

N° d'ordre...../Faculté des science/UMBB/2013

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE**

UNIVERSITE M'hamed BOUGURRA Boumerdes

**FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE**



Thèse de Doctorat

Présenté Par :

Mohamed Salah BENLATRECHE

Filière : Science Physique

Option : Semi-Conducteurs

**Caractérisation des dispositifs électroniques dans les technologies
MOS avancées**

Devant le jury :

Pr DJAMEL BENATIA	Prof.	U Batna	Président
Dr VICTOR TORTCHINE	MCA	UMBB	Rapporteur
Dr FAYÇALRAHMOUNE	MCA	UMBB	Co- Rapporteur
Pr TAREKFORTAKI	Prof	U Batna	Examineur
Dr NAHED DOKHANE	MCA	UMBB	Examineur
Dr ABDERRAOUF MESSAI	MCA	U Constantine 1	Examineur

Année Universitaire : 2012/2013

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

Dédicace

À la mémoire de mon père

À la mémoire de ma sœur

À la mémoire de madame Meriem Benrabah.

*À la mémoire de mon amie disparu Zine-eddine dans
les années 1990.*

*À m'a mère, Devant tous les sacrifices que tu consenti
pour moi, aucune dédicace ne saurait exprimer la
grandeur des sentiments que j'ai pour toi.*

À mes sœurs et mon frère

À mes beaux parents

À mes beaux-frères mes beaux sœurs

À mon neveu et mes nièces.

À Vous loulou (Zine-eddine) et Anes

*À la personne qui m'a soutenu dans les moments
difficile, et qui m'accompagné au cours de ces années
d'études avec patience.*

À toute ma famille.

À tous mes amis et mes collègues.
Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire de LIMOSE, à l'université Mohamed Bouguera de Boumerdes.

Je tiens à remercier vivement Monsieur Victor Toutchine, Maître de conférence à l'université Mohamed Bouguera de Boumerdes, qui a initié et dirigé mes travaux de recherche avec beaucoup de patience, de pédagogie et de bonne humeur.

Je témoigne toute ma gratitude à Monsieur Rahmoune façayl, Maître de Conférence à l'université Mohamed Boughera de Boumerdes pour avoir mobilisé son temps et sa compétence, afin d'accepter de co-diriger mon travail.

Je le remercie aussi pour m'avoir transmis son savoir scientifique.

Je remercie Monsieur Djamel, Benatia, Professeur à l'université L'hadj Lakhdar Batna, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury de soutenance de cette thèse.

J'adresse ma profonde reconnaissance à Monsieur Tarek Fortaki Professeur à l'université L'hadj Lakhdar Batna, pour sa participation à ce jury.

Je tiens à remercier Madame Nehadé Dokhane, Maître de Conférence à l'université Mohamed Bouguera de Boumerdes qui a accepté de juger ce travail.

J'exprime toute ma gratitude à Abderraouf MESSAI, Maître de Conférence à l'université Constantine 1, d'avoir accepté de faire partie de ce jury et d'examiner ce travail.

Je tiens également à remercier toutes mes amies: Krímo, Moustafa, Kamel, Fayçal, Issam, tarek

Et mes collègues.

Je tiens à adresser mes plus vifs remerciements à M Kadí Alí chef département de physique à l'université Mohamed Boughera de Boumerdes

Je remercie Monsieur M Kamel Badari pour ses précieux conseils et ses encouragements.

Merci à ma famille d'avoir toujours cru en moi ; pour m'avoir encouragée et soutenue pendant mes études, merci à tous qui m'on soutenue de prés ou de loín.

Sommaire

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

Chapitre I :

« Cadrage théorique des MOS »

1-Introduction	6
2-La technologie MOS et son évolution	6
2-1. Bref historique	7
2-2. Le transistor MOS architecture et principes de fonctionnement	8
2-3. Fonctionnement des transistors MOS	9
3- grandeurs caractéristiques du MOS	10
4-Développement des MOS et tendance vers les ultra-minces	11
4-1.les MOS ultra-minces (couche d'oxyde)	12
4-2.La structure Métal Isolant Semi-conducteur	14
4-3.Pénétration du Bore dans la structure du MOS	14
5-Les différents défauts dans les MOS	15
5-1. Défaut dans les MOS (défaut d'interface Si/SiO ₂)	15
5-2. Défaut dans les MOS au niveau de source et drain	17
6-Utilité des siliciures dans les MOS	17
7-Conclusion du chapitre I	19
8-Référence	20

Chapitre II :

« Technologie et modélisation de processus de réalisation des siliciures »

1-Introduction	24
2-But de la siliciurisation	24
3-Les siliciures dans les MOS	24
4-Cinétique de formation des siliciures	25
4-1. Définition thermodynamique	25
4-1-1.Définition thermodynamique	25
4-1-2.Rappel sur la diffusion en thermodynamique	28
4-2. Mécanisme de Formation des phases dans les siliciures	33
4-2-1. La diffusion réactive	33

4-2-2. La germination dans les siliciures	34
4-2-3. La croissance latérale des germes	35
4-3. Le processus de croissance des siliciures	36
4-3-1. Croissance simultanée de deux phases	38
4-3-2. Formation des phases	39
4-3-3. Simulation pour le système Ti/Si	41
4-3-4. Le facteur influant sur le taux de réaction	42
5- Le siliciure de titane	43
5-1. Le diagramme de phase du Titane-silicium	43
5-2. Structure cristalline des différentes phases du siliciure de Titane	44
6- Modèles de formation des siliciures	48
6-1. les mécanismes de formation des siliciures	48
6.1.1- La réaction Ti/Si et le Processus de formation des phases	48
6.1.2- Le Processus de la transformation des phases C49/C54	49
6-2. Le modèle de chaleur effective de formation	52
7- Conclusion	57
8- Référence	58

Chapitre III :

« *Élaboration du siliciure et les techniques de caractérisation* »

1-Introduction	63
2- élaboration du siliciure	63
3-Technique de caractérisation	64
3-1. Spectroscopie de masse des ions secondaires (SIMS)	64
3-1-1. Principe de l'analyse	64
3-1-2. Principe de la méthode	65
3-1-3. Caractéristiques générales	66
3-1-4. Appareil utilisé (CAMACA Ims3/4F)	67
3-1-5. Les limitations du SIMS	72
3-2. Caractérisation par RBS	73
3-2-1. Introduction	73

3-2-2. Principe de la méthode	73
3-2-3. Les facteurs cinématiques et analyse de masse	74
3-2-4. Analyse des couches minces	75
3-2-5. Perte d'énergie et l'analyse en profondeur	76
3-2-6. Analyse des couches minces	77
4-Référence	80

Chapitre IV :

« La siliciurisation et processus de formation de siliciure »

1-Introduction	82
2-La formation de siliciure de Titane	82
2-1. processus de formation du siliciure de Titane	82
2-2. Température de formation	82
3-Cinétique de formation de siliciure de titane	83
3-1. Les structures Ti/Si	83
3-2. Les structures TiN/Ti/Si structure encapsulées	86
4-Comportement de l'Arsenic dans le siliciure de titane	90
4-1. Effet des doses de dopants sur la cinétique de siliciurisation	92
4-2. Les causes de cette redistribution	93
4-3. Mécanisme de la redistribution	94
4-Conclusion	95
5-Références	96

Chapitre V

« Mise en œuvre du modèle EHF pour nos résultats expérimentaux »

1-Introduction	100
2-Modèles EHF en présence des impuretés	100
2-1. l'effet des impuretés	100
2-1-1. L'Influence des impuretés et des dopants sur la formation des siliciures	102
2-1-2. L'influence des dopants et des impuretés incorporés dans le substrat ou dans le film métallique sur la formation de siliciure de titane	104
2-2. principes du modèle EHF en présence des dopants et impuretés	107

3-Réaction des dopants avec Ti/Si	108
3-1. Séquence de cette réaction sur le modèle	109
3-2 La mise en équation du modèle EHF en présence des dopants	109
3-3. Les résultats	111
3-4. L'application du modèle de calcul de E.H.F pour nos résultats.	114
4-Conclusion	117
5-.Référence	118

Chapitre VI

« Caractérisation des régions source et drain dans les transistors MOS »

1-Introduction	122
2- L'effet du comportement des dopants sur le fonctionnement du MOS	122
2-1.Propriétés de l'interface Si-SiO₂	123
2-2.Comportement électrique des défauts	123
3-Caractérisation fonctionnelles des dopants au niveau de source et drain	124
3-1.la technique de Pompage de charge	124
3-1-1.Définition	124
3-1-2. Développements de la technique	125
3-1-3 Etude des régions de source et de drain à partir du pompage de charges	126
3-2. technique de Tanner 'Equilibrium Voltage Step (EVS)'	126
3-2-1. Principe de la technique	127
3-2-2. Extraction de profil des piégés à l'interface Si-SiO₂ en utilisant le EVS	128
4-Conclusion	132
5-Référence	133

Conclusion générale.....135

Introduction générale

Introduction générale

Depuis 1965, la loi énoncée par Gordon Moore dicte l'évolution des technologies de la microélectronique, qui suppose le doublement des transistors (circuits intégrés) sur une puce tous les 18 mois, ce qui conduit à la réduction des dimensions des composants électroniques, pour accroître continuellement les performances par la réalisation des composants microélectroniques plus petits, plus rapides et moins chers.

Les composants élémentaires de ces circuits sont le Transistor Métal-Oxyde-Semi-conducteur à Effet de Champ (MOSFET). Lors de ces 30 dernières années, la taille du transistor MOS a été réduite d'un facteur 1000. Les transistors de nos jours sont d'une longueur de grille de 32 nm et la recherche s'est tournée vers des dispositifs dont la longueur de grille peut atteindre jusqu'à 6 nm [1].

Toutefois, au cours de cette course effrénée vers la miniaturisation des composants électroniques, les problèmes technologiques ne se limitent plus aux seules difficultés de réalisation. Nous voyons apparaître à présent, des phénomènes parasites remettant en cause les avantages offerts par la technologie CMOS (Complementary MOS). Parmi ces phénomènes, nous avons notamment les effets de canal court (SCE), l'abaissement de la barrière de potentiel au niveau du drain (DIBL), les phénomènes de nature quantique, le courant tunnel de grille, la fluctuation aléatoire des dopants, etc [2].

Pour réduire les effets produits par ces phénomènes, il faut introduire de nouveaux matériaux pour la fabrication des futures générations de composant électronique (les filières nanoélectroniques). Parmi ces matériaux on peut noter essentiellement les siliciures, qui servent à établir des contacts dans les structures CMOS grâce à leurs faibles résistivités.

L'utilisation des siliciures permet d'augmenter la vitesse de commutation en réduisant les résistances de contact de l'interface dans les transistors MOS. Elle est même envisagée pour remplacer le poly-silicium de la grille des transistors FUSI. Actuellement, l'industrie de microélectronique utilise principalement TiSi_2 et NiSi [3].

L'utilisation des siliciures à une échelle nanométrique exige la compréhension des phénomènes thermodynamiques mis en jeu (diffusion, réaction, ségrégation, redistribution et la cinétique de formation des phases). Il est devenu de plus en plus important de comprendre le déroulement des réactions chimiques et la stabilité d'interface sur des échelles atomiques par des modèles thermodynamiques.

L'objectif de cette thèse est l'approfondissement et l'amélioration de nos connaissances des matériaux utilisés dans les transistors MOS aux niveaux de la source et du

drain, ainsi que la caractérisation des différents défauts engendrés au cours de la fabrication des transistors MOS. De ce but, nous avons reparti notre travail sur six chapitres, en précisant deux axes importants :

-La formation et la croissance des siliciures en développant un modèle thermodynamique pour comprendre l'effet des dopants au cours de la croissance des siliciures dans les régions source et drain du transistor MOS.

-La caractérisation des effets des dopants aux niveaux de la source et du drain dans le transistor MOS.

Le premier chapitre est consacré à décrire le transistor MOS, ainsi que le fonctionnement et l'état de l'art des MOS ultra-minces. Egalement, on montre aussi les caractéristiques et les défauts engendrés au cours de la fabrication des transistors MOS et l'utilité des siliciures pour leurs évolutions.

Pour le chapitre II, on va présenter l'importance et les mécanismes de formation des siliciures ainsi que les théories thermodynamiques de la diffusion et de la nucléation, ce qui permet de situer le premier axe du sujet de cette thèse qui est le développement d'un modèle thermodynamique de croissance basé sur la chaleur effective de formation.

Dans le chapitre III on décrit l'élaboration de siliciure et les techniques de caractérisation. Nous avons utilisé la pulvérisation cathodique pour déposer des couches minces métalliques (titane) sur un substrat de silicium, car cette technique est très utilisée dans la microélectronique.

Pour la caractérisation des phases qui se forment lors de la réaction d'un film métallique avec le substrat de silicium (dopé par l'arsenic), nous avons utilisé deux différentes techniques de caractérisation : Spectroscopie des ions des masses secondaires (SIMS) et Rutherford Back scattering Spectroscopie (RBS). Le SIMS permet de suivre le comportement des dopants dans le siliciure. Tandis que, le RBS permet de déterminer l'épaisseur et la composition des différentes couches qui se superposent dans un échantillon (silicium, métal, oxyde, siliciure, etc...).

Dans le chapitre IV, nous explorons les résultats expérimentales et nous nous intéressons à la siliciurisation, depuis l'inter diffusion jusqu'à la formation de $TiSi_2$.

Ensuite nous allons tenter de suivre le mouvement du dopant (L'Arsenic) au cours du recuit thermique rapide, notamment au voisinage des températures de formation et à plus haute température (quand la siliciurisation est achevée).

Au chapitre V, l'ensemble des résultats obtenus au chapitre IV seront appliqués au modèle physique 'Effective Heat of Formation'. Avec la diffusion de l'arsenic qui est stable

lorsqu'il se trouve en position substitutionnelle et qui ne diffuse pas en tant qu'une espèce isolée. Pour se déplacer, le dopant (As) sollicite l'assistance des défauts ponctuels, aussi bien les lacunes que les auto-interstitiels, avec lesquels ils forment des différents défauts aux niveaux des interfaces de la structure MOS.

Pour cela, dans le chapitre VI nous avons étudié les différentes techniques fonctionnelles pour caractériser ce type de défauts. L'application de la technique (*Tanner* 'Equilibrium Voltage Step' (EVS)), nous a permis l'exploration de la concentration des pièges en oxyde à proximité de l'interface Si-SiO₂, entre 7Å et 17Å, qui convient à caractériser les défauts profonds dans la structure MOS.

Chapitre I

« Cadrage théorique des MOS »

1. Introduction

Avec l'évolution des circuits intégrés à base de (CMOS), et l'intégration de la microélectronique dans tous les domaines, des nouveaux défis sont parus à l'égard de l'exigence de performance à savoir la vitesse et la diminution d'énergie dissipée, ce qui nous emmène vers la limite de la miniaturisation de MOS ou le maximum du scaling (intégration du maximum des transistors sur un minimum d'espace)[1].

Pour atteindre cet objectif, il faut changer non seulement les procédés d'élaboration et l'architecture des dispositifs, mais aussi introduire de nouveaux matériaux dans les filières microélectroniques[2].

Dans ce but, l'industrie de la microélectronique essaie plusieurs matériaux en grille, en source et en drain des MOS. L'utilisation des siliciures dans la zone des contacts se fait depuis longtemps grâce à leur faible résistivité et leur haute stabilité thermodynamique.

Actuellement, plusieurs siliciures sont en compétition pour des composants de dimensions inférieures à 15 nm (longueur de grille)[2].

2. La technologie MOS et son évolution

Depuis l'apparition en 1954 du transistor MOS, les technologies liées aux semi-conducteurs en général ont connu une révolution en termes de fonctionnalités basées surtout sur la miniaturisation des dispositifs (Cette miniaturisation est envisagée jusqu'à des dimensions de l'ordre d'une dizaine de nanomètres) avec l'accroissement de leur complexité.

Cette amélioration des performances des circuits intégrés nécessite, à la fois une diminution de la taille caractéristique des dispositifs et une augmentation de la densité d'intégration (scaling), ainsi que le nombre d'interconnexions doit considérablement augmenter pour des milliards de transistors qui posent aussi de graves problèmes : il y a 8 à 10 couches de connexions métalliques les unes sur les autres, mais le temps de transmission des signaux sur ces files devient trop grand par rapport à la fréquence exigée par des microprocesseurs. « Ce qui conduit à une consommation considérable d'énergie électrique, qui comparable avec la densité de chaleur sur une minuscule puce de microprocesseur qui atteint celle d'un réacteur nucléaire » [3].

Le transistor MOS est le dispositif le plus répandu dans la production actuelle de composant semi-conducteur car il est le composant de base de la technologie CMOS qui englobe seule plus de 70% de la production mondiale de circuits intégrés [1].

2-1. Aperçu historique sur les transistors MOS

En 1930, L. Lilienfeld de l'Université de Leipzig a déposé un brevet dans lequel il a décrit un élément qui ressemble au transistor MOS actuel, mais son apparition ne sera qu'en 1954 par Texas Instrument qui a fabriqué le premier transistor en silicium. En 1958, les transistors avaient une taille de l'ordre du cm^3 , et avec « F.Wanalass » en 1963, la technologie MOS évolue vers CMOS (ComplementaryMetalOxide Silicium), et en 1964 le transistor atteignait la taille d'un grain de sel. Toutefois, les MOS trouvent leur application dans des circuits logiques et des circuits radio et vidéo [4].

En 1971, Intel a élaboré le premier microprocesseur, le « 4004 », qui possède 2250 transistors sur une surface de 6 cm^2 . En 2004, Intel a sorti le « Pentium4EE » qui possède 169 millions de transistors sur une puce de surface de $1,12 \text{ cm}^2$ [3].

Au-delà des dispositifs réalisés en microélectronique, le transistor MOS joue un rôle central dans la technologie de silicium. Son large succès est dû à sa faible consommation statique (faible dissipation de puissance), de son potentiel de réduction à des dimensions très petites (forte densité) et de ses performances en fréquence (rapidité)[4].

Depuis 30 ans, l'industrie de la microélectronique suit la loi de Moore énoncée en 1965 par Gordon Moore, co-fondateur d'Intel, selon laquelle le nombre de transistors se double tous les 18 mois. Cette loi est à peu près vérifiée depuis 1973 (fig.I-1), et pourrait en principe rester jusqu'à 2015 avant que nous ne butons que sur des effets de bruits parasites (effets quantiques par exemple)[2].

