, le composé Ti_5Si_4 peut avoir deux structures cristallines différentes l'une orthorhombique croissant à haute température et l'autre tétragonale croissant à basse température.

Les chaleurs de formation des siliciures de titane sont relativement grandes par rapport à celles des autres siliciures à métal de transition.

I.3.3. Diagrammes d'équilibre binaire du système Cu-Ti

Le diagramme de phase binaire de Cu-Ti [14] donne six composés différents. Le composé Cu_4Ti cristallise dans la structure orthorhombique alors que les phases Cu_2Ti , Cu_3Ti_2 , Cu_2Ti_3 et CuTi cristallisent dans la structure tétragonale et enfin la phase CuTi_2 [fig.1.3]. Aux basses températures, autour 600°C , le diagramme de phase montre une

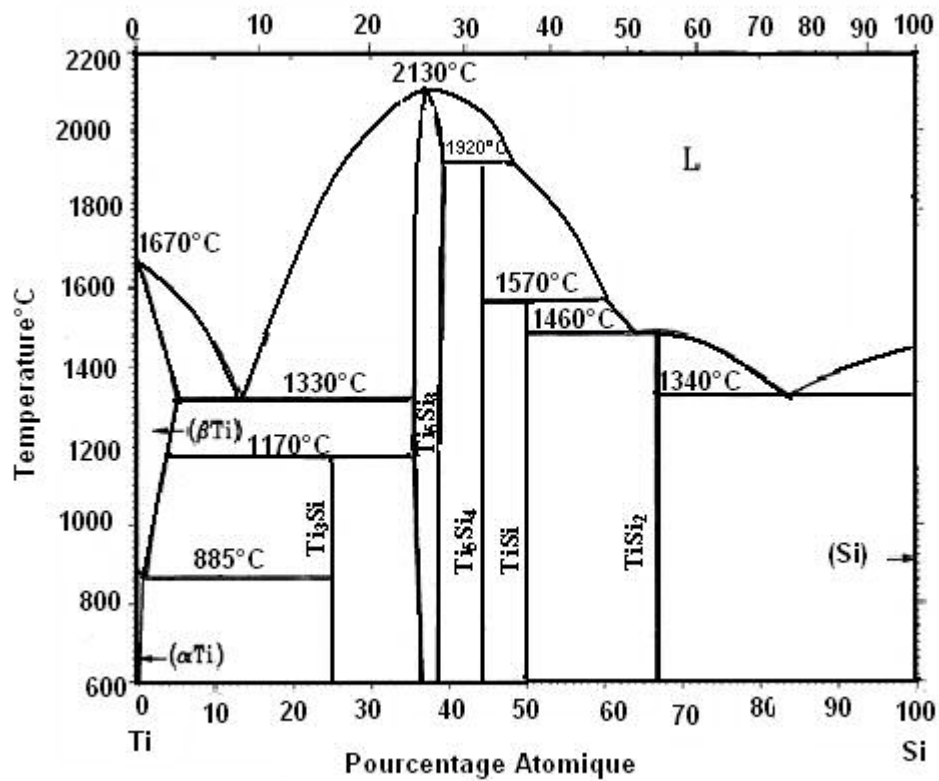


Fig.1.2. Diagramme de phase du système binaire Ti-Si.

Phases	$TiSi_2$	$TiSi$	Ti_5Si_3
$\Delta H'$ effective (kcal/g.at.)	-17.3	-15.5	-10.7

Tabl.1.3 : Chaleurs de formation de composés Ti-Si [13].

solubilité totale du titane dans la matrice de cuivre mais aucune solubilité pour les atomes de cuivre dans le titane. Ceci signifie que le cuivre peut se dissoudre dans le titane seulement par l'intermédiaire des joints de grains ou par la formation de composés. CuTi est le plus proche de la composition eutectique. Selon les règles empiriques [8,9] adoptées pour prévoir la formation des phases, CuTi est prévu pour être la première phase formée. Nous avons seulement une faible évidence de formation du composé CuTi. En raison de la présence d'un excès de cuivre en ce qui concerne le titane, le composé à l'équilibre sera Cu₄Ti. Liotard et al. [15] ont étudié l'interaction de films minces Ti–Cu et ont constaté que la première phase à se former est réellement CuTi, suivi de la formation d'une deuxième phase qu'ils attribuent à la phase métastable Cu₃Ti.

I.4. Caractéristiques et mécanismes de formation des siliciures

I.4.1. Caractéristiques des siliciures en couches minces

Comme cela a été mentionné ci-dessus, la façon la plus simple pour former un siliciure consiste à déposer une couche de métal (M) sur un substrat de silicium (Si) (fig.1.4a), puis à la faire réagir avec ce dernier (fig.1.4b) par un traitement thermique sous vide.

En métallurgie, dans le cas de la déposition de couches épaisses de métal (>10µm) sur un substrat de silicium, la plupart des phases croissent et sont imbriquées les unes sur les autres au fur et à mesure que la température de recuit augmente. Cependant, les réactions entre les couches de métal et Si se caractérisent par certaines propriétés qui leur sont propres [16] :

- Lors de la réaction, certaines phases n'apparaissent pas alors qu'elles existent dans le diagramme de phase.
- Les phases qui apparaissent, se forment séquentiellement les unes après les autres.
- Certaines phases sont instables cinétiquement et disparaissent après s'être formées jusqu'à une température critique.
- Ces réactions à l'état solide ont pour caractéristique d'avoir lieu à des températures bien au dessous de tout point eutectique des système binaires, c'est-à-dire avant la formation de toute phase liquide.
- Les phases croissent à des températures plus basses par rapport aux températures de réaction dans les couches épaisses.

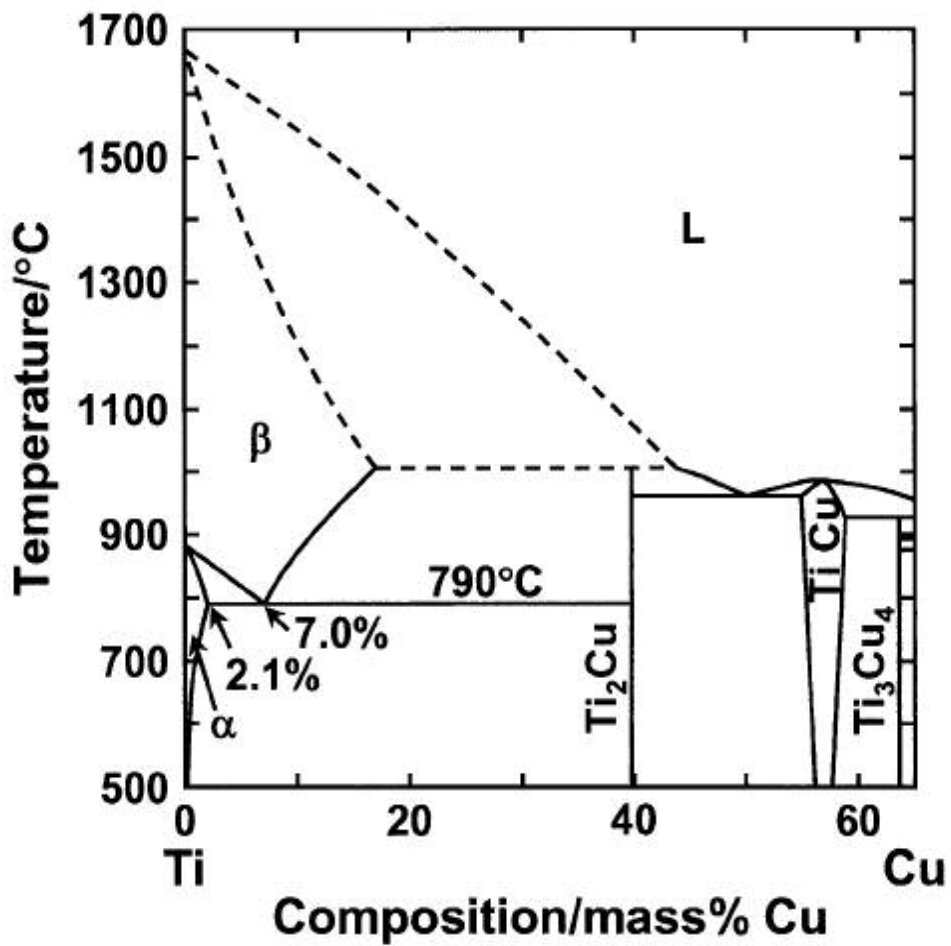


Fig.1.3. Diagramme de phase du système binaire Cu-Ti [14].

Ce type de réaction est presque commun à toutes les réactions de siliciuration en couches minces et est le résultat de l'inter diffusion entre les différents éléments du système, quoique l'une des espèces diffuse plus rapidement que l'autre [2] :

- Dans les siliciures riches en métal, le métal est l'espèce de diffusion dominante.
- Dans les monosiliciures, l'atome de silicium est l'espèce de diffusion dominante.
- De même, dans les siliciures riches en silicium, l'espèce diffusante la plus rapide est encore le silicium.

Ces résultats sont en accord avec la règle qui stipule que lors de la formation de composés M_xSi_y , les atomes majoritaires constituent l'espèce de diffusion dominante.

Dans le cas spécifique aux couches minces, les autres phases appartenant au système étudié, apparaissent au fur et à mesure qu'on augmente la température de recuit. tel que dans le cas d'une couche mince de métal proche noble (Pd, Pt, Ni,...) déposée sur un substrat de silicium monocristallin, fig.1.5.

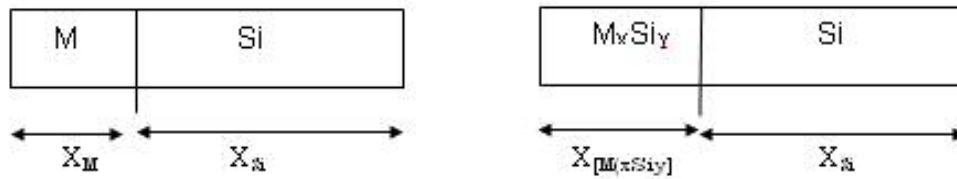
I.4.2. Mécanisme de formation des siliciures

L'interaction métal/silicium commence pendant la déposition du métal sur le substrat Si (à température ambiante) et devient importante quand les traitements thermiques sont effectués puis s'accroissent.

La première étape dans la formation des siliciures requiert un approvisionnement continu en atomes de silicium et cela par la rupture à la fois des liaisons en surface Si-Si du substrat et des liaisons M-M dans la couche métallique. Si les hautes températures de traitement thermique sont suffisantes pour libérer les atomes de silicium du substrat pour une éventuelle réaction, à basse température par contre l'énergie thermique est insuffisante pour dissocier les liaisons Si-Si du substrat. Dans ce dernier cas la formation des siliciures est probablement régie par d'autres mécanismes, telle que la génération de lacunes et d'interstices après recuit thermique.

I.5. Prédiction de la première phase formée à l'interface M/Si

La prédiction des phases d'une réaction à hautes températures entre deux corps massifs est donnée par le diagramme d'équilibre. Alors que la déposition d'un film métallique sur un



(a) Avant traitement thermique

(b) Après recuit thermique.

Fig.1.4. Formation d'un siliciure M_xSi_y par recuit d'une couche mince de métal sur Si.

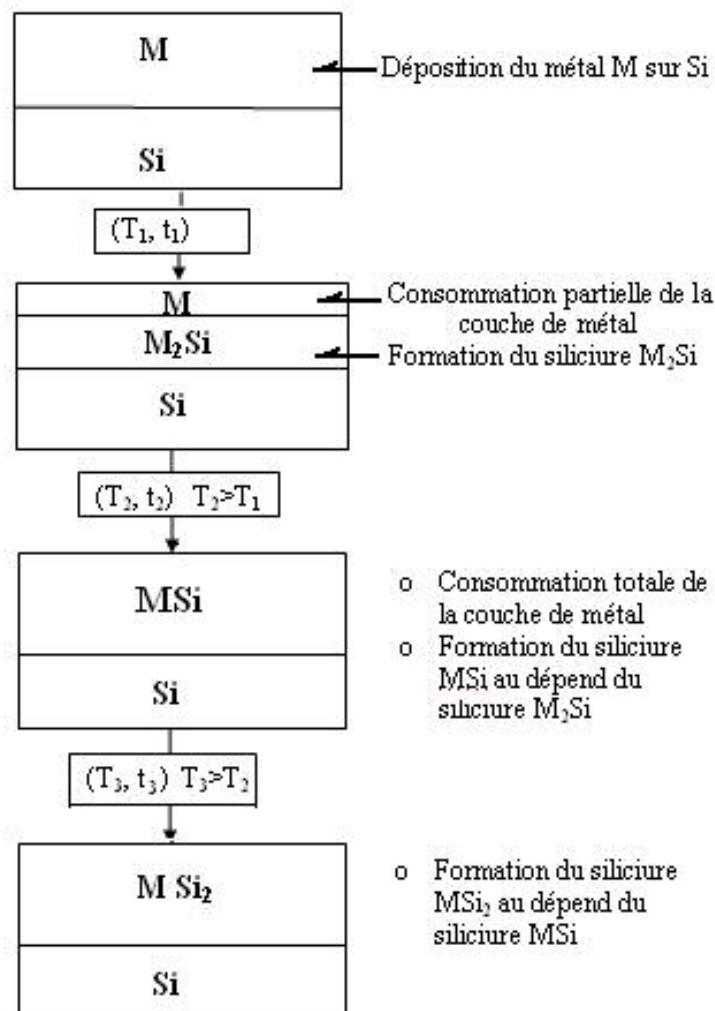


Fig.1.5. Séquence de formation de la première et de la deuxième phase croissante à l'interface M/Si en fonction du couple de recuit $[T(K), t(s)]$ [2].

substrat de silicium donne lieu à une réaction à basse température (température inférieure au plus bas point eutectique), où plusieurs phases peuvent croître successivement à l'interface.

Le problème élémentaire qui se pose dans les couches minces est la prédiction de la première phase qui prend naissance à l'interface dans ces systèmes. Quelques modèles ont été proposés sur la base de l'énergie de formation et du diagramme de phase du système considéré :

- **1^{er} modèle** : La sélection de la première phase est déterminée par la minimisation de l'énergie libre. Ce modèle stipule que la première phase formée à l'interface M/Si, après recuit thermique, est la phase siliciure ayant la plus grande énergie de formation conformément à loi d'Ostwald [16]. Autrement dit le premier composé formé est déterminé par la minimisation de l'énergie libre.
- **2^{ème} modèle** : Walser et Bene [9] postulèrent qu'après la déposition du métal, par évaporation ou par pulvérisation sur un substrat froid, il se forme alors à l'interface une couche amorphe afin de l'assurer d'une meilleure stabilité thermodynamique. Dans ces conditions, la première phase qui se forme à l'interface est celle ayant la composition la plus proche de la plus basse température eutectique du diagramme de phase du système. Cependant cette validité du raisonnement est liée à la présence expérimentale de la couche vitreuse à l'interface M/Si. Cette couche mince amorphe a souvent été détecté telles que dans les système Ti/Si et Ni/Si [17]. Bien que cette loi a trouvé un succès dans 80 à 90% de cas, cependant elle s'est avérée non vérifiée pour certains systèmes.
- **Autres modèles** :
 - Un autre modèle [18] stipule que cette prédiction doit reposer sur la loi précédente et sur le fait que cette phase doit avoir une faible énergie interfaciale avec l'un des éléments.
 - Pour mieux expliquer la germination de la première phase à l'interface, d'autres travaux [19] se sont basés sur les effets cinétiques à cette interface.

I.6. Concepts et propriétés des barrières

I.6.1. Rôle d'une couche M_2 intermédiaire dans les systèmes $M_1/M_2/Si$

La recherche d'une optimisation des schémas d'interconnexion pour les dispositifs électronique nécessite parfois le rajout d'une couche M_2 intermédiaire entre Cu et Si. La couche M_2 peut être faite d'élément simple (Ta, Ti, Pd, ..), de composé ($TaSi_2$, $TiSi_2$, Pd_2Si , TaC ,...) ou d'alliage (Ta-Si-N, Ta-N, Ta-P, ...) [fig.1.6] de propriété aussi bien métallique, semiconductrice ou diélectrique. Cette couche M_2 joue un rôle bien déterminé dans le fonctionnement global de la structure élaborée :

- Soit comme additif à faibles concentrations pour améliorer les propriétés désirées (résistivité, microdureté, etc.).
- Soit encore comme couche intermédiaire réduisant le désaccord de maille entre Cu et Si.
- Soit de servir comme couche tampon pour une meilleure adhérence entre Cu et Si.
- Soit enfin comme couche barrière pour limiter l'interdiffusion entre Cu et Si.

