



N° d'ordre :...../2016

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et
de la Recherche Scientifique

Université Mohamed Boudiaf - M'sila

Faculté des Sciences

Département de Physique

MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de :

MASTER

Domaine : **Sciences de la matière**

Filière : **Physique**

Option : **Sciences des Matériaux**

Par

Ben aissa Hadjira

THEME

Etude des mécanismes de formation des siliciures de nickel

Soutenue le : 05/06/2016

Devant le jury composé de :

| | | |
|--------------|---------------------|--------------|
| M. Benhamida | MCB Univ. de M'sila | Président |
| G. Tellouche | MCA Univ. de M'sila | Rapporteur |
| F. Z. Mezahi | MCB Univ. de M'sila | Examinatrice |

Promotion Juin 2016

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ
الْحَمْدُ لِلَّهِ الَّذِي
خَلَقَ السَّمَوَاتِ وَالْأَرْضَ
وَالَّذِي يُضَوِّبُ الْمَوْتَاطِئَ
وَالَّذِي يُنَزِّلُ الْمَطَرَ
وَالَّذِي يُغِيثُ النَّاسَ
وَالَّذِي يُغِيثُ النَّاسَ
وَالَّذِي يُغِيثُ النَّاسَ

REMERCIEMENTS

Remerciements :

La majorité du travail expérimentale présenté dans ce mémoire a été réalisé à l'institut matériaux métalliques nanosciences de Provence (IMNP) à Marseille.

Mes remerciements vont tout premièrement à Dieu le Tout Puissant pour la volonté, la santé et la patience qu'il m'a données pour terminer ce travail.

Je tiens à remercier très vivement Dr M^{me} TELLOUCHE GAMRA pour avoir accepté de diriger ce travail avec beaucoup de Compétence et m'encourager dans cette voie, pour ses conseils, ses orientations dans plusieurs discussions scientifiques et ses bonnes directives m'ont aidé à achever ce mémoire de master. Merci aussi pour son attention et ses exigences pendant la période de rédaction du mémoire.

Je remercie vivement Monsieur M. Benhmida pour l'intérêt qu'il apporté à mon travail. C'est pour moi un honneur qu'il a accepté de présider le jury.

Je suis très reconnaissante à Madame F.Z. Mezahid d'avoir accepté d'examiner ce travail et de me faire l'honneur de participer au jury.

Mes remerciements vont également à tous les enseignants du département de physique. Je ne savais aussi oublier mes amis et mes collègues, ainsi tous ceux qui ont participé de loin ou de près pour l'élaboration de ce mémoire.

DÉDICACES

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail :

- ❖ *A mes très chers parents.*
- ❖ *A mes frères et ma sœur.*
- ❖ *A toute ma famille.*
- ❖ *A tous mes amis.*
- ❖ *A tout ceux qui ont contribué de loi
ou de près à ce travail.*

SOMMAIRE

Sommaire

Introduction générale 01

Chapitre I : *Etude bibliographique.*

I.1. Introduction 03

I.2. Définition des couches minces 04

I.2.1. Application des couches minces04

I.3. Définition des siliciures05

I.3.1. Historique sur l'utilisation des siliciures06

I.3.2. Avantages du siliciure de nickel07

I.3.3. Les transistors08

a. Description08

b. principe du fonctionnement du transistor.....09

I.4. Cinétique de croissance des siliciures09

I.4.1. Cinétique gouvernée par la diffusion10

I.4.2. Cinétique gouvernée par la réaction10

I.4.3. Cinétique gouvernée par la nucléation11

I.5. Diffusion de nickel dans le silicium13

Sommaire

| | |
|---|----|
| I.6. Le diagramme d'équilibre Ni / Si | 14 |
| I.7. Processus de formation | 15 |
| I.8. Effet des dopants (AS et B) sur la siliciuration | 17 |

Chapitre II : Méthode de dépôt et technique de caractérisation.

| | |
|---|----|
| II.1. Introduction | 21 |
| II.2. Technique d'élaboration des couches minces..... | 21 |
| II.3. Nettoyage des substrats | 22 |
| II.4. Dépôt par pulvérisation cathodique | 22 |
| II.5. Diffraction des rayons X | 23 |
| II.5.1. Introduction | 23 |
| II.5.2. Le principe de fonctionnement | 24 |
| II.6. La diffraction des rayons X in situ | 25 |
| II.6.1. Description du dispositif | 25 |

Chapitre III : Résultats expérimentaux et discussions.

| | |
|--|----|
| III.1. Introduction | 27 |
| III.2. Caractérisations par la diffraction des rayons X in situ (DRX).27 | |
| III.2.1. Caractérisation de 50nmNi/Si(100) : échantillon référence..28 | |

Sommaire

| | |
|--|-----------|
| III.2.2. Caractérisation de 50nmNi/Si (dopé/implanté)..... | 30 |
| a) Effet du dopage homogène..... | 31 |
| a.1 Préparation des échantillons..... | 31 |
| a.2 Caractérisations en DRX..... | 32 |
| b) Effet de l'implantation ionique..... | 34 |
| b.1 Préparation des échantillons..... | 34 |
| b.2 Caractérisations en DRX..... | 34 |
| <i>Conclusion générale.....</i> | <i>38</i> |
| <i>REFERENCES.....</i> | <i>40</i> |



Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

Le contact métal/semi -conducteur demeure le thème de nombreuses recherches en vue de l'amélioration du schéma métallique des circuits intégrés à très grande échelle (VLSI) et en particulier de la maîtrise du phénomène d'interdiffusion entre une couche mince métallique et un semi-conducteur monocristallin. En effet, la réaction entre un film mince métallique et le silicium a été intensément étudiée, en vue d'analyser les mécanismes de formation de siliciures et d'améliorer les propriétés des couches de siliciures formées (résistivité, stabilité), en particulier pour améliorer les contacts dans les jonctions, la tendance est d'utiliser le nickel mono-siliciure (NiSi) qui possède de nombreux avantages technologiques.

Les siliciures de nickel ont connu un essor comme contact grâce à leur bonne conduction électrique, et un bon « lattice mismatch » par rapport au silicium. Malheureusement, la stabilité thermique de NiSi est faible et il y a formation d'agglomérats de cette phase à 650°C et nucléation de la phase NiSi₂ à 750°C, avec une grande résistivité, ce qui peut engendrer des courts circuits dans la jonction. Pour minimiser cet effet diffusionnel l'utilisation des barrières de diffusion s'avère nécessaire, sous forme de film mince de siliciures, d'un métal peu soluble dans le silicium. Diverses études se sont penchées sur la manière de retarder la transformation de la phase NiSi vers la phase NiSi₂ et d'améliorer la stabilité morphologique de NiSi. Cette limite a été surmontée par l'ajout d'une faible quantité de Pt au film de nickel.

Une autre limite peut aussi être mentionnée dans ce système, il s'agit de la formation des phases riches en Ni de haute résistivité et qui précède la formation de NiSi. Du point de vue technologique, l'intégration des siliciures demande une bonne compréhension des mécanismes de formation du siliciure NiSi. Notre but principal est de donner plus de détails sur le schéma de réaction qui mène à la formation de cette phase. Nous voulons comprendre

les mécanismes de formation des phases riches en Ni et d'étudier l'effet des dopants implantés dans le silicium sur le schéma de réaction.

En plus de l'introduction et de la conclusion générale, le mémoire est réparti en trois chapitres :

- Le premier chapitre comporte des notions générales sur les siliciures, ainsi que sur les principes fondamentaux de formation et croissance des siliciures métalliques. Pour le cas spécifique du système Ni /Si, les avantages sont rapportés.
- Le deuxième chapitre est consacré aux procédures expérimentales suivies à fin de préparer les couches minces de nickel. Une description de la pulvérisation cathodique et le principe de fonctionnement de DRX in situ seront présentés.
- Dans le troisième chapitre, nous présentons les résultats expérimentaux obtenus et leurs discussions. Nous étudions d'abord le système Ni/Si(100) « échantillon référence », en utilisant le DRX in situ. Notre but est de dégager les mécanismes de formation des phases riches en Ni. L'effet des dopants est étudié à partir de la comparaison des mesures de DRX in situ à celui de l'échantillon référence.

Chapitre I

Etude Bibliographique

I.1-Introduction

Durant ces dernières années un grand intérêt a été accordé à l'étude des interfaces M/Si et M1/M2 /Si. L'interdiffusion à travers l'interface, la nature des siliciures métalliques ou semiconductrices et leur stabilité thermique ont fait l'objet de plusieurs études en raison de l'utilisation de ces siliciures dans les contacts et l'interdiffusion des circuits intégrés à très grande échelle (VLSI). Cet intérêt croissant envers la métallisation en nickel, et envers l'application des siliciures dans les schémas des circuits intégrés nécessite une bonne compréhension de leurs association avec d'autres éléments simples et composés. Les propriétés physiques et chimiques des interfaces M/Si et M1/M2/Si sont tributaires d'un certain nombre de paramètres telles que la propreté de la surface du substrat Si, la méthode et les conditions de déposition ainsi que de la microstructure de la couche déposée. [1]

Dans ce chapitre on présente des rappels sur la diffusion et la germination ainsi sur les cinétiques de croissance, nous allons également présenter l'histoire des siliciures qui permet de justifier le choix des siliciures de nickel.

I.2- Définition des couches minces

Une couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions, qu'on appelle l'épaisseur, a été fortement réduite de telle sorte qu'elle s'exprimera habituellement en nanomètres ou en angströms. Cette très faible distance entre les deux surfaces limites (ce quasi bidimensionnalité) entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques. La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et à l'état de couches minces est en effet liée au fait que, dans l'état massif, on néglige, généralement, le rôle des limites dans les propriétés, tandis que, dans une couche mince, ce sont au contraire les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants. Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible et plus cet effet de bidimensionnalité sera exacerbé, et qu'inversement lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil l'effet des limites deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif. [2,3]

Une caractéristique essentielle d'une couche mince est que, quelle que soit la procédure employée pour sa fabrication, elle est toujours solidaire d'un support sur lequel elle est construite. En conséquence, il sera impératif de tenir compte de ce fait majeur dans la conception, à savoir que le support influence très fortement les propriétés structurales de la couche qui y est déposée. Ainsi une couche mince d'un même matériau, de même épaisseur pourra avoir des propriétés physiques sensiblement différentes selon qu'elle sera déposée sur un substrat isolant amorphe tel le verre, ou sur un substrat monocristallin de silicium par exemple. [2]

I.2.1- Applications des couches minces

La principale particularité d'un matériau en couche mince est en fait de présenter des propriétés de surface différentes de celles du matériau massif correspondant. Une très grande

variété de matériaux est utilisée pour produire des couches minces :métaux, alliages, semi-conducteurs, composés réfractaires, polymères. La structure des couches minces peut aussi varier très largement, ce qui explique la grande diversité de leurs applications : [4]

- Microélectronique.
- Optique.
- Revêtements anti-corrosion.
- Biotechnologies.
- Isolation thermiques, etc.