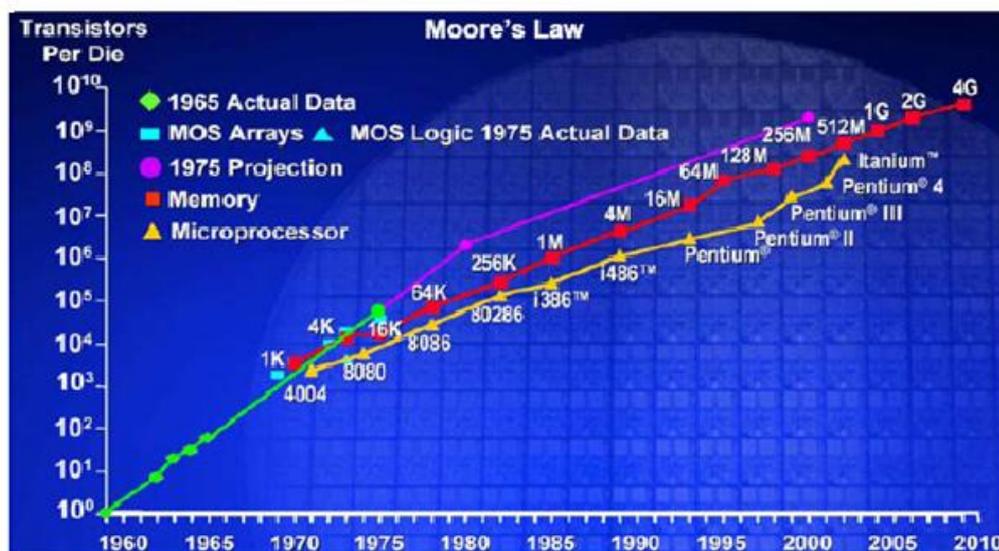


Figure I-1: La croissance exponentielle: le nombre de transistors sur puce double dans certaine période chaque les 18 mois 'Loi de Moore' [12]

ces charges dans le canal, et agissant entre deux électrodes séparés par un diélectrique, comme dans une capacité plane[3-6].

Ce champ électrique est géré par une électrode de commande (la grille) à travers une couche isolante (le diélectrique de grille). Les charges mises en jeu sont des électrons dans le cas du NMOS et des trous dans le cas du PMOS. Le transport des charges s'effectue entre la source fournissant les porteurs et le drain qui les collecte sous la forme d'un courant. À travers le long d'une couche semi-conductrice (le canal) possédant deux contacts entre la source 'S' et le drain 'D', entre lesquelles est appliquée une différence de potentiel. Les régions source, drain et canal sont des parties intégrantes du substrat dont la source et le drain diffèrent par leur type de conduction [2].

Le canal conduit plus ou moins de courant en fonction de son niveau de remplissage en charges mobiles. De cet fait, le transistor MOS peut aussi être une résistance modulable électriquement et reliant deux contacts (source et drain)[3,4,6].

3. Grandeurs caractéristiques des MOS

Le fonctionnement du transistor MOS comporte deux régimes distincts dont la séparation est communément définie comme le seuil du transistor. Lorsqu'on applique une tension V_g sur l'électrode de grille inférieure à la tension de seuil V_{th} , le transistor est en régime sous le seuil ; autrement il est bloqué. Dans le cas où cette tension est supérieure à V_{th} le transistor est alors en régime d'inversion ou passant. En réalité, V_{th} représente la V_g à appliquer pour la déplétion du substrat et créer ainsi la couche d'inversion forte (la création du canal). Ce dernier correspondant à une concentration de porteurs minoritaires en surface (électrons dans le cas du NMOS) qui est égale à la concentration de porteurs majoritaires dans le substrat (trous dans le cas du PMOS). La Figure I-3, présente les schémas d'un transistor NMOS pour différentes valeurs de la tension V_g par rapport à V_{th} [2,5].

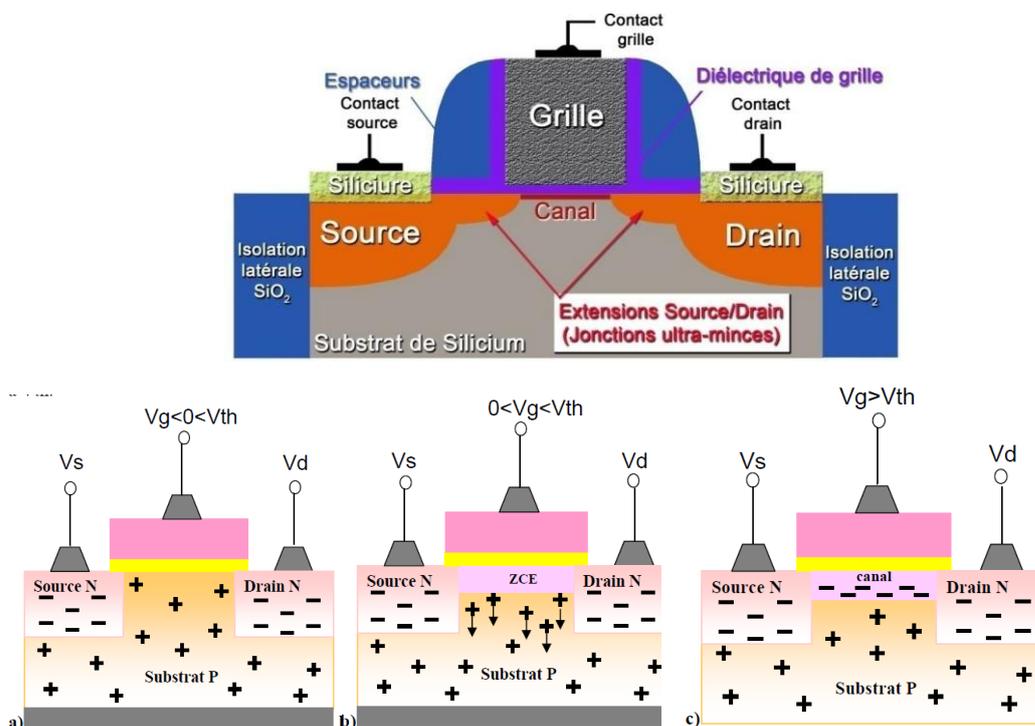


Figure I-3 : Schéma de la structure d'un transistor NMOS à enrichissement[6,7].

(a)- $V_g < 0 < V_{th}$: le passage du courant entre la source et le drain est bloqué.

(b)- $0 < V_g < V_{th}$: les porteurs majoritaires (trous) sont repoussés de la surface, créant entre la source et le drain une zone de charge d'espace (ZCE) sub-surfacique ne comportant plus que des charges fixes négatives (les atomes accepteurs ionisés du substrat P). La surface est dite en déplétion.

(c)- $V_g > V_{th}$: une zone d'inversion (canal) se forme entre la source et le drain, encore appelée canal induit. Le courant circule entre la source et le drain, et la conduction est assurée par les électrons (conduction de type n).

Les signes $-$ et $+$ représentent la nature des porteurs de charges mobiles (électron $-$, trou $+$) dans le cas d'un NMOS. (Pour le PMOS, les « $+$ » deviennent des « $-$ » et vice et versa).

4. Développement des MOS et tendance vers les ultra-minces

La miniaturisation des transistors a facilité leur production et leur intégration dans tous les domaines de la vie. Cette réduction des dimensions des dispositifs a plusieurs avantages :

-L'augmentation de la vitesse de fonctionnement des dispositifs, (l'augmentation de la vitesse 'commutation' de calcul des microprocesseurs)[5].

- L'augmentation de la densité des dispositifs qui permet d'augmenter le nombre de composants par puces, et donc d'augmenter le nombre de fonctions logiques d'une puce[5].

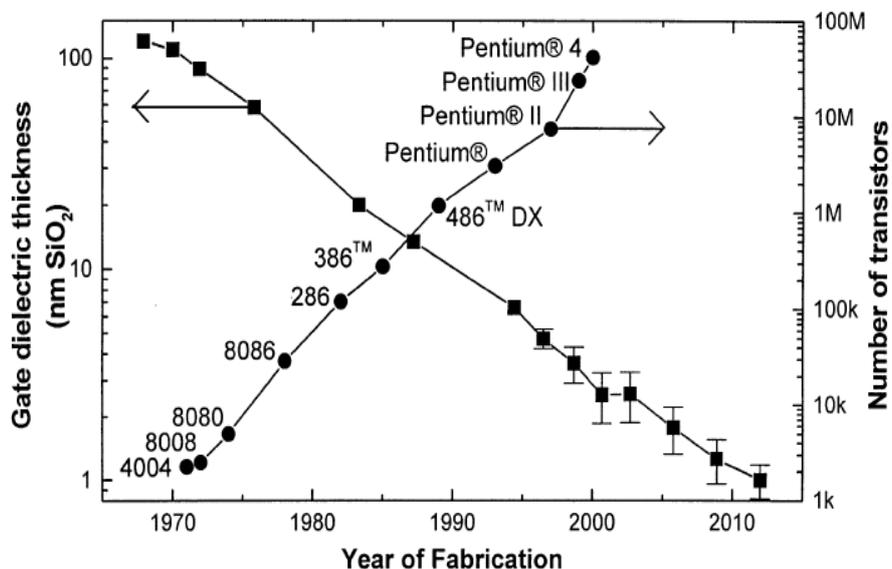


Figure I-4: la loi de Moore qui expose le nombre des transistors par puce correspondant à l'épaisseur de diélectrique « loi de Moore jusqu'aux 2015 » [8].

Les méthodes de « scaling » sont modifiées, améliorées, réinventées afin de repousser sans cesse les limites de la miniaturisation. Et jusqu'à nos jours, « la loi de Moore » a été satisfaisante, quoique dernièrement, il semble que la période de doublement du nombre de transistors par circuit augmente légèrement [9]. La figure 1-4 illustre cette évolution, d'après les données de l'« International Technology Roadmap for Semiconductors » [public.itrs.net].

Afin d'améliorer les performances des transistors MOS il faut réduire leurs dimensions et augmenter leur vitesse. Pour cela, il est nécessaire de miniaturiser le diélectrique (l'oxyde) et diminuer les résistances des contacts, par l'utilisation des siliciures à basse résistance [6,9,10].

4-1. Les MOS ultra-minces (couche d'oxyde)

Les applications de la technologie CMOS requièrent un fonctionnement optimal des transistors qui se résume à maintenir un courant débité I_{on} élevé (ce qui garantit une vitesse de commutation des portes logiques élevées) et un courant de fuite I_{off} faible (assurant une faible consommation statique)[6,9,10]. Le courant I_{on} , que nous appelons également « courant de saturation » qui s'écrit[6] :

$$I_{D,sat(on)} = \frac{W}{L} \mu C_{inv} \frac{(V_G - V_T)^2}{2} \quad \text{I-1}$$

D'où :

W : Largeur du canal ;

L : Longueur du canal ;

μ : Mobilité des porteurs dans le canal ;

C_{inv} : Capacité du diélectrique de grille ;

V_G : Tension appliquée à la grille ;

V_T : Tension seuil ;

Pour augmenter $I_{D,sat}$, on peut diminuer la longueur du canal ou augmenter la capacité du diélectrique de grille. Nous la considérons comme une capacité parallèle ignorant les effets quantiques C_{ox} qui s'écrit :

$$C_{ox} = \frac{k\epsilon_0 A}{t} \quad \text{I-2}$$

Ici :

ϵ_0 : Permittivité du vide ;

K : constant diélectrique de l'isolant de la grille ;

t_{ox} : Epaisseur du diélectrique de grille ;

A : superficie de la capacité.

Ainsi, les deux leviers qui permettent d'augmenter la Capacité d'oxyde se sont :

1-La réduction de T_{ox} nous rétrécira l'épaisseur de l'oxyde SiO_2 qui touche ses limites même avec l'utilisation de l'oxyde de nitrate SiO_xN_y [11].

2- L'augmentation de k , par le changement de celui-là avec l'introduction de récents matériaux diélectriques à forte permittivité appelés matériaux « high K »[10,11].

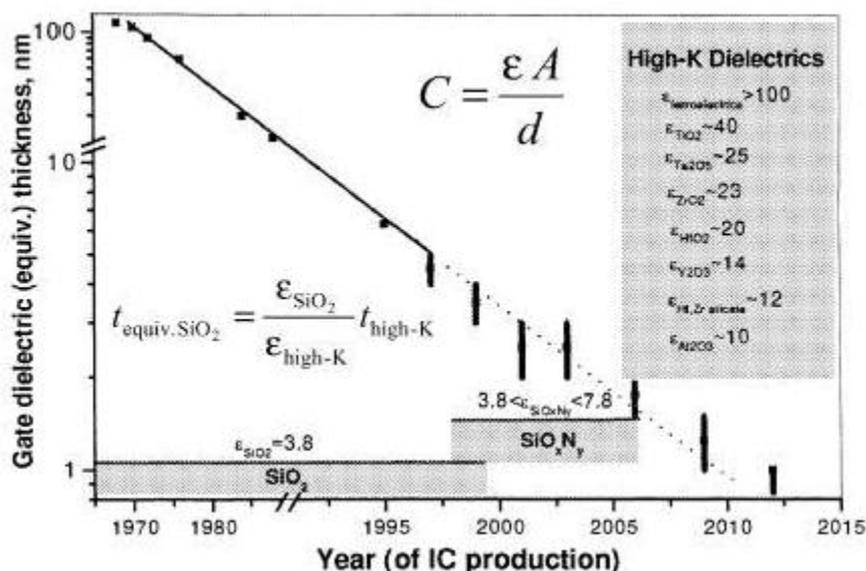


Figure I-5: les solutions retenues dans le passé et envisagées dans le futur concernant l'augmentation de la capacité de l'oxyde de grille [12]

4-2. La structure Métal Isolant Semi-conducteur

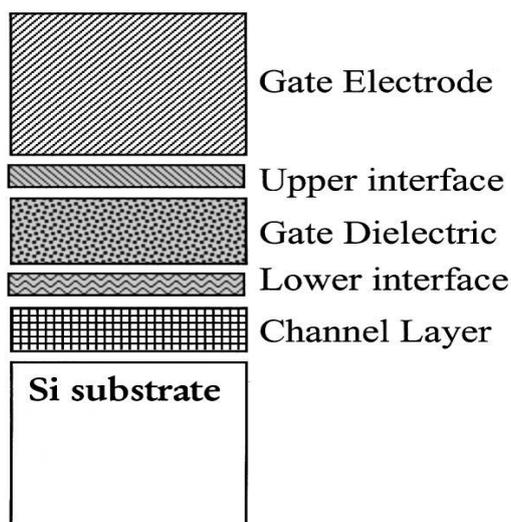


Figure I-6 : les importantes régions du contact métal isolant semi-conducteur dans un MOS [13].

Pour comprendre cette capacité, il faut voir la structure de la grille, dans les CMOS modern (figI-6), elle est composée d'un poly-silicium (Si), hautement dopé pour augmenter la conductivité ; elle peut être remplacée par une grille métallique. L'interface entre la grille et le canal (upper interface) est très importante à l'égard de la performance de cette région de 5Å qui sépare les atomes de la grille à celui du diélectrique du canal. Elle peut modifier l'ensemble de la capacité de la grille surtout si elle a une épaisseur importante, relativement à celle du diélectrique. Cette **upper interface** est destinée à bloquer la diffusion du Bore vers le

diélectrique. **Lower interface** est le contact direct avec le canal du MOS, il permet un faible piégeage de l'interface ; donc il minimise la diffusion des charges ce qui permet une rapide mobilité et une augmentation de la performance (la vitesse de commutation)[13].

4-3. Pénétration du Bore et l'utilisation du diélectrique SiO_xN_y et Si-N/SiO₂ :

Avec la diminution de l'épaisseur de l'oxyde, la diffusion du Bore, de la grille fortement dopée vers le canal augmente causant ainsi un accroissement de V_{th} (threshold voltage) qui modifie les propriétés du composant[10]. Cette diffusion à travers l'oxyde peut engendrer une dégradation de la qualité de l'oxyde et augmente le nombre d'impuretés dans le canal, diminuant ainsi la mobilité des porteurs dans le canal [13].

Pour limiter cette diffusion et diminuer le courant de fuite, la solution envisagée est d'intégrer le nitrure sur le dioxyde de silicium par des formations SiO_xN_y et Si-N/SiO₂. Cette structure augmente légèrement le k du SiO₂ (pure Si₃N₄ $k \sim 7$). Avec une meilleure fiabilité et selon l'industrie ROADMPS, cette solution peut avancer le scaling pendant trois autres années [6,13].

5. Les différents défauts dans les MOS

5-1. défaut d'interface Si/SiO₂

Les variations dans les temps des propriétés physiques de l'interface Si-SiO₂ et de l'oxyde de grille SiO₂ conditionnent la fiabilité du transistor MOS et donc celle du circuit intégré. C'est pourquoi, un intérêt particulier a été donné à l'étude des propriétés microscopiques de l'interface Si-SiO₂ et de l'oxyde de grille[13]. Selon les conditions de fabrication et de la technologie utilisée, plusieurs types de charges peuvent être piégées dans l'oxyde et à l'interface Si-SiO₂. On distingue (figure I-7) des charges fixes d'oxyde, des charges mobiles d'oxyde, des charges piégées dans l'oxyde et des charges piégées à l'interface[14]. C'est comme le cas des MOSFETs ultracourts.

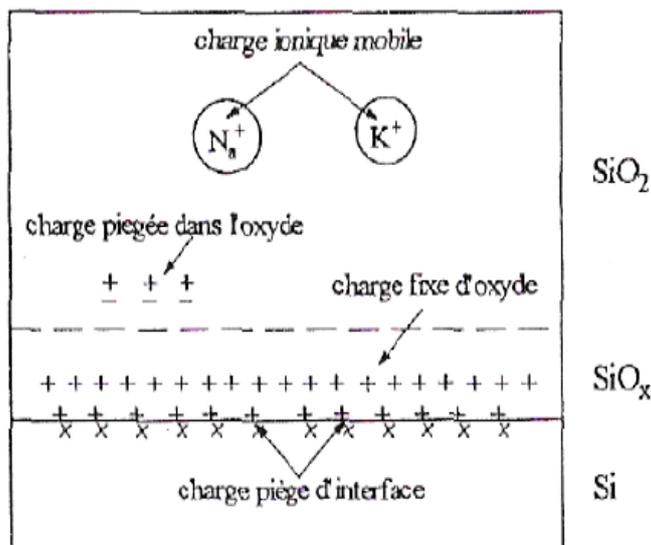


Figure I-7 : Charges dans l'oxyde et à l'interface Si-SiO₂[6,14].

a-Charges fixes d'oxyde Q_f

Ces charges sont liées aux défauts de la structure dans la zone de raccordement des mailles cristallines de silicium Si et de l'oxyde de silicium SiO₂ créé pendant les étapes de fabrication. La densité de ces charges dépend du processus d'oxydation thermique (température, conditions de refroidissement et orientation du silicium). Les charges Q_f sont généralement positives, localisées près de l'interface à proximité de 25Å et elles ne sont pas influencées par les conditions de polarisation lors du fonctionnement de transistor MOS[14,16].

b-Charges mobiles d'oxyde Q_m

Elles sont dues essentiellement aux impuretés ioniques dans l'oxyde de silicium, comme le sodium, le potassium, le lithium. Ces ions alcalins sont induits dans l'oxyde lors des différentes étapes technologiques (quelles étapes ?). Ils se déplacent lentement dans l'oxyde et leur mouvement dépend du champ électrique de la grille et de la température de circuit intégré (transistor MOS). Une tension positive provoque un déplacement de ces ions vers l'interface, alors qu'une tension négative les attire vers la grille. Un courant dû à ces mouvements est observé. L'effet de cette charge peut être minimisé à l'aide d'une technique utilisant des couches de masque tel que le nitrure de silicium NSi[14].

c- Charges piégées dans l'oxyde.