La diffusion atomique de Cu, M_2 et Si, suite à un vieillissement ou à un recuit thermique volontaire peut mener vers l'un de ces systèmes [20] :

- Système à composés ternaires : Formation de phases siliciures ternaires $Cu_xM_{2y}Si_z$ stables soit en contact direct avec le silicium soit en cohabitation avec la formation d'un siliciure binaire.
- Systèmes sans composés ternaires : Cela mène à des solutions solides ou à la ségrégation de phase.

I.6.2. Propriétés exigées d'une barrière de diffusion

Cependant, une barrière M_2 dans le système Cu/ M_2 /Si doit avoir un certain nombre de propriétés [20,21] :

- Si la couche barrière M sépare les matériaux Cu et Si, la barrière devrait être thermodynamiquement stable au contact de Cu et Si. En d'autres termes, les éléments de la barrière M ne doivent pas réagir avec Cu et Si.
- M devrait empêcher l'interdiffusion indésirable entre Cu et Si. Ainsi, la diffusivité des deux matériaux Cu et Si dans la couche barrière devrait être aussi minime que possible.

- La couche barrière M devrait former des contacts de basse résistivité avec les matériaux Cu et Si tout en étant un bon conducteur électrique.
- M devrait bien adhérer à tous les matériaux avec lesquelles elle est en contact dans le schéma de métallisation.
- Les contraintes de l'ordre du GPa sont sensées exercer des effets significatifs sur les procédés de diffusion en couche mince.
- La méthode d'élaboration de la barrière devrait être en adéquation avec les procédés de fabrication du circuit intégrés.

Ainsi, comme on peut le voir dans cette liste contraignante, des compromis sont souvent nécessaires et quelques contradictions ne peuvent pas être évitées

I.6.3. Barrière de diffusion entre Si et Cu : Cu/[barrière]/Si

Quoique le cuivre présente l'avantage d'une bonne conductivité et est préféré pour la métallisation des circuits à très grande échelle d'intégration (VLSI), cependant il présente un inconvénient majeur. En effet, sa forte et rapide diffusion dans le silicium avec lequel il réagit, aux températures avoisinant 200⁰C [22], [fig.1.6], risque d'influer sur la performance des dispositifs. Afin d'empêcher la diffusion du cuivre, une couche barrière de diffusion M₂ doit être déposée entre la couche de cuivre et le substrat Si. Les barrières de diffusion M₂, utilisées en microélectronique, sont constituées des couches minces d'un matériau, son oxyde ou de son nitrure, de préférence réfractaire et amorphe, entre le silicium et les interconnexions. Cette barrière doit empêcher toute diffusion du cuivre vers les zones actives du dispositif. Cette couche barrière doit être stable à des températures élevées pendant la fabrication de dispositif. De même elle doit être mince afin de réduire la résistivité électrique du contact Cu/barrière. L'épaisseur de ces couches ne doit pas dépasser quelques dizaines de nanomètres afin de garder les avantages potentiels de la nouvelle technologie.

A cette fin plusieurs types de barrières de diffusion [21] ont été investiguées :

- Un métal réfractaire [Cu/M/Si] ou une combinaison de deux métaux de transition [Cu/M₁/M₂/Si] avec M=(Ti, Mo, W, Ta,...).
- Un siliciure à métal de transition sur du silicium soit la structure Cu/M_xSi_y/Si.
- Un alliage amorphe composé d'un métal ou d'un siliciure et d'un élément non métallique sur du silicium, soient les structures de type Cu/M-N(nitrure)/Si et Cu/M-Si-N/Si.

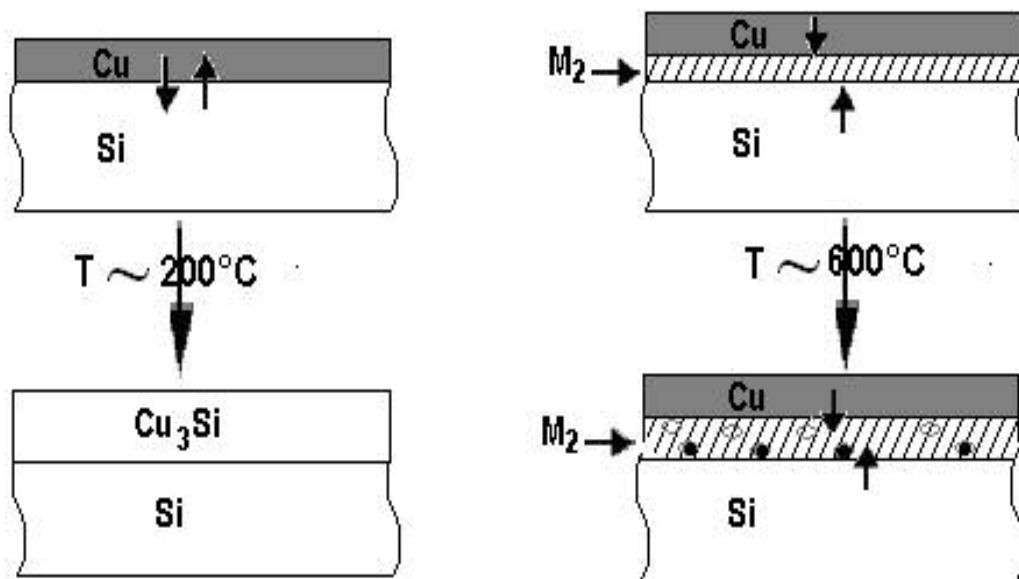


Fig.1.6. Interposition d'une couche barrière M_2 efficace entre Cu et Si.

- Un oxyde ou autres composés plus complexes.

Ainsi :

- Le contact Cu/Ta demeure stable aux hautes températures, où aucune diffusion du cuivre à travers la couche Ta déposée sur le substrat Si n'a pu être observée jusqu'à une température de 750⁰C [22].
- Excellente propriété de barrière des films TiN pour Cu diffusion à été démontrée par S. Wang et al [21].
- Pour une barrière de WN_x les résultats démontrés que aucune réaction entre Cu et WN_x déposée sur Si jusqu'à 800⁰C .
- La barrière TaSiN rompt à 900⁰C quand elle est en contact avec Cu, alors que Ta et TaN sont détruites à 600⁰C et 650⁰C respectivement.

I.7. Conclusion

Afin de fabriquer des dispositifs électroniques fiables, il est nécessaire de comprendre les réactions métal/silicium. Ceci passe nécessairement par une meilleure compréhension des corrélations qui existent entre les paramètres d'élaboration des couches minces et leurs caractéristiques physicochimiques et électriques.

Or, au vu de ce qui a été rapporté dans ce chapitre, on constate que beaucoup de points d'ombre restent à éclaircir entre autres :

- La compréhension de l'ordre d'apparition des phases dans les contacts : couche mince de métal/silicium.
- La relation du diagramme de phase avec la première phase siliciure croissant à l'interface Métal/Si.
- L'obtention d'une barrière de diffusion qui puisse concilier entre sa résistivité et son rôle inhibiteur de la diffusion du cuivre dans le silicium.

I.8. Bibliographie

- [1]. J. C. Hensel, A. F. J. Levi, R T. Tung d J. M. Gibson, Appl. Phys. Lett. 47(1985), p. 15.
[2]. S. P. Murarka, Intermetallics 3 (1995) p. 173.

- [3]. S. P. Murarka, "Silicides for VLSI Applications", ed. by Academic Press - London (1983), chap.1.
- [4]. K. N. Tu and J. W. Mayer, "Thin Films Interdiffusion and Reactions", ed. by J. M. Poate, K. N. Tu and J. W. Mayer, Princeton - New Jersey, (1978), chap.10.
- [5]. S. B. Kulkarni, "VLSI Electronics Microstructure Science", V.6, ed. by N. G. Einspruch and G. B. Larabee (1983), p.76.
- [6]. M. Hansen and K. Anderko, "Constitution of binary alloys", MC Graw Hill, New York, (1958), p.629.
- [7]. N. Benouattas, A. Mosser and A. Bouabellou, Applied Surface Science 252 (2006) p.7572.
- [8]. J. K. Solberg, Acta Cryst. A34 (1978), p.684.
- [9]. R. M. Walser and R. W. Bene, Appl. Phys. Lett. 28(10) (1976), p.624.
- [10]. R. Pretorius, Thin solid films 290-291, (1996), p.477.
- [11]. T. B. Massalski, Binary alloy phase diagrams. Metals Park (OH): American Society for Metals; 1990.
- [12]. M. A. Nicolet and S. S. Lau, in Materials and Process Characterization, edited by N. G. Einspruch and G. R. Larrabee (Academic, New York, 1983), p. 453.
- [13]. Murray J. L., the Cu-Ti system, Bulletin of alloy phase diagrams, 4. Metals Park, OH: ASM International, 1983, p.81-95.
- [14]. J. L. Liotard, D. Gupta, P. A. Psaras, P. S. Ho, J. Appl. Phys. 57 (1985) p.1895.
- [15]. Chaleurs de formation de Cu-Ti.
- [16]. W. Ostwald, Z. phys. Chem. 22 (1897) p.22.
- [17]. D. M. Walker, Appl. Phys. Lett. 48 (1986) p.707.
- [18]. R. W. Bene, J. Appl. Phys. 61(5) (1987) p.1826.
- [19]. P. J. Desre, J. Metal. Mater., 39(10) (1991) p.2309.
- [20]. R. Sinclair, "Properties of Metal Silicides", ed. by K. Maex and M. V. Rossen, INSPEC publication – Leuven Belgium (1995), p.118.
- [21]. S. Q. Wang, Material Research Society Bulletin XIX (8) (1994) p.30.
- [22]. Chin-An Chang, Surface Science 256 (1991) p.123.

Chapitre 2

*Méthodes d'élaboration des échantillons
et
techniques d'analyse utilisées*

II.1. Méthodes d'élaboration

On distingue essentiellement trois types de méthodes de déposition :

- déposition par évaporation (thermique, bombardement électronique, laser) : le film chauffé est déposé par condensation de la vapeur sur le substrat.
- déposition par pulvérisation : Sous l'effet d'une décharge, un gaz inerte (argon) s'ionise et ses ions viennent frapper la cathode constituée du matériau à déposer. Sous l'action des ions Ar^+ , les atomes du matériau passent en phase vapeur et se condensent sur le substrat convenablement refroidi.
- déposition par évaporation chimique (CVD) : le film est obtenu par réaction chimique sur le substrat même. De tels dépôts sont limités par la disponibilité de réactifs qui s'évaporent facilement.

II.1.1. Déposition par évaporation

C'est la technique la plus courante et consiste à évaporer le matériau à déposer en le portant à une température suffisante. Pour atteindre cette température, le chauffage est assuré par plusieurs méthodes [1] :

- chauffage résistif : évaporation thermique par effet joule.
- chauffage par faisceau d'électrons : évaporation par bombardement électronique.
- chauffage par faisceau laser : évaporation par ablation laser.

II.1.1.1. Evaporation par effet joule

Cette technique consiste à chauffer le matériau à déposer sur une nacelle en tungstène, tantale, molybdène ou en alumine, dans une chambre sous un vide de l'ordre de 10^{-7} torr. Ainsi, les molécules évaporées, n'ayant en moyenne subies aucun choc avec le gaz résiduel, arrivent sur le substrat avec leur énergie initiale (0.1eV – 0.5eV) correspondant à la température du creuset. Elles vont échanger cette énergie avec le substrat avant de se fixer, c'est la phase dite de coalescence : les molécules se déplacent à la surface du substrat d'un mouvement aléatoire, jusqu'à ce que leur température soit proche de celle du substrat.

Durant la phase de coalescence les molécules rencontrent des sites de fixation particulière que l'on appelle des sites de nucléation ; ce sont des points de la surface (défauts, impuretés, etc...) qui présentent une plus grande force d'attraction. Ces points agissent comme

des germes de croissance constituant autant de monocristaux qui vont croître préférentiellement pour former des îlots de croissance. Ces derniers en grossissant vont se rejoindre et font apparaître des canaux non recouverts qui se combent progressivement en laissant encore de micro-trous jusqu'à un stade avancé du dépôt.

Parmi les inconvénients de cette technique nous citons :

- La difficulté d'atteindre de hautes températures d'évaporation pour le dépôt des matériaux réfractaires.
- Le contrôle du taux de déposition.

II.1.1.2. Evaporation par bombardement électronique

Un faisceau d'électrons provenant d'un filament de tungstène ou en tantale, chauffé à 2800⁰C, est accéléré par une électrode polarisée positivement à quelques milliers de volts. Cette énergie cinétique des électrons est convertie en énergie thermique pour évaporer le matériau désiré. L'évaporation à l'aide d'un canon à électron permet en théorie l'évaporation de tous les matériaux (même réfractaires) sans risque de pollution par le support, parce qu'elle utilise de grandes puissances de chauffage avec une grande efficacité et un bon contrôle de vitesse.

Parmi les inconvénients de cette technique, nous citons :

- L'impossibilité de travailler à haute pression.
- La difficulté d'évaporer des matériaux composés tels que les oxydes et les nitrures.

II.1.2. Evaporation par pulvérisation

Dans cette technique, le matériau à déposer est introduit dans l'enceinte à vide sous forme d'une plaque de quelques millimètres d'épaisseur et de dimension sensiblement égale à celle de la pièce à couvrir. La surface du matériau cible jouant le rôle de cathode est bombardée par des ions énergétiques de gaz inerte (Ar^+) de quelque keV. Les atomes éjectés sont ensuite condensés sur un substrat d'une façon similaire à celle des atomes évaporés [2].

Ce type de déposition présente les avantages suivants :

- Le matériau cible composé de plusieurs éléments se pulvérise de la même façon qu'un corps simple.

- La pulvérisation simultanée du métal et du silicium permet d'obtenir des siliciures de stoechiométrie M_xSi_y bien définie.
- La composition du film pulvérisé est la même que celle de la cible.

II.1.3. Elaboration des échantillons Cu/Ti/Si(111)

II.1.3.1. Préparation des substrats de silicium

Des plaquettes circulaires de silicium monocristallin commercialisées, d'un diamètre de 5cm, d'une épaisseur de 300 μ m, de type p (dopé au bore), de résistivité 0.06 Ω cm et d'orientation <111> sont utilisées comme substrats. Après les avoir découpées en de petits échantillons d'environ 1cmx1cm, les substrats résultants ont subi un nettoyage chimique selon la méthode suivante :

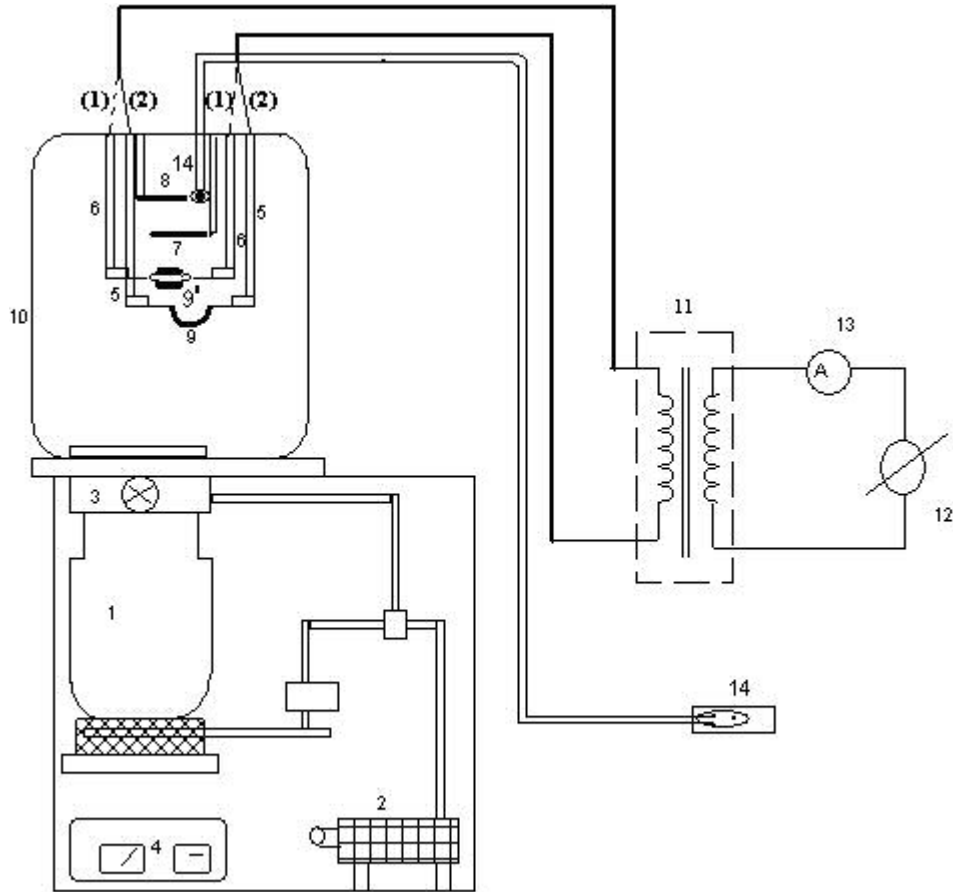
- Immersion sous ultrasons pendant 2 min alternativement dans des bains de :
 - acétone
 - eau distillée
 - méthanol
 - eau distillée
 afin de débarrasser la surface du silicium de la poussière et des contaminants organiques.
- Immersion sous ultrasons pendant 20 s dans une solution d'acide chlorhydrique (HF) dilué à 10% puis séchage à l'air ambiant, afin d'enlever la couche d'oxyde native SiO_x ($1 < x < 2$) [3].