Les couches minces métalliques jouent un rôle très important dans presque tous les domaines technologiques modernes, particulièrement la microélectronique. [5]

Les siliciures des métaux de transition sont souvent utilisés dans la microélectronique pour l'interconnexion entre les composants des circuits intégrés. Généralement, les siliciures sont facilement fabriqués par la réaction à l'état solide d'un métal déposé sur le substrat de silicium « Si ». Contrairement à l'oxydation de silicium (pour former SiO_2) ayant lieu à 900 – 1000°C, la plupart des réactions métal de transition - Si ont lieu aux températures moyennes de 300 à 600°C selon le type de métal. [6]

I.3-Définition des siliciures

La croissance des siliciures est un phénomène qui a lieu à la suite de l'interaction entre deux phases solides en contact. C'est un mécanisme qui nécessite la présence d'une fine couche métallique (M) déposée sur un substrat de silicium généralement monocristallin qui, après traitement thermique, est consommée pour former une phase M_xSi_y . [7] figure (I.1).

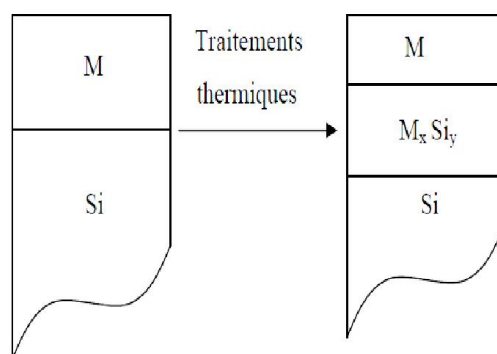


Figure I.1 : Formation des siliciures

I.3.1- Historique sur l'utilisation des siliciures

La miniaturisation des composants conduit à la réduction de la largeur de grille en polysilicium prédit par Moore « nœud 32 c.a.d. la largeur de grille est de 32nm (voir paragraphe suivant)». Ainsi la vitesse de réaction augmente (moins de temps de transit).

Cependant la résistance effective totale augmente considérablement avec la réduction d'échelle. L'utilisation d'un siliciure de faible résistivité est considérée comme une meilleure solution pour palier à ce problème.

Néanmoins, autres propriétés du siliciure altèrent les performances du transistor, nous citons: la formation des phases de haute résistivité avant et après le siliciure en question, la rugosité à l'interface de réaction, les contraintes causées par les différences de volumes entre les phases formées et la présence des impuretés. Alors l'optimisation des performances du transistor nécessite une bonne compréhension des différents phénomènes mise en jeu.

Les premiers siliciures utilisés furent des siliciures des éléments réfractaires (WSi_2) à cause de leur bonne stabilité thermique. Au fur et à mesure de la miniaturisation (WSi_2) a été remplacé par le $TiSi_2$ qui permet de former des siliciures sur des grilles jusqu'à $0,20\mu m$ à plus basse température.

Au cours du temps, ces siliciures deviennent inadaptés avec les nouvelles architectures des transistors. En effet, la réduction des tailles des dispositifs exige une diminution de l'épaisseur du siliciure. Ce qui limite les sites de germination de $TiSi_2$ et par conséquent, la réduction continue des tailles limite la formation de $TiSi_2$ car sa formation est contrôlée par la germination. D'un autre côté, la formation de $CoSi_2$ est contrôlée par germination ce qui entraîne une rugosité de l'interface de réaction ; cette rugosité s'accroît avec la diminution des tailles. Alors une augmentation indésirable de la résistivité de contact est observée avec l'augmentation des courants de fuite. De plus, la formation de $CoSi_2$ est limitée par la diffusion importante des atomes de Si, suite aux mécanismes de relaxation ces lacunes migrent du substrat vers l'interface de réaction où elles coalescent et forment des trous qui entraînent une augmentation de la résistivité.

Enfin, pour les générations les plus avancées NiSi a été choisi à cause de sa faible résistivité, sa formation à basse température et la faible consommation de Si par rapport aux précédents siliciures

I.3.2- Avantages du siliciure de nickel (NiSi)

Les avantages du siliciure de nickel (NiSi) par rapport aux autres siliciures peuvent être classés dans les quatre catégories listées ci-dessous :

- ❖ Basse température de formation
- ❖ Basse résistivité
- ❖ Consommation réduite de Si.
- ❖ Possibilité de formation d'une phase peu résistive sur SiGe.
- ❖ Croissance limitée par la diffusion (réduire les fuites de courants)

I.3.3- Les transistors :

L'invention du transistor en 1948 a lancé une véritable révolution technologique qui se poursuit aujourd'hui. Les siliciures de nickel constituent la brique élémentaire dans la fabrication des transistors. Nous détaillons dans ce qui suit le principe de fonctionnement des transistors pour souligner le rôle essentiel que jouent les siliciures.

a) Description

Le transistor est constitué de deux jonction PN (ou diodes) montées en sens inverse. La figure (I.2) présente une coupe transversale d'un transistor MOS « MetalOxideSemiconductor ». Il est constitué de source, drain et grille dite « zones actives » qui sont métallisées en NiSi. La largeur de la grille est 32nm (on dit c'est le nœud 32). Entre la source et le drain c'est le canal, lieu de la conduction du courant par les porteurs minoritaires.

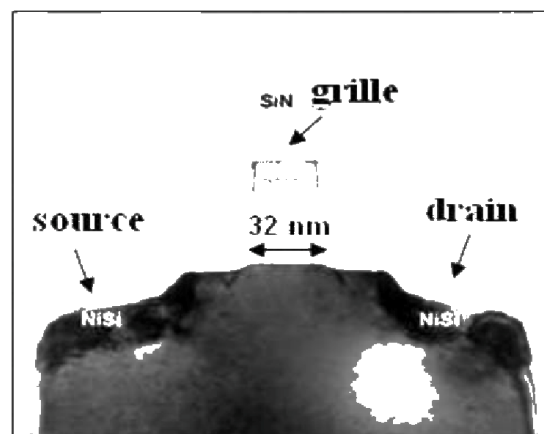


Figure I. 2 Image MET d'un transistor MOS (coupe transversale)

b) Principe de fonctionnement du transistor :

Le transistor MOS est un transistor dit « à effet de champ » constitué d'un substrat semi-conducteur recouvert d'une couche d'oxyde sur laquelle est déposée l'électrode de grille. Par le biais d'une différence de potentiel appliquée entre grille et substrat, est créé, dans le semi-conducteur, un champ électrique qui a pour effet de repousser les porteurs majoritaires loin de l'interface oxyde semi-conducteur et d'y laisser diffuser les porteurs minoritaires venus de deux îlots de type complémentaire au substrat, la source et le drain. Ceux-ci forment une couche de charge mobile appelée canal. Ces charges sont susceptibles de transiter entre le drain et la source situés aux extrémités du canal.

I.4- Cinétique de croissance des siliciures

La formation de siliciures est souvent obtenue par réaction à l'état solide dans la structure M-Si. D'un point de vue thermodynamique, le système est hors équilibre si le film mince est déposé à température ambiante ou à basses températures. Pour permettre la diffusion des deux espèces M et Si, on doit soumettre le couple M-Si à un recuit thermique. Le métal et le silicium peuvent alors réagir chimiquement entre eux et l'énergie libre du système est abaissée suite à la formation de composés M_xSi_y . Il apparaît alors évident que la nucléation de phases particulières ainsi que leur croissance, sont deux facteurs pouvant jouer un effet déterminant sur les cinétiques de siliciuration dans le système binaire M-Si. La cinétique de croissance d'un siliciure est un processus qui peut être contrôlé par l'un des mécanismes suivants:

I.4.1-Cinétique gouvernée par la diffusion

Les siliciures dont la croissance est limitée par la diffusion sont nombreux, notons à titre non exhaustif les composés suivants : CoSi, Co₂Si, NiSi, Ni₂Si, etc. L'énergie d'activation obtenue est généralement située dans l'intervalle (1.1-1.5 eV). Dans cette catégorie, deux caractéristiques principales sont reportées :

1- Le carré de l'épaisseur du siliciure en formation, évalué d'une manière linéaire par rapport au temps de recuit.

$$X^2 = Dt \text{ et } D = D_0 \exp(-E_a/KT) \dots\dots\dots (I.1)$$

X (Å) est l'épaisseur du siliciure formé.

D (cm²/s) le coefficient de diffusion.

t (s) le temps de recuit thermique.

E_a (eV) représente l'énergie d'activation.

T (K) la température de recuit.

Et la diffusivité est déduite directement à partir de la pente de la droite obtenue.

2- La croissance latérale du siliciure est uniforme.

I.4.2-Cinétique gouvernée par la réaction

Plusieurs siliciures de métaux réfractaires (MoSi₂, WSi₂, etc.), sont reporté savoir une croissance limitée par la réaction. L'énergie d'activation obtenue est généralement supérieure à celle reportée dans le cas des composés à croissance gouvernée par la diffusion. Dans cette catégorie, nous avons également deux caractéristiques principales :

1- l'épaisseur du composé en formation croît d'une façon linéaire en fonction du temps de recuit.

$$X=D.t \text{ et } D(T)=D_0 \exp(-E_a /KT) \dots\dots\dots (I.2)$$

2- la croissance latérale de la couche de siliciure est uniforme.

Les siliciures Ni₂Si et NiSi ont une croissance limitée par la diffusion du nickel dans le siliciure. Cependant, certains siliciures de nickel ont une croissance limitée par l'étape de germination.

I.4.3- Cinétique gouvernée par la nucléation

Les siliciures tels que :NiSi₂, Rh₃Si₄, PdSi, HfSi₂, etc. sont des composés à croissance contrôlée par la nucléation. L'évolution de l'épaisseur du siliciure n'obéit pas à une loi bien définie. Les îlots de la phase en nucléation croissent rapidement jusqu'à épuisement total du matériau. Dans ce cas, les siliciures se forment soudainement dans une gamme de température assez réduite, soit 10 à 20°C. On remarque bien ce mécanisme dans le système Ni/Si où la phase NiSi₂ se forme soudainement à l'interface NiSi/Si, lorsque on atteint la température 800°.

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

Si on suppose que les germes ont une forme sphérique avec un rayon de courbure r, la variation de l'enthalpie libre total devient :

$$\Delta G = -\frac{4}{3} \pi r^3 (\Delta G_v - \Delta G_s) + 4 \pi r^2 \gamma \dots\dots\dots (I.3)$$

ΔG_v :l'enthalpie libre du volume

ΔG_s :l'enthalpie libre du surface

Dans le cas général on a :

$$\Delta G = -ar^3 (\Delta G_v - \Delta G_s) + br^2 \gamma \dots\dots\dots (I.4)$$

Où a et b sont des facteurs géométriques.

La figure (I.3) montre l'évolution de cette énergie en fonction du rayon du germe. ΔG^* est la barrière de germination qui correspond à un rayon critique r^* . La dérivation de l'équation (I.3) nous permet d'en déduire le rayon critique du germe et aussi l'énergie d'activation ΔG^* .