Les charge piégés dans l'oxyde sont associées aux défauts de l'oxyde de grille SiO_2 . Les pièges d'oxyde sont électriquement neutres et ils se chargent par l'injection d'électrons ou de trous dans l'oxyde. Ce phénomène est déclenché par les porteurs chauds, l'injection par avalanche, les radiations ionisantes ou les courants élevés dans l'oxyde[6,14-16].

d-Charges piégées Q_{ss} à l'interface Si-SiO₂

Les charges piégées Q_{ss} à l'interface Si-SiO₂ sont dues généralement à la rupture de la périodicité du réseau cristallin, au procédé d'oxydation, aux impuretés métalliques ou encore à des défauts causés par des rayonnements ionisants ou par des porteurs chauds. La densité des défauts d'interface varie en fonction de l'injection des porteurs dans l'interface Si-SiO₂. La densité des charges piégées à l'interface dépend également des tensions de polarisation. L'augmentation de ces charges entraîne une diminution de la tension de seuil du transistor et une réduction de la mobilité des charges dans le canal, ce qui conduit à une dégradation importante des performances[6,14-16].

5-2 Les défauts au niveau de source et drain :

Avec la diminution des MOS, la taille de la zone à siliciurer sera réduite. Cette réduction provoquera plusieurs défauts tels que :

- La formation de différentes phases (siliciures) dans la zone de contact.
- Les jonctions devenant ultra-minces et le contrôle de la zone de formation du siliciure par rapport à la position des zones implantées est plus difficile car les variations des phases ne sont pas permises[17-19]. Ainsi, les risques de défaillance par migration du métal sont beaucoup plus importants.
- l'instabilité de l'arsenic implanté dans le substrat silicium génère énormément de défauts vu sa masse et sa taille élevée [17-19].

6. Utilité des siliciures dans les MOS

Depuis l'introduction des siliciures en 1970 dans la microélectronique, les siliciures sont largement utilisés et justifiés par leurs propriétés électriques pour réaliser les contacts et les interconnexions avec la faible résistivité afin de véhiculer rapidement les informations[20].

Les siliciures présentent aussi certains avantages comme une grande possibilité de miniaturisation et une grande stabilité thermique[21]. De plus, le siliciure est formé au niveau

de la grille et des sources/drains permettant d'améliorer le transport des électrons du transistor aux niveaux des contacts métalliques supérieurs[1,20].

Le procédé d'auto-alignement « Salicide » (Self-aligned Silicide) a relancé l'intérêt pour ces composés car il permet de former le siliciure sélectivement sans passer par l'utilisation d'un masque qui est une étape assez longue. Ce procédé peut se résumer en quatre étapes : 'la figure 1-8' illustre les quatre étapes principales qu'on peut décrire ainsi :

Étape 1 : Nettoyage par voie chimique du silicium à la surface du dispositif ;

Étape 2 : Dépôt d'une couche de métal sur toute la surface de la plaquette de silicium ;

Étape 3 : Recuit thermique rapide permettant la formation du siliciure par réaction à l'état solide entre le métal et le silicium. Seul le métal en contact avec le silicium réagit, celui en contact avec l'oxyde ne réagit pas ;

Étape 4 : Attaque sélective par acide permettant le retrait du métal qui n'a pas réagi car la solution choisie est très réactive avec le métal mais elle l'est très peu avec le siliciure et l'oxyde de silicium[1].

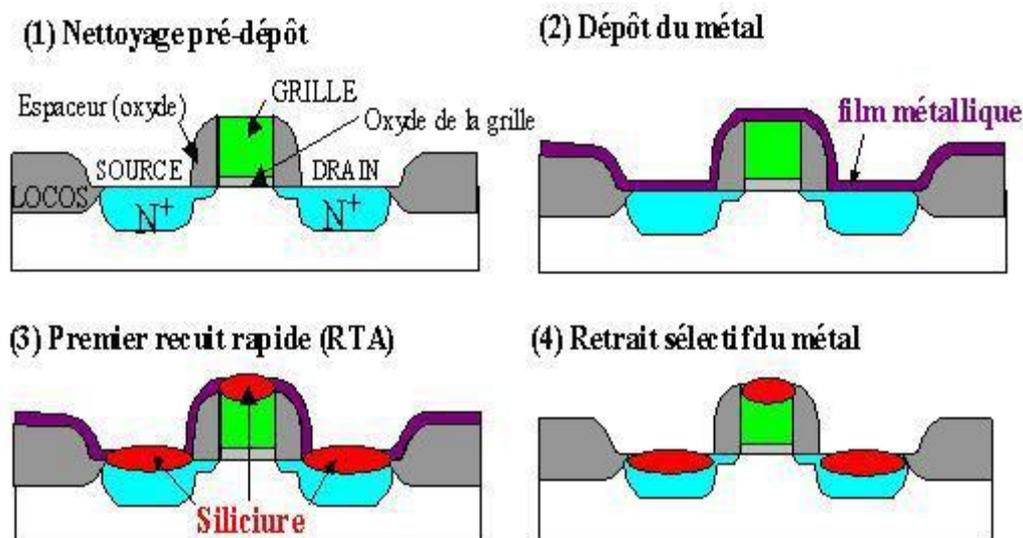


Figure 1-8 : Etapes du procédé Salicide permettant la fabrication des contacts au niveau de la source, du drain et de la grille d'un transistor CMOS [1].

Il est clair que la maîtrise du procédé « Salicide » nécessite beaucoup de recherche sur les interactions métal/silicium et la redistribution des dopants dans les siliciures et dans le silicium[20,23]. Actuellement une vaste gamme de siliciures de métaux a été évaluée : WSi_2 , $MoSi_2$, $TaSi_2$... ainsi que le siliciure de titane ($TiSi_2$), qui permet de former le siliciure sur des grilles jusqu'à $0,20\mu m$. La transformation à l'état solide (polymorphique) de $TiSi_2$ -C49 (forte résistivité) en $TiSi_2$ -C54 (faible résistivité) est limitée par la germination[20-23]. Il faut au

moins deux grains de la phase C49 pour former un grain de C54, la germination se faisant aux joints de grains. Avec la réduction de zones à siliciurer, ce mécanisme devient une problématique [1, 4,5,20 - 24].

Les études récentes sont centralisées sur les propriétés des siliciures et sur la caractérisation morphologique ou structurale très fine (à la venir sur un échelle nanométrique)[1]. Pour décrire les réactions à l'état solide lors du recuit thermique ainsi qu'aux conditions d'élaboration propres au procédé utilisé, nous prenons en compte des contraintes qui peuvent se développer en cours de synthèse.

La siliciurisation est un phénomène complexe. En effet, la croissance des phases dépend du bilan de matières aux interfaces. Ce bilan dépend lui-même des flux de plusieurs espèces[25]. Cette étape de la siliciurisation demande une maîtrise de la formation des phases, de leurs cinétiques et des phénomènes mis en jeu, pour fournir une réponse globale et prévisionnelle de la réalisation des transistors avec un nouveau matériau [24,25].

7. Conclusion :

L'évolution actuelle en micro et nanoélectronique consiste à diminuer le plus possible la taille des parties actives d'un système, jusqu'à l'échelle nanométrique. Cette opération engendre plusieurs défauts au sein du transistor MOS. Dans ce chapitre, nous avons décrit ces défauts, soit dans la grille soit dans la source et le drain. Ces deux parties sont fabriquées actuellement par les siliciures.

Avec la diminution des MOS, la taille de la zone à siliciurer sera réduite. Ce qui provoquera la formation de différentes phases (siliciures) dans la zone de contact et les jonctions devenant ultra-minces ce qui rend le contrôle de la zone à siliciurer plus difficile.

Le fait de se trouver à l'échelle nanométrique peut influencer les étapes de germination et de croissance des phases qui sera développé dans le chapitre II.

8. Référence

- [1]-Khalid HOUMMADA , « *Etude De La Redistribution Des Dopants Et Des éléments d'Alliages Lors De La Formation Des Siliciures* », thèse de l'université Paul Cezanne, 2007.
- [2]-Seong-Dong Kim, Jeffrey B. Johnson, Jun Yuan, and Jason C.S. Woo « *Optimization of Recessed and Elevated Silicide Source/Drain Contact Structure Using Physical Compact Resistance Modeling and Simulation in Ultra-Thin Body SOI MOSFETs* » IBM Systems & Technology Group, Essex Junction, VT 05452, USA 2008
- [3]-Loeizig EHOUARNE « *Métallisation des mémoires Flash à base de NiSi et d'éléments d'alliages* » thèse de l'université Paul Cezanne, Aix-MARSEILLE III 2008.
- [4]-M.Nicols.Breil « *contribution à l'étude de techniques de siliciuration avancées pour les technologies CMOS déca nanométriques* » thèse de l'université de science et technologie de Lille 2009.
- [5]-Bruno IMBERT « *Etude de la formation du siliciure de nickel-platine intégré dans la fabrication de transistors CMOS pour les technologies 65 et 45 nm* » thèse de l'Institut Polytechnique de Grenoble 2009.
- [6]-Anne LE GOUIL « *Étude et développement de procédés de gravure plasma pour l'élaboration des grilles métalliques pour les filières technologiques CMOS : Cas de l'empilement Si/TiN/HfO₂* » thèse de l'université Joseph Fourier de Grenoble 2006.
- [7]-Guillaume MAZALEYRAT « *Modélisation multi échelles de la croissance des oxydes à fortes permittivités simulation Monte-Carlo cinétique* » thèse de l'Université Paul Sabatier Toulouse III 2008.
- [8]-« *International Technology Roadmap for Semiconductors* » [public.itrs.net] 2012.
- [9]-Mangelinck D., Dai J. Y., Pan J., and Lahiri S. K. “*Enhancement of thermal stability of NiSi films on (100)Si and (111)Si by Pt addition*” *Applied Physics Letters* vol. 75, p 1736, 1999.
- [10]-Z. Zhang, S. Zhang, D. Zhu, H. Xu, et Y. Chen “*formation of C54 of TiSi₂ on Si (100) using Ti/Mo and Mo/Ti bilayers*” *applied physics* volume 16, issue 01n02, 20 January 2002.
- [11]-Stephen Hall, Octavian Buiu, Ivona Z. Mitrovic, Yi Lu, and William M. Davey “*Review and perspective of high-k dielectrics on silicon*” *journal of telcomenication and information technology* Vol. 2-498-2007.
- [12]-I.Z. Mitrovic, O. Buiu, S. Hall, C. Bungey, T. Wagner, W. Davey, and Y. Lu, “*Electrical and structural properties of hafnium silicate thin films*”, *Microelectron. Reliab.*, vol. 47, pp. 645–648, 2007.

- [13]- S. Christenson, I. Lundstrom and C. Svensson, *Solid-St. Electron.* 11,797 (1968).
- [14]- F. Rahmoune, « *Contribution à l'étude des défauts de l'interface Silicium/Isolant dans les transistors MOS avances* ».thèse de l'Institut Polytechnique de Grenoble, 2004.
- [15]-M. V. Fischettia) and S. E. Laux “*Long-range Coulomb interactions in small Si devices. Part I: Performance and reliability*” *journal of applied physics* Volume 89,Nombre 2 15 January 2001.
- [16]-Yves MANEGLIA “*Analyse en profondeur des défaut de l'interface Si-SiO₂ par la technique de pompage de charges* » thèse de l'Institut Polytechnique de Grenoble 1998.
- [17]-Shiyang Zhu, Jingde Chen, M.-F. Li, S. J. Lee, Jagar Singh, C. X. Zhu, Anyan Du, C. H. Tung, Albert Chin, Senior, and D. L. Kwong, “*N-Type Schottky Barrier Source/Drain MOSFET Using Ytterbium Silicide*” *IEEE Electron Device Letters*, VOL. 25, NO. 8, August 2004.
- [18]- A,saulnier, J,P,Paupan, A.Grab, J.J.GRab, R. stuck. “*Impurity redistribution during TiSi₂ formation by Rapid thermal annealing*”.UA ,du CNRS n⁰ 236, 2006.
- [19]-L. A. ClevengerR. W. MannR. A. Roy, K. L. Saenger, and C. Cabral, Jr. J. Piccirillo “*Study of C49-TiSi₂ and 654~TiSi₂ formation on doped polycrystalline silicon using in sifu resistance measurements during annealing*” *IBM Microelectronics, J. Appl. Phys.* 76 (12), 15 December 1994.
- [20]-L. A. ClevengerR. W. MannR. A. Roy, K. L. Saenger, and C. Cabral, Jr. J. Piccirillo “*Study of C49-TiSi₂ and 654~TiSi₂ formation on doped polycrystalline silicon using in sifu resistance measurements during annealing*” *IBM Microelectronics, J. Appl. Phys.* 76 (12), 15 December 1994.
- [21]-B. UMAPATHI, S. K. LAHIRI, and S. KAL “*Characterization of titanium polycide films by atomic force microscope*” *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE: MATERIALS IN ELECTRONICS* 10 (1999)
- [22]- Shiyang Zhu, Jingde Chen, M.-F. Li, S. J. Lee, Jagar Singh, C. X. Zhu, Anyan Du, C. H. Tung, Albert Chin, Senior, and D. L. Kwong, “*N-Type Schottky Barrier Source/Drain MOSFET Using Ytterbium Silicide*” *IEEE ELECTRON DEVICE LETTERS*, VOL. 25, NO. 8, AUGUST 2004
- [23]- W. Kaplan " , A. Mouroux b, S.-L. Zhang b, C.S. Petersson b “*A self-aligned silicide technology with the Mo/Ti bilayer*” *system Microelectronic Engineering* 37/38 461-466 (1997)
- [24]- Karen Maex “*Silicide for integrated circuit :TiSi₂ and CaSi₂*” *Materials Science and Engineering*,R1153-153 (1993).

[25]-M.S.Benlatreche, M. Berrabah, F. Rahmoune, V. Tourtchine J.J. Charlot «*An Experimental Investigation of The Effect of The Arsenic on The Formation of The Titanium Silicides in Metal/Silicon Structures*” 13th International Conference on the Formation of Semiconductor Interfaces, Praha, Czech Republic 2011.

Chapitre II

**« Technologie et modélisation de
processus de réalisation des siliciures »**

1. Introduction

L'objectif de ce chapitre est de décrire l'importance des siliciures et leurs mécanismes de formation ainsi que les théories de la diffusion et de la nucléation. Cela nous permettons de situer le premier axe de cette thèse qui est : le développement d'un modèle thermodynamique de croissance basé sur la chaleur effective de formation des phases.

2. But de la siliciurisation

La première raison d'utiliser le siliciure c'est la réduction de la résistance des contacts au niveau de source et de drain. L'amélioration des performances des circuits intégrés, qui nécessite à la fois une diminution de la taille des CMOS et une augmentation de la densité d'intégration (scaling), conduit à l'augmentation du nombre d'interconnexions pour permettre de relier un nombre important des transistors. Pour se faire, le siliciure est le matériau le plus apte à utiliser pour ses propriétés thermodynamiques et électriques [1,2].

3. Technologies des siliciures

Le siliciure est formé par le procédé SALICIDE (*Self-Aligned Silicide*) qui permet de siliciure simultanément les sources/drains et les grilles sans étape additionnelle de lithographie [3].

Le principe de la siliciurisation réside dans la métallisation de la grille et des extensions (sources et drains) par des réactions chimiques sous un budget thermique conséquent du silicium et du métal 'figure I-8'.

La constante de temps RC correspond au temps de propagation du signal le long des lignes de grille. Aujourd'hui, Le siliciure de titane $TiSi_2$, qui est le plus utilisé, présente une résistance de 2 à 4 Ω /carré (résistivité de 0.13 à 0.16 $\Omega\mu m$) [4,5]. La constante de temps τ est un paramètre qui détermine le temps de réponse des circuits Figure (II-1).

On la définit par :

$$\tau = R \cdot C \quad \text{II-1}$$

Où R est la résistance effective totale, et ' C ' est la capacité de la grille et des interconnexions.

Plus la constante τ est élevée plus le temps de réaction du dispositif est lent. Lors de la réduction d'échelle des profondeurs de jonction et de longueur de grille, la résistance effective totale devient un facteur clé car elle augmente considérablement. Pour pallier à ce problème, un siliciure est un composé thermodynamiquement stable, alliant métal et silicium, est

introduit une réduction la résistance (RC) des zones contactées (les sources/drains en silicium et/ou la grille en polysilicium).

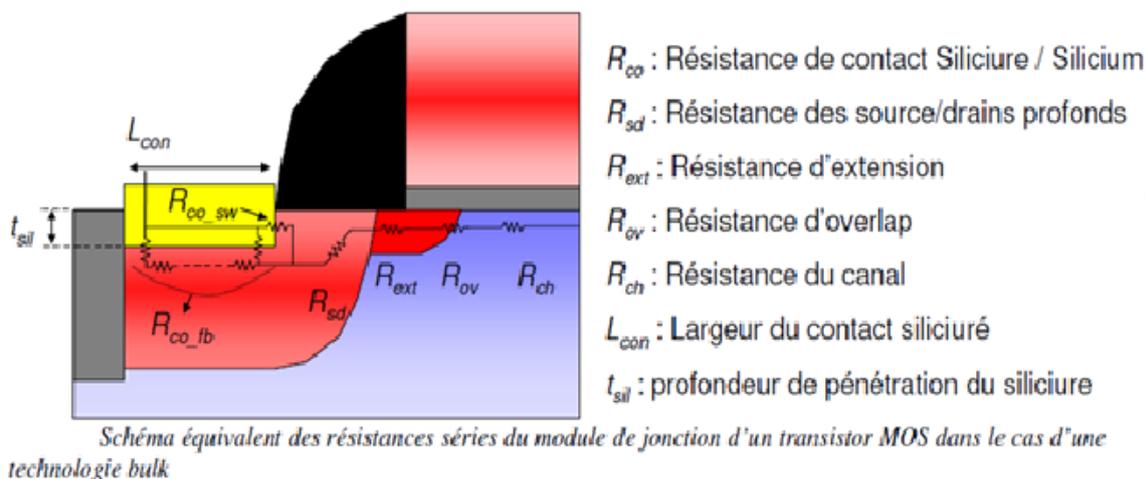


Figure II-1 : schéma équivalent des résistance série du module de jonction d'un transistor MOS[3]

La Figure II-1, représente schématiquement les résistances en série effectives dans un transistor. La résistance R est représentée en fonction des différentes résistances ayant un impact sur les performances du transistor :

$$R = R_C + R_{diff} + R_{int} \quad \text{II-2}$$

Avec :

R_C : la résistance de l'interface siliciure (ou métal) /silicium ;

R_{diff} : la résistance entre la zone du contact et l'espacer ;

R_{int} : la résistance intérieure des régions des sources et drains.