Juste après, ces substrats sont chargés dans l'enceinte d'évaporation afin de minimiser les risques de contamination à l'air ambiant.

II.1.3.2. Dépôt des couches minces de titane et de cuivre

Le schéma du système d'évaporation utilisé pour élaborer nos échantillons est illustré sur la figure 2.1. Il est muni de quatre plots d'électrodes afin de pouvoir placer deux nacelles en même temps et ainsi déposer des couches différentes sans casser le vide. Ce vide est assuré par une pompe turbomoléculaire. Un contrôle rigoureux de l'épaisseur est assuré par une balance à quartz [fig.2.1].

Donc, après avoir pompé l'enceinte d'évaporation jusqu'à un vide secondaire de 2×10^{-7} torr :



1- Pompe secondaire. 2- Pompe primaire. 3- Vannes d'isolation. 4- Système de mesure de vide
 5- Electrodes I 6- Electrodes II 7- Cache
 8- Porte substrats 9- Creuset rempli de cuivre massif 9'- filament de molybdène enrobé de titane
 10- Chambre d'évaporation. 11- Générateur de courant 12- Source d'une résistance variable 13- Ampèremètre
 14- Balance de quartz.

Fig.2.1. Schéma de la chambre d'évaporation utilisé et des accessoires associés.

- On a d'abord évaporé une très mince couche de titane à partir d'un filament de molybdène enrobé de titane. L'épaisseur affichée est de 200Å.
- Lors de cette évaporation, le vide s'est détérioré jusqu'à 3×10^{-4} torr. Ceci a nécessité la relance du système du vide pour atteindre à nouveau la pression d'origine.
- Enfin, on a procédé à l'évaporation du cuivre massif de pureté 99.9999%, à partir d'une nacelle de tungstène, pour atteindre une épaisseur de 1000Å.

Les 1000 Å de cuivre et 200 Å de titane ont été déposées avec un taux d'évaporation assez élevé d'environ 7 Å/s.

II.1.3.3. Traitements thermiques sous vide

Afin d'une part promouvoir les siliciures de cuivre et de titane et d'autre part tester l'efficacité de la couche de titane comme barrière de diffusion, les échantillons Cu(1000°A)/Ti(200°A)/Si(111) élaborés ont subi des traitements thermiques par radiation, à l'aide d'un four tubulaire programmable [fig.2.2], de :

- 200°C pendant un temps de maintien de 30min.
- 400°C pendant un temps de maintien de 30 min.
- 600°C pendant un temps de maintien de 30min.

dans un tube à quartz où règne un vide d'environ $2-5 \times 10^{-7}$ torr.

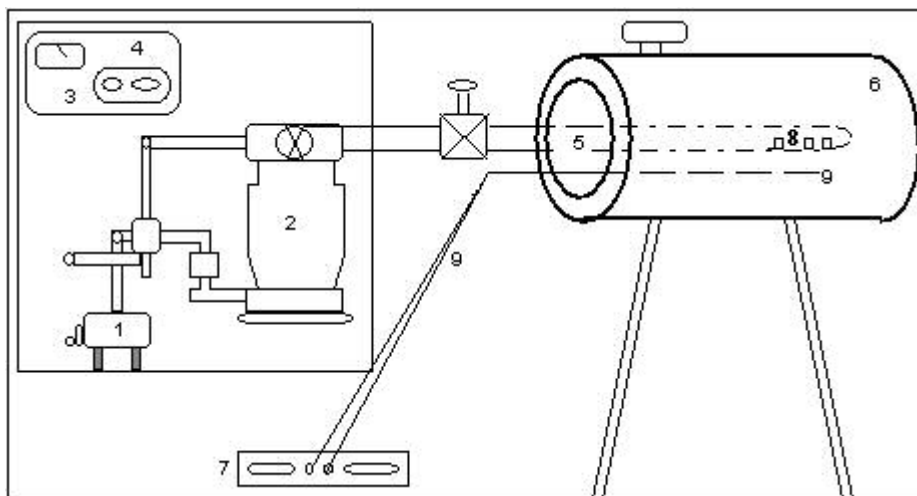
De ce fait, on se retrouve avec une série de quatre échantillons [fig.2.3].

II.1.4. Mesure d'épaisseur des couches minces

Les méthodes employées sont relatives et font appel à des paramètres liés à l'épaisseur et utilisent des méthodes d'étalonnage en dehors de l'enceinte.

On peut distinguer deux types de méthodes de mesure :

- Méthodes de mesures d'épaisseur hors enceinte telles que les méthodes gravimétriques, mécaniques et optiques, telles que :
 - La méthode de la pesée.
 - La méthode du temps
 - La technique de la rétrodiffusion de Rutherford (RBS).
- Appareils de mesure in situ appelés " *moniteurs d'épaisseur* " comme les moniteurs optiques et piézoélectriques :



1: pompe primaire; 2: pompe secondaire; 3: système de mesure de vide;
 4: alimentation de la pompe secondaire; 5: tube en quartz;
 6: four; 7: millivolt mètre; 8: échantillons; 9: thermocouple.

Fig.2.2. Schéma illustratif du système de recuit utilisé.

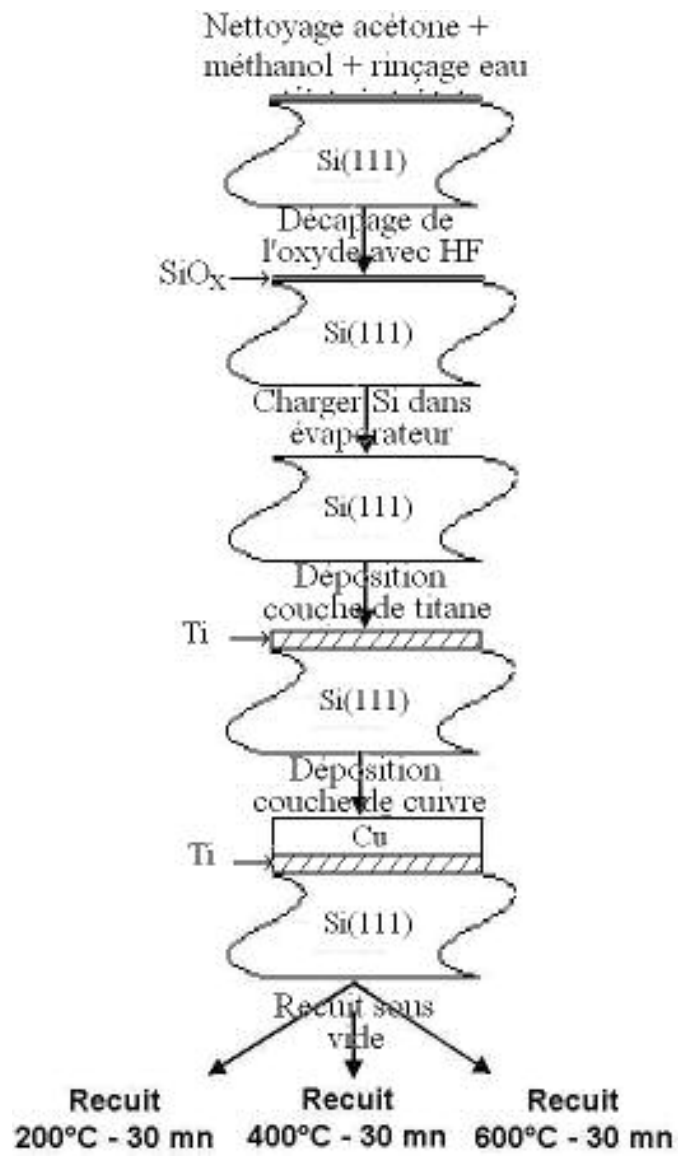


Fig.2.3. Conditions de préparation des différents échantillons.

- La balance à quartz [4] : C'est une méthode de mesure extrêmement sensible, capable de mesurer des changements de masse de l'ordre du nanogramme. Elle transforme la variation de masse en variation de fréquence, facilement mesurable. Quand une tension sinusoïdale est appliquée sur les électrodes du quartz (cristal de SiO₂), elle provoque une vibration mécanique par suite du couplage entre le champ électrique et la déformation, qui se re-transforme en oscillation électrique.

Lorsque la fréquence d'excitation du champ électrique appliqué sur les électrodes est voisine de celle du quartz, alors le quartz entre en résonance. A cette résonance le circuit équivalent du quartz comprend une résistance R₁ en série avec une self L₁ et une capacité C₁. Le tout est placé en parallèle avec la capacité de électrodes excitatrice C₀. L'ensemble forme un résonateur parallèle.

Ainsi la couche mince formée sur la pastille du quartz va l'influencer tel que :

$$\frac{\Delta f}{f_0} = \frac{\Delta m}{m} \quad (\text{II.1})$$

Où :

- Δm est la masse de la couche mince et m la masse vibrante du cristal.
- f₀ la fréquence de résonance et Δf la variation de la fréquence.

II.2. Techniques de caractérisation utilisées

Les techniques de base pour la caractérisation des échantillons sont principalement les techniques de structure et de microstructure.

Notre principal objectif est avant tout d'étudier :

- La structure des films minces de Cu(1000Å)/Ti(200Å) déposées sur les substrats Si monocristallin.
- Identification des siliciures de cuivre et de titane formés après recuit thermique des échantillons.
- Identification de la température seuil à partir de laquelle la barrière de titane rompt.
- Visualiser la microstructure en surface des échantillons après recuit thermique.

- Calcul de la hauteur de barrière et du coefficient d'idéalité avant et après recuit thermique.
- Corrélation des propriétés physico-chimiques avec les propriétés électriques.

II.2.1. Diffraction des rayons X (DRX)

II.2.1.1. Principes de base

La diffraction des rayons X est une méthode universellement utilisée pour analyser la structure des matériaux. En effet, cette méthode ne s'applique qu'à des matériaux présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement périodique, ordonné. Dans les plans réticulaires tridimensionnels, les atomes s'organisent en plans réticulaires plus ou moins denses qui sont désignés par leurs coordonnées (h, k, l).

Cette technique est composée d'un générateur dont le rôle est l'alimentation du tube des rayons X [fig.2.4]. Seulement 1% de l'énergie fournie par le tube est transformée en rayons X alors que le reste (99%) est transformé en chaleur, évacuée par le circuit de refroidissement, sous l'effet de bombardement. Les rayons X résultent de l'impact sur une pièce métallique d'électrons émis par un filament chauffé, appelée anticathode ou anode, et accélérés par une différence de potentiel de quelques dizaines de keV [5].

Si l'énergie des électrons est suffisante pour exciter les niveaux de cœur (K, L, M...) des atomes de l'anticathode, leur désexcitation produit l'émission de photons X. Les cibles les plus communes utilisées dans les tubes à rayons X sont en cuivre et en molybdène, émettant des énergies de 8.04keV et 17.44keV [6], ce qui correspond à des longueurs d'onde d'environ 1.54Å et 0.71Å respectivement. Les raies caractéristiques les plus intenses sont les raies k_α qui correspondent aux transitions des couches L vers les couches K. Leur longueur d'onde est fixée par la nature de l'anticathode. Les raies k_α sont en effet constituées d'un doublet, de longueurs d'ondes légèrement différentes, dont l'intensité moyenne est donné par :

$$\frac{\lambda_{K\alpha 1} + 2\lambda_{K\alpha 2}}{3} \quad (\text{II.2})$$

Dans notre cas, lorsque l'échantillon tourne d'un angle θ , le détecteur tourne à son tour d'un angle 2θ . Le détecteur ne collecte que les rayons diffractés par les plans cristallins (hkl) sous un angle θ [fig.2.5] vérifiant la loi de Bragg [7] :

$$2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = n\lambda \quad (\text{II.3})$$

Où :

d : distance entre les plans ;

θ : angle entre la surface du film mince et le rayon X ;

λ : longueur d'onde de la radiation X ;

Cette méthode est nécessaire pour l'obtention d'information telles que :

- Identification des plans (h, k, l) qui donne la disposition des atomes.
- Identification des phases qui se forment à l'interface M/Si.
- Détermination de la taille des grains des couches (pour les couches épaisses).
- Microstructure (polycristalline, amorphe, monocristalline).

Lors de la saisie, un équipement électronique permet la conversion signal-spectre. Après amplification et intégration, on obtient un diagramme $I(2\theta)$ formé de pics correspondant aux raies de diffractions (hkl). La position des pics est donnée par l'angle 2θ alors que leur aire mesurée au dessus du fond continu est proportionnelle à l'intensité I_{hkl} . L'échantillon et le détecteur avancent pas à pas; à chaque pas on compte le nombre d'impulsions constant. On obtient une valeur précise de l'intensité diffractée I_{hkl} d'une part en intégrant les comptages le long d'un pic et d'autre part en soustrayant l'intensité du fond continu dans le même domaine angulaire.

Les spectres enregistrés (intensité des pics en fonction de l'angle 2θ sont dépouillés à l'aide des fiches ASTM.

Mesure du paramètre et de la contrainte

D'autre part, à partir de la position du pic de diffraction des rayons X, le paramètre de maille peut être alors déduit à partir de la relation suivante pour une structure cubique :

$$a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (\text{II.4})$$

Les paramètres de maille sont des paramètres physiques très importants. Ils nous renseignent

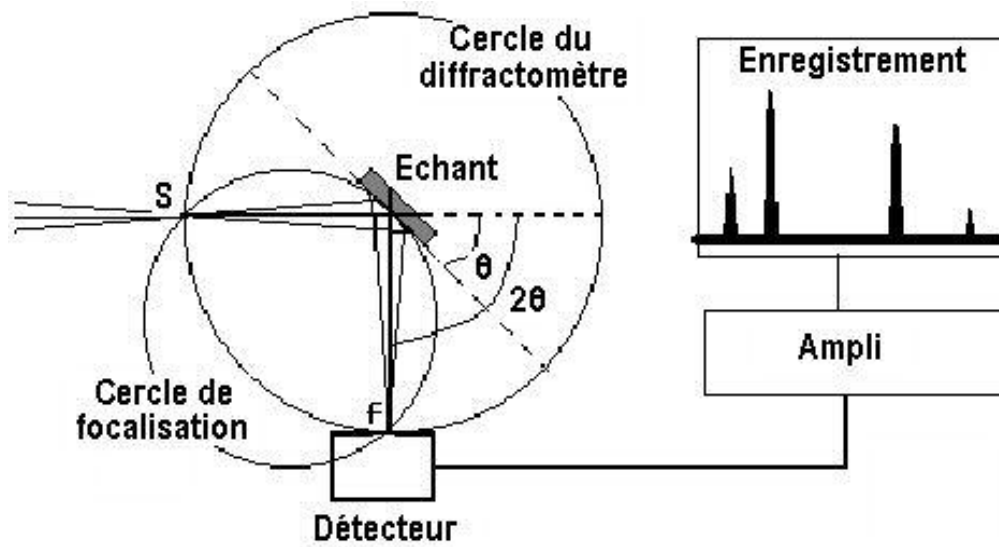


Fig.2.4.. Principe du diffractomètre à poudre [5].

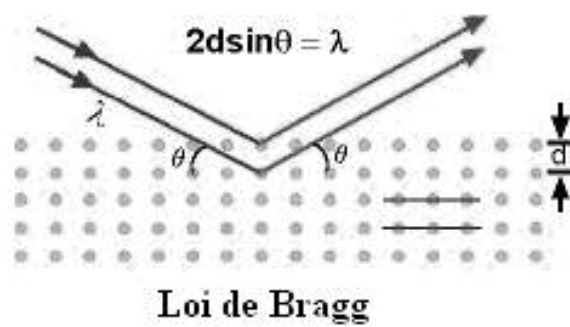


Fig.2.5. Diffraction des rayons X par des plans cristallins.

sur les contraintes exercées sur les échantillons. La différence entre la valeur du paramètre de maille du matériau massif et la valeur mesurée par DRX nous permet de connaître la contrainte ε_{hkl} exercée sur notre couche mince :

$$\varepsilon_{hkl} = \frac{a_m - a_c}{a_m} \quad (\text{II.5})$$

Où a_c et a_m sont les paramètres du matériau en couche mince et massif respectivement
Elle peut prendre plusieurs signes :

- $\varepsilon_{hkl} > 0$: la couche est soumise à des contraintes de dilatation.
- $\varepsilon_{hkl} < 0$: la couche est soumise à des contraintes de compression.
- $\varepsilon_{hkl} = 0$: absence de contraintes.