Donc :

$$r^* = \frac{2\gamma}{(\Delta G_V - \Delta G_S)} \dots\dots\dots(I.5)$$

$$\Delta G^*(r^*) = \frac{16\pi\gamma^2}{3(\Delta G_V - \Delta G_S)^2} \dots\dots\dots(I.6)$$

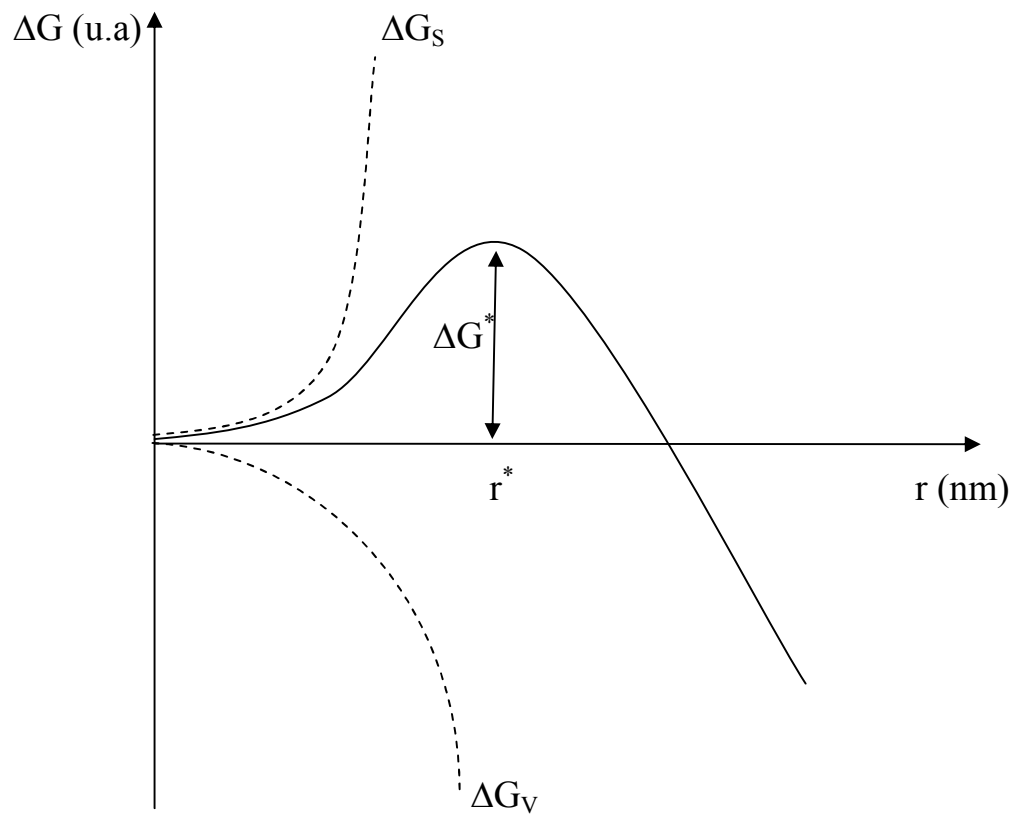


Figure I.3. Variation de l'énergie libre en fonction du rayon du germe dans le Cas d'une germination homogène.

Lorsque le germe dépasse son rayon critique ; sa croissance l'emporte par la suite. Ce mécanisme permet d'expliquer l'absence de certaines phases prévues par le diagramme de phases dans la séquence de formation. En général, les premières phases ne rencontrent pas de difficulté de germination car le gain en énergie libre est très élevé. Mais au fur et à mesure des formations successives, le système se rapproche de l'équilibre. Le gain d'énergie libre est de plus en plus faible et le terme d'énergie de surface devient prépondérant. La barrière d'énergie devient alors trop grande à franchir.

I.5- Diffusion de nickel dans le silicium

Le système Ni-Si avec un dépôt de nickel en couche mince est étudié depuis longtemps [8-9-10-11] pour différents traitements isothermes et temps de recuit. Toutes les études s'accordent (en premier ordre) sur la formation séquentielle Ni_2Si , $NiSi$ puis $NiSi_2$. Pour la plupart des siliciures, des expériences menées avec des marqueurs radioactifs [12-13-14-15-16-17] ont montré qu'une seule des espèces était mobile pendant la croissance. Les taux de formation et les énergies d'activation déterminées sont ainsi généralement caractéristiques de la principale espèce diffusante. Généralement, cette espèce est le métal pour les siliciures riches en métal et le silicium pour les siliciures riches en silicium. Ceci est une conséquence de ce que l'on appelle la règle d' $AuCu_3$.

➤ **règle $AuCu_3$**

Développée par F. d'Heurle et P. Gas, [18,19] cette règle est basée sur le mécanisme de diffusion lacunaire qui est le mécanisme prépondérant dans le cas des structures denses. Soit le système binaire A/B constituer de plusieurs phases intermédiaires. La question est laquelle des phases intermédiaires va se former en premier. Prenons l'exemple de A_3B et AB_3 comme des phases intermédiaires. Considérant que la diffusion de A(B) dans $A_3B(AB_3)$ doit

être du même ordre de grandeur que l'autodiffusion de A dans A (B dans B), la première phase à se former sera celle dont l'élément majoritaire diffuse le plus vite. Autrement dit, si le coefficient d'autodiffusion de A est supérieur au coefficient d'autodiffusion de B alors A_3B sera la première phase à se former.

I.6-Le diagramme d'équilibre Ni /Si

La figure (I.4) est le diagramme de phase du système Ni-Si, nous remarquons qu'il est assez complexe ; il présente de nombreux composés riches en nickel et un seul siliciure riche en silicium ($NiSi_2$). Nous pouvons compter pas moins de onze phases pour le diagramme de Ni-Si, dont six sont stables à température ambiante (Ni_3Si , $Ni_{31}Si_{12}$, Ni_2Si , Ni_3Si_2 , $NiSi$ et $NiSi_2$). [20] Cela augmente considérablement la complexité de la séquence de formation de phase et sa dépendance aux paramètres de procédé et aux variations de substrats (type de dopant et leur concentration, condition de nettoyage, type du substrat).

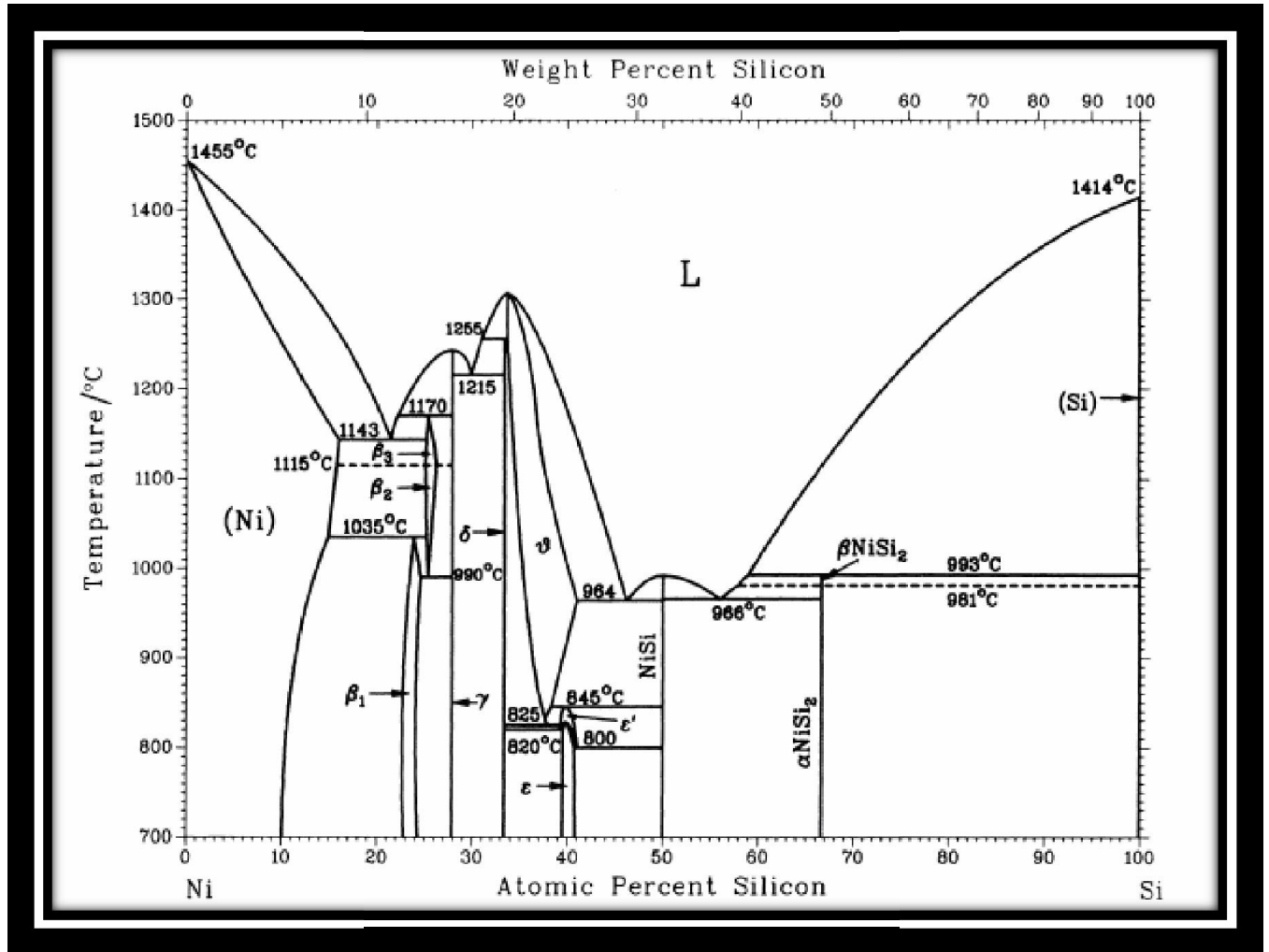


Figure I.4. Diagramme d'équilibre (Ni/Si).

Malgré la complexité du système NiSi, les études traditionnelles, menées sur l'interaction de films minces de Ni avec des substrats de Si ayant subi des recuits isothermes, ont uniquement révélé la formation séquentielle des phases Ni_2Si , NiSi et NiSi_2 , similaire au système Co-Si qui est moins complexe.[21] La variation de la stœchiométrie dans les différentes phases est illustrée dans le tableau (I.1). [22]

I.7-Le Processus de formation des siliciures de Ni :

Le processus de formation est séquentiel : lorsque le nickel n'est plus disponible, une nouvelle phase apparaît à l'interface $\text{Ni}_2\text{Si}/\text{Si}$, c'est NiSi. Chaque molécule de Ni_2Si donne deux

molécules de NiSi, mais c'est le nickel qui possède la diffusivité la plus grande, le silicium ne diffuse quasiment pas à de telles températures.

| Phase | Silicium (% at.) |
|--|------------------|
| β_1 (Ni_3Si) | 22.5 à 25 |
| γ (Ni_5Si_2) | 27 à 29 |
| δ (Ni_2Si) | 33 à 34 |
| ε (Ni_3Si_2) | 39 à 41 |
| NiSi | 49 à 51 |

Tableau I.1. Variation de la stœchiométrie dans les différentes phases de la séquence. [22]

La Figure(I.5) résume la formation séquentielle des phases dans le système Ni-Si. La phase Ni_2Si est la première phase à se former, cette phase croît jusqu'à ce que tout le métal ou tout le silicium soit consommé. Si le silicium est consommé le premier (la partie gauche de figure(I.5), les composants riches en métal sont formés. Si le métal est consommé le premier, les composants riches en silicium croissent (partie droite) pour former des composés donnés, deux autres phases sont nées :

- ✓ Ni_xSi_y puis Ni_2Si dans le cas où le silicium est en défaut.
- ✓ NiSi puis NiSi_2 dans le cas où le silicium est en excès.