4. Cinétique de formation des siliciures

4-1. Rappel sur la germination

4-1-1. Définition thermodynamique

La germination est la première étape pour la formation ou la transformation des phases dans n'importe quelle solution solide. Elle définit le gain d'énergie pour établir un arrangement des atomes, c'est-à-dire la formation d'une phase quelconque. Ce gain doit être supérieur ou au moins égal à l'énergie de la création d'une interface supplémentaire [4]. Les régions où ces modifications se produisent sont de faible étendue, leurs existences sont

courtes, elles disparaissent et elles sont remplacées par d'autres germes dans différents endroits : elles sont appelées « embryons ». Les embryons qui ont une taille suffisante, une structure et une concentration convenable aux conditions thermodynamique deviendront des germes de la nouvelle phase et les autres embryons disparaîtront [4].

Il existe deux types de germination : homogène et hétérogène

- La germination homogène se fait de manière aléatoire dans le système qui va subir la transformation. Ceci n'est possible que si le système est chimiquement homogène et exempt de défauts.
- la germination hétérogène : les solides contiennent des imperfections (précipités d'impuretés insolubles, défauts linéaires et de surface...). Ces défauts sont des sites préférentiels de germination [3,5].

Le processus de germination est contrôlé par plusieurs paramètres (température, concentration, pression ..etc). Le rayon de l'embryon et l'énergie libre du système sont les deux facteurs principaux qui gèrent tout changement [6-8].

La création de germes d'une nouvelle phase α va dépendre de la variation d'énergie libre du système. Elle implique l'apparition d'une surface délimitant un certain volume de la phase stable en formation. La diminution de l'énergie libre totale (ΔG) du système permet la formation de germes. Différentes énergies vont entrer en compétition dans la variation d'énergie libre totale [4,8] :

$$\Delta G = -V\Delta G_v + V\Delta G_s + A\gamma \quad \text{II-3}$$

Où :

- $V\Delta G_v$: le gain en énergie libre volumique dû à la création d'un volume V de la phase α ;
 - $V\Delta G_s$: l'énergie de déformation ; c'est une énergie mécanique qui accroît l'énergie critique de germination. Il est nécessaire de tenir compte des contraintes exercées par la phase mère dans l'expression de la variation d'énergie libre accompagnant la formation de l'embryon.

Si on suppose que les énergies d'interface sont isotropes. La création de nouvelles interfaces d'aire ' A ' se traduit par une augmentation de l'énergie libre par $\Delta G=A\gamma$ où γ est l'énergie interfaciale.

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

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

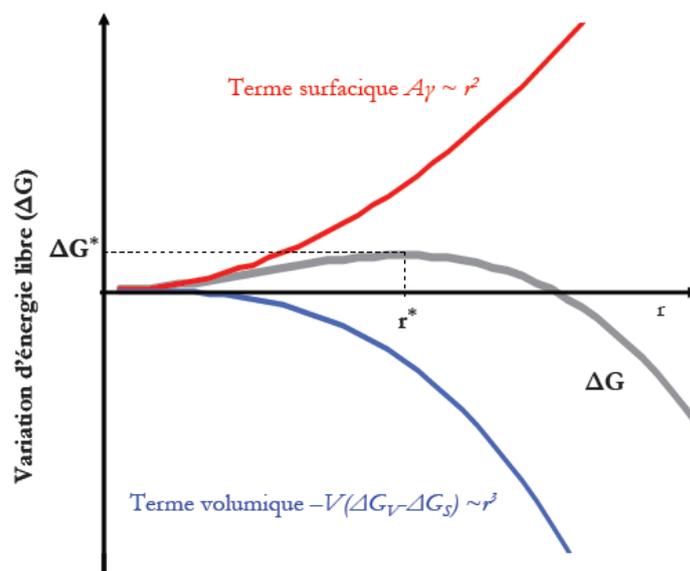


Figure II-3 : Variation de l'énergie ΔG libre en fonction du rayon du germe dans le cas d'une germination homogène. Les contributions de surface et de volume sont également représentées.

$\Delta G^*(r^*)$: représente la valeur maximale de la variation d'enthalpie.

ΔG^* : c'est la barrière de germination qui correspond à un rayon critique r^* . La dérivation de l'équation II-4 permet de déduire le rayon critique du germe r^* et aussi l'énergie d'activation ΔG^* .

$$\frac{d\Delta G}{dr} = 0 \Rightarrow r^* = \frac{2\gamma}{(\Delta G_v - \Delta G_s)} \quad \text{II-5}$$

Donc :

$$\Delta G^*(r^*) = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_v - \Delta G_s)^2} \quad \text{II-6}$$

Les germes ayant un rayon supérieur à r^* vont continuer à croître pour former des phases des différentes couches, et ceux qui ont des rayons inférieurs à r^* seront dissociés et alimentent les germes en cours de croissance [4].

Ce mécanisme (germination) permet d'expliquer l'absence de phases prévues par le diagramme de phase dans la séquence de formation. En général, les premières phases ne rencontrent pas de difficulté de germination car le gain d'énergie libre est très élevé. Mais au fur et à mesure des formations successives, le système se rapproche vers l'équilibre. Dans ce cas le gain d'énergie libre devient de plus en plus faible par conséquent le terme d'énergie

de surface devient prépondérant. La barrière énergétique devient alors trop grande à franchir par d'autres germes [7,8].

4-1-2.Rappel sur la diffusion en thermodynamique

La diffusion est une migration, des atomes, des molécules dans les matériaux solides ou liquides qui déterminent la cinétique d'un grand nombre de transformation de phases, activé thermiquement à l'intérieur d'un système. Ce déplacement d'atomes dans un réseau cristallin (migration) se produit grâce aux sauts successifs des atomes dont la longueur est au moins égale à une distance interatomique [4]. Ainsi, cette migration des atomes n'est possible que par l'existence de défauts cristallines ponctuels (lacunes, sites interstitiels) ou étendus (dislocations, joints de grains)[5].

On peut envisager plusieurs modes de diffusion:

- la diffusion en volume qui se fait à travers le cristal ;
- la diffusion inter-granulaire, le long des joints et sous-joints de grains ;
- la diffusion dans les dislocations ;
- la diffusion à la surface du matériau ;
- La diffusion à la surface des fissures.

Les principaux mécanismes de la migration des atomes dans les matériaux comme les intermétalliques sont :

a-Mécanisme lacunaire : dans un matériau, il existe un certain nombre de sites non occupés par les atomes (appelés lacunes). Ces sites vacants vont permettre un déplacement plus au moins rapide selon la nature de l'atome qui migre et la concentration des lacunes. C'est le mécanisme le plus fréquent qui contrôle l'autodiffusion dans les métaux purs [7,9].

b-Mécanisme interstitiel direct : l'atome migre dans le réseau en sautant d'un site interstitiel à un autre. Ce mécanisme concerne principalement les éléments de petite taille qui se dissolvent en position interstitielle (H, C,N pour les métaux). Ce mécanisme de diffusion permet un déplacement très rapide des atomes puisqu'il n'est pas limité par un nombre de défauts utilisables [5,6].

-Equation de Fick.

Dans une phase l'existence d'un gradient de concentration permet la mobilité des atomes ou des molécules entraîne un flux de matière dans la direction du gradient, apprit afin de diminution de l'enthalpie libre du système et à égaliser les concentrations [4].

Un atome situé sur un site stable vibre autour de sa position d'équilibre avec une fréquence ν_0 (fréquence de Debye), l'amplitude de ces vibrations est en fonction de la température (kT). Si la température est suffisante, l'atome aura alors une amplitude suffisante

pour franchir la barrière d'énergie G_m (cette valeur représente l'enthalpie libre de migration d'un atome ou d'une lacune).

La première loi de Fick exprime la relation entre le potentiel chimique (concentration)

$\frac{\partial c}{\partial x}$ d'atome et le flux de ces atomes dans la zone de réaction J_D :

$$J_D = -D \frac{\partial c(x,t)}{\partial x} \quad \text{II-7}$$

où :

- x : est la position (m) ;

- J_D : le flux d'atomes par unité de surface et de temps exprimé en $mol/m^2.s$ (ou $g/m^2.s$) ;

- D : le coefficient de diffusion est exprimé en $m^2.s^{-1}$.

Le signe négatif a été introduit pour tenir en compte l'opposition de sens du flux et du gradient de concentration (le flux généralement se oriente vers la concentration la plus faible).

Le coefficient de diffusion est une mesure de la mobilité des atomes, il est directement proportionnel à la fréquence de saut des atomes et il peut s'exprimer par la relation en suivant la loi d'Arrhenius :

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

Où : $Q = \frac{R}{k} (\Delta H_t + \Delta H_f)$ donc :

$$D = D_0 \exp\left[-\frac{(\Delta H_t + \Delta H_f)}{kT}\right],$$

Ou :

- D_0 : constante de diffusion de l'élément;

- $\Delta H_t + \Delta H_f$: représente l'enthalpie d'activation de la diffusion (remarquons que dans un mécanisme interstitiel, seul ΔH_t est à en prendre en compte)[9].

-Solution de l'équation de Fick

La somme algébrique des flux entrant est égale à la variation de la concentration de l'espèce diffusante dans le volume considéré « conservation de la matière diffusante » :

$$[J(x) - J(x + dx)] \cdot dt = D \frac{\partial c(x,t)}{\partial t} \cdot dt \cdot dx \quad \text{II-9}$$

$$\Rightarrow -\frac{\partial J}{\partial x} \cdot dx \cdot dt = D \frac{\partial c}{\partial t} \cdot dt \cdot dx$$

$$\text{On aura} \quad : -\frac{\partial J}{\partial x} = D \frac{\partial c}{\partial t}$$

En admettant que D ne dépend pas de la concentration, on écrit pour la diffusion unidirectionnelle :

En utilisant la première loi de Fick « eq II-7 » on a:

$$\frac{\partial \left[D \frac{\partial C}{\partial x} \right]}{\partial x} = \frac{\partial C}{\partial t} \Rightarrow D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \frac{\partial C}{\partial t} \quad \text{II-10}$$

Du point de vu mathématique, la deuxième équation de Fick est une équation différentielle linéaire du second ordre. Pour la résoudre, il est nécessaire de définir les conditions initiales et les conditions aux limites.

Dans le cas général d'un monocristal, le profil après recuit peut être calculé numériquement en utilisant la seconde équation de Fick (éq II-10):

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x, t)}{\partial x^2}$$

Où :

- $C(x, t)$: la concentration à la profondeur x et au temps t ;

- D est le coefficient de diffusion.

Cette équation permet de calculer l'évolution de la concentration des différents éléments chimiques en chaque position et à chaque instant. L'équation doit être adaptée à des données discrétisées afin d'être utilisable dans un programme de simulation. La discrétisation de l'équation de Fick donne :

$$\frac{C_x^{t+1} - C_x^t}{\Delta t} = D \left[\frac{C_{x+1}^t - 2C_x^t + C_{x-1}^t}{\Delta x^2} \right], \quad \text{II-11}$$

Δt et Δx représentent respectivement l'intervalle de temps et le pas en profondeur. Ces deux valeurs doivent satisfaire le critère de stabilité suivant : $\frac{2D\Delta t}{(\Delta x)^2} \leq 1$

Ce critère implique que l'intervalle de temps Δt soit, au maximum, le temps nécessaire pour diffuser sur une distance Δx .

L'équation (II-11) permet donc, par itérations successives de calculer l'évolution du profil de concentration à chaque intervalle de temps. Elle permet ainsi de simuler un profil après un recuit thermique d'une durée donnée. Cependant, dans le cas d'un matériau polycristallin, la diffusion est plus complexe car le coefficient de diffusion est différent dans les grains et aux joints de grains [3].

-*L'équation de Nernst-Einstein*

Pour que l'on ne limite pas uniquement le phénomène de diffusion à la proportionnalité entre le flux d'atomes et le gradient de concentration mais en tenant en compte d'autres phénomènes qui peuvent intervenir sur la diffusion tels que l'activité thermodynamique.

$$J_i = -X_i C \frac{D_i}{k_B T} \frac{\partial \mu_i}{\partial x}, \quad \text{II-12}$$

Où :

J_i : Le flux d'atomes i traversant la phase [$\text{at. m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$] ;

$-X_i$: La fraction atomique du constituant i dans la phase (par exemple 2/3 pour le M dans M_2Si)[at/at] ;

k_B : La constante de Boltzmann. [$\text{eV} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{at}^{-1}$] ;

C : Le nombre total d'atomes par unité de volume dans la phase [$\text{at} \cdot \text{m}^{-3}$] ;

D_i : Le coefficient de diffusion du constituant i dans la phase [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$] ;

$\frac{\partial \mu_i}{\partial x}$: Le gradient de potentiel chimique dans la phase [$\text{eV} \cdot \text{at}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$] ;

$\frac{D_i}{k_B T}$: La mobilité des atomes dans la phase.

D'où, le potentiel chimique μ_i peut s'écrire sous la forme :

$$\mu_i = kT \text{Log}(a_i) = kT \text{Log}(\gamma_i X_i), \quad \text{II-13}$$

On a :

a_i : L'activité thermodynamique de l'élément diffusant ;

X_i : Fraction atomique dans la phase ;

γ_i : Coefficient d'activité thermodynamique.

En admettant que le gradient de potentiel chimique $\frac{\partial \mu_i}{\partial x}$ à travers la phase α est considérée constant, celui-ci peut s'écrire :

$$\frac{\partial \mu_i}{\partial x} = \frac{\Delta G_\alpha^f}{L}, \quad \text{II-14}$$

Où :

ΔG : L'enthalpie libre de formation de la phase α ;

L : L'épaisseur de la phase α .

Donc l'équation de Nernst-Einstein devient :

$$J = -XND \left(\frac{d\gamma}{dx} \frac{1}{\gamma} + \frac{dX}{dx} \frac{1}{X} \right) \Rightarrow J = -D \frac{dC}{dx} \left(1 + \frac{d\gamma}{dC} \frac{C}{\gamma} \right) \quad \text{II-15}$$

Avec $C = N \cdot X$ (C concentration en at/m^3).

Si la diffusion est isotropie, cela correspond à une solution infiniment diluée pour laquelle $\gamma=1$ et donc on retrouve l'équation de Fick. De même, on peut retrouver l'équation de Nernst-Einstein à partir de la loi de Fick dite « loi de Fick généralisée »[4].

$$J = -D \frac{dC}{dx} + \frac{D}{KT} FC, \quad \text{II-16}$$

Où F représente la somme des forces agissant sur le système. Dans le cas des forces chimiques sont définie comme étant non proportionnelle au gradient de potentiel chimique :

$$F = -KT \frac{C}{\gamma} \frac{dy}{dC},$$

La diffusion s'arrête lorsque les potentiels chimiques de tous les atomes du système considéré sont au même niveau et le système est à l'équilibre.

L'équation (II-16) tient compte d'autres phénomènes qui peuvent intervenir sur la diffusion, tels que l'activité chimique, la variation du coefficient de diffusion et potentiels chimiques de ses constituants, par le changement du paramètre F [10].

4-2 Mécanisme de Formation des phases dans les siliciures

L'étude de la réaction à l'état solide entre le silicium et le métal fait par « Gas et d'Heurle 12,13 » suggère que la formation des siliciures se produit par trois processus différents :

- 1-Cinétique gouvernée par la diffusion.
- 2-Cinétique gouvernée par la réaction.
- 3-Cinétique gouvernée par la nucléation.

Pour notre cas, la formation de di-siliciure de titane 'TiSi₂' se fait par la diffusion du titane dans le silicium, jusqu'à la formation de premier siliciure mais après cette réaction, tout se déroule en trois grandes étapes qui sont les suivantes[11,12]:

- 1) La germination ;
- 2) La croissance latérale des germes jusqu'à l'obtention d'une couche uniforme ;
- 3) La transformation des phases jusqu'à l'obtention d'une seule phase stable.

Les mécanismes fondamentaux mis en jeu lors de la formation des phases en réaction solide.

4-2-1. La diffusion réactive

La diffusion réactive se compose de deux phénomènes principaux : la diffusion des éléments à travers la phase qui se forme et la réaction entre les éléments à l'interface [3].

On a montré ci-dessus que la diffusion est un phénomène de déplacement d'atomes ou de lacunes dans un réseau cristallin par une succession de saut atomique dont la longueur est au moins égale à une distance interatomique. Ce déplacement est activé par l'effet de l'agitation thermique, et qui est due à un gradient de potentiel qui peut être d'origine chimique, électrique, mécanique ou thermique. Ce gradient représente la force motrice de la diffusion.

La réaction entre le métal et le silicium fait apparaître plusieurs composants suivant l'énergie libre de formation (énergie de Gibbs ΔG) :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S,$$

II-17

ΔH : L'enthalpie libre du système ;

ΔS : L'entropie du système ;

T : la température.

Donc si $\Delta G < 0$ la siliciurisation commence (la formation des siliciures).

Lorsque la formation d'un siliciure apporte une diminution importante de l'énergie libre, il convient de négliger la variation entropique ΔS , l'énergie libre du système ΔG est alors équivalente à l'enthalpie qui dans ce cas une enthalpie de formation ΔH_f . Les phases formées sont généralement M_2Si et MSi , la formation est contrôlée par diffusion, on voit donc la formation de quelques monocouches de siliciure. Mais pour les phases MSi_2 et MSi , il y a une formation séquentielle de phases avec un gain énergétique (enthalpie) très faible. Donc, ΔS n'est plus négligeable. L'épaisseur de siliciure est importante, la formation n'est plus gouvernée par la diffusion mais par la nucléation, ce qui convient à la croissance de siliciure [15-17].

4-2-2. La germination dans les siliciures

Dans la plus part de siliciure, la formation des phases commence par des réaction à l'interface et se poursuit par la diffusion de l'espèce limiteur avec la formation en premier lieu des phases riches en métal telles que Ni/Si (Ni_3Si , Ni_2Si et Ni_3Si_2), Co/Si ($Co_2Si(\alpha,\beta)$, Co_3Si et $CoSi$) et Ti/Si (Ti_5Si_4 , Ti_5Si_3 et Ti_3Si) ... (sauf pour les siliciures des terre rares). Mais avant la formation d'une phase quelconque, il faut qu'il y a la période de la germination qui contrôle la formation des phases comme dans le cas de di-siliciure de Cobalt. Mais pour les siliciures de nickel en général, la diffusion du nickel contrôle la cinétique des phases Ni_2Si et $NiSi$. Cependant, pour que la phase Ni_2Si a une croissance contrôlée par la réaction aux interfaces Quant à la phase $NiSi_2$, c'est la germination qui contrôle sa formation [3,18].