La détermination de la taille des grains ‘‘D’’ des couches formées se calcule à partir de la largeur à mi-hauteur de la raie principale, selon la formule :

$$D_{(A^\circ)} = \frac{\lambda_{(A^\circ)}}{\Delta\vartheta \cdot \cos \vartheta} \quad (\text{II.6})$$

Où $\Delta\vartheta$ est la largeur du pic principal, correspondant à la raie dominante, à mi hauteur (en radian).

Conditions de diffraction expérimentales adoptées dans nos enregistrements :

La mesure de l'intensité des rayons X diffractés en fonction de l'angle d'incidence θ du faisceau par rapport à la surface de l'échantillon est effectuée sur un diffractomètre vertical Philips D5000. Les valeurs de la tension d'accélération et du courant dans le filament du tube à rayon X, dont l'anticathode est en cuivre, sont choisies égales à 35-40 KV et 25-35 mA respectivement. Un filtre en nickel est utilisé pour avoir uniquement la raie monochromatique K_α caractéristique du cuivre de longueur d'onde : $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$. Le temps de cumul du comptage est choisi égale à 0.1°/min. L'enregistrement du détecteur θ - 2θ a lieu entre 30 et 67°. L'enregistrement dans la plage 67.5-70° a été volontairement omise afin de ne pas enregistrer les quelques 100000 coups correspondant à la raie Si(111) du silicium monocristallin du substrat et par conséquent éviter la détérioration du détecteur du diffractomètre.

II.2.2. Microscope électronique à balayage (MEB)

Au cours de ces dernières années et grâce aux progrès réalisés dans les domaines de l'électronique, de l'imagerie, de l'acquisition et des traitements des données, les techniques de microscopie électronique se sont considérablement développées et perfectionnées. Parmi toutes les microscopies électroniques, la microscope électronique à balayage (MEB) est une des méthodes d'observation et d'analyse les plus usitées en géologie, science des matériaux et biologie.

Le microscope électronique à balayage n'est pas proprement dit un microscope conventionnel dans le sens optique du terme [8]. En effet, il n'y a pas formation d'une image par une lentille 'objectif' comme cela est le cas en microscopie optique mais l'image est formée de manière séquentielle en balayant la surface de l'échantillon et en recueillant les particules émises [fig.2.6].

Suivant le type de particules détectées (électrons secondaires et rétrodiffusés, électrons transmis, rayons X, électrons Auger caractéristiques, etc.....) [fig.2.7], le microscope électronique à balayage fournit des images différentes dont les informations peuvent être complémentaires [9].

Dans le microscope électronique à balayage, on utilise la variation de l'émission électronique secondaire, c'est-à-dire l'émission d'électrons secondaires qui est due à la différence topographique de la surface de l'échantillon. L'émission d'électrons secondaires faiblement énergétiques, provenant d'une profondeur de l'ordre de 10nm, est limitée par une région autour de l'aire sur laquelle tombe le faisceau incident. Ce fait permet d'obtenir des images avec une résolution relativement haute, d'analyser la morphologie de la surface des couches minces, et de déterminer la taille des grains ou agrégats.

II.2.3. Microanalyse X (EDX)

En combinaison avec un MEB, on utilise généralement un spectromètre à dispersion d'énergie (EDX). Le microscope est généralement équipé d'un détecteur EDX utilisé à des fins de microanalyse X.

Les atomes qui interagissent avec le faisceau d'électrons passent dans des états excités. La désexcitation de l'atome ainsi ionisé se fait par une transition d'un électron d'un niveau externe vers la lacune. L'énergie disponible est libérée par l'émission d'un photon X. ces dernières sont caractéristiques de la transition et donc de l'élément concerné. La microanalyse

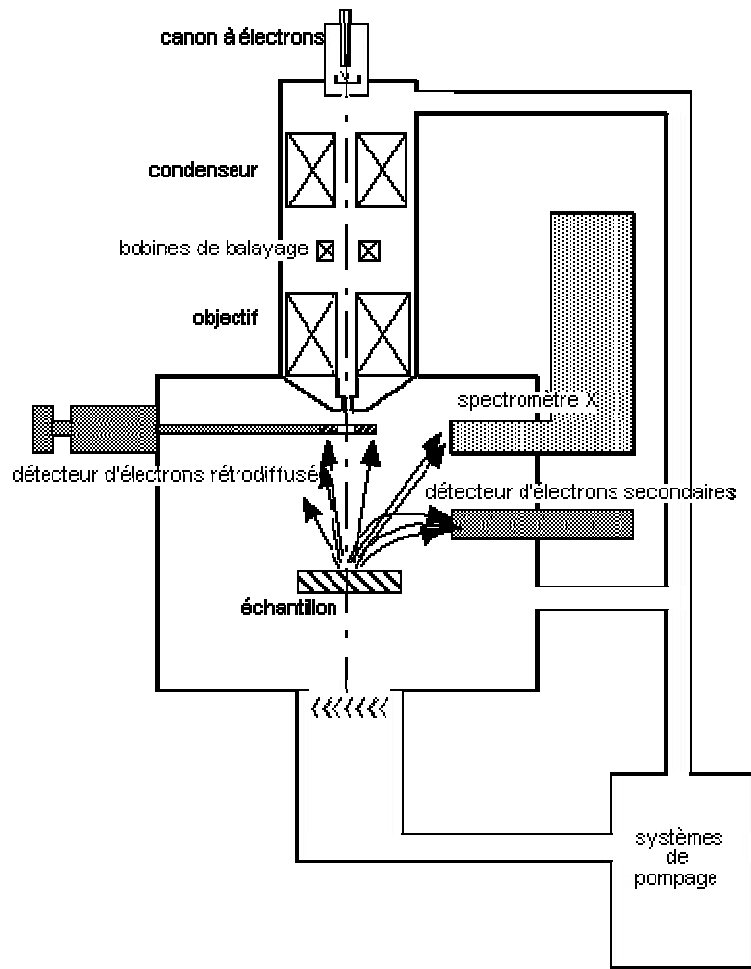


Fig. 2.6. Schéma d'une colonne de microscope électronique à balayage [8].

permet des analyses ponctuelles avec une résolution spatiale de l'ordre de $1\mu\text{m}^3$. Elle est qualitative et quantitative [10].

L'analyse qualitative permet de détecter les éléments qui composent l'échantillon. Par contre, l'analyse quantitative consiste à transformer les intensités des raies mesurées par le spectromètre pour remonter à la concentration réelle tout en tenant compte de la correction de l'effet de matrice. Différentes méthodes de correction ont été proposées et nécessitent le traitement du spectre sur le calculateur associé à la chaîne de mesure.

On distingue :

- L'analyse semi-quantitative, sans standards de composition, où les intensités sont normalisées à 100 % avant correction des effets de matrice.
- L'analyse quantitative, où le calcul se fait par comparaison des intensités des inconnus avec celles de standards existants en bibliothèque, ou acquis au moment même et dont on connaît avec précision la composition. la procédure de correction des effets de matrice est appliquée sur ces intensités corrigées.

Conditions expérimentales adoptées dans nos enregistrements en microscopie et en microanalyse :

Dans notre cas, on a utilisé un microscope à balayage de type Philips SEM 505 équipé d'un spectromètre dispersif en énergie EDAX 9100. La tension d'accélération des électrons primaires appliquée est de 6 keV. Cette énergie est choisie de telle façon à ce que le substrat de silicium soit détecté le moins possible.

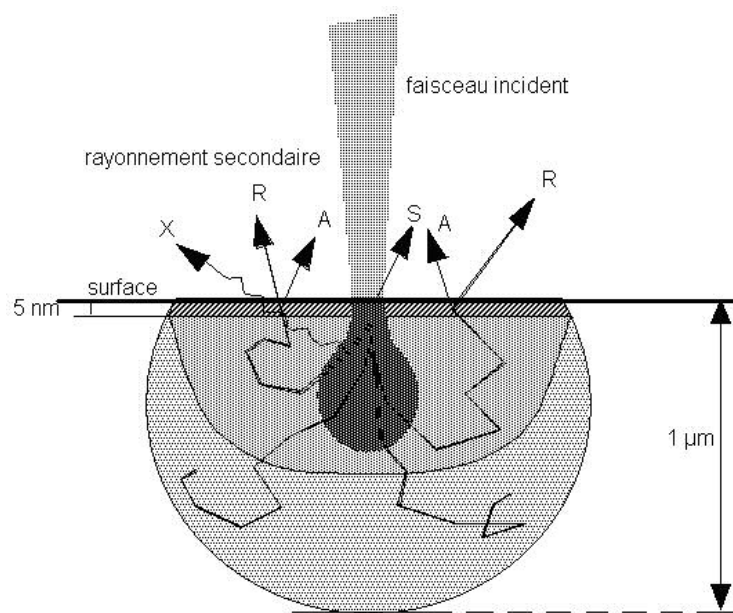


Fig.2.7. Pénétration d'un faisceau d'électrons dans une cible massive et définition des volumes de génération des différents types de signaux d'émission électronique [9].

II.2.4. Caractérisation électrique

II.2.4.1. Contact métal/semi-conducteur

a/ Aspects théoriques

Le contact métal/semi-conducteur est très utilisé dans tous les dispositifs. Suivant la nature du métal et du semi-conducteur, ce contact peut aboutir soit à un contact dit ohmique, soit à un contact redresseur [10].

On introduit deux paramètres pour ce contact le travail de sortie du métal Φ_M qui est l'énergie nécessaire à l'extraction d'un électron du niveau de Fermi [fig.2.8] :

$$\Phi_m = E_0 - E_{FM} \quad (\text{II.7})$$

Et le travail de sortie du semi-conducteur Φ_s , ceci donne l'énergie nécessaire pour prendre un électron situé au niveau de Fermi pour s'extraire du matériau.

$$\Phi_s = E_0 - E_{FS} \quad (\text{II.3})$$

Le travail de sortie du métal est propriété intrinsèque du métal. Ceci n'est pas le cas pour le travail de sortie du semi-conducteur car E_{FS} est une fonction du dopage. Pour palier à ce problème, il faut définir une grandeur plus représentative est l'affinité électronique du semi-conducteur χ qui est l'énergie qu'il faut fournir à un électron situé au bas de la bande de conduction pour l'extraire du semi-conducteur et l'amener dans le vide sans vitesse initiale.

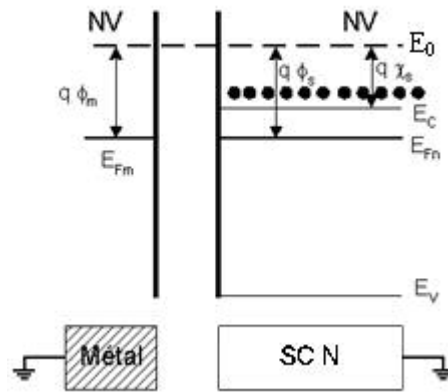
$$\chi = E_0 - E_c \quad (\text{II.8})$$

Ce paramètre est une grandeur spécifique du semi-conducteur ou de l'isolant.

Imaginons que le métal et le semi-conducteur soient séparés par un intervalle très faible que l'on fait tendre vers une distance interatomique. Il faut fournir une énergie Φ_M pour extraire l'électron du métal, cet électron restitué l'énergie χ en entrant dans le semi-conducteur, il résulte qu'au niveau de l'interface, la barrière de potentiel que doit franchir l'électron pour passer du métal dans le semi-conducteur est donnée par

$$E_B = q\Phi_M - q\chi \quad (\text{II.9})$$

(avant contact)



(après contact)

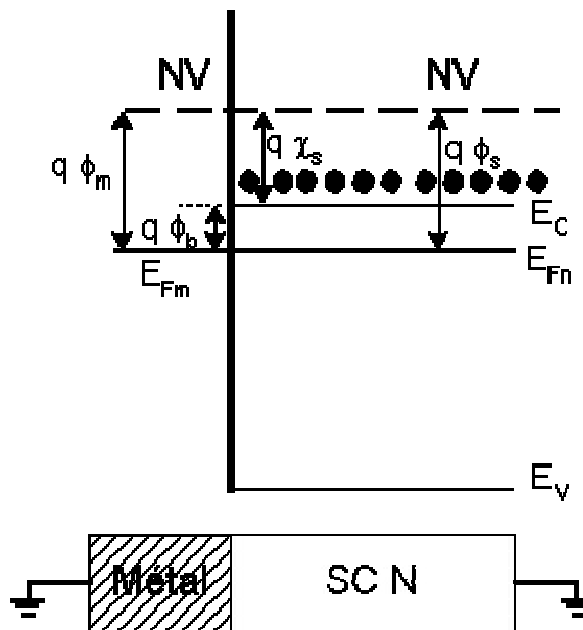


Fig.2.8. Diagramme de bande d'énergie d'un contact M/Si.

Le but principal des caractéristiques électriques des diodes Schottky (métal/silicium) est la détermination de la hauteur de la barrière Φ_b et sa dépendance avec les traitements thermiques. Φ_b peut être déterminée à partir des mesures I (V).

Il existe 03 processus de transport à travers la jonction [11] :

a/ La conduction par un mécanisme thermoionique

L'effet thermoionique est le passage d'électrons "chauds" à énergie assez élevée au-dessus de la barrière de potentiel dans le cas d'une jonction M/Sc(n) ou alors le passage de trous chauds au-dessous de la barrière de potentiel dans la jonction M/Sc(p). L'effet thermoionique est le mécanisme de courant dominant dans les diodes Schottky de semi-conducteur à grande mobilité [fig.2.9(a)].

Considérons le courant circulant du métal vers le semi-conducteur

$$J_{M \rightarrow S} = -qn_e^M \nu \exp\left[\frac{\Phi_b}{KT}\right] \quad (\text{II.10})$$

Pour le courant circulant du semi-conducteur vers le métal

$$J_{S \rightarrow M} = qn_e^s \nu \exp\left[\frac{-q(V_b - V)}{KT}\right] \quad (\text{II.11})$$

Dans l'approximation du modèle de l'électron libre, on a :

$$\nu = \sqrt{\frac{KT}{2\pi m^*}} \quad (\text{II.12})$$

et

$$n_e = 2\left(\frac{2\pi m^* KT}{h^2}\right)^{3/2} \exp\left[\frac{-q(E_C - E_F)}{KT}\right] \quad (\text{II.13})$$

Où :

$$E_C - E_F = \begin{cases} V_n & \text{pour un semiconducteur de type n} \\ 0 & \text{pour un métal} \end{cases}$$

Donc, au total on a :

$$J_{Tot} = J_{M \rightarrow S} + J_{S \rightarrow M} = A^* T^2 \exp\left(\frac{-q\Phi_b}{KT}\right) \left[\exp\left(\frac{qV}{nKT}\right) - 1 \right] \quad (\text{II.14})$$

Où la barrière Φ_b a pour expression :

$$\Phi_b = V + V_n \quad (\text{II.15})$$

Alors que la constante de Richardson est donnée par :

$$A^* = \frac{4\pi q m^* K^2}{h^3} \quad (\text{II.16})$$

Où :

- T est la température ;
- K est la constante de Boltzmann ;
- η est le facteur d'idéalité ;

Dans le cas d'une diode idéale, le facteur d'idéalité égale à 1, et il est supérieur à 1 dans les cas réels à cause de plusieurs effets tels que le courant de perte et la résistance séries et autres.

à cause de plusieurs effets tels que les courant de fuite et la résistance série.