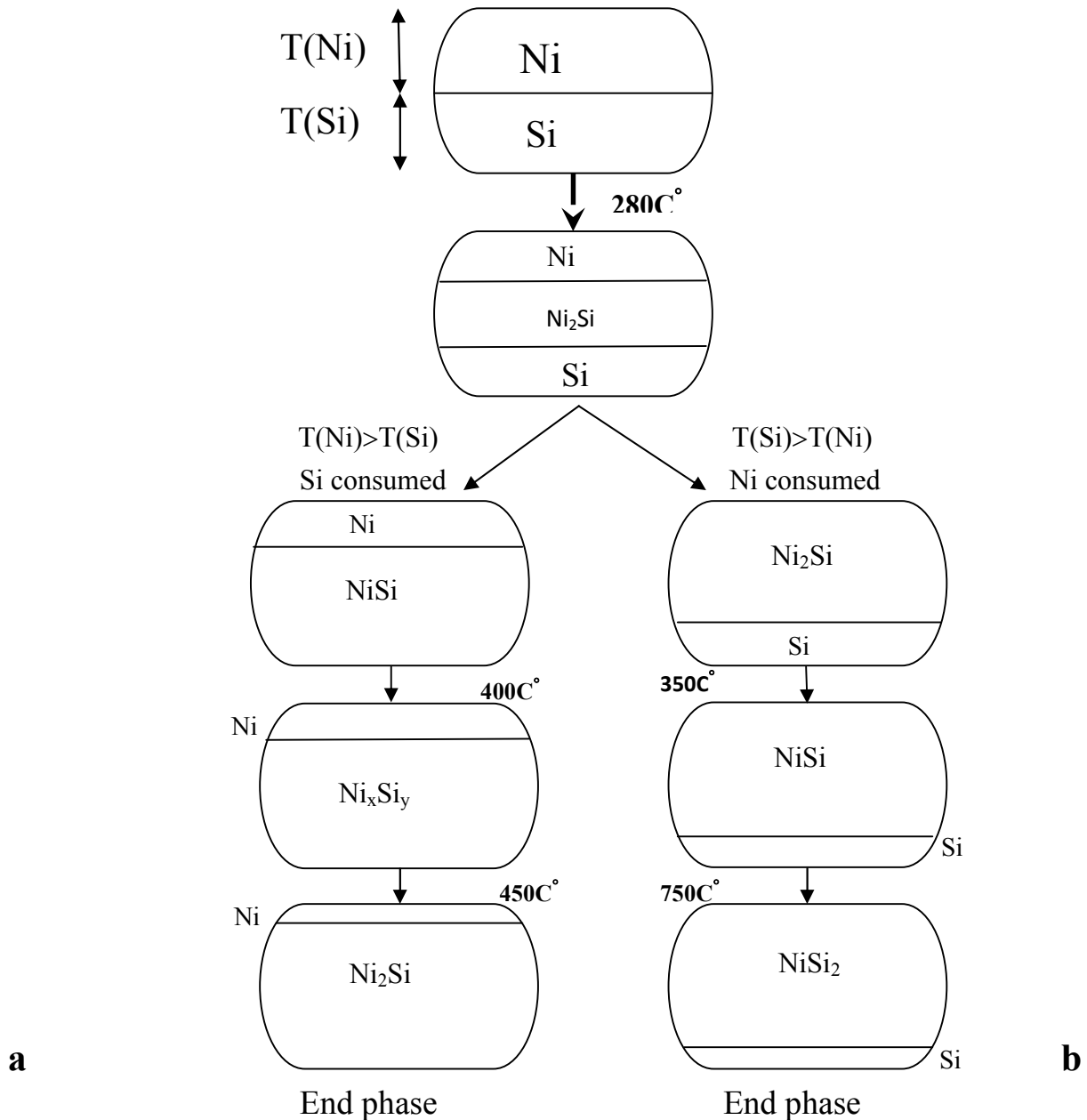


Figure I.5. Représentation schématique de la séquence de la formation de phases. [23]

(a) dans le cas où le silicium est en défaut

(b) dans le cas où le silicium est en excès

I.8- Effet des dopants (As et B) sur la siliciuration :

En technologie CMOS, le siliciure NiSi est issu de la réaction d'un film de nickel avec un substrat de silicium (mono et polycristallin) fortement dopé. Les dopants sont introduits dans

le silicium par implantation ionique à la surface du substrat où le siliciure va se former. Par conséquent, les dopants interviennent dans la formation des siliciures.

Les dopants fréquemment utilisés, en technologie, sont le bore pour le type p et l'arsenic et le phosphore pour le type n. Ils sont introduits en faible quantité, inférieures à leur limite de solubilité dans le Si. En effet, pour des concentrations supérieures à cette limite des phénomènes de précipitation interviennent et par conséquent les dopants sont désactivés et ne fournissent plus de charge. Les limites de solubilité des dopants dans le silicium et dans le siliciure sont des facteurs qui influencent leur redistribution au cours de la croissance des siliciures.[24-25] La diffusion des dopants dans les siliciures joue également un rôle important sur leur redistribution.[26] On présente sur le tableau (I.2) les limites de solubilité des trois dopants entre 700 et 1000°C dans le silicium:

| Dopant | $C^{\text{sol}} \text{ (cm}^{-3}\text{)}$ |
|--------|---|
| As | $1,3 \times 10^{23} \exp(-0,42\text{eV/KT})^{27}$ |
| B | $9,2 \times 10^{22} \exp(-0,73\text{eV/KT})^{28}$ |
| P | $2,5 \times 10^{23} \exp(-0,62\text{eV/KT})^{29}$ |

Tableau I.2 limites de solubilité des différents dopants dans le silicium.

Il a été montré que les dopants forment des composés binaires avec le Ni avec des énergies comparables à celles de la formation des siliciures : [30] NiSi(-92kJ/mol), NiB(-102Kj/mol), NiP(-133Kj/mol), NiAs(-93Kj/mol). Ainsi, une compétition cinétique est fortement probable entre la formation de Ni_xSi_y et Ni_xD_y (D est un atome dopant).

Dans la revue bibliographique qui suit nous présentons l'effet des dopants, principalement l'As et le B, sur la formation des siliciures de nickel. L'étude de la redistribution des dopants dans de telles études est primordiale car pour comprendre leurs effets sur les cinétiques de croissance on doit remonter à l'échelle atomique pour voir comment les dopants se redistribuent.

L'effet du B sur la siliciuration de Ni était l'objet de plusieurs travaux. Les résultats obtenus ont montré un décalage de la séquence de formation des phases vers les hautes températures et un ralentissement de la cinétique de croissance de Ni_2Si et NiSi . [31,32]

En technologie, l'étude de la redistribution des dopants lors de la croissance des phases est primordiale car elle permet de moduler les propriétés des transistors. Entre autre cette étude est assez compliquée car elle dépend de la conjugaison de plusieurs facteurs activés thermiquement. Parmi ces facteurs, nous citons la solubilité des dopants dans le silicium et dans chaque siliciure en présence, la cinétique de déplacement de chaque interface et ainsi les coefficients de diffusion des dopants dans les siliciures en croissance et dans le silicium lui-même. Ainsi on peut conclure que l'étude est assez délicate ce qui peut justifier la divergence des résultats des investigations réalisées dans ce domaine.

Il a été montré que le B diffuse aux joints de grains de $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ et ségrège à l'interface siliciure/Si et à la surface du siliciure [33] d'autres travaux ont montré que le B ségrège aux joints de grains de $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$. [34]

Les premières études sur la redistribution de l'As ont montré qu'il n'y a pas un rejet de l'As à l'interface siliciure/Si [35,36] par contre il se redistribue d'une façon homogène en volume du siliciure. Cependant, le rejet de l'As aux interfaces, a été mentionné lors de la croissance des deux phases $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ et NiSi , à l'interface siliciure/silicium et profondément dans le silicium. [37,38]

Les anciens travaux sur la redistribution des dopants utilisent RBS comme technique de caractérisation. Récemment, c'est le SIMS qui devient la technique incontournable pour ce type d'étude.

Des résultats divergents sont obtenus lors de l'étude de l'effet de l'As sur la cinétique de croissance des siliciures de Ni. Il a été montré que, l'As[36] et le P[39] stimulent la croissance de Ni₂Si.

La figure (I.6) présente des mesures de X-MET réalisées sur 13nmNi/Si implanté en B(a) et en As (b) recuit à 300°C. La figure met en évidence l'effet important des dopants sur la séquence de formation des phases dans le système Ni/Si.

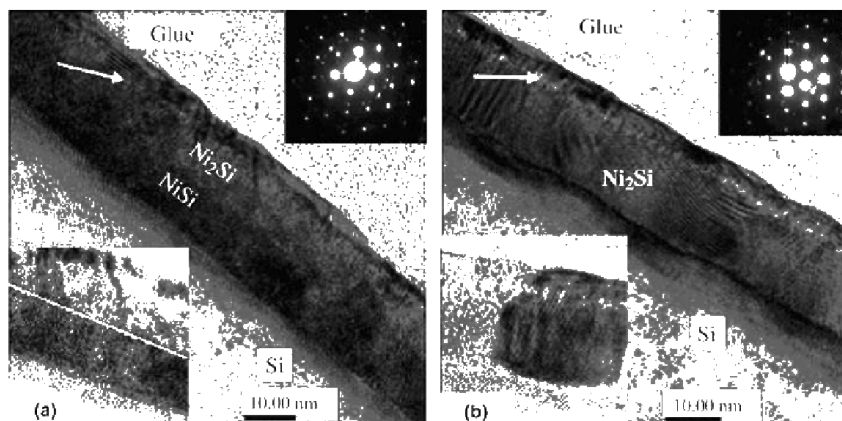


Figure I.6. XTEM images pour p-(a) et du n-siliciure (b) formé à 300 C°.[40]

En effet, pour la même température de recuit un retard dans la formation de NiSi est mentionné en présence de l'As par rapport au B.

Chapitre II

*Méthodes de dépôt et
techniques de caractérisation*

Ce chapitre présente la méthode d'élaboration de nos échantillons ainsi que les techniques de caractérisation.

II.1.Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons la méthode de déposition par voie physique (PVD) "Pulvérisation cathodique" (pour former une couche mince de nickel sur un substrat de silicium). Nous détaillons également la procédure de nettoyage des substrats de silicium avant dépôt.

Dans le cadre de ce mémoire, nous avons caractérisés largement nos échantillons par la diffraction des rayons X « classique » (DRX) et la DRX en temps réel « in situ » alors une description détaillée de cette technique sera présentée.

II.2. Technique d'élaboration des couches minces

On distingue deux grandes catégories de méthodes d'élaboration de couches minces : les méthodes physiques, telles que la pulvérisation ou l'évaporation, et les méthodes chimiques, comme la CVD (chemical vapor deposition). Les méthodes physiques sont en général utilisées en recherche, alors que les méthodes chimiques sont utilisées industriellement, à cause de leur meilleur rendement (vitesse de dépôt plus grande) et les moindres coûts. Dans le domaine des films minces magnétiques, il nous faut maîtriser des dépôts ayant des épaisseurs de quelques angströms, et ceci est beaucoup plus facile à réaliser avec les méthodes physiques. Parmi les méthodes chimiques, nous noterons que les méthodes d'électrolyse qui donnent également de très beaux résultats.