Pour le siliciure de titane, la formation des phases sera contrôlée par la diffusion jusqu'à la formation de la phase $TiSi_2$ ou on voit la transformation de la phase $TiSi_2C49$ vers la phase $TiSi_2C54$ par la nucléation, cette transformation se fait dans la gamme de température 620-700 °C [18].

4-2-3. La croissance latérale des germes

Après l'étape de germination d'une phase, c'est généralement la croissance latérale de ces germes le long de la surface qui a lieu. Cette étape continue jusqu'à la formation d'une couche homogène.

Pour le modèle cinétique de formation appliqué Ni_2Si ; Il suppose la formation de n germe à l'interface. Ces germes croissent dans le plan d'origine de l'interface via une

augmentation de leur rayon et en supposant que la vitesse de croissance de ces germes est limitée par la réaction à l'interface et par le contact des germes entre eux [7,13,17].

La coalescence des germes continue jusqu'à la formation d'une couche homogène. Ensuite, c'est la diffusion à une dimension à travers la couche homogène qui limite la formation de cette phase (figure II-4)[13].

La combinaison des deux mécanismes de croissance pourra conduire à un seul modèle qui donne la vitesse de la réaction en termes de fraction volumique X_V transformée [3,4,7] :

$$\frac{dX_V}{dt} = \left(\frac{dX_Q}{dt}\right) \left(\frac{z}{z_{max}}\right) + X_A \left(\frac{dz}{dt}\right) \left(\frac{1}{z_{max}}\right), \quad \text{II-18}$$

Avec Z_{max} , l'épaisseur maximale de la phase formée.

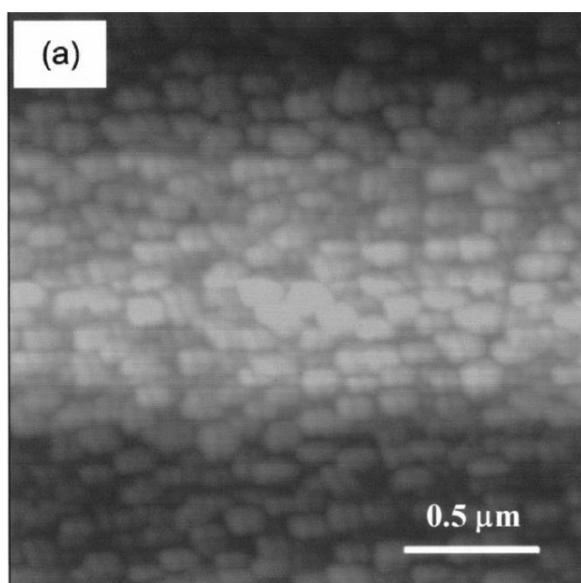


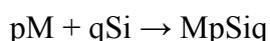
Figure II-4: L'assemblage des germes dans les siliciures image d'un AFM [5].

4-3. Le processus de croissance des siliciures

Considérons un couple de deux éléments M/Si en contact. Supposons que dans le diagramme de phase M/Si, il n'existe qu'une seule phase intermédiaire stable à la température T. La croissance de cette phase M_pSi_q nécessite deux étapes si on ne considère pas la germination :

1- diffusion de M (et/ou Si) à travers M_pSi_q .

2- réaction chimique entre M et Si aux interfaces (M/ M_pSi_q et/ou M_pSi_q /Si) qui conduit à la formation de composé intermédiaire :



C'est le processus le plus lent qui contrôlera la cinétique de formation.

Au début de la réaction, l'épaisseur de M_pSi_q est petite et l'élément M (ou Si) est disponible aux deux interfaces.

La croissance de $MpSiq$ est donc uniquement limitée par la capacité des interfaces à former le nouveau composé.

L'épaisseur (L) de $MpSiq$ augmente linéairement avec le temps, selon *Evans* [15].

$$l(t) = k_r t, \quad \text{II-19}$$

D'où :

k_r (m/s) : une constante caractéristique des réactions d'interface.

$$k_r = k e^{-\left(\frac{\Delta G^s}{k_B T}\right)} = -\frac{\Omega x_M c v_M}{k_B T} \Delta \mu^M \quad \text{II-20}$$

Avec :

ΔG^s : énergie du saut d'un grain à un autre (énergie du transport à l'interface) ;

k : Facteur pré-exponentiel ;

$\Delta \mu^M$: Différence du potentiel chimique de M aux deux interfaces de phase $MpSiq$;

Ω : Volume du composé formé par atome d'espèce mobile (M/Si)

($\Omega = \frac{1}{p/q} \Omega_{MpSiq}$ et Ω_{MpSiq} est le volume occupé par une molécule);

c : Nombre total d'atomes par unité de volume dans la phase $MpSiq$;

v_M : Vitesse de la réaction interfaciale.

Au fur et à mesure que l'épaisseur augmente, la distance que les atomes M(ou Si) ont à parcourir avant d'atteindre l'interface où a lieu de la réaction est de moins en moins négligeable. La croissance de $MpSiq$ n'est plus limitée par la réactivité interfaciale mais par le nombre (flux) d'atomes qui rejoignent cette interface [7,5].

La relation de Nernst-Einstein vérifie mieux le phénomène de diffusion :

$$J_A = -X_{M/Si} C \frac{D_{M/Si}}{k_B T} \frac{\partial \mu_{M/Si}}{\partial x} = -X_{M/Si} C \frac{D_{M/Si}}{k_B T} \frac{(\mu_2^{M/Si} - \mu_1^{M/Si})}{L}, \quad \text{II-21}$$

et : $\frac{\partial \mu_i}{\partial x} = \frac{\Delta G_\alpha^f}{L}$ suivant II-14

$$\text{Avec : } J_A = \frac{1}{\Omega} \frac{dL}{dt} = -X_{M/Si} C \frac{D_{M/Si}}{k_B T} \frac{\Delta G_{MpSiq}^f}{L} \quad \text{II-22}$$

Après l'intégration de cette équation, on a :

$$L^2(t) = -2X_{M/Si} \Omega C \frac{D_{M/Si}}{k_B T} \Delta G_{MpSiq}^f t \quad \text{II-23}$$

L'épaisseur de $MpSiq$ suit alors une loi en \sqrt{t} caractéristique d'un phénomène limité par la diffusion :

$$L^2(t) = k_D t;$$

k_D : le taux de formation (m^2/s).

La croissance de la couche en cours de formation de siliciure est parabolique quand l'épaisseur de siliciure augmente, c'est la diffusion qui limite la formation du composé.

La combinaison des deux phénomènes (réactions aux interfaces, diffusion) conduit à la croissance "linéaire-parabolique" ; la transition dans ce cas est douce. Cependant, pour ce changement de régime, on peut définir une épaisseur critique caractérisée par $(L_{D/R} = k_D/k_R)$ dans laquelle la loi linéaire domine en dessous et au-dessus la loi parabolique est suivie [19].

On peut modéliser le cas général de la croissance des siliciures par l'association des deux équations ont une seule équation : $\frac{L(t)}{k_r} + \frac{L(t)}{k_d} = t$ [3].

4-3-1. Croissance simultanée de deux phases

D'après les études d'Heurle [8,9,12,13], la formation des siliciures se commence dans les conditions bien favorables (température, concentration) par une diffusion importante de l'élément diffuseur (M), jusqu'à la consommation totale du métal (Ti), avec la formation en premier temps d'une (ou de plusieurs) phase riche en métal (présent en diagramme de phase tel que : TiSi ou (Ti_3Si)) « l'élément diffuseur M dans notre cas est le Silicium Si ». Mais dans certains cas de films minces, il peut y avoir une croissance simultanée de plusieurs phases [8], mais d'après [13,14,17] dans le cas du siliciure de titane la formation des phases est séquentielle.

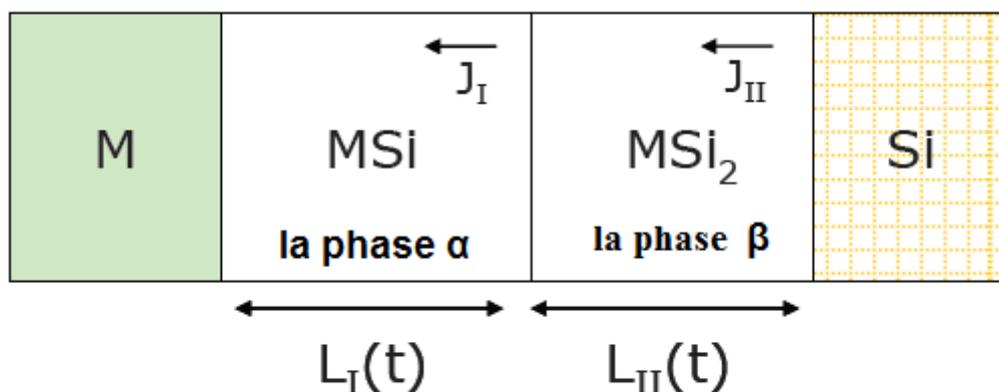


Figure II-5 : formation des différentes phases suivant le flux de diffusion.

D'après [8,17] l'espèce diffusante est le silicium, on a deux phases en équilibre MSi et MSi₂. ($J_{Si} > J_M$). Dans ce cas, les réactions vont se produire aux deux interfaces MSi/MSi₂ pour la phase α et MSi/Si₂ (Figure II-5) pour la phase β .

$$\frac{dL_I(t)}{dt} \approx J_I - J_{II} \text{ et } \frac{dL_{II}(t)}{dt} \approx 2J_{II} - J_I \quad \text{II-23}$$

Les relations de Nernst-Einstein donnent :

$$\frac{dL_I(t)}{dt} \approx \frac{\alpha_A}{L_I} - \frac{\alpha_B}{L_{II}} \text{ et } \frac{dL_{II}(t)}{dt} \approx \frac{2\alpha_B}{L_{II}} - \frac{\alpha_A}{L_I} \quad \text{II-24}$$

Où : α_A et α_B sont des constantes de C , ΔG_{Mpsiq}^f , $D_{M/Si}$, kT , et Ω

$$\frac{dL_{II}(t)}{dt} \geq 0 \Rightarrow \frac{2\alpha_B}{L_{II}} - \frac{\alpha_A}{L_I} \geq 0 \text{ En décideront } \frac{2\alpha_B}{L_{II}} = \lambda,$$

$$L_I > \frac{\alpha_A}{\lambda}$$

Donc, la croissance de la phase β (II) ne peut se faire que si la phase α (I) atteint certain limite qui est : $\frac{\alpha_A}{\lambda}$.

4-3-2. Formation des phases

Plusieurs modèles de croissance ont été développés parmi eux le modèle cinétique, Ce modèle lie la croissance des siliciures à un phénomène de diffusion avec l'application des lois de la diffusion sur ces composées. On va aboutir à un modèle qui calcule la croissance des phases en lien direct avec le taux de libération des atomes de l'élément limiteur.

La réaction se fait en trois étapes :

La diffusion \rightarrow formation des phases primaires \rightarrow transformation des phases vers une phase plus stable.

En appliquant le modèle cinétique avec une simulation dans les films mince, il y a là un couple de diffusion des deux éléments, à la limite de la phase formée et la phase détruite dans une zone de réaction, (figure II-6). Il y a dans ce cas deux types de réaction qui dépendent de la vitesse de diffusion de chaque élément. Si un élément à diffuser plus rapide que l'autre, on le surnomme le réactif (Mobil) «M» et l'autre sera le non réactif «N» (Figure II-7).

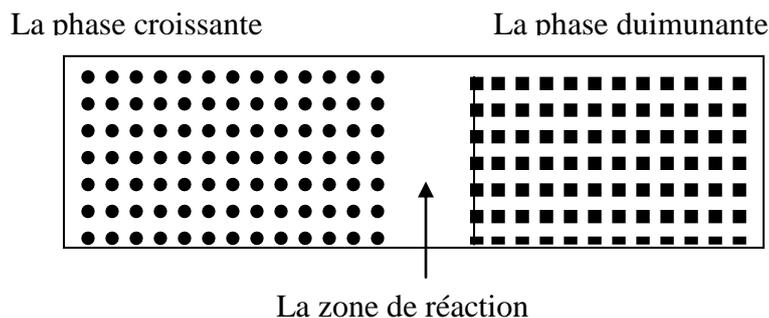


Figure II-6 : le début du déroulement de la réaction.

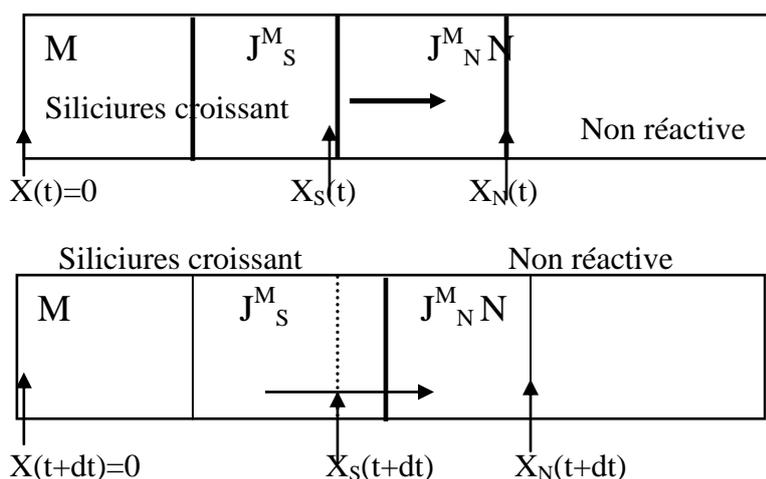


Figure II-7 : la croissance de siliciure avec la diffusion de l'élément limiteur.

Dans les cas des systèmes Ti-Si, pt-Si et Gr-Si, les atomes de «Si» représentent l'élément diffuseur M.

Comme on a dit avant, la réaction se déroule en trois étapes :

- 1- Les atomes 'Si' diffuse pour arriver dans la zone de réaction ;
- 2- A leur arrivée, il aura une réaction avec les atomes du métal ;
- 3- Les molécules formées se réarrangent pour former le nouveau composé.

La définition des paramètres du modèle :

N_S^M : Le nombre d'atomes (réactives) M dans la solution solide ;

N_S^N : Le nombre d'atomes (non réactives) N dans la solution solide ;

J_S^M : Le flux d'atomes M à la zone de réaction ;

j_{Ss}^N : Le flux d'atomes N a la zone de réaction.

F_s : Le taux de formation ;

ΔJ^M : La différence de flux d'atomes M entrant et sortant de la zone de réaction ;

Ce modèle décrit la formation des siliciures à basse température sous l'effet de la diffusion.

Les équations de base :

$$\Delta J^M = J_S^M - J_N^M \quad \text{II-25}$$

$$\Delta J^M = n_s^M * N_S (dx_s/dt) \quad \text{II-26}$$

n_s^M : La densité de S (f.u./m²) «la surface d' interaction »

$N_S(dx_s/dt)$: Le flux de diffusion par unité de surface 'S' dans un temps $dt = t_{F_s}$ le taux de formation.

$$N_S^M t_{F_s} = r_S^N = \Delta J^M \quad \text{II-27}$$

La méthode pour relier le flux de diffusion et taux de libération.

4-3-3.Simulation pour le système Ti/Si

Le fait que la phase TiSi se forme en premier temps avant la formation de TiSi₂ la phase final comme le diagramme d'équilibre le montre :

$$\Delta J^{Ti}(t_j) = J_{TiSi}^{Ti} - J_{TiSi_2}^{TiSi} \quad \text{II-28}$$

Dans la réaction siliciurisation.



Dans ce cas N=TiSi et M représente Si et on a donc :

$$N_{TiSi_2} = 2.1188 \cdot 10^{16} \text{ at / m}^2$$

On a :

$$r_{TiSi_2}^{TiSi}(t_j) = \Delta J^{Si}(t_j) \quad \text{II-30}$$

On peut conclure que:

$$J_{tot}^{Si} = J_{TiSi_2}^{Si} = \Delta J^{Si} + J_{TiSi}^{Si} \quad \text{II-31}$$

Les relation entre r^M et J^M sont :

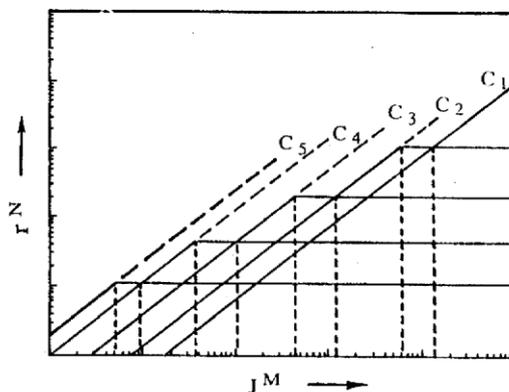


Figure II-8 : la relation entre J^M et r^M

4-3-4. Le facteur influant sur le taux de réaction

La différence entre la vitesse de la réaction Ti/Si et celle de la réaction TiSi/Si est interprété par la différence entre r_{TiSi}^{Si} et $r_{TiSi_2}^{Si}$. Le facteur principale qui cette différence est l'élément réactif «ou l'élément diffuseur» on remarque dans le premier cas (la réaction Ti/Si) que «Si» est l'élément diffuseur, par contre dans le deuxième cas (la réaction TiSi/Si) c'est la molécule entier TiSi qui représente l'élément diffuseur.

5. Le siliciure de titane

Le choix des siliciures se fait pour plusieurs raisons telles que leur faible résistivité électrique (entre 15 et 150 $\mu\Omega$.m), leurs propriétés de passivation ainsi que leur stabilité thermodynamique vis-à-vis l'oxydation favorisé le bon contact ohmique. Le siliciure de titane (TiSi₂) représente un des matériaux qui ont des caractéristique importantes, et qui ont permet de former le siliciure sur des grilles jusqu'à 0,20 μ m. [3,17,20,21].

Siliciures	T de formation (°C)	T de fusion (°C)	Unité de Si consommé par unité de métal	Unité de siliciure formé par unité de métal	Espèce diffusante majoritaire	Résistivité ($\mu\Omega.cm$)
TiSi ₂ C49	700-900		2.22	2.33	Si	80
TiSi ₂ C54	700-900	1500	2.22	2.44	Si	13 - 16
Co ₂ Si	300-450	1330	0.90	1.47	Co	70
CoSi	450-650	1460	1.81	1.98	Si	147
CoSi ₂	650-900	1330	3.61	3.49	Co	15
Ni ₂ Si	200-350	1300	0.91	1.49	Ni	24
NiSi	350-750	900	1.83	2.01	Ni	10 – 20
NiSi ₂	750-900	993	3.66	3.59	Ni	40 – 50
MoSi ₂	525	2020	2.57	2.60	Si	12-20
TaSi ₂	650	2200	2.21	2.40	Si	20 – 40
WSi ₂	650	2160	2.52	2.58	Si	13

Tableau II-1 Les Propriétés des différents siliciures.