Généralement, pour des valeurs $\eta > 2$, la théorie thermoionique est considérée comme une approche non appropriée [12]. L'expression du courant thermoionique a été largement utilisée dans l'analyse des diodes Schottky car le tracé de la courbe $\ln I$ en fonction de la tension V permet d'obtenir la densité de courant de saturation I_s et le facteur d'idéalité η [13,14]. Le facteur η admet un sens physique puisque la présence d'une résistance de série fait croître η . Par conséquent, il devient nécessaire de prendre en compte cette résistance en modifiant la tension pour une détermination correcte de la hauteur de barrière qui correspond à une nouvelle valeur de η proche de 1 [15,16].

b/ La conduction par un mécanisme de recombinaison-génération

Dans ce mécanisme il existe deux processus :

- Le premier est un processus de génération-recombinaison dans la zone de charge d'espace où un électron de la bande de valence passe dans le métal et laisse derrière lui un trou dans le semi-conducteur. Ce trou s'éloigne du métal dans la zone de charge d'espace (ZCE), et se recombine avec un électron de la bande de conduction. En effectuant un bilan de déplacement des charges, cela revient à faire transiter un électron depuis le semi-conducteur vers le métal avec un échange intermédiaire du type de porteur.
- La deuxième est le processus de génération-recombinaison dans le volume neutre, ce processus est similaire au précédent mais dans ce cas, la recombinaison se produit dans le volume neutre du semiconducteur hors de la ZCE. Ce processus est principalement lié aux trous qui transitent dans toute la ZCE, la contribution à la conduction sera faible dans ce cas.

$$J_{rec} = qn_i x_d \exp\left[\frac{-q(\Phi_b - V_f)}{2KT}\right] \quad (\text{II.17})$$

Donc, dans la région de recombinaison, la caractéristique $\text{Ln}(I)=f(V)$ est linéaire avec un facteur d'écart $\eta=2$. Avec l'augmentation du V_f , X_d l'épaisseur de la ZCE diminue alors que $\exp\left[\frac{qV}{2kT}\right]$ augmente.

c/ La conduction par un mécanisme tunnel

L'effet tunnel est le passage des électrons à travers la barrière de potentiel. Un tel franchissement n'est possible que si la barrière de potentiel a une très faible épaisseur de l'ordre de quelques dizaines d'angströms- Pour que cela soit possible, il faut que le semi-conducteur soit très dopé. L'effet tunnel est le mécanisme de courant dominant dans les contacts ohmiques [fig.2.9(b)].

Le but recherché consiste à réduire la résistance du contact à sa plus faible valeur possible. La résistance d'un tel contact est donnée par :

$$R_S = \frac{R_c}{S} \quad (\text{II.18})$$

Où R_S est la résistance spécifique du contact (Ωcm^2) et S est l'aire de la surface du contact.

II.2.4.2. Déduction expérimentale de Φ et η

Dans la plupart des caractéristiques $I(V)$ des barrières Schottky, les mesures sont faites en supposant que le mécanisme de conduction dominant est l'effet thermoïonique :

Pour $V_f \geq 3KT/q$:

$$I = A^* T^2 S \exp\left(\frac{-q\Phi_B}{KT}\right) \exp\left(\frac{qV_f}{nKT}\right) \quad (\text{II.19})$$

On peut déterminer la valeur de Φ_B et η par les relations suivantes :

$$\Phi_B = \frac{KT}{q} \ln\left(\frac{A^* T^2 S}{I_S}\right) \quad (\text{II.20})$$

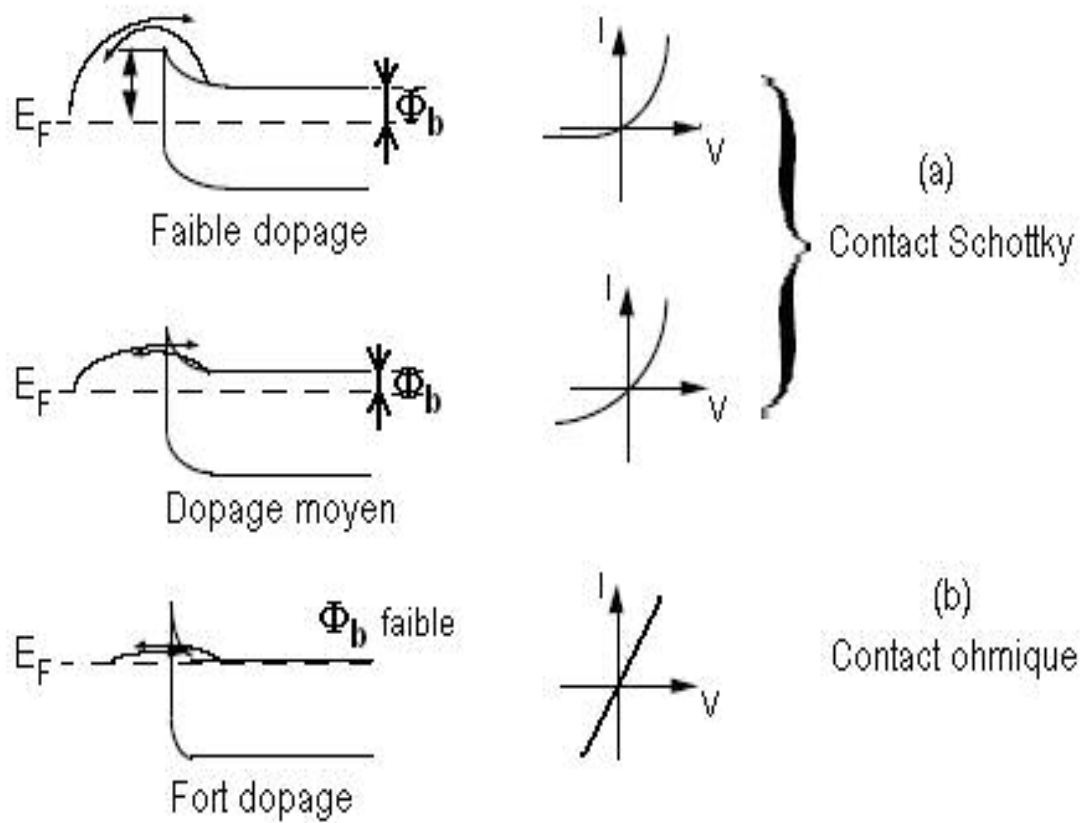


Fig.2.9. Diagrammes de bandes et caractéristiques $I(V)$ dans le cas : (a) d'un contact Schottky et (b) d'un contact ohmique.

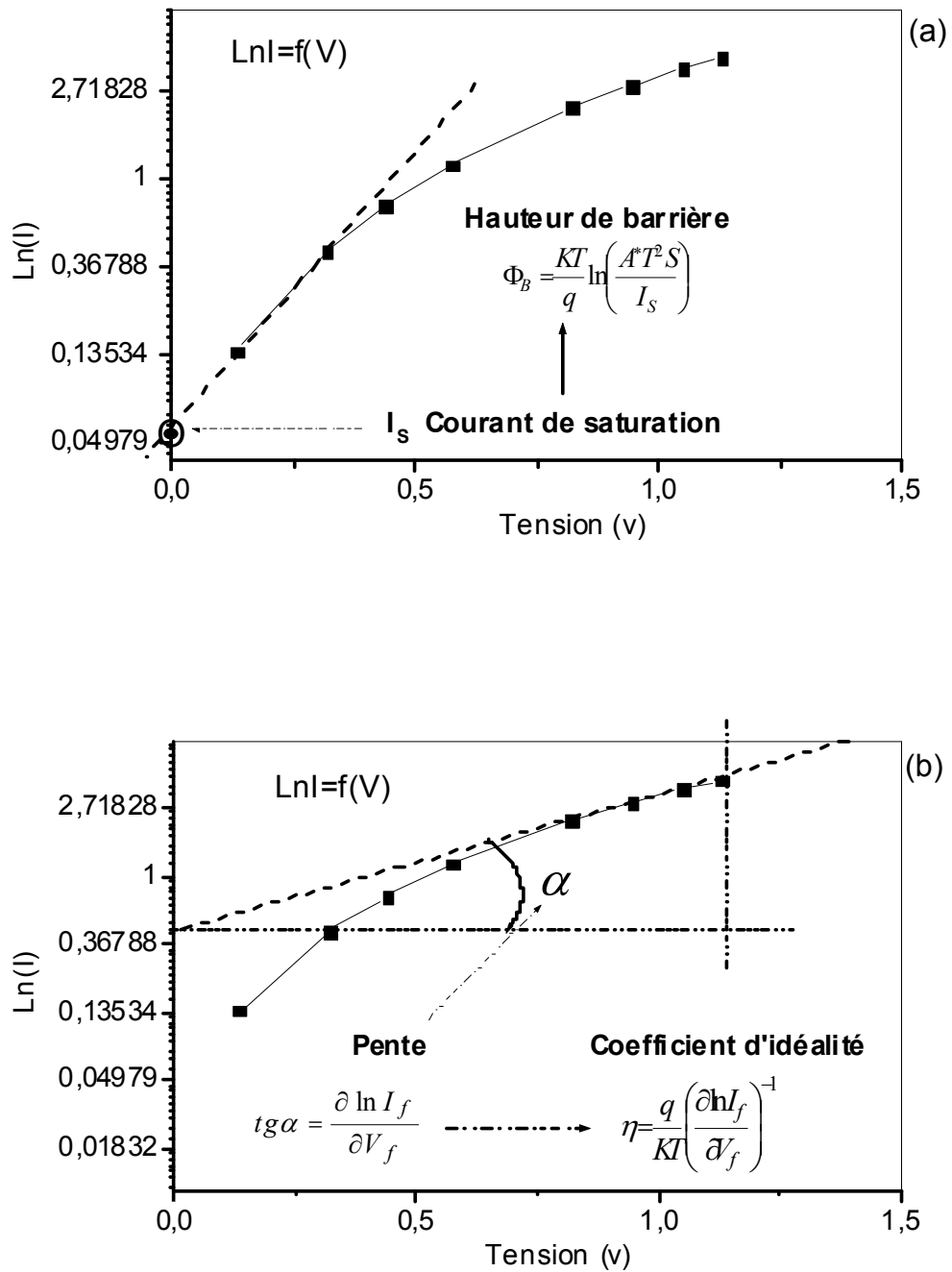


Fig.2.10. Schéma montrant la façon de déduire : (a) le courant de saturation I_s et (b) le facteur d'idéalité η .

et

$$\eta = \frac{q}{KT} \left(\frac{\partial \ln I_f}{\partial V_f} \right)^{-1} \quad (\text{II.21})$$

Le courant de saturation I_S est obtenu par l'intersection de la partie linéaire de la caractéristique $\ln I = f(V)$ à $V=0$. Une fois I_S extrapolé, on peut calculer la hauteur de barrière Φ_B et le coefficient d'idéalité η selon la méthodologie indiquée sur fig.2.10(a) et fig.2.10(b) respectivement.

Conditions opératoires

Le contact ohmique du côté métallique et du côté substrat est obtenu avec de la laque d'argent. Les mesures $I(V)$ ont été effectuées à température ambiante au moyen d'un Keithley 617 sous contrôle automatique (pas de mesure, tension d'entrée, tension de sortie,...). Un pas de mesure de la tension égale à 0.2mV est adopté. En tenant compte de la charge effective des électrons, la constante de Richardson A^* est prise égale à $112 \text{ Acm}^{-2}\text{K}^{-2}$.

Conclusion

Parmi les techniques de déposition des couches minces, l'évaporation thermique est la plus simple à exécutée et la plus économique.

La diffraction des rayons X est un puissant outil pour avoir des informations sur la structure des couches alors que la microscopie à balayage alliée à la microanalyse X permet d'avoir une idée sur la composition des zones contrastées à la surface.

La caractérisation courant – tension $I(V)$ permet surtout de connaître le type de contact en présence : Schottky ou ohmique. Dans le cas d'un mécanisme de conduction thermoionique, on peut aussi mesurer la hauteur de barrière et le coefficient de qualité.

Cependant l'une des insuffisances de ces analyses, est qu'il est difficile d'avoir une corrélation des propriétés physico-chimiques avec les propriétés électriques. A cet effet, l'absence de modélisation entre des paramètres telles que l'épaisseur et la composition des couches d'une part et les paramètres électriques Φ_B et η rend tout raisonnement purement qualitatif et suggestif.

Bibliographie

- [1]. S. P. Murarka, “Silicides for VLSI Applications”, ed. by Academic Press – London, (1983), chap.1.
- [2]. A. Richardt and A.M. Durand “Le vide” ed. by IN FINE, (1994), chap. 3.
- [3]. M. Grundner, H. Jacob, Appl. Phys. A 39 (1986) p.73.
- [4]. H. E. Cook, J. E. Hilliard, J. Appl. Phys. 40 (1996) p.2191.
- [5]. L. C. Feldman and J. W. Mayer, “Fundamentals of surface and Thin Film Analysis”, (1936) p. 325.
- [6]. R. L. Sinder, “X-Ray Diffraction” volume 2A “Characterization of Materials” part I volume editor: E. Lifshin “Material Science and Technology” ed. by R. W. Cahn, P. Haasen and E. J. Kramer (1992), p.278.
- [7]. J. P. Eberhart, “Analyse structurale et chimique des matériaux”, ed. Dunod (Paris) (1997), chap.11.
- [8]. K. Wetzig, “In situ Scanning Electron Microscopy in Materials Research” ed. by K. Wetzig and D. Schulze (1995), chap.2.
- [9]. D. C. Joy, “Scanning Electron Microscopy” volume 2A “Characterization of Materials” part I, editor E. Lifshin “Material Science and Technology” ed. by R. W. Cahn, P. Haasen and E. J. Kramer (1992), chap3.
- [10]. J-P. Eberhart, “Analyse structurale et chimique des matériaux”, ed. Dunod (Paris)(1997), chap.15.
- [11].A. Bousetta, et al , “ Semi-conducteur de la technologie aux dispositifs”, office des publications universitaires (1994).
- [12].S. M.Sze, “ Physics of Semiconductor devices ” , Wiley, NewYork,1981.
- [13].J. Pérez-Rigueiro; C. Jiménez, R. Pérez-Casero, J. M. Martinez-Duart, J. Vac. Sci.Technol. B, 14(4),2623 (1996).
- [14].T. Ishida, H. Ikoma, J. Appl. Phys., 74, 3977 (1993).
- [15].K. Varabramyan, E.J. Verret, Solid-State Electronics, 39(11), 1601 (1996).
- [16].R. M. Cibils, R. H. Buitrago, J. Appl. Phys.,58(2), 1075 (1985).

Chapitre 3

Résultats et Interprétation

III.1. Introduction

Dans le but d'obtenir des schémas de métallisation stable, il est impératif de mieux comprendre la structure des films de cuivre déposés et les réactions entre le cuivre et le substrat de silicium à travers la couche barrière de titane.

L'effet du recuit thermique sous vide, de la structure Cu/Ti/Si, sur les propriétés électriques est assez intéressant à étudier en vue de comprendre l'évolution de la caractéristique I(V) de l'échantillon de référence en des caractéristiques plus compliquées.

III.2. Résultats et interprétation

III.2.1. Etudes structurale et microstructurale

L'analyse par la diffraction des rayons X de l'échantillon de référence, juste après déposition, Cu(1000Å)/Ti(200Å)/Si(111) à température ambiante montre que seul le pic correspondant à la raie de diffraction Si(111) est présent [fig.3.1]. L'indexation des pics est faite à l'aide du logiciel Origin 6.0 par superposition des diagrammes de diffraction X expérimentaux avec les fiches ASTM des différentes phases dont l'apparition est possible dans notre système. L'absence de pics correspondant au cuivre et au titane est probablement due à la déposition des deux couches sous forme amorphe (couche à grains fins). Cette amorphie des couches déposées sur Si(111) peut être expliquée par le haut taux d'évaporation de 7 Å/s utilisé lors de l'élaboration des couches métalliques. D'autre part, cela montre aussi qu'aucune réaction n'a eu lieu aux interfaces Cu/Ti et Ti/Si lors de l'élaboration des échantillons.

Le recuit de l'échantillon Cu(1000Å)/Ti(200Å)/Si(111) à une température de 200°C pendant un temps de 30 minutes, montre une légère différence par rapport à celui de l'échantillon de référence avec l'apparition d'un pic à $2\theta = 43.34^\circ$ correspondant à la raie Cu(111) [fig.3.2]. La présence du cuivre selon cette orientation est en accord avec les résultats de la poudre représentées par la fiche ASTM du cuivre n° : 040836, et avec les données thermodynamiques qui stipulent que dans la structure cubique à faces contrées, l'orientation (111) est privilégiée alors que dans la structure cubique centrée c'est plutôt l'orientation (110) qui domine. Ceci est imputé à la minimisation du nombre de liaisons entre

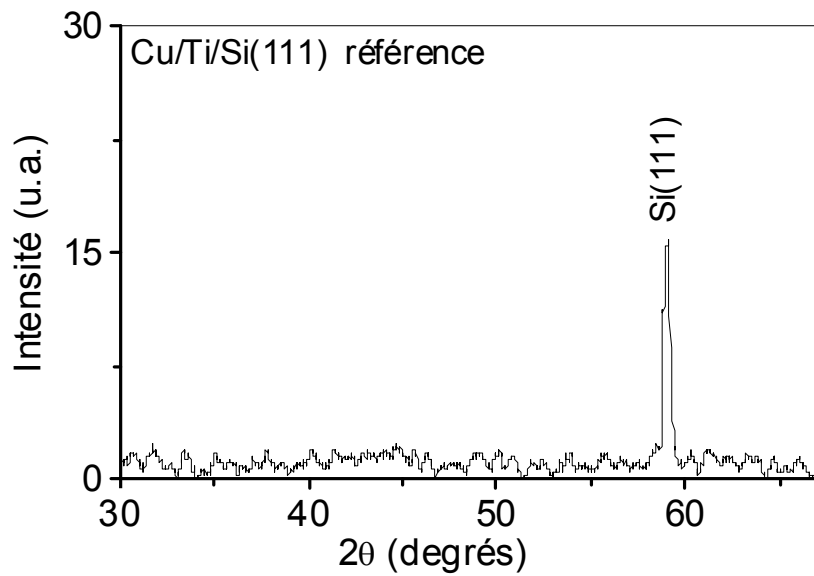


Fig.3.1. Diagramme de diffraction de rayons X d'un échantillon Cu/Ti/Si(111) non recuit.