La figure (II.1) résume les différents classements des méthodes d'élaboration des couches minces.

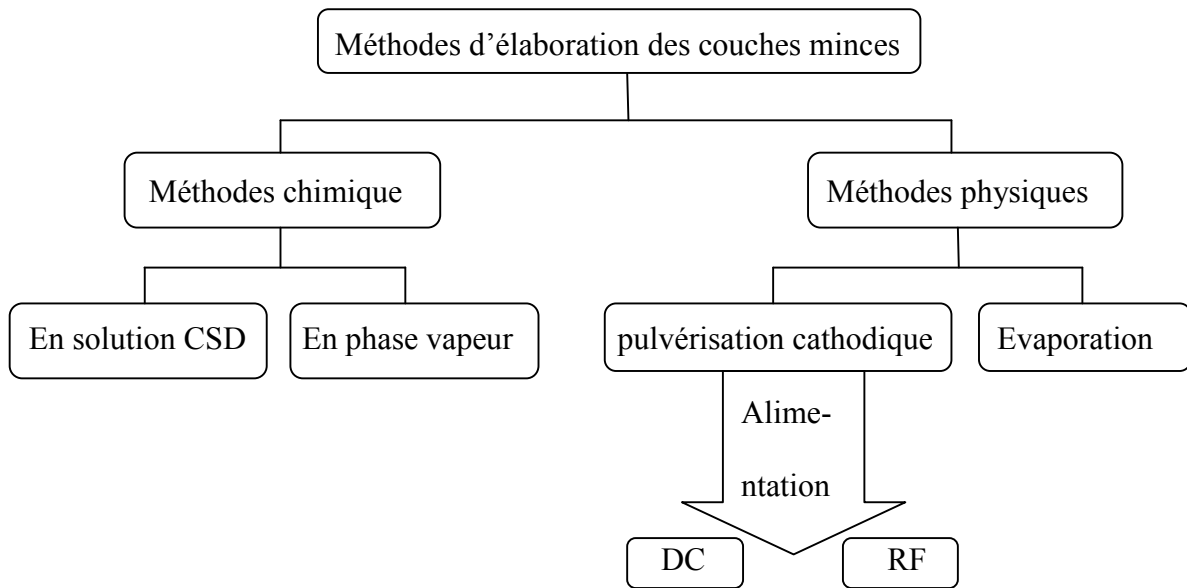


Figure II.1. Classement schématique des différentes méthodes d'élaboration des couche minces

II.3. Nettoyage des substrats

Des plaquettes de Si (100) non dopés, d'épaisseur 700 μm et de diamètre de 20cm, sont utilisées comme substrat. Puisque le silicium s'oxyde très rapidement sous l'air ; l'oxyde natif forme une couche de quelques nanomètre à la surface, cette dernière joue le rôle d'une barrière de diffusion ou de réaction entre le silicium et tout autre élément. Avant chaque dépôt, les substrats subissent donc une attaque chimique dans un bain de solution d'acide fluorhydrique (HF) dilué à 5% permettant d'ôter cet oxyde natif. Les plaquettes de silicium sont séchées après le bain sans être rincées. Après nettoyage de la surface, l'échantillon est introduit dans l'enceinte de la pulvérisation cathodique.

II.4. Dépôt par pulvérisation cathodique

Dans cette méthode (Figure II.2), le substrat est mis dans une enceinte contenant un gaz (en général de l'Argon) à basse pression, dans lequel on provoque une décharge électrique. Cette décharge a pour rôle d'ioniser les atomes de gaz. Les ions ainsi obtenus sont accélérés

par une différence de potentiel et viennent bombarder une cathode constituée du matériau à déposer (cible). [41,42] Sous l'impact des ions accélérés, des atomes sont arrachés à la cathode et sont déposés sur le substrat. Dans certains cas, on introduit dans l'enceinte en plus de l'argon un gaz qui va réagir chimiquement avec les atomes pulvérisés pour former le matériau que l'on désire obtenir. Alors, on a une pulvérisation cathodique réactive. Cette méthode permet d'avoir des dépôts de faible résistivité et des couches de bonne stœchiométrie ayant une transmission moyenne dans le visible. [43]

L'avantage de la méthode de pulvérisation cathodique est de pouvoir réaliser des dépôts sous atmosphères contrôlées. Cependant, le coût trop élevé de l'installation, associé à un faible taux de production fait de la pulvérisation cathodique une technique réservée à des applications spécifiques réduites.

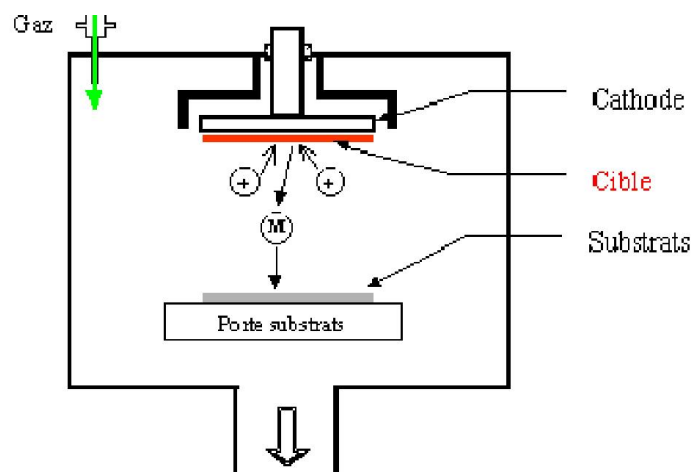


Figure II.2. Schéma conventionnel d'un pulvérisateur cathodique

II.5. Diffraction des rayons X

II.5.1. Introduction

La diffraction des rayons X est l'une des méthodes les plus utilisées dans la caractérisation des matériaux. Elle permet de remonter aux distances interatomiques et l'arrangement des atomes dans les réseaux cristallins (structure cristallographique). Comme les rayons X sont diffractés de façon différente par les éléments du réseau suivant la

construction de ce dernier, l'irradiation de la matière par des rayons X permet de connaître sa nature cristallographique.[44] Par ailleurs, elle permet d'avoir accès à des informations physiques sur les cristaux, notamment leurs tailles et leurs orientations. Elle se décline sous différents principes et techniques.

II.5.2. Le principe de fonctionnement

La technique est basée sur la diffraction d'un faisceau de rayons X monochromatique de manière constructive par les plans réticulaires d'un matériau cristallin. La condition d'interférence constructive est donnée par la loi de Bragg. Pour une série de plans réticulaires parallèles équidistante de distance interréticulaire d_{hkl} dont les indices de Miller (hkl).

Un faisceau parallèle et monochromatique de rayons X frappe les plans selon un angle d'incidence θ_{hkl} . Chaque plan réfléchissant seulement une petite fraction du rayonnement. La différence de marche entre les rayons réfléchis par deux plans consécutifs est :

$2d \sin\theta$ (figure II.3). D'après la loi de Bragg :

« Une interférence constructive entre ces rayons réfléchis apparaît quand la différence de marche est un multiple entier de la longueur d'onde λ ». L'équation de Bragg peut s'écrire simplement sous la forme :

$$2d_{hkl} \cdot \sin(\theta_{hkl}) = n \cdot \lambda \dots\dots\dots(\text{II.1})$$

Où:

d : la distance interatomique

λ : la longueur d'onde des rayons X

θ : l'angle entre le faisceau incident de rayons X et la surface de l'échantillon

n : l'ordre de la diffraction (n étant entier)

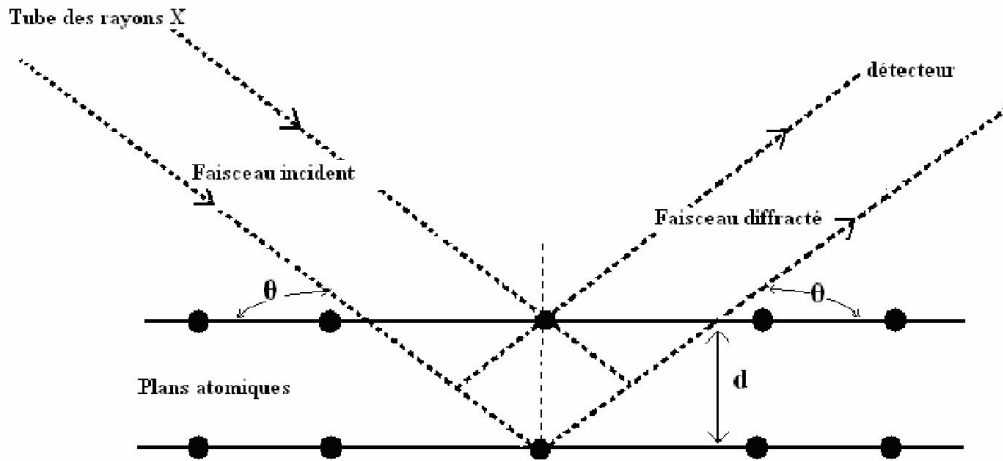


Figure II.3. Diffraction des rayons X.

II.6. La diffraction des rayons X in situ :

La diffraction des rayons X (DRX) in situ est une technique incontournable pour l'étude des transformations des phases et leur identification. En effet, contrairement à la DRX ex situ, les mesures in situ permettent de suivre avec une grande précision les transformations des phases au cours des recuits, en réduisant le temps d'acquisition, sans rater des étapes transitoires. La technique permet également de suivre l'évolution des contraintes lors de la formation et la croissance des phases.

II.6.1. Description du dispositif :

Le dispositif utilisé est un diffractomètre commercial « Philips X'pert MDP ». Les rayonnements X sont produits à l'aide d'un tube de Cu, chauffé avec un courant électrique, son refroidissement est assuré par une circulation d'eau.

La détection des rayons X diffractés est assurée par deux détecteurs : un est utilisé pour la géométrie Bragg-Brentanno (mode θ - 2θ) et l'autre est adapté à la géométrie film mince. Le diffractomètre dispose aussi de trois porte échantillons : un pour les caractérisations ex situ et deux autres, selon la température atteinte, sont dédiées aux caractérisations in situ :

- le « spinner » est désigné pour les caractérisations ex situ des poudres ou des plaquettes, le spinner permet de faire des rotations au cours des caractérisations ce qui assure une homogénéité de diffraction.
- les chambres « TTK450 » et « HTK1200 » permettent de réaliser des analyses de diffraction en température jusqu'à 450 et 1200°C respectivement, les caractérisations sont réalisées sous un vide de 10^{-6} mbarr.

Nous avons utilisé la géométrie Bragg-Brentano pour suivre la formation des siliciures en fonction de la température (par palier de température) lors des recuits isochrones.

La vitesse maximale de montée en température est 35°C/min, quand la température souhaitée est atteinte le diffractomètre exerce des balayages successifs de l'échantillon. Nous avons donc un suivi dans le temps de l'évolution des pics de diffraction.

Chapitre III

*Résultats expérimentaux et
discussions*

III.1. Introduction

Dans la littérature, le schéma de réaction qui mène à la formation de la phase souhaitée NiSi est encore mal connu. En effet, le diagramme d'équilibre reporte la formation d'au moins cinq phases riches en Ni. La sélection de telle ou telle phase dans le schéma de réaction est sensible à plusieurs paramètres. On cite comme exemples (non exhaustifs) l'épaisseur du film déposé, état de l'interface, la présence des dopants, type, concentration....