5-1 Le diagramme de phase du Titane-silicium

Il y a différentes phases, alliant métal (Titane) et silicium, qui sont stables d'un point de vue thermodynamique. Le diagramme de phase du système binaire Ti-Si représente sur la figure (fig.II-9), montre la présence de cinq composés : 1-TiSi₂, 2-TiSi, 3-Ti₅Si₄, 4-Ti₅Si₃ et 5-Ti₃Si. 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.

-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.

Phase	Structure	Paramètre
Ti_5Si_3	Hexagonale	a=0.7465 c=0.5162
TiSi	Orthorhombique	a= 0.654 b=0.363 c=0.499
$TiSi_2$	Orthorhombique C49	a= 0.362 b=1.376 c=0.36
	Orthorhombique C54	a= 0.8252 b=0.4783 c=0.8540

Le tableau (II-2) : les paramètres de structure des différentes phases de siliciures de titane

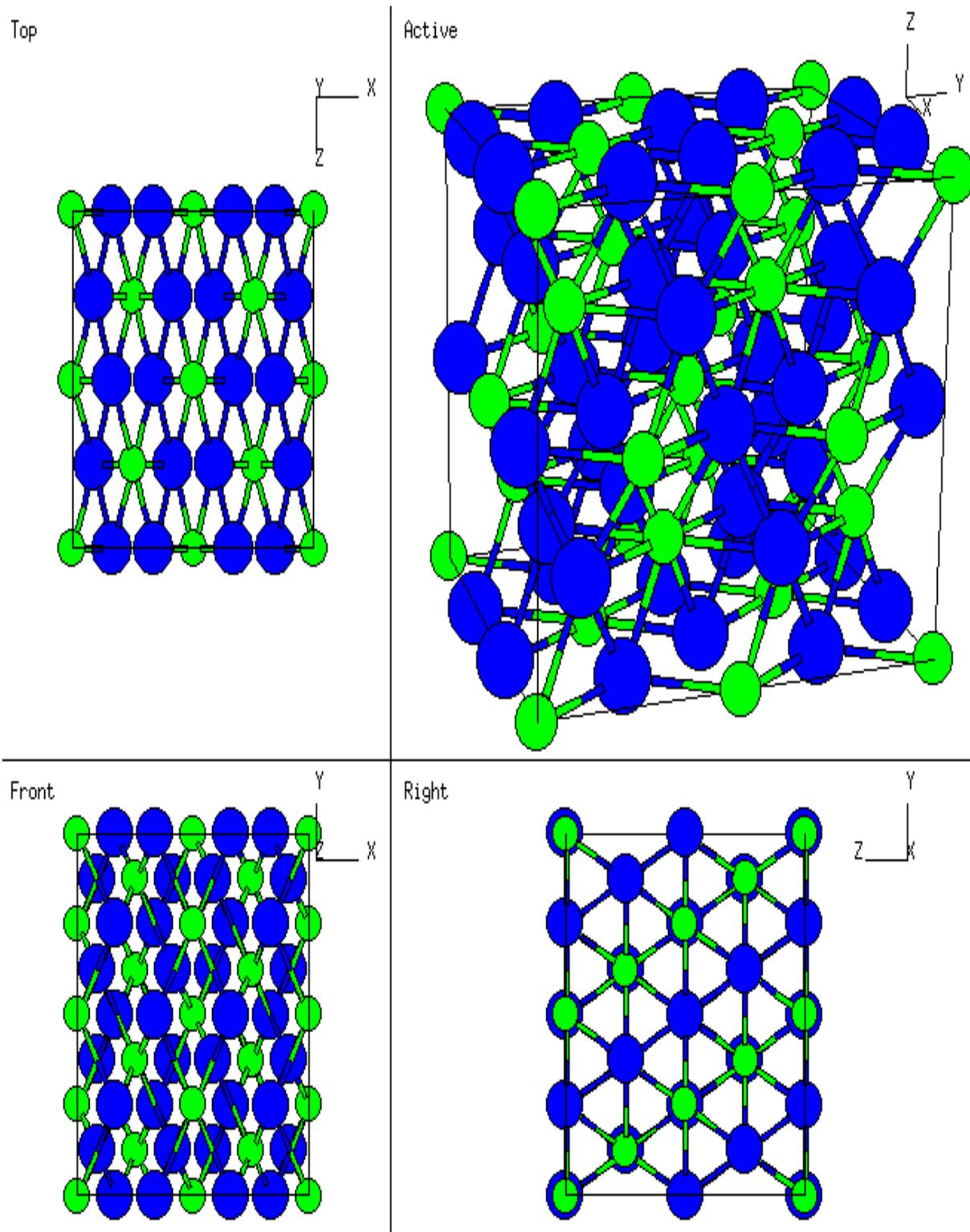


Figure II-10 : La structure cristalline (TiSi_2 C54). Groupe d'espace : $Fddd$

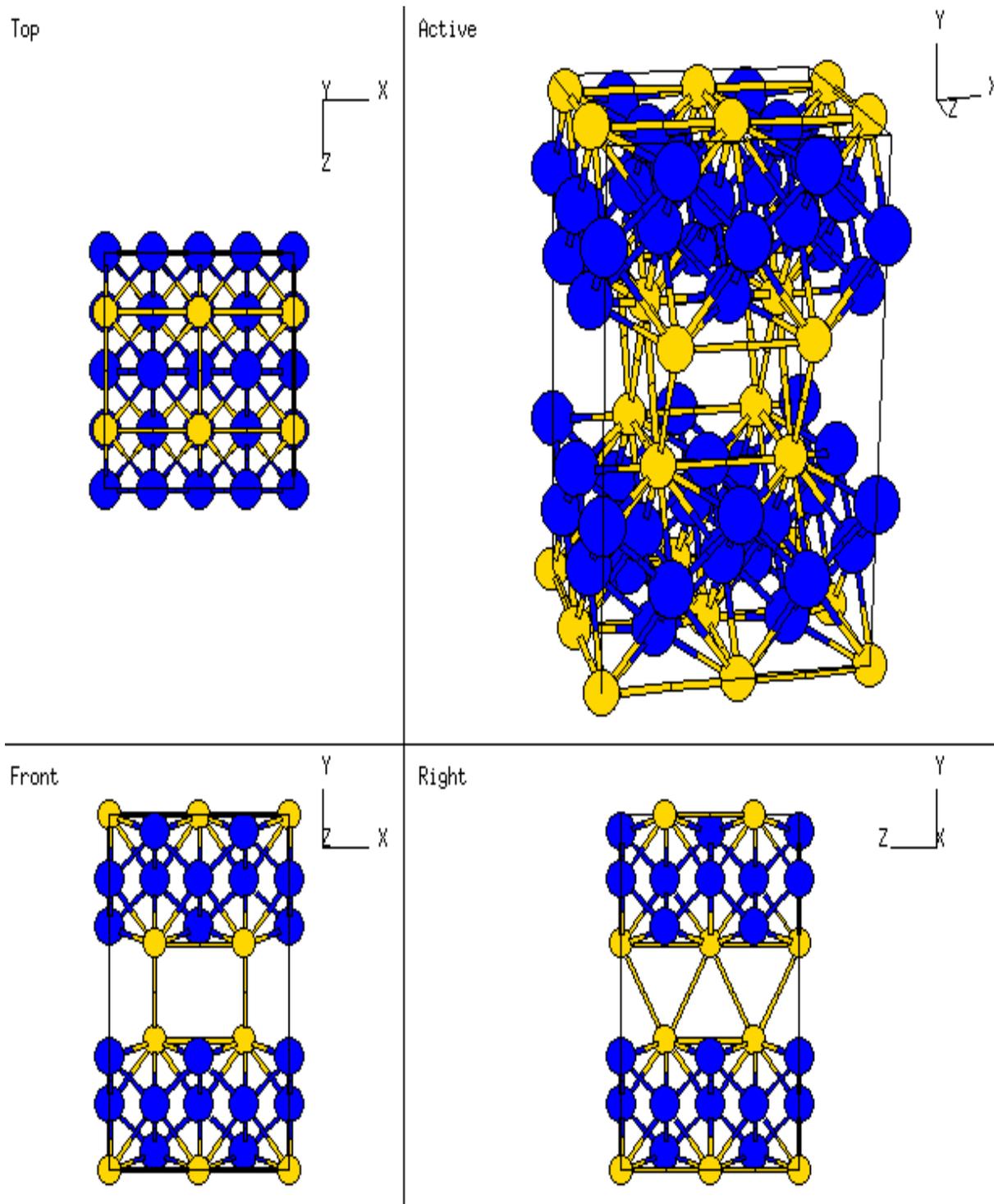


Figure II-11: La structure cristalline (TiSi_2 C49). **Groupe d'espace :** Cmc

6. Modèles de formation des siliciures

6-1 les mécanismes de formation des siliciures

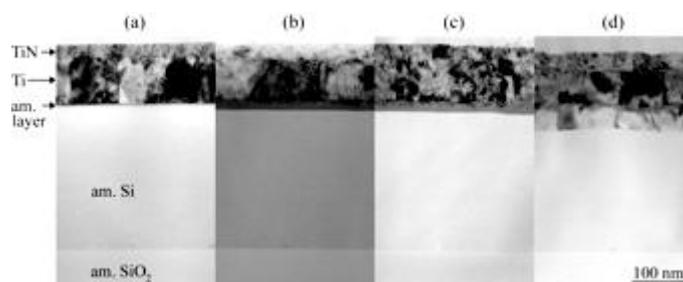
6.1.1- La réaction Ti/Si et le Processus de formation des phases

La réaction à l'état solide entre le Titane 'Ti' et le Silicium 'Si' est largement étudiée. Plusieurs chercheurs confirment la formation initiale des phases est comme suit : Ti_5Si_3 , $TiSi$ et Ti_5Si_4 qui se poursuit jusqu'à la saturation par la formation de la phase $TiSi_2$ à une température supérieure à 650 °C. Cette phase se présente sous deux structures différentes la C49 et la C54 [12,17,20 ,23-25].

La formation des siliciures, en général, se fait en deux étapes apparentes :

1-La formation d'une inter-couche entre le film métallique et le substrat du «Si» avec une structure amorphe d'une composition différente entre les voisinages du substrat Si et du film Ti. En sachant que les composants proches de Ti seront riches en métal par rapport à celles qui sont près du substrat qui sont riches en silicium voir figure (II-12) [25].

2-Cristallisation des phases vient après les recuits à de différentes durées et différentes températures.



(a): $Ti + Ti_{Met} + \text{siliciure amorphes}$

(b) : $Ti_{Met} + \text{siliciure amorphes} + Ti_5Si_3$

(c) : $Ti_{Met} + \text{siliciure amorphes (fraction)} + Ti_5Si_3 + C49 TiSi_2$

(d) : $Ti_{Met} + \text{siliciure de transition (C54 } TiSi_2 \text{ -fraction)} + C49 TiSi_2$

Figure II-12 : Image MET de la formation de siliciure de titane [25]

La formation de siliciure débutera par la phase Ti_5Si_3 qui se transforme à la phase C49 $TiSi_2$ avec la disparition totale de l'inter-couche amorphe. La coexistence de plusieurs phase tel que $TiSi$ et $TiSi_2$ C49 et Ti_5Si_4 est très fréquente. Mais, l'existence seule de la phase C49 ne se fera qu'après un recuit à une température de 600 °C. Un recuit au-dessus de 700°C capable de la génération totale de la phase C54. [25].

Lors de la formation des siliciures, plusieurs phases se forment selon des séquences variées dans le diagramme d'équilibre. Il y a plusieurs facteurs qui influent sur cette formation :

- 1- La préparation du substrat (les différentes étapes de nettoyage), l'épaisseur de celle-ci et la présence de l'oxyde inter-faciaux.
- 2- Les paramètres de déposition du film : « énergie, température, pression,..».
- 3- La nature du film métallique : « l'épaisseur, le volume des grains, la pureté et la présence des défauts »

En d'autres termes, il s'agit des coefficients de diffusion dans les phases différentes et des éléments différents ainsi que du gradient de concentration de l'élément diffusant, de la température du recuit et de la présence des différents types d'impuretés pendant la formation des siliciures.[10]. En ce qui concerne l'épaisseur du film métallique comme pour le cas des composants riches en métal tels que M_xSi_y , avec $x > y$, la formation se fait à température basse sur un film épais. Quant aux composants non riches en métal tels que MSi_2 qui se forment à haute température sur un film moins épais [8].

6.1.2- Le Processus de la transformation des phases C49/C54:

La réaction entre Si et Ti produit, dans un premier temps, une phase métastable de résistivité ($60-90\mu\Omega/cm$) $TiSi_2$ **C49**. Après un traitement thermique à haute température, cette phase se convertit vers la **C54** avec une résistivité de : ($12-20 \mu\Omega/cm$). La formation de C49 qui a une énergie de formation faible vient pour préparer la formation de C54 qui, par contre, a une énergie de formation plus grande [23-25].

Pour Haffman et Col qui ont étudié l'influence de la taille des grains et l'épaisseur du film sur cette transformation, en supposant que « T_{tr} » est la température de transformation de la phase C49 à la C54. Ils ont vérifié aussi que « T_{tr} » augmente avec l'augmentation de l'épaisseur de film.[27]

Pour Beyers & Al et pour Haffman la présence d'oxygène n'influe pas sur « T_{tr} »[27,28].

Une autre proposition de la formation de la phase C49 est due à l'effet de la germination est donnée par «Jun & Al » [22]. Ces derniers suggèrent que la formation de C49 à basse température est due à la faible énergie de surface qui favorise donc la C49 par rapport à la C54.

A haute température, on voit, dans la couche de phase, C49 la formation des îlots de la phase C54 qui se développent après un recuit rapide ou lent à des températures de l'ordre de $700-900^\circ C$ [19,20]. La relation surface/volume détermine « T_{tr} », on voit pour des petits

volumes et les grandes surfaces que « T_{tr} » augmente par rapport aux cas pour des petites surfaces et des grands volumes.

La phase C54 germe dans les grains de la C49, cette germination dépend de la taille de ces grains, la loi suivante permet de calculer la probabilité de la nucléation des germes. [28-32].

$$p_a(n) = e^{-A} \frac{d^3}{n!} \quad \text{II-33}$$

Où:

d : Rayon du germe ;

n : Nombre des sites de nucléation dans un point donné ;

Une des simples explications de la formation de C49 dans la gamme de température de 400-650 °C est la stabilité de cette phase. Cette hypothèse a été vérifiées par Heurle[13,14] Hafman[27] qui ont réalisé des recuit pour la phase C54 à basse température pendant longtemps sans l'observation d'aucune transformation de C54 à C49. Donc la C49 est métastable. La stabilité de C49 est favorisée par la présence des types particuliers d'impuretés.

Les mécanismes des transitions de phases montrent que plusieurs aspects doivent être pris en considération [33].

Aspect thermodynamique qui fait intervenir les enthalpies libres des diverses phases, les potentiels chimiques des constituants. Cet aspect se remarque par une force motrice qui est la résultante de l'énergie de Gibbs, cette énergie négative n'est rien d'autre que :

$$\Delta G_m = G_T - G_F \quad \text{II-34}$$

Où :

G_T : énergie de Gibbs de la phase initiale ;

G_F : énergie de Gibbs de la phase finale .

2-Aspect cristallographique: la structure des phases éventuelles (figure II-10 et II-11) et les relations d'orientation, nature des interfaces, anisotropie cristalline.

3-Aspect cinétique: la vitesse de croissance des phases et leurs transitions, les lois cinétiques globales en fonction de la température et du temps.

La métastabilité de la C49 est due à [21]:

a. La basse densité de C49, moins d'atomes par volume de maille, donc un changement d'atomes de leurs sites sera facile;

- b. La présence importante des défauts dans C49 par rapport à celle dans C54 ;
- c. La nucléation de C54 pendant la croissance de C49 est liée directement à l'énergie interfaciale ;
- d- L'énergie libre pour la germination de C49 est inférieure à celle du C54, pour cela la phase C49 apparaît avant la phase C54. La phase C49 donne naissance à un nombre important de sites de germination avec une taille des grains moyennement petits par rapport à celle de C54 qui a un nombre de sites de germination moins importants qui nécessitent plus d'énergie ;

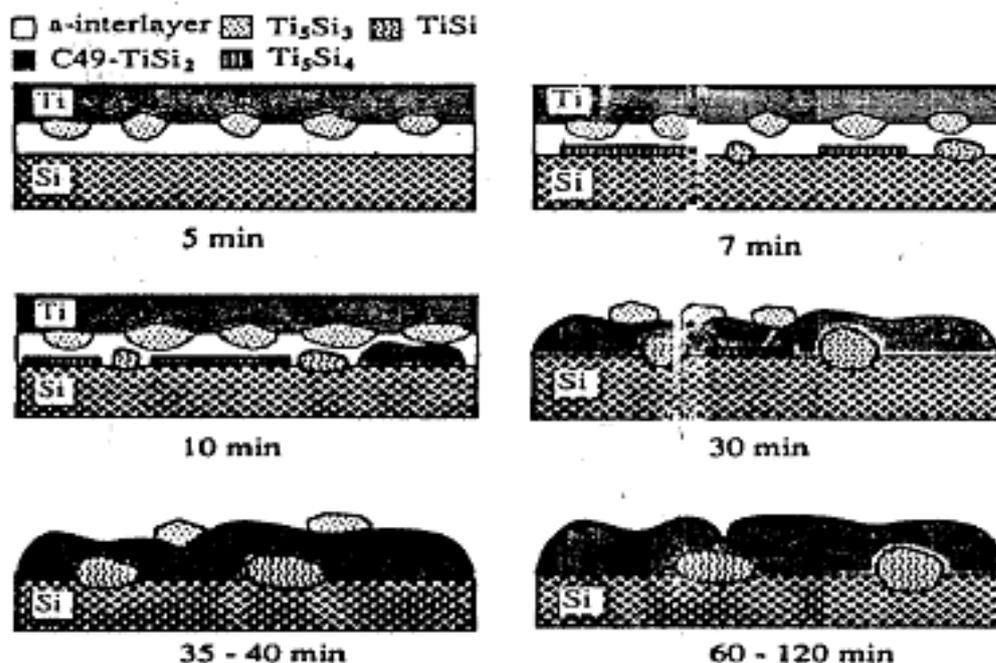


Figure II-13: Séquence de formation des différentes phases [16]

6-2 Le modèle de chaleur effective de formation (Effective Heat Formation)EHF:

La croissance des siliciures est un phénomène d'interaction entre deux phases solides, qui fait apparaître un ou plusieurs phases à l'interface métal-siliciure. Pretorius [38]. a proposé un modèle basé sur la différence de concentration de deux éléments, qui a fait appel à la chaleur effective de formation (EHF) [35-38].

Il considère que la phase la plus stable est celle qui a le point eutectique le plus bas et le pic de EHFle plus haut.