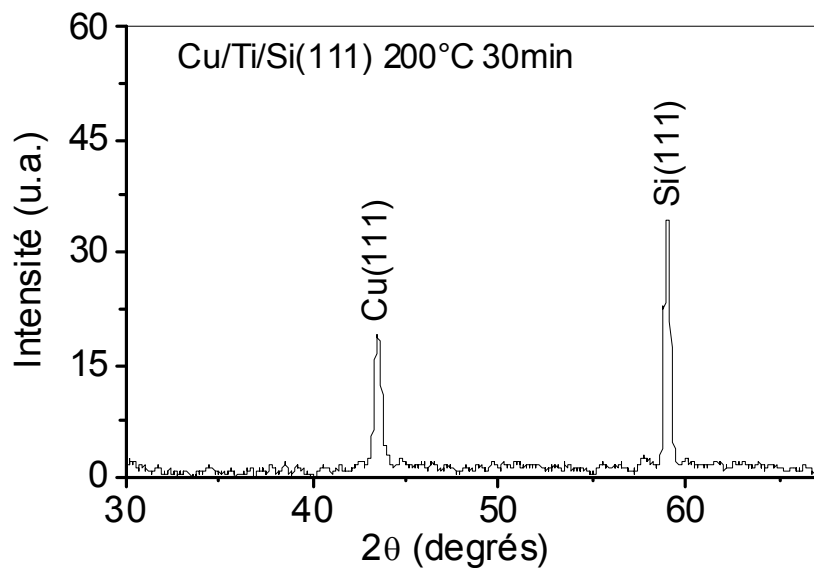


Fig.3.2. Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon Cu/Ti/Si(111) recuit à 200°C pendant 30 minutes.

les atomes proches voisins dans ces plans [1]. Par rapport à l'échantillon de référence, ce recuit a induit une meilleure cristallisation de la couche de cuivre évaporée. L'absence de pic correspondant au titane est probablement due à la faible épaisseur de la couche de titane évaporée. En effet, l'épaisseur de 200Å déposée est à la limite de la résolution en profondeur de la technique de la diffraction des rayons X. Aucun pic correspondant à un composé interfacial n'est enregistré montrant l'absence de réaction aux différentes interfaces dans la limite de détection de la technique utilisée.

Fig.3.3 représente le spectre DRX de l'échantillon recuit à 400°C. Avant tout on note toujours la présence du pic Cu(111) mais cette fois ci un peu élargi à sa base, à droite vers les grands angles, laissant croire à un chevauchement de deux ou plusieurs pics. Or il se trouve que, généralement, dans cet intervalle d'angle les pics correspondant au composé siliciure Cu_3Si apparaissent.

A partir de la micrographie obtenue au MEB sur cet échantillon [fig.3.4], il est facile de remarquer que ce traitement thermique rend la surface de l'échantillon rugueuse et on peut distinguer trois zones bien contrastées sur la surface libre de l'échantillon [tabl. 3.1] :

- La première zone à fond gris (sur lequel repose les cristallites) est représentée par la composition : 11.24%.at. de Si, 9.55% at. de Ti, et 79.21% at. de Cu.
- La deuxième zone est constituée de très petites régions à fond noir qui sont très riches en silicium : 84.67%.at. de Si, 13.53%.at. de Ti et 1.81%.at. de Cu.
- La troisième zone est représentée par les cristallites blanches de composition 16.22%.at. de Si, 7.66%.at. de Ti et 76.12%.at. de Cu et est plus riche en cuivre.

A ce stade des données expérimentales, il est difficile d'interpréter l'image MEB, puisque le diagramme de diffraction n'est pas assez explicite.

La persistance du pic de diffraction des rayons X Cu(111) montre que le cuivre est toujours en couche alors que la diminution de son intensité suggère qu'un début de réaction entre Cu et Ti ou entre Cu et Si a reconvertie une partie de cette couche de cuivre en composé Cu-Ti ou en un siliciure Cu-Si.

En accentuant le recuit thermique jusqu'à 600°C, [fig.3.5], on note sur le spectre de diffraction des rayons X correspondant d'abord la disparition du pic Cu(111) suggérant la consommation totale de la couche de cuivre pur évaporée. En plus, on enregistre l'apparition

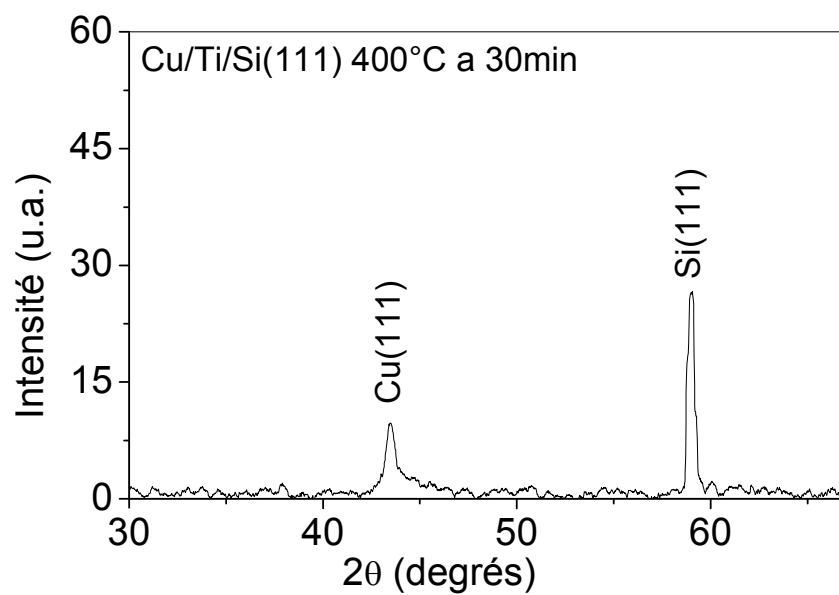


Fig.3.3. Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon Cu/Ti/Si(111) recuit à 400°C pendant 30 minutes.

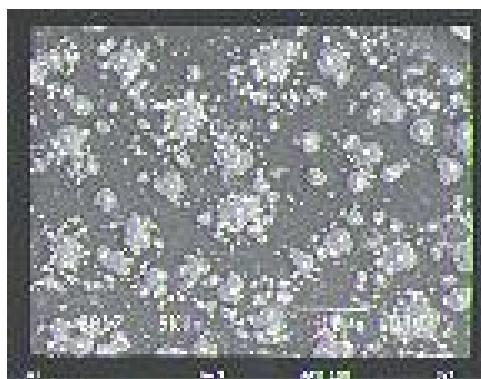


Fig.3.4. Micrographie MEB de l'échantillon Cu/Ti/Si(111) traité à 400°C pendant 30 min.

	%at. Cu	%at. Ti	%at. Si
Fond gris	79.21	9.55	11.24
Zone noire	1.81	13.53	84.66
crystallites	76.12	7.66	16.22

Tabl.3.1. Microanalyse X de l'échantillon Cu/Ti/Si (111) traité à 400°C pendant 30 min.

de deux pics positionnés à $2\theta = 44.03^\circ$ et 44.82° qui peuvent être attribués, d'après la fiche ASTM n°= 230224, aux raies de réflexion $\text{Cu}_3\text{Si}(302)$ et $\text{Cu}_3\text{Si}(320)$.

L'image MEB de l'échantillon recuit à 600°C pendant 30 minutes est donnée sur fig.3.6. En premier, on remarque que la surface devient encore plus rugueuse que celle de l'échantillon traité à 400°C . On note que les cristallites sont agglomérées et rassemblées et aussi que leur nombre a diminué au profit d'un plus grand contraste par rapport au fond gris. La microanalyse X quantitative [tabl. 3.2] confirme l'existence de zones contrastées à la surface :

- Les taches grises ont pour composition : 41%at. Si, 15.47%at. Ti et 43.29%at. Cu.
- Les zones noires sont riches en silicium avec : 83.22%at. Si, 16.05%at. de Ti, 0.63%at. de Cu.
- Les cristallites blanches qui sont riches en cuivre ont pour composition 12.62%at. de Si, 13.47%at. de Ti et 73.91%at. de Cu. Il est clair que ces cristallites correspondent au siliciure de cuivre Cu_3Si . Même si le cuivre pur n'a pas été détecté par DRX, cependant l'analyse ponctuelle sur les cristallites donne un rapport $\text{Cu}:\text{Si} = 5.8$ assez riche en cuivre par rapport au rapport stoechiométrique de Cu_3Si , signifiant que les cristallites du siliciure de cuivre sont encore recouverte d'une fine couche de cuivre.

Maintenant et à ce stade d'analyse des échantillons, on peut expliquer les mécanismes de croissance responsables de ce qui s'est passé au niveau des différentes interfaces. En effet lors du recuit thermique à une température fixe $T(^\circ\text{C})$ [fig.3.5] :

- Durant un temps $t_1(\text{s})$, les atomes de cuivre, de titane et de silicium interdiffusent entre eux dans les couches métalliques et dans le substrat de silicium.
- Au cours d'un temps $t_2(\text{s})$, le cuivre commence à coalescer par certains endroits de la surface tout en étant diffusé par le silicium.
- Au bout d'un temps de nucléation $t_3(\text{s})$, les sites de nucléation auront l'énergie suffisante pour donner une composition stoechiométrique $\frac{\text{Cu}}{\text{Si}} = \frac{3}{1}$ correspondant au siliciure de cuivre Cu_3Si . Ce composé dont la densité est supérieure (7.05 g/cm^3) à celles de Cu (8.95 g/cm^3), Ti (4.52 g/cm^3) et Si (2.32 g/cm^3) verra sa couleur tendre vers le blanc d'où le contraste des cristallites blanches par rapport au fond noir du substrat et au fond gris du mélange cuivre-titane.



Fig.3.5. Mécanismes de croissance du siliciure Cu_3Si .

Cette coalescence est due à la faible tension de surface des couches de cuivre et de titane par rapport à celle du silicium du substrat. Cependant en coalesçant, le titane et le cuivre ont mis à nu (à découvert) le silicium pur du substrat, ce qui explique l'excès de silicium enregistré sur les zones noires. Par contre, le cuivre et le titane détectés sur les zones grises sont restés "en couche", et n'ont pas eu le temps nécessaire pour d'abord coalescer puis pour être convertie en composés interfaciaux (siliciures). Ce type de croissance est caractéristique d'une croissance de composés latéralement non uniforme. Ce mécanisme de coalescence des couches métalliques est en accord avec ce qui a été rapporté par N. Benouattas & al. Lors de l'étude des systèmes Cu/Si [2], Cu/SiO₂/Si [3] et Cu/Au/Si [4].

D'un point de vue expérimental, Chin-An Chang [5] a rapporté que la réaction entre un film de cuivre et le silicium monocristallin a pour conséquence la formation du composé Cu₃Si, comme première phase croissante à l'interface, à partir de 170°C sous atmosphère N₂-H alors que Benouattas & al. [2] situe sa formation à une température plus basse de 150°C sous vide secondaire. Même si le diagramme de phase du système Cu/Si [6] exhibe cinq phases siliciures Cu₃Si, Cu₁₅Si₃, Cu₄Si, Cu_{0.83}Si_{0.17} et enfin Cu₅Si [fig.1.1], cependant seulement Cu₃Si apparaît parce qu'il est plus favorable énergétiquement puisqu'elle possède la plus grande énergie de formation [tabl.1.4].

Si la microanalyse X a permis de confirmer la présence du titane dans nos échantillons, l'absence d'informations par la diffraction des rayons X sur la présence de composés à base de titane Cu-Ti et/ou Ti-Si nous empêche de formuler toute hypothèse ou raisonnement scientifique reposant sur des faits expérimentaux. En effet, les diagrammes de phase correspondant à ces composés montre la possibilité de formation de Cu₄Ti, Cu₃Ti, Cu₃Ti₂ et Cu₄Ti₃ pour le système binaire Cu-Ti [7] et, Ti₅Si₃, Ti₅Si₄, TiSi et TiSi₂ pour le système Ti-Si [8].

En effet, on peut se demander sous quelle forme est le titane ? sous forme de composés Cu-Ti, sous forme de composés Ti-Si, sous forme d'atomes dissous dans le silicium Si(Ti), ou encore sous forme d'atomes dissous dans le siliciure de cuivre formé Cu₃Si(Ti). Ceci nous ramène vers la nécessité d'une caractérisation par des techniques complémentaires telles que la diffraction des rayons X rasante dont la résolution est de quelques dizaines d'angstroems pour détecter les couches de faible épaisseur et la rétrodiffusion de Rutherford ou l'AUGER "depth profiling" afin d'avoir une idée précise sur la répartition en profondeur des trois éléments Cu, Ti et Si.

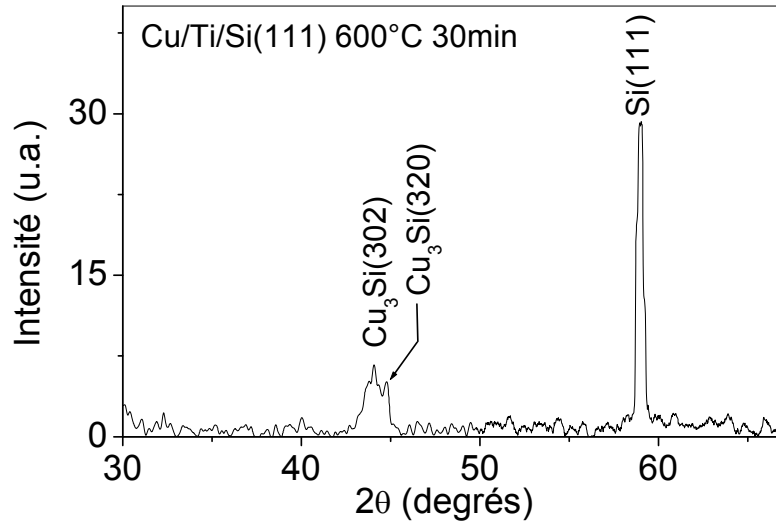


Fig.3.5. Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon Cu/Ti/Si(111) recuit à 600°C pendant 30 minutes.



Fig.3.6. Micrographie MEB de l'échantillon Cu/Ti/Si (111) traité à 600°C pendant 30 minutes.

	%at. Cu	%at. Ti	%at. Si
Fond gris	43.29	15.47	41.24
Zone noire	0.63	16.05	83.22
Cristallites	73.91	13.47	12.62

Tabl. 3.2. Microanalyse X de l'échantillon Cu/Ti/Si(111) traité à 600°C pendant 30 min.

Etant donné que la réaction dans nos échantillons commence au plutôt à partir de 400°C, on peut alors dire que l'interposition d'une couche barrière retarde cette réaction mais ne l'empêche pas d'avoir lieu, avec comme croissance à l'interface le siliciure de cuivre Cu_3Si . Ceci est en accord avec tous les systèmes à barrière de diffusion Cu/barrière/Si où la barrière retarde la réaction jusqu'à un certain seuil de température, correspondant à l'énergie de Gibbs de nucléation d'un site, mais ne l'empêche pas d'avoir lieu [9].

Vu que les températures de fabrication des circuits intégrés sont situés entre 600 et 800°C, on peut dire que la couche de titane de 200Å utilisée dans notre travail est une mauvaise barrière puisque celle-ci rompt avant d'atteindre cet intervalle de température.

III.2.2. Corrélation entre les propriétés physico-chimiques et les propriétés électriques

a/ Etude préliminaire

La hauteur de barrière Schottky est fonction en même temps du métal et du substrat utilisés ainsi que de leur interface. Ces contacts entre un métal élémentaire et un substrat de silicium sont généralement bien étudiés. Cependant le recuit de ces structures génère de nouvelles matrices siliciure/silicium et métal/siliciure/silicium avec des propriétés physico-chimiques et électriques différentes de celles des structures mères.