Le but envisagé dans ce mémoire de comprendre les mécanismes de formation des phases riche en Ni qui se forment à basses températures et qui précèdent la formation de NiSi.

Dans ce chapitre, nous proposons le plan suivant : nous présentons d'abord les mesures de DRX réalisées sur l'échantillon référence (50nmNi/Si(100)) entre 200 et 900°C. En effet, les recuits isochrones sont mieux adaptés à l'étude des mécanismes de formation des phases. On étudie dans un deuxième temps l'effet des dopants (As et B) qui sont utilisés en technologie, sur la formation des phases. On s'intéresse aux phases riches en métal, alors on réduit l'intervalle de température entre (200 et 400°C). Enfin, nous comparons les mesures de DRX réalisées en présence des dopants avec celui de l'échantillon référence.

III.2. Caractérisations par la diffraction des rayons X in situ (DRX)

Les échantillons ont été caractérisés en temps réel par diffraction des rayons X (DRX) in situ en géométrie Bragg-Brentano. Cette méthode expérimentale permet de définir rigoureusement, la séquence de formation des phases formées, et les températures d'apparition de chaque phase, du système Ni/Si en film mince.

III.2.1. Caractérisation de 50nmNi/Si(100) : échantillon référence

La figure (III.1) est une série de spectres de diffraction enregistrée dans la gamme angulaire 2θ entre 40 et 50° réalisé sur un échantillon de 50nmNi/Si(100) entre 200 et 900°C avec une rampe de 5°C/min. Ce diffractogramme est en 3D, sur l'axe des abscisses ont lit les angles de Bragg, l'axe des ordonnées présente les températures de recuit, alors que les intensités des pics sont déduites à partir de la dégradation des couleurs du rouge (le plus intense au bleu (moins intense)).

La figure (III.1) montre la présence de plusieurs phases : le film de Ni situé à 44° commence à se consommer vers 200°C, pour donner naissance au premier siliciure δ -Ni₂Si préparé par les deux pics (211) et (020) à 45 et 48° respectivement.

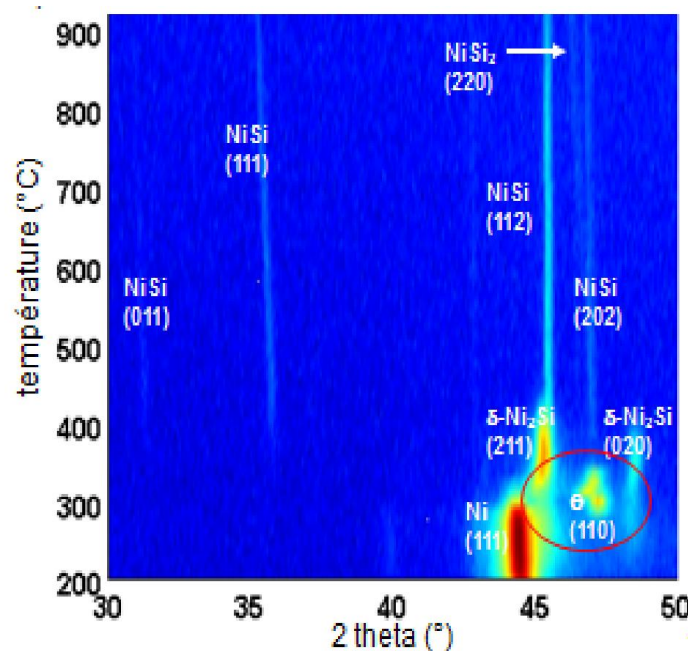


Figure III.1-Diffractogrammes de DRX in situ en géométrie Bragg-Brentano réalisé sur 50nm Ni déposé sur un substrat Si(100) durant une rampe de température (5°C/min) entre 200 et 900°C.

La deuxième phase θ -Ni₂Si se forme en Ni, apparaît aux alentours de 315°C son pic est centré autour de 47°, elle croît simultanément avec δ -Ni₂Si. Les deux phases croissent au profit du film de Ni, la diminution de son intensité témoigne cet effet.

Quand ce dernier est complètement consommé, les pics des deux phases (δ -Ni₂Si et θ -Ni₂Si) se déplacent vers les grands angles, ainsi la phase δ -Ni₂Si croît au dépend de θ -Ni₂Si phase (encerclé).

Généralement le déplacement des pics de DRX vers les grands angles est tributaire de la relaxation des contraintes. Il est bien connu que la différence de volume entre un atome de Si et une molécule siliciure formée à l'interface de réaction est à l'origine de ces contraintes. Dans le cas du système Ni/Si, cette différence de volume (entre Si et δ -Ni₂Si) est importante elle est de 66%. Ce qui justifie le shift important sur les pics de DRX à la fin de la formation de δ -Ni₂Si.

Revenant aux mesures de DRX, quand le film de Ni est totalement consommé, la phase NiSi croît au dépend de δ -Ni₂Si ; elle reste stable jusqu'à 700°C. De 700 jusqu'à 900°C, la phase NiSi₂ est formée. Elle croît par consommation de NiSi. La phase NiSi₂ caractérisée dans cette gamme angulaire par un seul pic de faible intensité centré à 47°.

Si on revient au diagramme d'équilibre présenté au chapitre I (c. f. fig. 1.4), nous mentionnons, pour le même système, une grande différence entre les réactions en film mince et celles en massif.

- ✓ La phase θ -Ni₂Si se forme en films minces à 300°C, alors en massif c'est une phase non stœchiométrique métastable elle se forme à 825°C !
- ✓ Les températures de formation des phases, en film mince, sont très basses par rapport à celles mentionnées en massif.

- ✓ En film mince et à l'exception de la phase δ -Ni₂Si, on note l'absence de toutes les phases stables riches en Ni mentionnées sur le diagramme d'équilibre.

En réalité, l'absence de certaines phases, en film mince alors qu'elles sont prévues par le diagramme d'équilibre est un comportement commun à plusieurs systèmes. Il est expliqué et dépend du mécanisme de croissance des phases par des limites cinétique ou énergétique.

- Dans le cas où la croissance de la phase (absente du schéma de réaction) est contrôlée par la germination alors en film mince la barrière de germination doit être plus importante que la phase ne peut pas la franchir donc elle ne peut se former.
- Dans le cas où la croissance de la phase est contrôlée par la diffusion et elle n'apparaît pas en film minces, éventuellement sa cinétique de croissance est lente par rapport au déplacement des interfaces en films minces ainsi cette phase sera ratée du schéma de réaction.

III.2.2. Caractérisation de 50nmNi/Si (dopé/implanté) :

En technologie, les substrats de silicium utilisés sont implantés pour former des jonctions, alors nous jugeons utile d'étudier l'effet des dopants sur la formation des phases discutée dans l'échantillon référence. Deux gammes d'échantillons sont utilisées :

- 1) Dopage homogène : Nous commençons par l'étude de l'effet des dopants introduits de façon homogène lors de la fabrication du silicium monocristallin, en faibles concentrations.¹

¹Les concentrations choisies dans les deux cas sont au-dessous de la limite de solubilité.

- 2) Implantation ionique : les caractérisations réalisées lors de la réaction de 50nmNi avec des substrats de silicium implantés (juste à la surface) avec des concentrations plus importantes.

Une fois les dopants sont implantés dans les substrats avec les doses et les énergies adéquates, nous avons effectué des recuits thermiques rapides (RTA l'acronyme de rapid thermal annealing) à hautes températures (1000°C) pour activer

Les dopants et participer ainsi dans la conduction du courant (les dopants sont inactifs s'ils occupent les sites de substitutions dans la matrice de Si et/ou forment des précipités).

Le tableau III.1 résume les conditions de préparation des échantillons utilisés, On note que les concentrations des dopants choisies sont celles utilisées dans l'industrie.

a) Effet du dopage homogène

a.1) Préparation des échantillons : pour les substrats utilisés dans cette série d'échantillon, les dopants sont introduits au cours du tirage du Si(100) monocristallin. Alors, les dopants sont redistribués d'une façon homogène dans tout le wafer (ne forment pas une jonction) avec les concentrations suivantes :

$$C(B) = 5 \times 10^{19} \text{ et } C(As) = 10^{19} \text{ atm/cm}^3.$$

Dépôt par pulvérisation cathodique de :

I) 50nmNi /Si

a) non dopé

b) type n(As)($C=4 \times 10^{18} - 10^{19} \text{ As/cm}^3$)c) type p(B)($C=2 \times 10^{19} - 5 \times 10^{19} \text{ B/cm}^3$)II) 70nmNi/Si implanté (dose $1 \times 10^{15} \text{ atm/cm}^2$), RTA ($T=1000^\circ\text{C}$)a) As^+ ($C=2 \times 10^{20} \text{ As/cm}^3$)b) B^+ ($C=10^{20} \text{ B/cm}^3$)

Tableau III.1les conditions de dopage des substrats de Si.

a.2) Caractérisations en DRX

50 nm Ni/p-Si : La réaction de 50 nm Ni avec p-Si au cours du recuit isochrone est présentée sur la figure III.2 (gauche). Nous remarquons sur le diffractogramme l'apparition des mêmes pics enregistrés dans l'échantillon référence avec les deux phases $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ et $\theta\text{-Ni}_2\text{Si}$ leur formation est simultanée jusqu'à 320°C .

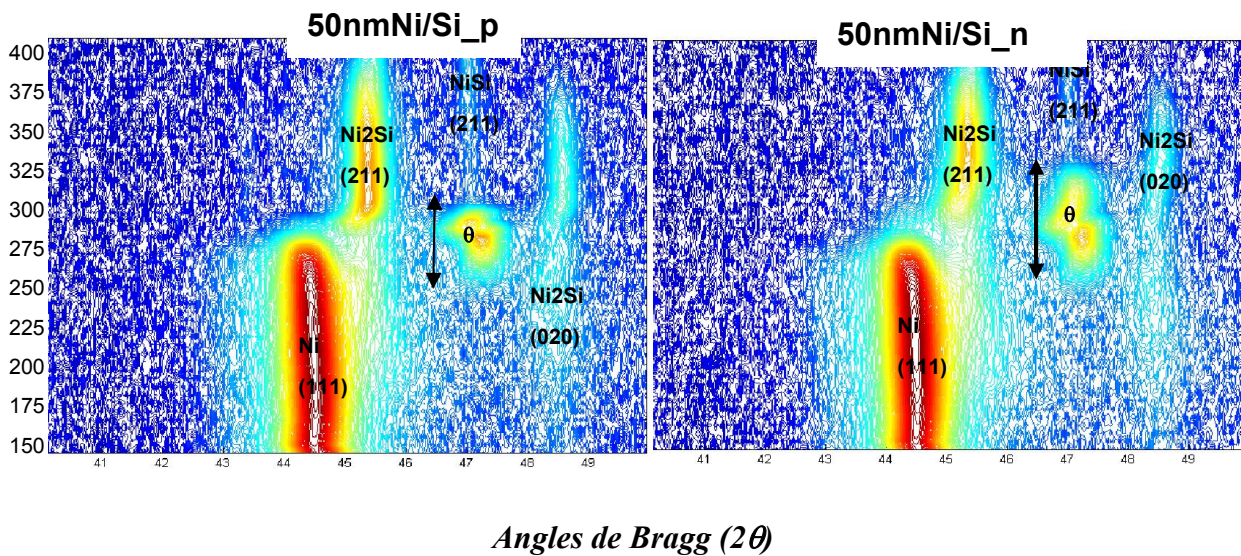


Figure III. 2- Diffractogrammes de DRX in situ enregistrés lors d'un recuit isochrone de 150 à 400°C (5K/min) réalisés sur 50nmNi déposé sur (droite) n-Si et(gauche) p-Si

A haute température la phase θ -Ni₂Si et Ni sont totalement consommés et la phase δ -Ni₂Si commence à se consommer au profit de NiSi.