6-2-1.Illustration du concept de la chaleur effective de formation

On considère l'exemple de (Cr) avec (Si) pour former la phase composée CrSi(50%Cr et 50% de Si).

Supposons qu'après le dépôt de Chrome (Cr), on a un ensemble de 10 atomes à la zone de réaction (5Cr et 5Si). Dans ce cas, il y a une réaction de 50% d'atomes Cr et 50% atomes Si. La phase formée est CrSi mais s'il y a 70% d'atomes «Si» et 30% de ceux de «Cr» la phase formée donc sera CrSi₂; le reste d'atomes de «Si» seront en excès et participent à la formation d'un second composé à l'interface mobile.

Il est nécessaire de mentionner que lors de la formation des molécules de CrSi, le système va libérer la chaleur. Celle-ci va dépendre essentiellement de la chaleur de formation et de la concentration des espèces réactives à l'interface qui amène à définir la chaleur effective de formation notée ΔH^* (la chaleur libérée par le système) par la relation suivante.

$$\Delta H^* = \Delta H^0 \frac{C_{elp}}{C_{elc}} \quad \text{II-35}$$

Où :

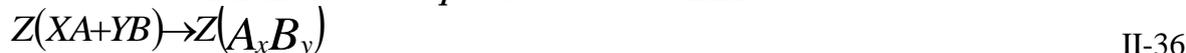
ΔH^* : la chaleur libérée par le système ;

ΔH^0 : l'enthalpie libre de formation ;

C_{elp} : concentration de l'élément limiteur dans le produit ;

C_{elc} : concentration de l'élément limiteur dans la composition.

6-2-2. La mise en équation du modèle EHF



$$N_d = N_A + N_B \quad \text{II-37}$$

$$M = Z_x + Z_y = M_A + M_B$$

X_A : nombre d'atome A dans le composé A_xB_y ;

Y_B : nombre d'atome B dans le composé A_xB_y ;

Z_{AxBy} : nombre de molécules A_xB_y ;

N : nombre d'atome disponible ;

N_A : nombre d'atome A disponible pour la réaction dans la zone de réaction ;

N_B : nombre d'atome B disponible pour la réaction dans la zone de réaction ;

M : nombre d'atomes consommés durant la formation de A_xB_y ;

En désignant :

$$C_e^A = \frac{N_A}{N_d}$$

C_e^A : Concentration effective des atomes A disponible ;

$$C_e^B = N_B / N_d$$

C_e^B : Concentration effective des atomes B disponible ;

$$C_c^A = X / (X+Y)$$

C_c^A : Concentration composée des atomes A dans: $A_x B_y$;

$$C_c^B = Y / (X+Y)$$

C_c^B : Concentration composée des atomes B dans $A_x B_y$.

On a donc :

$$M_A = N_A = N C_c^A$$

II-38

Dans (II- 38) Si l'atome 'A' représente l'élément limiteur dans la réaction pour la formation du composé $A_x B_y$, et qu'ils sont totalement consommés avec l'existence d'atomes B en excès

Puisque le processus de formation des phases est un processus dynamique non équilibré, les atomes B en excès vont participer à la formation d'un autre composé à l'interface mobile.

Durant la formation du composé $A_x B_y$, les atomes sont consommés dans un rapport qui est :

$$X/Y = M_A / M_B \Rightarrow M_B = X / (Y * M_A)$$

$$M = M_A (1 + Y/X)$$

$$M = M_A / M_c^A$$

$$M/N = C_e^A / C_c^A$$

La chaleur de formation exprimée en Joule (at.)⁻¹ : c'est la chaleur libérée par les différentes réactions.

Le nombre total d'atomes consommés M/N durant la formation représentent le nombre d'Avogadro.

La chaleur libre est: ΔH^* (M/N)

On a donc

$$\Delta H^* = \Delta H^0 M / N_A$$

$$\Delta H^* = \Delta H^0 C_e^A / C_C^A$$

On présente le diagramme de ΔH^* en fonction de C_e^A dans la figure figure (II-14).

L'originalité de notre travail consiste à prendre en considération la présence des impuretés et des dopants tels que O, N, B et As. Ces derniers influent sur la formation de notre siliciure, présentée au chapitre V.

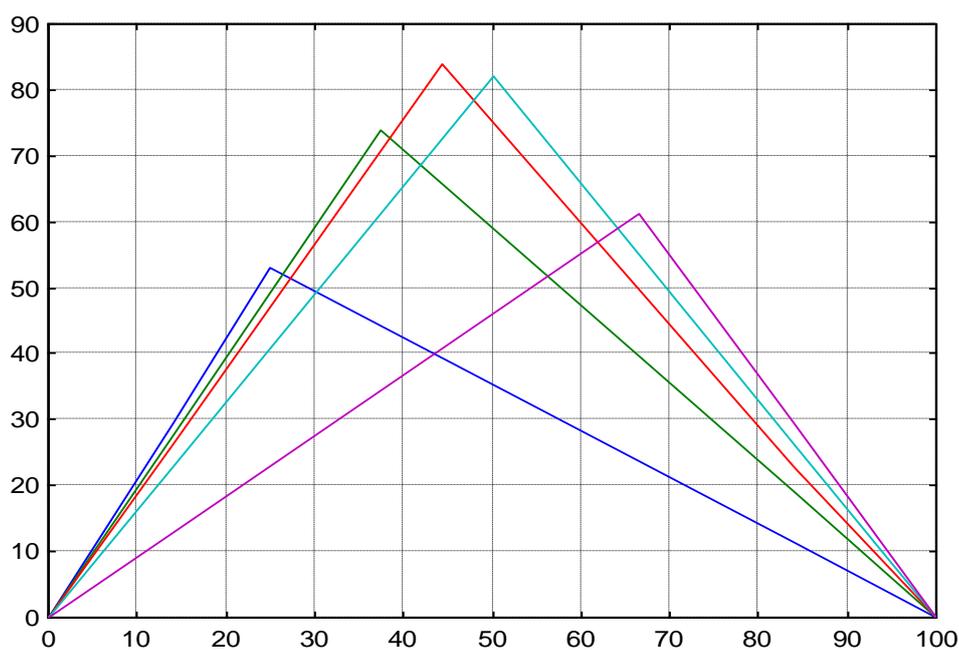


Figure II-14: Diagramme de Chaleur Effective de Formation 'EHF' du siliciure de titane à l'état pur

7. Conclusion :

Les siliciures sont la résultante d'une réaction à l'état solide entre un substrat de silicium et un film métallique en contact direct. Cette réaction commence par une diffusion réactive dans la zone de réaction entre le film métallique et le substrat, qui se poursuit par une étape de germination. La diffusion réactive dans les films minces montre de nombreuses "anomalies", comme la loi de croissance non parabolique, l'apparition de phases métastables, l'absence de phases intermédiaires thermodynamiquement stables, etc. Plusieurs de ces anomalies peuvent trouver leurs origines dans l'étape de germination.

Plusieurs modèles sont élaborés pour décrire l'étape de germination parmi eux : le modèle de cinétique et le modèle **Effective Heat of Formation**. Qui se base sur le rapport de la concentration entre les deux éléments chimiques et la chaleur effective de chaque composé formé ou au cours de la formation. L'application de ce modèle 'EHF' a permis de distinguer dans certaine mesure la phase la plus stable. Mais, l'inconvénient majeur de tels modèles c'est qu'ils ne prennent pas en compte la présence inévitable des impuretés quelques soit la technologie. Notamment, dans le cas du siliciure de titane, non seulement à deux points eutectiques très proche à 1330C° et 1340C°, mais une présence des dopants et impuretés importantes et influentes sur la formation et la transformation des phases.

8. Référence

- [1]-Bruno IMBERT « *Etude de la formation du siliciure de nickel-platine intégré dans la fabrication de transistors CMOS pour les technologies 65 et 45 nm* » thèse de l'Institut polytechnique de Grenoble 2009.
- [2]- Moongyu Jang, Yarkyeon Kim, Myungsim Jun and Seongjae Lee “*Effect of deposition conditions on thermo-mechanical properties of free standing silicon-rich silicon nitride thin film*” Journal of semiconductor technology and science Vol .5, N.2, June 2005
- [3]-Khalid HOUMMADA « *Etude de la redistribution des dopants et des éléments d'alliages lors de la formation des siliciures* » thèse de l'université Paul Cezanne 2007.
- [4]- W. Kaplan " , A. Mouroux b, S.-L. Zhang b, C.S. Petersson b “*A self-aligned silicide technology with the Mo/Ti bilayer*” system Microelectronic Engineering 37/38 461-466 (1997).
- [5]-T. Yu,a S. C. Tan, Z. X. Shen, L. W. Chen, and J. Y. LinA. K. See “*Structural study of refractory-metal-free C40 TiSi2 and its transformation to C54 TiSi2*” Applied Physics Letters Volume:80 Issue:13 Apr 2002.
- [6]- Wang Baomin, Ru Guoping, Jiang Yulong, Qu Xinping, Li Bingzong, and Liu Ran “*Capacitance–voltage characterization of fully silicided gated MOS capacitor*” Vol. 30, No. 3 Journal of Semiconductors March 2009.
- [7]-M.Nicols.Breil « *contribution à l'étude de techniques de siliciuration avancées pour les technologies CMOS déca nanométriques* » thèse, université de science et technologie de Lille2009.
- [8]-P.Gas et F.M.d'Heurle, “*Formation of silicide thin films by solid state reaction*”, Applied surface science, 73, pp. 153-161(1993).
- [9]-F. M. d'Heurle and P. Gas, “Kinetics of formation of silicides: a review.” Journal of Materials Research 1[1], 205. 1986
- [10]-Dominique MANGELINCK « *Synthèse et stabilité des interfaces siliciures/semiconducteurs: approche thermocinétique* » MATERIAUX 2006 13-17– Dijon, France Novembre 2006.
- [11]-El Mehdi BAZIZI « *Modélisation physique et simulation de défauts étendus et diffusion des dopants dans le Si, SOI et SiGe pour les MOS avancés* » thèse, université de Toulouse 2010.

- [12]-F.M.d'Heurle, C.S.Petersson, L.Stolt et 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, pp. 5678-5681(1982).
- [13]-F.M.d'Heurle et C.S.Petersson, "*Formation of thin films of CoSi sub 2 μ m: Nucleation and diffusion mechanism*", Thin solid films, 128, pp. 283-297-1985.
- [14]-F.M.d'Heurle et P.Gas, "*Kinetics of formation of silicides*", Journal of materials research, 1, pp. 205-221(1986).
- [15]-S. L. Cheng, J.J. Jou, L.J. Chen, B.Y. Tsuib "*Formation of C54-TiSi₂ enhanced by a thin interposing MO layer on nitrogen ion implanted (001) Si*" Materials Chemistry and Physics 53 316-350(1998).
- [16]-L. A. Clevenger R. W. Mann R. A. Roy, K. L. Saenger, and C. Cabral, Jr. J. Piccirillo "*Study of C49-TiSi₂ and 654~TiSi₂ formation on doped polycrystalline silicon using in situ resistance measurements during annealing*" IBM Microelectronics, J. Appl. Phys. 76 (12), 15 December 1994.
- [17]- S. P. Murarka, and D.B. fraser. "*thin film interaction between titanium and polycrystalline silicon*" J. Appl. Phys. 51(1) January 1980.
- [18]- karen Maex "*Silicide for integrated circuit :TiSi₂ and CaSi₂*" Materials Sience and Engineering,R11(1993) 53-153.
- [19]-Tahru. Hara, Tamanari NoMuRA, and shih chang chen "*properties of titanium layers deposited by collimation sputtering*" Japan. J. Appl. Phys.vol 31(1992).
- [20]-S.A.chambers , D.M.Hill , F, Xu and J.H. Weaver "*silicide formation at the Ti/Si(111) interface : diffusion parameters and behaviour at elevated temperatures*"The American physical society 1987.
- [21]- Robert Beyers and Sinclair "*Metstable phase formation in titanium- silicon thin film*"J. Appl. Phys. 57(12) 15 June 1985.
- [22]- Jun. nengavist, jan-otto carlsson and Clifford Myers. "*Thermodynamics investigation of selective chemical vapour deposition of TiSi₂ from TiCl₄, H₂And different silicon –carrying species*" Thin Film and surface October 21, 2009.
- [23]- ROBERTY BEYEERS. "*Thermodynamic considerations film metallizations*"Mat. Res. Soc. Symp. Proc. vol47 1985.
- [24]- RM.W alser and R.W.alserand R.W.berré. "*First phase nucleation in silicon –transition –metal planar interfaces*" applied physics letters vol 28 N 10 -1976.
- [25]-O. Chaix-Pluchery, B. Chenevier, I. Matko, J.P. Sénateur and F. La Via "*investigation of transient phase formation in Ti/Si thin film reaction*" Journal of Applied Physics 96, 1 (2004)

- [26]- S, Quilici ,F,Meinardi ,A.Sabbadini “*Micro-roman analysis of the effects of post-silicidation thermal treatment an C54 TiSi₂ formation in confined areas*” Solid state communication 109141-143-(1999).
- [27]- M. Haffman and L,J,Chen “*phase formation in the interfacial reaction of ultra high Vacuum deposited titanium thin films an (111) Si* » J, Appl, phys 71(12) 15 June1992.
- [28]- Jan engqvist, Uff Jansson, jun lu, and jan-Otto carlsson “*C49/C54 phase transformation during chemical vapour deposition of TiSi₂ Thin Film and Surface*” Chemistry Sweden 1992
- [29]- Robert Beyers, Don caulman and paul Merchant “*titanium disilicide formation an heavily doped silicon substrates*” J. appl. Phys. 61(11) June 1987.
- [30]- K,Meax, G,Ghash and L,deloy ,v probst ,P,lippens, L ,van den here and R,F ,dekeers maecker “*stability of As and B doped Si With respect to overlaying CoSi₂ and TiSi₂ thin films*” J,Mater ,Ris vol 4, No 5 ,spet act 1989
- [31]- P. GAS, F.M d’heurle, F. K. leGoues, A.Michel, and G.scilla. “*dopant diffusion in TiSi₂*” Journal of Applied Physics (Volume:60 , Issue: 5) Sep 1986.
- [32]-A,A,pasa ,J.P.de Souza and I,J,R Baumval. “*dopants redistribution during titanium disilicide formation by rapid thermal processing*” J,Appl ,phys 61(3) February 1987
- [33]- A. Clevenger, R. W. Mann, A. Roy, K. L. Saenger, and C. Cabral, Jr. Piccirillo. L “*Study of C49-TiSi₂ and 654~TiSi₂ formation on doped polycrystalline silicon using in situ resistance measurements during annealing*” J. Appl. Phys. 76 (12), 15 December 1994.
- [34]- Glen L. Miles *, Randy W. Mann, John E. Bertseh Thta “*TiSi₂ phase transformation characteristics on narrow devices*” Solid Films 29fl-201 469-472(1996).
- [35]- Yves COMBRES « *Propriétés du titane et de ses alliages* » Techniques de l’Ingénieur, traité Matériaux métalliques M 557 – 1-1970.
- [36]- J. Sariel Haydn Chen b, J.F. Jongst, S. Radelaar “*In situ X-ray diffraction study of the formation of TiSi₂-C49 phase from Ti-Si multilayers on Si(100)*” Materials Chemistry and Physics 40 82-86(1995).
- [37]- Wang Lei, Gao Chao, Liu Bo, Hu Jian, Lee Po, Ju Xiaohua, Zhang Meili, “*Silicide-block-film effects on high voltage drain-extended MOS transistors*“ Vol. 30, No. 3 Journal of Semiconductors March 2009.
- [38]-R. Pretorius “*Silicide formation by concentration controlled phase selection*” J.Appl phys. 81(5) 1997.

Chapitre III

**« Élaboration du siliciure et les techniques de
caractérisation »**

1. Introduction

D'une manière générale, les siliciures ont été étudiés par de nombreuses techniques expérimentales. L'objectif de ce chapitre est de décrire l'élaboration du siliciure et les techniques de caractérisation.

Nous avons utilisé la pulvérisation cathodique pour déposer des couches minces sur un substrat de silicium, car cette technique est principalement utilisée dans la microélectronique. Elle permet de réaliser le dépôt de la couche métallique sur l'ensemble des transistors MOS.

Pour caractériser les phases formant un film métallique avec le substrat de silicium monocristallin orienté (111), dopé par l'arsenic, nous avons utilisés deux différentes techniques de caractérisation : Spectroscopie Ions des Masse Secondaire (*Secondary Ion Mass Spectrometry*) 'SIMS' et Rutherford Back scattering Spectroscopy 'RBS'. Le SIMS permet de suivre le comportement des dopants dans le siliciure et le RBS permet de déterminer l'épaisseur et la composition des différentes couches qui se superposent dans un échantillon (silicium, métal, oxyde, siliciure, etc...).

L'élaboration des échantillons et la caractérisation ont été effectués au laboratoire des couches minces et micro-électronique à l'institut national des sciences appliquées de Lyon « INSA ».

2. L'élaboration des échantillons du siliciure

Les échantillons utilisés sont des plaquettes de silicium mono cristallin orienté (111), les dopants sont l'arsenic et le bore, l'implantation a été faite à travers une couche d'oxyde de 250 Angstrom d'épaisseur, l'énergie et la dose d'implantation pour les deux dopants sont : 180Kev, 4.10^{15} at./cm² pour l'arsenic et 30Kev, 2.10^{15} at/cm² pour le bore .

Les profondeurs d'implantation pour les deux dopants sont de l'ordre de 1000 Angstrom, les échantillons sont recuits en RTP flash par lampes à 1300°C pendant une durée de 20s pour minimiser (voire éliminé) les défauts de réseau induit par l'implantation. Cette étape est suivie d'une désoxydation jusqu'à des mouillages des plaquettes.

Le dépôt de titane s'effectue par pulvérisation cathodique magnétron sous pression d'argon, on obtient aussi des couches de titane d'épaisseur 600 Angström, les substrats sont maintenus à température ambiante au cours du dépôt.

Les structures réalisées lors de ce travail se classent en deux catégories:

- ✓ Les structures Ti/Si(As).

✓ Les structures Ti/N/Si(As).

Ces échantillons subissent des recuits rapides sous argon hydrogéné (10% H₂) dans les fours de recuit rapide.

3. Technique de caractérisation

3-1. Spectroscopie de masse des ions secondaires (SIMS)

La spectroscopie de masse d'ions secondaires (*Secondary Ion Mass Spectrometry – SIMS*) repose sur l'analyse des ions secondaires obtenus par pulvérisation d'un échantillon (siliciure) par bombardement ionique. Cette technique permet de déterminer la concentration atomique des éléments présents dans la couche de siliciure durant la pulvérisation de celle-ci. On peut estimer la distribution des différents éléments selon leur profondeur dans le film. Dans ce cas, nous nous intéressons aux profils des éléments qui constituent l'échantillon et particulièrement les dopants en fonction de la profondeur, c'est-à-dire la distance (z) normale à la surface [1].