Généralement, il est très difficile de corréler les changements physico-chimiques d'interdiffusion, générés par les traitements thermiques, aux propriétés électriques. La phase siliciure de cuivre riche en métal Cu_3Si , dont la résistivité est d'environ $60\mu\Omega\text{cm}$, a électriquement un aspect métallique. La hauteur de barrière de la diode Schottky Ti/Si(p) a été estimée entre 0.59 et 0.96eV pour des concentrations de dopage de Si en phosphore allant de 0 à $1.2 \times 10^{12} \text{at/cm}^{-3}$. Cependant après recuit thermique, la réaction entre Ti et Si conduit à la formation de TiSi_2 dont la résistivité, de 13-16 $\mu\Omega\text{cm}$, est relativement basse par rapport aux autres siliciures. La hauteur de barrière Schottky du contact résultant $\text{TiSi}_2/\text{Si}(n)$ est estimée à environ 0.6eV [10].

Cependant, on n'oubliera pas de signaler que ces valeurs de la hauteur de barrière sont associées à des couches de titane monocristallines avec un minimum de défauts cristallographiques. De même, la surface du substrat est supposée être proprement nettoyée et bien restructurée afin que la couche de titane (cuivre) soit bien épitaxiée sur le substrat Si. Alors que, notre couche de titane (cuivre) est polycristalline, donc assez denses en défauts ponctuels, dislocations et en joints de grains. De plus, suite au recuit thermique et à l'interdiffusion atomique qui s'en est suivie, les couches ne sont uniformes ni latéralement, ni en profondeur, ni bien délimitées aux interfaces [fig.3.7] :

- Echantillon de référence : Il est composé de la juxtaposition de bicouches Cu/Ti sur un substrat de silicium Si(p). Les deux couches métalliques étant amorphes, d'où la grande densité de défauts cristallographiques qui peuvent être actifs électriquement. La juxtaposition des deux couches introduira une grande résistance série suite à la présence de deux métaux de nature différente et de la discontinuité cristalline à l'interface Cu/Ti. On peut supposer que les bicouches Cu/Ti sont équivalentes à une

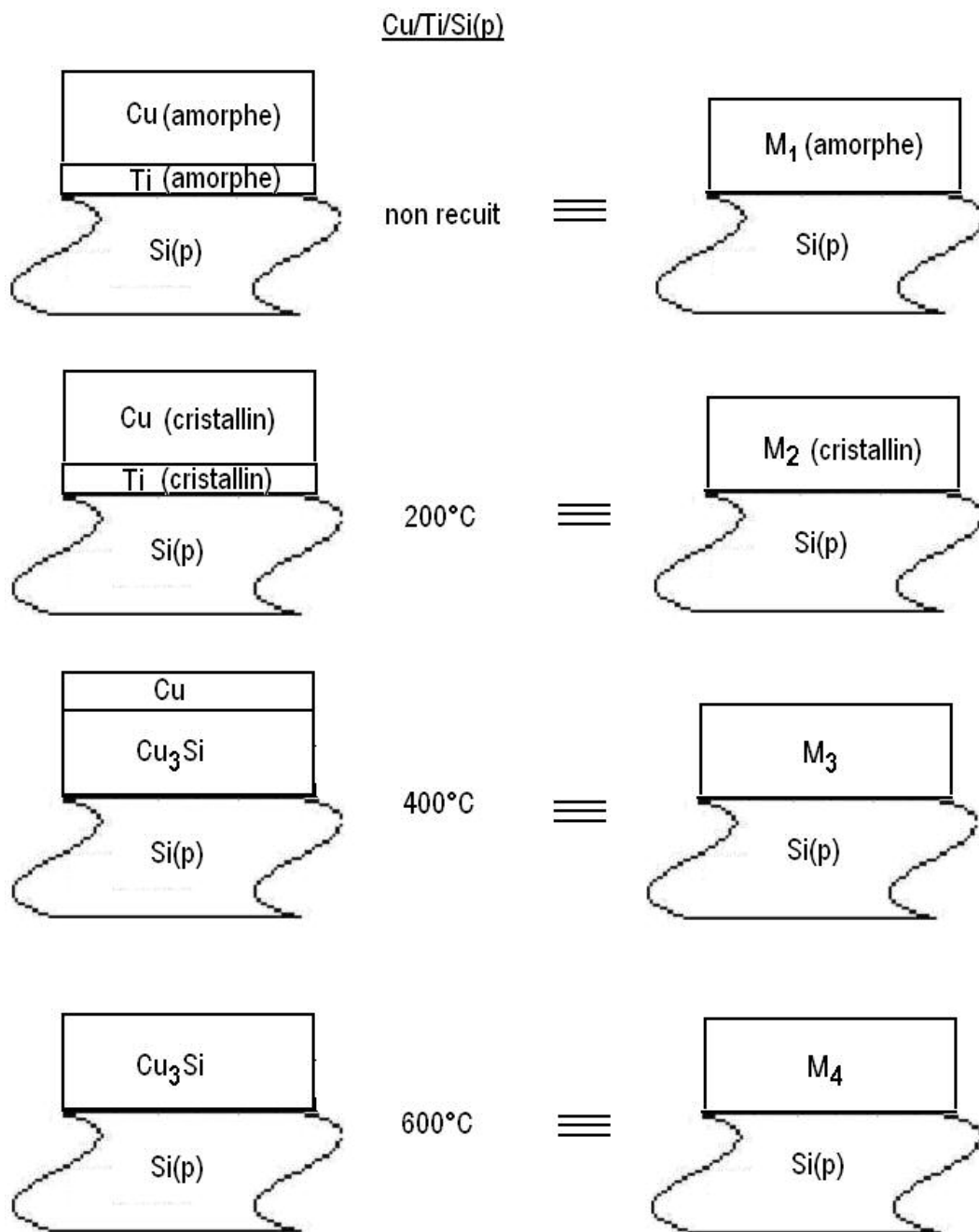


Fig.3.7. Structures électriques équivalentes à la caractérisation par diffraction des rayons X.

seule couche métallique M_1 déposée sur le silicium : **Contact Schottky ou ohmique $M_1/\text{Si}(p)$** .

➤ Echantillons traités thermiquement :

Echantillon traité à 200°C: D'après le spectre de diffraction X, la couche de cuivre et par conséquent aussi de titane ont cristallisé sur Si(p). Cependant il y a de forte chance pour qu'il y ait eu interdiffusion des différents éléments. A ce niveau du raisonnement on peut dire dans le cas extrême qu'on est en présence de la structure de la figure 3.7, composée de deux couches métalliques diffusées équivalente toujours à une seule couche de métal (M_2) : **Contact Schottky ou ohmique $M_2/\text{Si}(p)$** .

○ Echantillon traité à 400°C: D'après le spectre de diffraction X, on a une couche de cuivre qui persiste en dessous de laquelle probablement le siliciure Cu_3Si existe. Le fait que les atomes de cuivre soient majoritaires dans le composé Cu_3Si , lui confère un aspect métallique. Donc on peut dire que la structure $\text{Cu}/\text{Cu}_3\text{Si}/\text{Si}$ est équivalente à une structure métal(M_3)/Si(p) : **Contact Schottky ou ohmique $M_3/\text{Si}(p)$** .

○ Echantillon traité à 600°C: La consommation totale du cuivre fait que la structure va se résumer à une structure $\text{Cu}_3\text{Si}/\text{Si}$: **Contact Schottky ou ohmique $M_4/\text{Si}(p)$** .

Malheureusement, ce raisonnement ne tient pas compte de la présence du titane qui peut se trouver sous l'une de ces formes :

- Couche de titane pur.
- Couche de siliciure de titane TiSi_2 .
- Atomes de titane diffusés dans Cu_3Si et Si.

D'où toute la difficulté si on veut corrélérer les propriétés électriques aux propriétés physicochimiques.

b/ Etude expérimentale

La superposition "en couche" des caractéristiques I(V), [fig.3.8], montre une évolution allant d'une caractéristique Schottky, pour l'échantillon de référence, vers celle d'un contact ohmique au fur et à mesure que la température de recuit augmente. Ceci suggère l'influence de certains paramètres physiques, telles que la composition et l'épaisseur des couches formées, sur les mécanismes de conduction dans la structure. Ainsi, on peut déjà dire

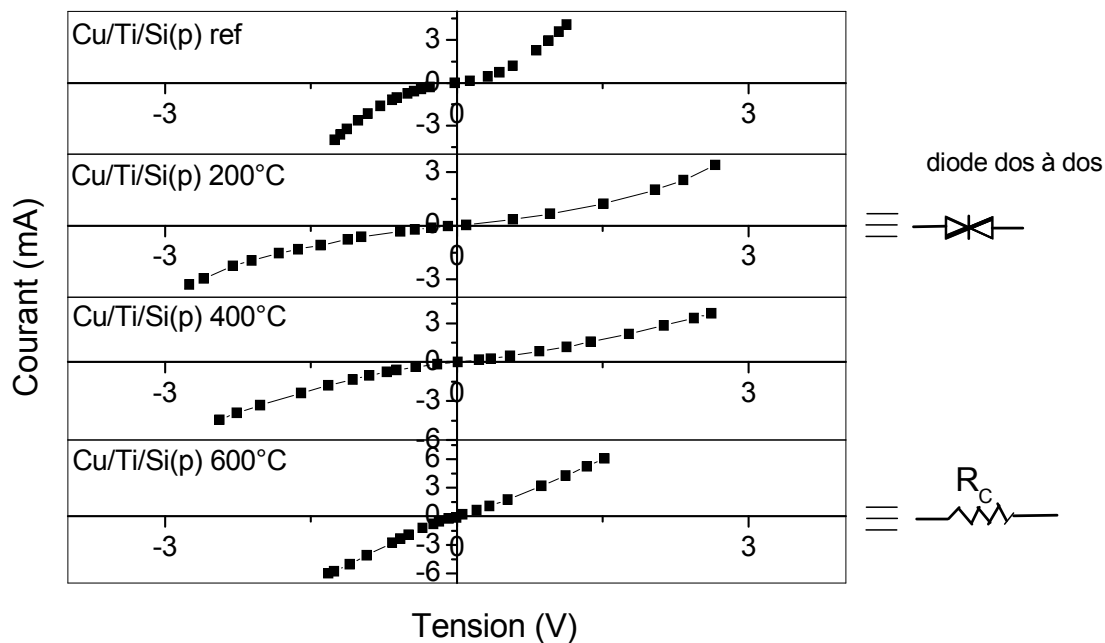


Fig.3.8. Superposition des caractéristiques $I(V)$ après recuit thermique du système Cu/Ti/Si(p).

	référence	200°C	400°C	600°C
Courant de saturation I_S (mA)	1.35	13.32	1.73	$R_C = 244 \Omega / \text{cm}^2$
Hauteur de barrière Φ_B (eV)	1.34	0.872	0.667	
Facteur d'idéalité η	1.44	2.76	14.36	

Tabl. 3.3. Paramètres électriques déduits des courbes de ces structures: le courant de saturation I_S , la hauteur de barrière Φ_B , le coefficient d'idéalité η et la résistance de contact R_C .

que la corrélation entre les paramètres physiques et les paramètres électriques, qu'on va déduire, sera purement qualitative et suggestive.

D'autre part, les caractéristiques des échantillons recuits en dessous de 400°C ne sont pas en réalité des diodes Schottky mais peuvent être considérées comme étant constituées de deux caractéristiques de diodes Schottky en direct et en inverse. Ce type de double caractéristiques de diode Schottky [11.12] en direct et en inverse ou encore diodes "dos à dos" est semblable à celui observé dans les structures hautement dopées ou celles à couches alliages [13].

On constate la diminution de presque de moitié du courant électrique pour une tension donnée au fur et à mesure que la température de recuit augmente. Le tableau 3.3 renferme les valeurs du courant de saturation I_S , de la hauteur de barrière Φ_B et du coefficient d'idéalité η de la structure de référence et de celles recuites à 200 et 400°C ainsi que la résistance de contact de la structure recuite à 600°C. Le calcul a été fait selon méthodologie décrite dans le paragraphe II.2.4.2.

Le tracé du courant de l'échantillon de référence Cu/Ti/Si(p) en fonction de la tension de polarisation $\ln(I)=f(V)$ a une allure non linéaire. Cette variation non linéaire implique que le mécanisme de conduction responsable de la circulation du flux d'électrons n'est pas d'origine purement thermoionique (cas d'une diode Schottky). En effet le tracé de ces caractéristiques montre que l'allure des courbes est tellement complexe qu'il est fort probable qu'elle soit la résultante de plusieurs mécanismes de conduction. Cependant un examen plus détaillé montre une évolution à trois étages dont la plus probable est la troisième région plus coude aux tensions élevées et due à la résistance série dans le substrat de silicium.

Le tracé de $\ln(I)$ en fonction de la tension a permis d'évaluer la hauteur de barrière Φ_B et le coefficient d'idéalité η à 2.76 et 1.44 respectivement. La valeur du coefficient d'idéalité η , assez lointaine de la valeur unité, confirme le fait que le mécanisme responsable du courant n'est pas d'origine purement thermoionique. Ceci est imputé au fait que la préparation des échantillons n'a pas été faite dans des conditions optimales dans une chambre blanche. En d'autres termes, comme on a déjà énoncé dans le paragraphe a/, les couches sont amorphes avec beaucoup de défauts électriquement actifs (non épitaxiées), la surface du silicium est sûrement rugueuse avec la présence d'une fine couche d'oxyde malgré le décapage avec de l'HF (surface non parfaite). En conséquence, la valeur de la hauteur de barrière Φ_B , de 2.76eV, enregistrée est assez lointaine de la valeur de 0.68 eV donnée par M. O. Aboelfotoh et al.[14], pour une diode Cu/Si(n).

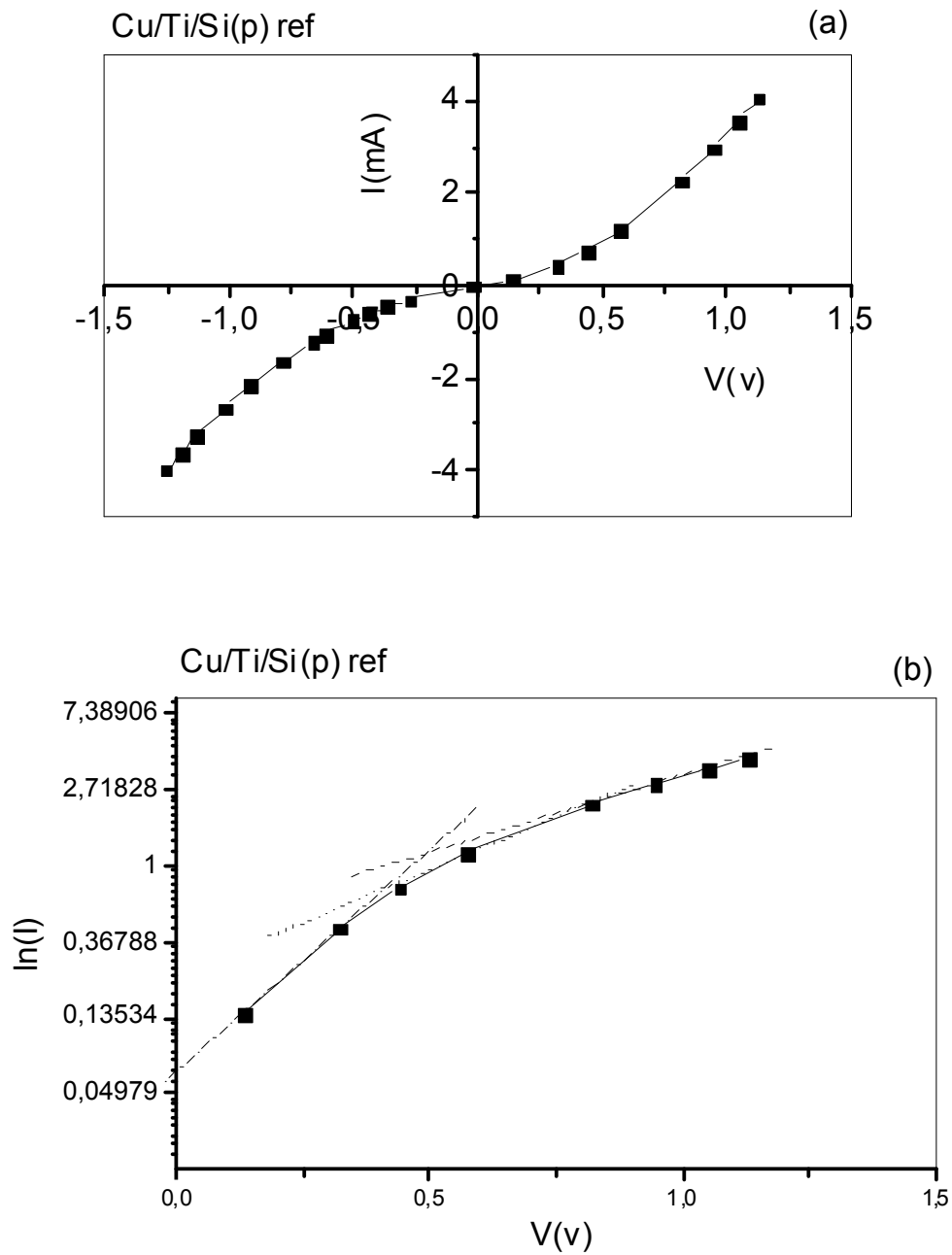


Fig.3.9. Caractéristiques courant-tension de l'échantillon Cu/Ti/Si(p) de référence : (a) échelle linéaire et (b) échelle logarithmique.