50 nm Ni/n-Si : La figure III. 2 (droite) présente les diagrammes de DRX in situ enregistrés, lors d'un recuit isochrone de 150 à 400°C, d'un échantillon 50 nm Ni/n-Si. Les mesures de DRX affichent les mêmes pics enregistrés sur l'échantillon référence et qui suivent la même séquence des phases (c. f. Fig III.1). δ -Ni₂Si est le premier siliciure qui se forme. Nous remarquons sa présence simultanée avec θ -Ni₂Si jusqu'à 330. La phase θ -Ni₂Si commence à se consommer et la phase δ -Ni₂Si continue sa croissance jusqu'à la consommation totale du film de Ni ; où la phase NiSi apparaît, elle croît au dépend de δ -Ni₂Si.

Il est important de souligner qu'en présence de l'As, le domaine de stabilité en température de la phase θ -Ni₂Si est plus grand par rapport aux deux cas précédents. Nous remarquons clairement sur ce diffractogramme que le pic de la phase θ -Ni₂Si se déplace en position vers les grands angles quand le film de Ni est complètement consommé. Après il se déplace vers les petits angles puis se consomme. Ce comportement est observé sur les pics de la phase θ -Ni₂Si dans les deux diffractogrammes présentés précédemment.

Alors on se pose la question, est ce qu'on va avoir les mêmes shifts du pic de θ -Ni₂Si sur les prochains diffractogrammes ?? A quoi est due cette allure étrange du pic de DRX de θ -Ni₂Si ??

En comparant les deux diffractogrammes de la figure III.2 Nous remarquons :

- Un ralentissement de la cinétique de consommation de Ni est mentionné pour 50nmNi/p-Si, ce résultat est en bon accord avec celui de Lavoie et al. [45]
- Le dopage homogène en As n'a pas d'effet important sur le schéma de réaction ni sur la consommation de Ni.

- La température d'apparition de la phase θ -Ni₂Si est la même pour les trois échantillons ; elle est indépendante du type de substrat

b) Effet de l'implantation ionique

b.1) Préparation des échantillons : Après nettoyage des substrats implantés (voir tableau III.1) par HF dilué 5% pendant 1min, un film de 70 nm de Ni²a été déposé par pulvérisation cathodique sur les deux types de substrats: Si implanté en As et en B (voir tableau III.1). Dans la suite du manuscrit, on note Si(As+) et Si(B+) les échantillons implantés respectivement en As et en B.

b.2) Caractérisations en DRX

70 nm Ni/Si(B+) : La figure III.3(gauche) présente les diffractogrammes in situ enregistrés lors des recuits isochrones de 150 à 450°C au cours de la réaction de 70 nm Ni avec Si (B+). Nous remarquons que la séquence des phases est différente par rapport à celle enregistrée dans l'échantillon référence. D'abord le δ -Ni₂Si est dans tous les cas le premier siliciure qui se forme. Cependant, et contrairement à l'effet de l'As (Fig III. 3 (droite)), nous mentionnons l'absence du pic de la phase θ -Ni₂Si. De plus, le ralentissement de la cinétique de consommation du film de Ni s'accroît par rapport au dopage homogène en B.

Généralement, l'absence du pic de DRX sur les diffractogramme est justifiée par

- Soit la phase θ -Ni₂Si a changé sa texture en présence du B à la surface du substrat. Cela entraîne une modification des propriétés de l'interface de réaction.

² Les substrats de Si implantés avec de telles concentrations n'étaient pas disponibles, dans le marché, sans dépôt. Alors on était obligé de les acheter avec de telle épaisseur (70nm) au lieu de déposer au laboratoire l'épaisseur qui nous convient (50nm pour que la comparaison soit rigoureuse).

- Soit la phase θ -Ni₂Si s'est formée en faible quantité (ou elle est carrément supprimée par l'effet du B) au point qu'on n'arrive pas à la détecter en DRX.

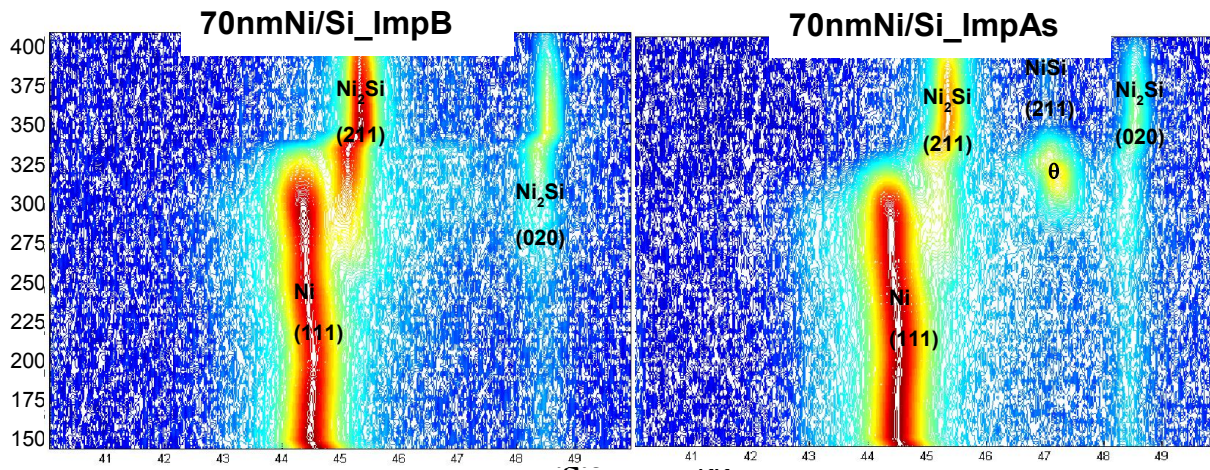


Figure III.3- Diffractogrammes de DRX in situ enregistrés lors d'un recuit isochrone de 150 à 450°C (5K/min) réalisés sur 70 nm Ni déposé sur Si(B+) (gauche) et Si(As+) (droite)).

70 nm Ni/Si(As+): La réaction de 70 nm Ni avec Si (As+) lors du recuit isochrone est présentée sur la figure III.3 (droite). Nous remarquons la phase δ -Ni₂Si se forme à plus basse température par rapport à celle enregistrée dans l'échantillon implanté en B. La phase θ -Ni₂Si apparaît à la même température mentionnée dans les cas précédents. Quand le Ni est complètement consommé, le NiSi croît au dépend de δ -Ni₂Si.

Le retard dans la cinétique de la consommation du film de Ni observé dans le cas de la présence du B (dopage homogène et implantation ionique) est peut être justifié par la ségrégation éventuelle des atomes de B aux joints de grains de δ -Ni₂Si. d'un autre côté, ces derniers constituent des chemins préférentiels pour la diffusion du Ni. Ainsi, la diffusion du

Ni est entravée par les atomes de B ce qui peut ralentir la consommation du film de Ni pour la formation de $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$.

Revenant aux deux shifts observés sur les pics de la phase $\theta\text{-Ni}_2\text{Si}$

Le déplacement vers les grands angles à hautes températures est classique, il a lieu à la même température du déplacement du pic de la phase $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ qui correspond à la relaxation des contraintes déjà discuté dans l'échantillon référence.

Le shift vers les grands angles puis vers les petits angle observé sur le pic de $\theta\text{-Ni}_2\text{Si}$ dans tous les cas étudiés (à l'exception de 50nmNi/Si(B+)) est expliqué par son mécanisme de croissance qu'on l'explique comme suit:

La phase $\theta\text{-Ni}_2\text{Si}$ croît à l'interface de réaction en équilibre avec Si, plus précisément entre $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ et Si ; elle croît par consommation de $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ en s'enrichissant en Si. Quand le Ni est totalement consommé la phase NiSi se forme à l'interface de réaction alors $\theta\text{-Ni}_2\text{Si}$ se trouve en équilibre avec NiSi (entre NiSi et $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$). Comme $\theta\text{-Ni}_2\text{Si}$ c'est une phase non stoechiométrique, ce changement d'équilibre aux interfaces est accompagné par un changement de composition et ainsi elle devient moins riche en Si et elle continue sa croissance car elle est encore stable. Bien évidemment, le $\theta\text{-Ni}_2\text{Si}$ commence à se consommer au profit de $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ [46] quand elle devient instable. En effet, la concentration en Si est au dessous de celle prévue par le diagramme d'équilibre.

Suivant la loi de Bragg, quand le $\theta\text{-Ni}_2\text{Si}$ s'appauvrit en Si son paramètre de maille devient plus important alors le shift du pic de DRX serait vers les petits angles.

Une autre remarque qui peut être tirée de l'ensemble des diffractogrammes est l'allure du pic de Ni. Juste au début du recuit, nous remarquons qu'il se déplace vers les petits angles. Ce déplacement est moins clair sur le diffractogramme de l'échantillon référence (réalisé entre 200-900°C). Cette allure est peut être justifiée par :

- ✓ Une croissance anormale des grains de Ni et/ou une tendance vers un changement de texture suivant la direction (111).
- ✓ La formation de la phase Ni₃Si au cours du dépôt (son pic de DRX est superposé à celui du Ni) et elle se consomme quand la température du recuit augmente.

Une autre remarque importante mentionnée dans ce travail, est que les différents diffractogrammes présentés dans le cadre de ce travail ont montré que la phase θ -Ni₂Si apparaît à la même température indépendamment du type de substrat. Cela est expliqué par le fait que la formation de θ -Ni₂Si est contrôlée par la germination et la croissance latérale.



Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif du présent travail est de comprendre les mécanismes de formation des phases dans le système Ni/Si. Les études ont été réalisées lors de la réaction à l'état solide de 50nmNi déposé sur différents substrats de silicium monocristallin par pulvérisation cathodique durant des recuits isochrones.

Les caractérisations en DRX in situ durant les recuits isochrones ont permis de dégager les mécanismes de formation des phases. La séquence de formation des phases riches en Ni est simultanée : la phase δ -Ni₂Si est le premier siliciure qui se forme et croit par consommation du film de Ni suivis par la formation de la phase θ -Ni₂Si. Les deux siliciures croissent simultanément. Finalement, NiSi croit par consommation de δ -Ni₂Si après la consommation de θ -Ni₂Si.

Le mécanisme de croissance de la phase θ -Ni₂Si est déduit à partir de l'évolution de son pic de DRX lors des recuits.

Les recuits isochrones réalisés lors de la réaction de 50 nm Ni avec des substrats de Si implantés différemment sont investigués par DRX in situ. Les résultats obtenus ont montré que la séquence de formation des phases dépend de la concentration et du type des dopants. Dans tous les échantillons, la phase δ -Ni₂Si est le premier siliciure qui se forme suivis par le θ -Ni₂Si. Ce dernier se forme à la même température indépendamment du type de substrat. Cela nous laisse supposer que, la formation de cette phase est contrôlée par germination et croissance latérale.

Les faibles concentrations des dopants introduits par dopage homogène n'ont pas d'effet important sur la formation des phases. Alors que, des concentrations égales ou supérieures à 10^{21} atm/cm³ introduites par implantation ionique modifient la séquence de

formation des phases. Les mesures de DRX réalisés lors de la réaction de Ni avec des substrats implantés en B nous laisse supposer que,

- ✓ la phase θ -Ni₂Si change sa texture par rapport à celle mentionnée dans les autres échantillons
- ✓ la suppression de cette phase.

La réaction à l'état solide entre Ni et Si (dopé homogène en As) mène à la formation d'une quantité plus importante de θ -Ni₂Si par rapport à la référence. La compréhension de cet effet fait appel à l'étude microstructurale de la redistribution de l'arsenic lors de la croissance des phases en MET.

REFERENCES

- [1]. J. Li, E. Seidel and J. W. Mayer, Material Research Society Bulletin [MRS] XIX (8), p15, (1994).
- [2]. <http://perso.orange.fr/Michel.hubin/physique/phys.htm>.
- [3]. N. Bouaouadja, Matériaux métalliques, Office Des Publications Universitaires.
- [4]. H. Jiang, H. J. Wlatlaw, M. Ostling, F. M. D'heule, C. S. Pettrson, J. Appl. Phys 65, p567, (1989).
- [5]. J. M. Poate, K. N. Tu, and J. W. Mayer. Thin films interdiffusion and reaction. □Wileyinterscience, New York (1978).
- [6]. M. Milosavljevic, S. Dhar, P. Shaaf, N. Bibic, Y-L. Hung, M-Seibt, K. P. Lieb, J. Appl. Phys. 90 (2001) p 4474.
- [7]. R. M. Walser, and R. W. Bene, Appl. Phys. Letters, 28 (1996) p 624.
- [8]. S. S. Lau, J.W.Mayer et K. N. Tu, J. Appl. Phys, 49, p4005, (1978).
- [9]. T. G. Finstad, A Xe marker study of the transformation of Ni₂Si to NiSi in thin films, Physica status solidi (a), p. 223 (1981).
- [10]. F. M. d'Heurle, C. S. Petersson, L. Stoltet B. Strisker, Diffusion in intermetallic compounds with the CaF₂ structure: A marker study of the formation of NiSi₂ thin films, Journal of applied physics, 53, p. 5678 (1982).
- [11]. F. M. d'Heurle, C. S. Petersson, J. E. E. Baglin et al, Formation of thin films of NiSi : metastable structure, diffusion mechanisms in intermetallic compounds, Journal of applied physics, 55, p. 4208 (1984).
- [12]. T. Barge, P. Gas, F. M. D'heurle. Analysis of the diffusion controlled growth of cobalt silicides. Journal of Material Research, 10, no. 5, p. 1134, (1995).
- [13]. J. C. Ciccariello, N. Guelton, S. Poize et al, Lattice and grain boundary diffusion in bulk

REFERENCES

- silicides: case of Ni₂Si. Defect and diffusion Forum, vol. 66, p1377, (1989).
- [14]. R. Pourtois, C. L. Ramiel, S. S. Lau et al, Radioactive silicon as a marker in thin- film silicided formation. Applied physics Letters, , vol. 30, p. 501 (1977).
- [15]. P. Gas, F. M. D'heurle, Formation of silicide thin films by solid state reaction. Applied Surface Science, vol.73, p153, (1993).
- [16]. T. G. Finstad, A Xe marker study of the transformation of Ni₂Si to NiSi in thin films. Physica Status Solidi (a), vol. 63, issue 1, p223, (1981).
- [17]. F. M. D'heurle, C. S. Petersson, L. Stolt et al, Diffusion in intermetallic compounds With the CaF₂ structure: A marker study of the formation of NiSi₂ thin films. Journal of Applied Physics, vol. 53, p5678; (1982).
- [18] F. M. d'Heurle, P. Gas, Jour. Mater. Res., 1(1986) 205
- [19] F. M. d'Heurle, P. Gas, J. Philibert, Sol. Stat. Phen., 41(1995) 93.
- [20]. K. Maex, M. Von Rossum, Properties of Metal Silicides. EMIS Data Reviews. Vol. 14, INSPEC, (1995).
- [21]. M. Tinani, A. Muelier, Y. Gao et al, In situ real time study of nickel silicide phase formation. Journal of Vacuum Science & Technology B, vol. 19, n°2, p376, (2001).
- [22]. Florian Cacho, « Etude et simulation de la siliciuration du nickel : application dans les technologies MOS », Thèse doctorat, Ecole des mines de Paris (2005).
- [23]. M. Wittmer, K. N Tu, Phys. Rev., B29 (1984) p 2010.
- [24]. S. P. Murarka, D. S. Williams, Jour. Vac. Sci. Tech. B, 5(6), (1987) 1674.
- [25]. I. Blum, A. Portavoce, K. Hoummada, G. Tellouche, L. Chow, D. Mangelinck, Phys. Statu Solidii 8(3) (2011) 670
- [26]. I. Blum, A. Portavoce, D. Mangelinck, R. Daineche, K. Hoummada, J. L. Labar, V. Carronand C. Perrin, Jour. Appl. Phys. 104 (2008) 113412.

- [27].D. Nobili, S. Solmi, A. Parisini, M. Derdour, A. Armigliato, L. Moro, Phys. Rev. B, 49(4)(1994) 2477.
- [28].S. Solmi, E. Landi, F. Bruffaldi, Jou. App. Phys. 68(7) (1990) 3250.
- [29].S. Solmi, A. Parisini, R. Angelucci, A. Armigliato, D. Nobili, L. Moro , Phy. Rev. B, 53(12) (1996) 7836.
- [30]F. M. d'Heurle (1986), Materials properties of silicides for VLSI technology, in solid statedevices (1985), Balk, O. G. Folberth Eds., Elsevier Science Publishers, p. 213
- [31].J. Rinderknechet, H.Prinz, T.Kammeler, N.Schell, E. Zshech, K.Wetzig, T. Gessner, Microelec. Eng. 70 (2003) 226
- [32].M. A. Pawlak, J. A. Kittl, O. Chamirian, A. Vedoso, A. Lauwers, T. Schram, K. Maex, A.Vantomme, Microelec. Eng. 76 (2004) 349.
- [33].C. Zaring, H. Jiang, B. G. Svenson, M. Ostling, App. Sur. Scien. 53 (1993) 147
- [34].V. V. Tokarev, A. I. Demchenko, A. I. Ivanov, V. E.Borisenko, Appl. Surf. Scien.A44 (1990) 241.
- [35].M. Wittmer, T. E. Seidel, Jour. App. Phys., 49(12) (1978) 5827.
- [36].A.Wittzman, A.Dittmar, K. Gartner, G.Gotz, Physica status solidi A, 91 (1985) 439
- [37].I. Ohdomarie, M. Akiyama, T. Maeda, M.Horie, C. Takebayashie, A. Ogura, T.Chikyo, I.Kimura, K. Yoneda, K. N. Tu, Jour. App. Phys., 56 (10) (1984) 2725.
- [38].M. A. Pawlak, T. Janseens, A. Lauwers, A. Vantomme, W. Vandervost, K. Maex, J. A. Kittl, App. Phys. Lett. 87 (2005) 181910
- [39].H. Takai, K. N. Tu, Phy. Rev. B, 38(12) (1988) 8121
- [40].Y.-L. Jiang et al. / Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 237 (2005) 160
- [41].Pere Roca i Cabarrocas, Thèse de Doctorat, Paris VII (1988).
- [42] .B. J. Lokhande, P.S. Patil, M.D, Uplane, Materials Letters 57 (2002)573.
- [43] .Y. Jiang, Thèse de Doctorat, Université de Paris-Sud (1992).

REFERENCES

[44]. Méthode Spectrométriques d'analyse et de Caractérisation Diffraction X, pp 7-8, Axe « Génie des procédés », Centre SPIN, Ecole des Mines de Saint-Etienne.

[45].D. Aime, thèse de Doctorat « Modulation du travail de sortie de grilles métalliques totalement siliciurées pour les dispositifs CMOS deca- nanométrique » Institut National des sciences appliquées de Lyon, 2007.

[46] M. Chaib Rabi, mémoire de Master « Etude des transformations des phases en DRX in situ » Département de Physique, Université de Msila, Algérie, 2015

Résumé

L'objectif de présent travail est d'étudier les mécanismes de formation des phases durant la réaction à l'état solide 50 nm Ni déposée par pulvérisation cathodique sur Si monocristallin.

Les caractérisations réalisées en DRX in situ lors des recuits isochrones entre (200 et 900 C°). Les résultats obtenus mettent en évidence une formation simultanée des phases riches en Ni ($\delta - Ni_2Si$ et $\theta - Ni_2Si$).

Alors que le $NiSi$ croit séquentiellement au dépend de $\delta - Ni_2Si$

L'implantation ionique des substrats de Si en As et en B modifie la séquence de formation des phaes. Le mécanisme de croissance des phases riches en Ni est discutée à partir de l'évolution des pics de DRX lors des recuits isochrones.

Mots-clés : Diffusion, Nickel, Couches minces, mécanisme, DRX in situ

Abstract

The aim of this work is to study mechanisms of growth of phases formed during solid state reaction of 50nmNi deposited by pulverization on silicon. Characterizations were performed by in situ XRD during isochronal annealing between (200 and 900C°). The obtained results show that Ni -rich phases ($\delta - Ni_2Si$ and $\theta - Ni_2Si$) grow simultaneously. However $NiSi$ phase grow sequentially by consuming the $\delta - Ni_2Si$ phase.

The ion implantation of Si substrates by As and B dopants modify the phase sequence. The growth mechanism of Ni-rich phases is discussed on the basis of the evolution of the XRD pics During isochronal ageing.

Keywords: Diffusion, Nickel, Thin films, mechanisms, DRX in situ.

ملخص

الهدف من هذا العمل هو دراسة الية تزايد حركية الاطوار خلال التفاعل في الحالة الصلبة ل50 نانومتر نيكيل متوضعة على صفيحة من السليسيوم احادي البلورة بواسطة السحق الكاثودي. طرق التوصيف المستعملة (انعراج الاشعة السينية خلال المعالجة الحرارية 200 الى 900م°)

بتطبيق تسخين متساوي الاديمومة و النتائج المتحصل عليها وضحت بدقة ان الاطوار ($\delta - Ni_2Si$ و $\theta - Ni_2Si$) تتشكل بموازاة

بعضها البعض بينما $NiSi$ تتشكل بعد فناء الطور $\delta - Ni_2Si$

السليكون بالبور و الارسونيك يغير ترتيب ظهور الأطوار آلية نمو الاطوار الغنية بالنيكل التطعيم الايوني لصفيحة نقشت انطلاقا من تطور منحنيات انحراف الأشعة السينية خلال التسخين المتساوي الاديمومة.

الكلمات المفتاحية: الانتشار , النيكل , الشرائح الرقيقة , الية , DRX in situ