Le recuit de ce même échantillon à 200°C pendant 30 min a pour conséquence une conservation de l'ordre de grandeur du courant supporté par la structure mais pour des tensions plus élevées. La hauteur de barrière Φ_B et le coefficient d'idéalité η sont estimés à 0.872 eV et 2.76 respectivement. En particulier l'augmentation du facteur d'idéalité au de la valeur 2 consolide le raisonnement selon lequel la conduction est assurée par plusieurs mécanismes tels l'effet thermoionique, la recombinaison, la génération et peut être aussi l'effet tunnel.

La forme de la courbe $I(V)$ de l'échantillon traité à 400°C conserve l'allure de celle de l'échantillon de référence et est similaire à tout point de vue à celle de l'échantillon traité à 200°C. La valeur de η au-delà d'une valeur de 14 unités est synonyme de la dégradation électrique de la structure à cette température. La diminution de moitié de la hauteur de barrière (0.667 eV) par rapport à l'échantillon de référence est conforme avec le résultat de M. O. Aboelfetoh et al. [14]. En effet, après un recuit d'environ 370°C, ils trouvèrent une hauteur de barrière proche de 0.48 eV. Cette diminution a été imputée à la présence de seulement quelques monocouches d'oxyde de silicium qui sont suffisants pour causer cette décroissance de la hauteur de barrière.

L'échantillon traité à 600°C montre un comportement complètement différent de ceux correspondant aux autres températures déjà vus. Le comportement linéaire du tracé $I=f(V)$ [fig.3.12] suggère que le mécanisme de conduction a lieu par effet tunnel. Selon le diagramme de diffraction X, on est en présence d'une structure Cu_3Si/Si alors que la microanalyse X nous dit que la surface est très riche en silicium à travers les zones grises et surtout les zones noires. Ainsi, on peut dire que le recuit thermique a créé une continuité chimique dans la structure telle que les trois éléments sont présents dans presque tout l'échantillon. Ceci induit, probablement, des niveaux permis dans la bande interdite du silicium, ce qui facilite le passage des électrons à travers la hauteur de barrière par effet tunnel.

La résistance spécifique, déduite à partir de la pente de la courbe, est évaluée à 244 Ω/cm^2 . Cette valeur est assez lointaine de celles du contact ohmique $TiSi_2/Si$, égale à 3-5 Ω/cm^2 et de celle du contact du contact SiO_2/Si égale à 40 Ω/cm^2 et utilisées comme grille dans les structures MOSFET[15]. Cette grande valeur enregistrée est probablement due au fait que $TiSi_2$ et SiO_2 sont sous forme de couche continues alors que dans notre cas Cu_3Si croît par nucléation sous forme de cristallites. Généralement, les siliciures $TiSi_2$ et $CoSi_2$ présentent une faible résistivité et une basse résistance de contact. Une basse résistivité est préférée afin de fabriquer des circuits intégrés de grande vitesse et de basse consommation en énergie.

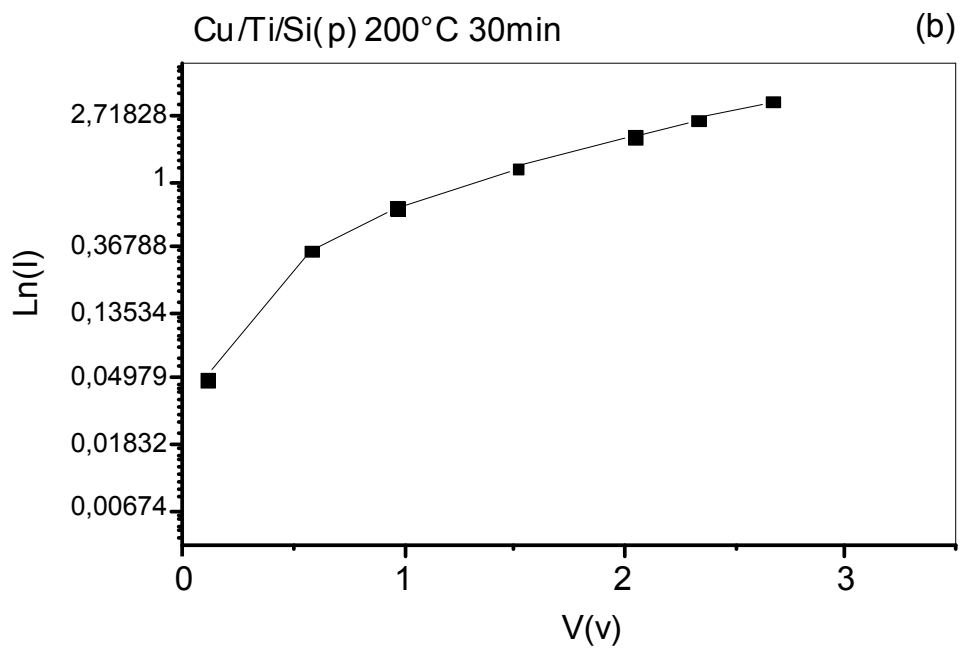
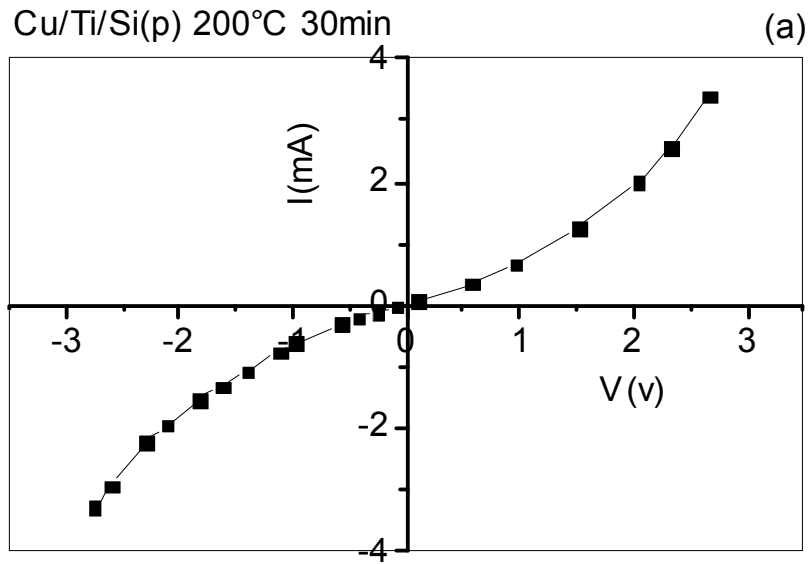


Fig.3.10. Caractéristiques courant-tension de l'échantillon Cu/Ti/Si(p) recuit à 200°C : (a) échelle linéaire et (b) échelle logarithmique.

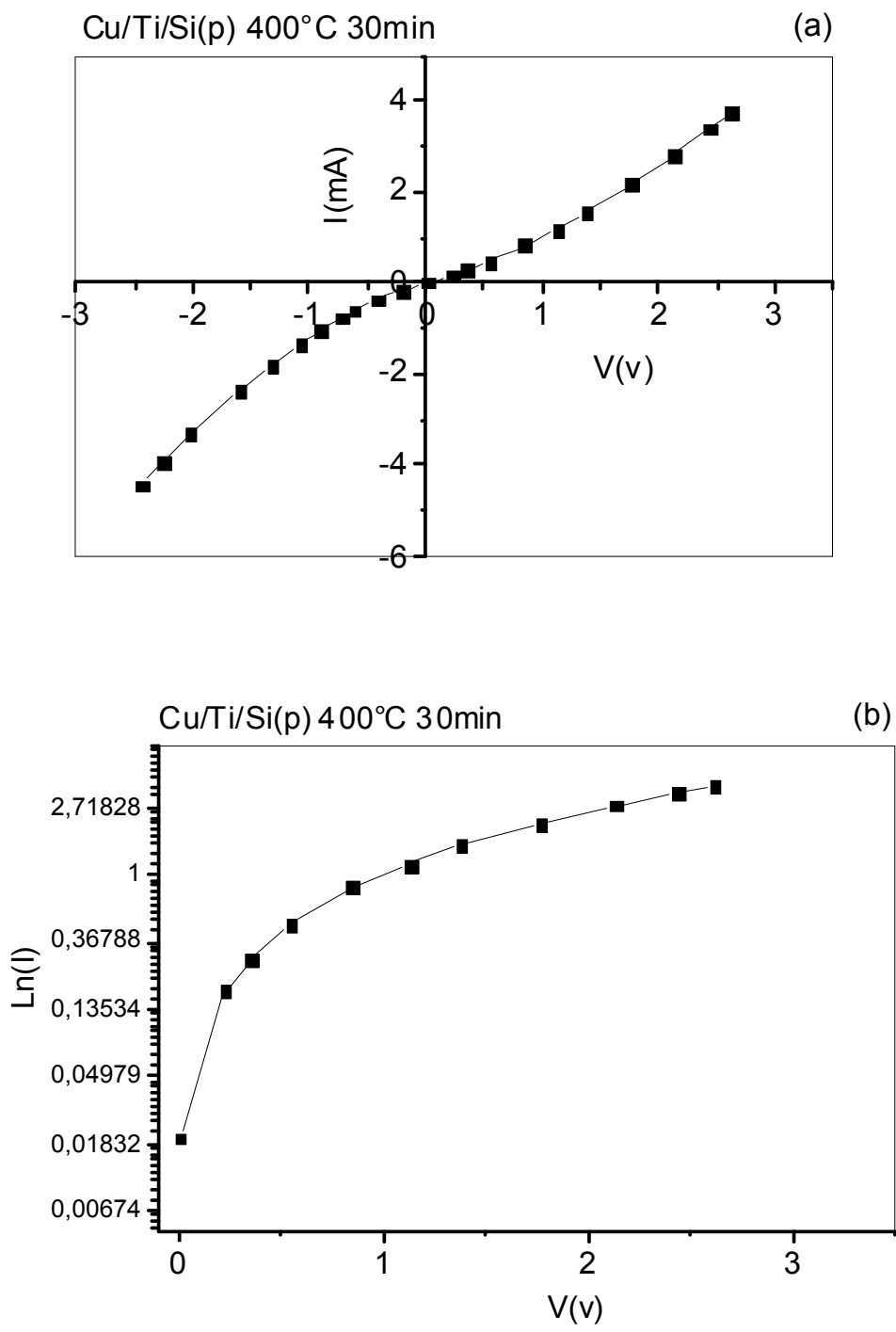


Fig.3.11. Caractéristiques courant-tension de l'échantillon Cu/Ti/Si(p) recuit à 400°C : (a) échelle linéaire et (b) échelle logarithmique.

Cu/Ti/Si(p) 600°C 30min

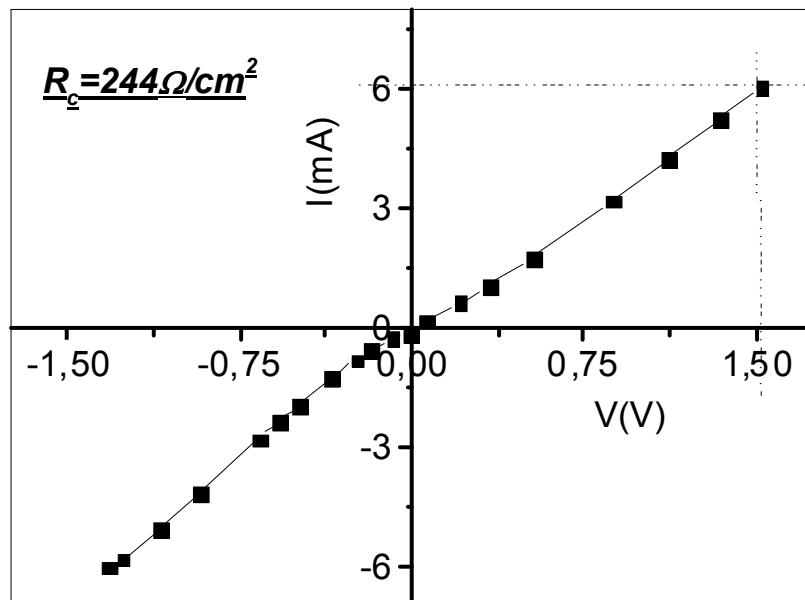


Fig.3.12. Caractéristique I(V) de l'échantillon Cu/Ti/Si(p) recuit à 600°C.

III.3. Conclusion

L'évaporation par effet Joule du titane puis du cuivre sur le substrat monocristallin Si(111) a conduit à une microstructure amorphe des couches déposées. Le recuit thermique par radiation a eu pour conséquence d'abord la cristallisation du cuivre et par conséquent aussi celui du titane. Une consommation totale de la couche de cuivre a été enregistrée après traitement thermique à 600°C, au profit de la formation et de la croissance de la phase siliciure de cuivre Cu₃Si. La morphologie en surface s'est complètement transformée au fur et à mesure que la température augmente avec la présence de trois zones contrastées et particulièrement des cristallites blanches correspondant à Cu₃Si. Nous pensons qu'une caractérisation complémentaire par la rétrodiffusion de particules alpha (RBS) ou par la spectrométrie de masse à ions secondaires (SIMS) aurait été d'un grand secours pour avoir des informations sur l'état dans lequel se trouve le titane.

La caractérisation par I(V) montre que la structure Cu/Ti/Si(p) mute d'une caractéristique à caractère double diode Schottky vers une caractéristique à caractère ohmique en faisant varier la température dans l'intervalle [0, 600°C].

III.4. Bibliographie

- [1]. F. Hong and G. A. Rozgonyl, Appl. Phys. Lett. 84(17) (1994) p.2241.
- [2]. N. Benouattas, A. Mosser and A. Bouabellou, Applied Surface Science 252 (2006) p.7572.
- [3]. N. Benouattas, A. Mosser and A. Bouabellou, Appl. Surf. Scie. 153 (2000) p.79.
- [4]. C. Benazzouz, N. Benouattas, A. Bouabellou, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 230 (2005) p.571.
- [5]. C-A. Chang, Surface Science 256 (1991) p.123.
- [6]. M. Hansen and K. Anderko, "Constitution of binary alloys", MC Graw Hill-New York (1958) p.629.
- [7]. Murray J. L., the Cu-Ti system, Bulletin of alloy phase diagrams, 4. Metals Park, OH: ASM International, 1983, p.81-95.

- [8]. T. B. Massalski, Binary alloy phase diagrams. Metals Park (OH): American Society for Metals; 1990.
- [9]. S. Q. Wang, Material Research Society Bulletin XIX (8), (1994) p.30.
- [10]. S. P. Murarka, Intermetallics 3 (1995) p.173.
- [11]. Y. A. A. Fedotov, G. A. Gruzdeva, A. N. Kobalev and V. A. Supalov, Soviet Phys. Sem. 4 (1970) p.699.
- [12]. W. G. Oldham and A. G. Milnes , Solid State Electronics 7 (1963) p.153.
- [13]. N. G. Van Ryven, G. M. P. Papenhuijzen and A. C. J. Verhoven, Solid State Electronics 8 (1965) p.631.
- [14]. M. O. Aboelfotoh and B. G. Svensson, Semicond. Sci. Technol. 6 (1991) p.647.
- [15]. H. Okamoto, D. J. Chakrabarti, D. E. Laughlin, and T. B. Massalski, (1987) ‘‘Phase Diagrams of Ternary Iron Alloys’’ ed by V. Raghavan, Indian Institute of Technology Calcutta, (1992), p.359.

Conclusion générale

L'étude du système Cu/Ti/Si a montré toute la pertinence du thème traité. La déposition de seulement 200Å a montré que la réaction est inhibée jusqu'à une température de 400°C. Ceci laisse suggérer qu'une plus grande épaisseur de titane d'environ 1000Å par exemple aurait constitué une barrière plus efficace pour la métallisation en cuivre.

Le recuit thermique de ce système a permis de passer d'un contact Schottky (échantillon de référence) utile dans la fabrication de détecteurs vers un contact ohmique (échantillon traité à 600°C) plus recherché dans les interconnexions.

Ce travail a fait sentir que dorénavant il est nécessaire d'opter pour d'autres techniques physicochimiques qui donneraient des profils de concentration telles que la rétrodiffusion de Rutherford ou l'AUGER depth profiling. La connaissance de l'emplacement des atomes de cuivre, de titane et de silicium le long de toute l'épaisseur de l'échantillon aurait été d'un grand secours pour une meilleure corrélation des propriétés physicochimiques avec les propriétés électriques.