3-1-1. Principe d'analyse « SIMS » :

Le principe de l'analyse « SIMS » repose sur le bombardement ionique de l'échantillon par un faisceau d'ions primaires (produits par une source « solide » produisant les ions Cs⁺ utilisés dans cette étude). Ce faisceau d'énergie de l'ordre de 10 keV interagit avec l'échantillon à analyser en pulvérisant la surface sur une épaisseur de l'ordre duquelque *nm* (atteindre 10 nm à l'intérieur de l'échantillon). Outre, des photons, des électrons, des ions secondaires, des atomes et même des molécules sont arrachés à l'échantillon analysé qui seront séparés en fonction de leur masse par un spectromètre de masse. La composition des ions émis est déterminée de façon qualitative et quantitative en fonction de la profondeur de l'analyse. Le faisceau d'ions primaires balayé la surface de l'échantillon ainsi il forme un cratère. Donc, nous obtenons un profil d'ions secondaires en fonction de temps d'analyse c'est-à-dire en fonction de la profondeur sondée (Figure III-1) [1,2].

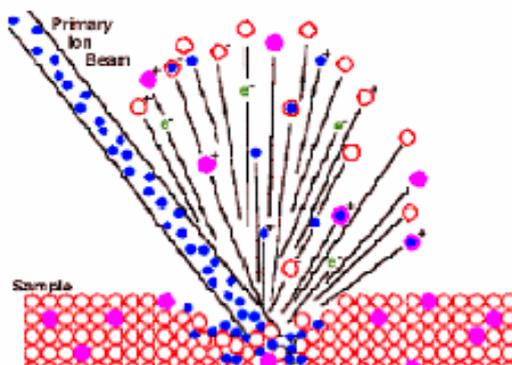


Figure III-1 : Bombardement de l'échantillon

3-1-2. Principe de la méthode SIMS

La spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS) c'est une méthode qui se base sur l'analyse des émissions de l'échantillon placé dans un vide poussé. On le bombarde par des ions de quelques KeV. Sous l'impact de ce bombardement, l'échantillon émet des rayonnements (ultraviolet, visible et infrarouges) et des particules (les électrons, atomes neutres, ions monoatomiques et ions poly atomiques). Ces émissions constituent une source d'information de l'analyse par SIMS. Elles sont accélérées par une tension d'extraction, triées en énergie grâce à un champ électrostatique, puis triées en masse par un champ magnétique [1,2].

Le dispositif de collection et de traitement des ions secondaires doit pouvoir sélectionner les ions émis par l'aire déployée et l'aire analysée. Il existe deux procédés pour délimiter les aires analysées et obtenir les images souhaitées [1,2].

- La mode microscope : consiste à focaliser optiquement le faisceau d'ions secondaires pour obtenir une image ou plusieurs images successives de la surface.
- La mode microsonde : pour effectuer la détection des ions secondaires en synchronisme avec le balayage primaire. Le signal détecté à une instante donné correspond donc à une position du faisceau primaire focalisé sur la surface de l'échantillon.

3-1-3. Caractéristiques générales de l'analyse SIMS

a. Une analyse élémentaire au isotopique

Il est possible de détecter par SIMS tous les éléments même les légers (H, B, Li...etc.) avec une sensibilité peut aller dans certains cas d'éléments jusque PPb. On peut donc suivre les dopants dans les semi-conducteurs[3,4].

b. Une analyse destructive

L'analyse SIMS entraîne l'érosion de la surface à des profondeurs qui permet d'atteindre quelque micromètre. Il faudra à chaque analyse sacrifier une partie de la surface de l'échantillon (de l'ordre 500 nm) [3,4].

c. Une technique de surface

La profondeur d'échappement des ions secondaires ne dépasse pas les trois premières couches atomiques sous la surface de l'échantillon, ce qui localise le signal accessible sur la surface de l'échantillon étudié. Il est possible d'étudier l'homogénéité de la surface ou de localiser des différentes phases[3,4].

d. Une analyse dynamique

L'érosion incohérente à la pulvérisation permet de pratiquer une analyse en profondeur de l'échantillon, c'est-à-dire de collecter les ions secondaires en fonction de temps pour obtenir un profil de concentration en profondeur[3,4].

e. L'excitation:

Cette méthode crée l'état excité auto ionisant (au lieu de l'existence de l'état pré-excité à durée de vie relativement longue comparée au temps de sortie du mécanisme précédent). Cet état auto-ionisant peut expliquer l'éjection d'atomes qui fait partie du cristal il a alors une certaine configuration énergétique. Lorsque ces atomes sortent de l'échantillon, il retombe à son niveau énergétique fondamental, libérant ainsi une énergie suffisante pour permettre l'excitation des électrons et crée des états auto-ionisants. Les taux d'ionisation produits par ce type de mécanisme sont faibles, de l'ordre de 1/1000 à 1/10000 [3,4].

f. La transmission:

Enfin, les atomes pulvérisés et ionisés s'acheminent vers le détecteur. Puisque une partie seulement des ions secondaires est transmise à travers l'appareillage, l'opération

modifie le profil et la transmission totale de l'instrument dépend de l'espèce-atomique suivie. Elle est définie par le facteur de transmission ' η ' qui caractérise le nombre d'ions effectivement détectés par rapport au nombre d'ions créés à la sortie de l'échantillon, les pertes d'ions secondaires s'effectuent presque à tous les étages du secteur secondaire [2,4,5]:

- L'étape de collecte possède un angle et une énergie d'admission maximale.
- Le spectromètre (secteur électrostatique et magnétique), selon la résolution en masse demandée, laissera passer plus ou moins d'ions secondaires.
- Le détecteur est aussi un multiplicateur d'électrons, dont la transmission initiale est 100%, vieillit au cours du temps, il est néanmoins facile de corriger cette dérivation par la mesure du rendement quantique le jour de l'analyse.

3-1-4. Appareil utilisé CAMACA Ims3/4

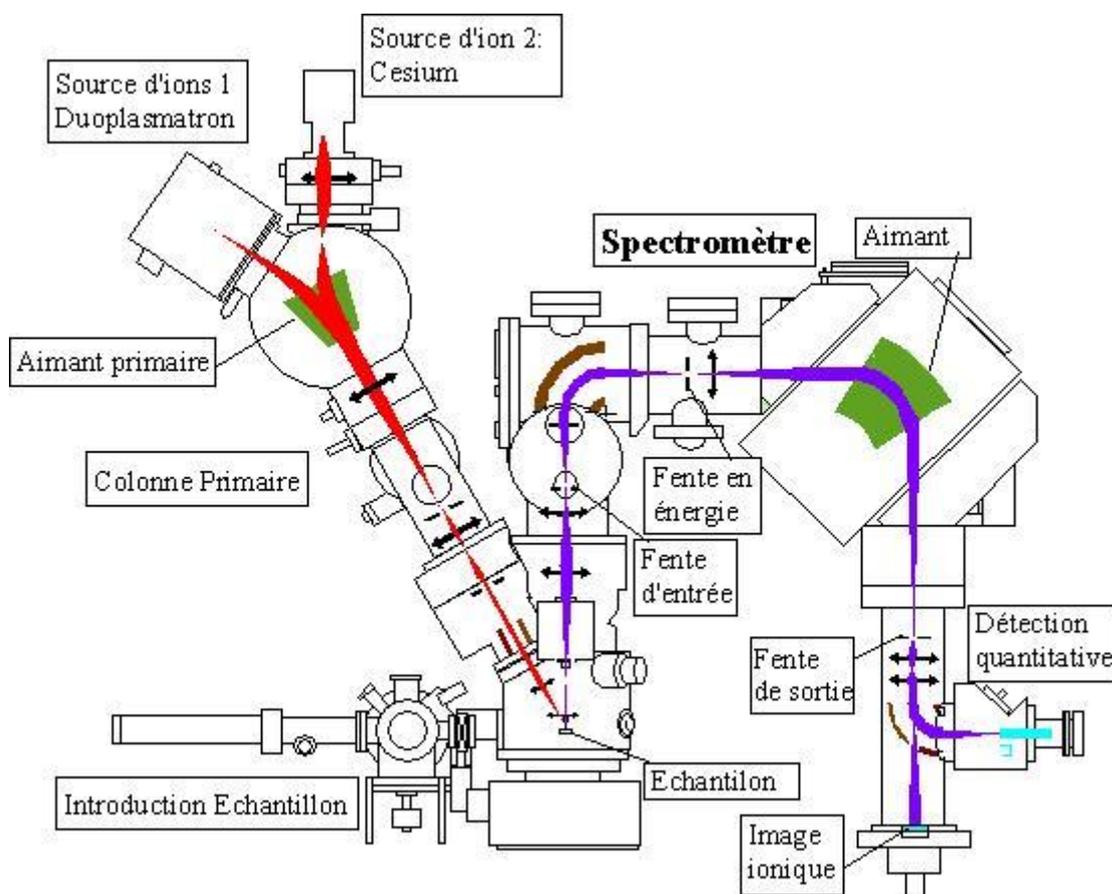


Figure III-2 Schéma de l'appareillage CAMECA Ims3/4F

Description générale

Il existe plusieurs types d'analyseurs ioniques CAMACA Ims3/4F : l'analyseur à quadripôle, et le SIMS à temps de vol. Nous utilisons la description des analyseurs ioniques sur l'observation de l'analyseur CAMACA Ims3/4F qui est un outil essentiel dans notre travail.

La figure(III-2) représente le schéma de principe de l'analyseur ionique CAMACA Ims3/4F.

Cet analyseur est constitué de plusieurs parties principales :

- 1) la source d'ions primaires (ici : duoplasmatron) ;
- 2) la colonne primaire qui les achemine vers l'échantillon ;
- 3) l'étage de collection et de transfert qui extrait les ions secondaires de la cible ;
- 4) le secteur électrostatique qui trie les ions en énergie;
- 5) le secteur magnétique qui les trie en masse, et enfin le détecteur qui les compte ^[3,5] ...
etc.

-La source d'ions primaires

Les ions primaires utilisés en analyse par SIMS peuvent être des ions O_2^+ . Ils sont produits par un duoplasmatron à cathode froide faisant partie de la famille des sources à plasma. Cette source est capable de produire des ions positifs ou négatifs: O^+ , O^- , O_2 mais aussi Argon (Ar) qui est un projectile également utilisé en analyse par SIMS. Le fonctionnement détaillé du duoplasmatron peut être trouvé dans la référence [1], l'utilisation extensive d'ions O_2^+ tient au fait que le faisceau d'oxygène est réactif et provoque une modification de composition des premières couches atomique de la cible. Cette modification se traduit principalement par une forte augmentation du taux d'ionisation des éléments électropositifs qui améliorent fortement la dynamique du signal. L'analyse par SIMS peut être également conduite sous faisceau de césium les ions (Cs) qui sont obtenus à partir d'un composé solide non gazeux comme dans le cas du duoplasmatron. Ce cas nécessite une source de nature différente, le bombardement par des ions Cs exalte l'émission ionique secondaire des éléments électronégatifs tels que : les halogènes, le phosphore, le tellure, le carbone, l'oxygène et les métaux nobles^[3,4]. Leurs utilisations connaissent actuellement un regain d'intérêt grâce à ses vertus dans le domaine de la quantification des profils en profondeur. Dans certains cas, l'utilisation des ions MCs^+ ou M et l'espèce étudiée, minimise les affects de matrice qui affectent la quantification des profils SIMS [3,5].

La description complète de cette source peut être trouvée dans la référence '[4]' à noter qu'il est également possible d'utiliser des ions primaires N_2^+ ou Xe^+ .

-La colonne primaire et la chambre objet:

La colonne primaire (voir page 72) assure tout d'abord la pureté du faisceau d'ions primaire par un filtrage magnétique en sortie de source. Elle assure ensuite la mise en forme du faisceau et sa focalisation sur la surface de l'échantillon. Ce rôle est tenu par les lentilles électrostatiques, les déflecteurs positionnent le faisceau à l'endroit voulu sur l'échantillon en particulier. Le cratère produit par l'érosion de l'échantillon doit être au centre de l'aire analysée qui est déterminée par la position de la lentille à immersion et des diaphragmes de champ de la colonne secondaire.

La colonne primaire contrôle l'énergie d'impact des ions primaires, typiquement pour un faisceau d'oxygène, et dans le cas de l'appareil CAMACA Ims3/4F, l'énergie incidente est comprise dans une fourchette 2.5-13.5KeV/O₂⁺, et 14.5-20 KeV/O₂⁺.

La colonne primaire permet également le réglage de l'intensité des ions primaires qui dans le cas du CAMECA peut varier de 10 à 300 nanomètres environ en fonction de l'énergie choisie.

Un système de balayage est également présent, ce système permet d'assurer une érosion ionique uniforme de l'échantillon sur un carré de 500µm à 500µm de côté, la chambre objet dans laquelle est installé l'échantillon, est placée sous ultravide ($2 \cdot 10^{-9}$ à $2 \cdot 10^{-8}$ torrs environ) selon les conditions de fonctionnement. Dans le cas du CAMECA, l'échantillon est porté à un potentiel de plus ou moins de 4500 Volts, tandis que l'électrode d'extraction est relié à la masse, ce qui permet l'extraction des ions secondaires de polarité choisie.

-Angle d'incidence des ions primaires

Dans l'appareil CAMACA Ims3/4F, la colonne primaire fait un angle de 30° par rapport à la normale de l'échantillon. Mais l'angle effectif d'incidence des ions primaires est différent de cette valeur à cause de la présence du champ électrostatique positif ou négatif nécessaire à l'extraction.

Le potentiel de l'échantillon agit comme un champ retardateur pour les ions primaires de même polarité et comme un champ accélérateur pour les ions primaires de polarité opposée, provoquant une courbure de leur trajectoire.

Les ions secondaires collectés de l'échantillon sont positifs, l'angle effectif sera supérieur à 30° , ou inférieur dans le cas contraire. L'incidence exacte n'est accessible que par le calcul. On trouve dans la littérature '[3,4,5]' des expressions analytiques pour la détermination de l'angle exacte d'incidence. Ces expressions sont valables dans la gamme d'utilisation normale de l'appareil lorsque l'énergie des ions primaires n'est pas trop faible, et donc l'angle d'impact est trop rasant. La conservation de la composante parallèle de la vitesse des ions primaires dans la zone de champ uniforme permet de déterminer l'angle d'impact effectif ' θ ' en fonction de l'angle nominal d'entrée $\theta_0 = 30^\circ$, on trouve:

$$\sin \theta = \sin \theta_0 \sqrt{(E_0 - E_s) / E_D} \quad \text{III-1}$$

Où :

E_0 : la tension primaire ;

E_s : est le potentiel appliqué à l'échantillon (généralement +4500v pour l'extraction des ions secondaires positifs) ;

E_D : la tension de diffusion.

Il faut également noter que E_0 (tension primaire) est différente de l'énergie d'impact des ions primaires qui est égale à $E_0 - E_s$. En effet, les ions accélérés sous la tension primaire E_0 sont ralentis par le potentiel de l'échantillon, en arrivant dans la chambre objet, leur énergie est donc diminuée de E_s .

-Le secteur secondaire

Le secteur secondaire d'un analyseur ionique désigne toute la partie de l'appareillage située entre la surface de l'échantillon émettrice d'ions secondaires et le détecteur. Il lui faut assurer une transmission maximale des ions secondaires, avec une résolution en masse suffisante pour séparer tous les composants présents dans la cible.

-L'optique de transfert:

La première étape suit immédiatement l'extraction des ions secondaires et le passage par l'optique de transfert, qui est constitué de trois électrodes dans le CAMECA. Son rôle est d'améliorer le rendement de collecte des ions et de permettre la formation d'images ioniques avec un grandissement donné. À la sortie de cette optique, on trouve les diaphragmes de champs et de contact.

➤ Le diaphragme de champ Φ_{ch} est placé dans un plan image intermédiaire de la surface de l'échantillon. Il définit la taille du champ image, et donc de la surface analysée. Plusieurs

diamètres du diaphragme sont accessibles sur le CAMECA: 400 μm , 750 μm et 1800 μm qui donnent une zone image de diamètre 1 à 400 μm selon le grandissement utilisé, la limitation du champ image est essentiellement due aux aberrations géométriques [5,6].

➔ Le diaphragme de contact Φ_0 limite le cône d'acceptance des ions transmis, il joue le rôle de la pupille d'entrée du système optique, constitué par le spectromètre et permet de se placer dans des conditions optiques par axiale [5,6].

L'optique de transfert donne aux ions secondaires une distribution énergétique telle que les ions de plus forte énergie se trouvent à la périphérie du cross-over (point de croisement du faisceau), Φ_0 va donc limiter la transmission des ions secondaires émis avec une trop forte énergie limitant ainsi les aberrations chromatiques [5,6].

-Le secteur électrostatique

Certains types d'analyses nécessitent le filtrage en énergie des ions secondaires pour séparer les ions poly atomique des ions monoatomiques dont la réparation énergétique est différente (cas de l'arsenic dans le silicium par exemple). Pour cela on utilise un secteur électrostatique pour séparer les ions selon l'énergie d'entrée[5,6].

Le cross-over situé à l'entrée du spectromètre (dans le plan de la fente d'entrée et du diaphragme de contraste), est transformé par le secteur électrostatique en un cross-over dispersé en énergie qui se forme dans le plan de la fente de sortie, dite «fente en énergie».

Ce cross-over disperse l'énergie qui sera ensuite repris par le prisme magnétique pour donner une image de sortie dispersée en masse, mais indépendante, cette fois, de l'énergie.

Sur le CAMACA Ims3/4F, le réglage de la fente en énergie est mécanique: 1mm de déplacement latéral correspond à une translation énergétique de 26 eV, sur une plage totale (fente totalement ouverte) de 130 eV, à noter cas qu'on peut également opérer un filtrage d'énergie en appliquant à l'échantillon un potentiel légèrement différent des + 4500 V habituels.

Notons que la résolution en énergie dépend du diamètre du diaphragme champ.

-Le secteur magnétique:

Il assure la dispersion en masse proprement dite, le rayon de courbure d'une particule de masse M (en Unité de Masse Atomique « U,M,A »), ayant été accélérée par une tension V, et de charge q, entrant dans un espace où règne une induction magnétique B qui s'exprime comme suit :

$$R = K / \left(\frac{B}{\sqrt{MV/q}} \right) = 1.4361 \cdot 10^{-4} / \left(\frac{B}{\sqrt{MV/q}} \right)$$

(* U,M,A : Cette unité n'appartient pas au système international (SI), et sa valeur est obtenue expérimentalement. Elle est définie comme 1/12 de la masse d'un atome du nucléide¹²C (carbone), non lié, au repos et dans son état fondamental.) $m_u = 1 / (N_A \times 10^3) \simeq 1,660\,538\,921(73) \times 10^{-27}$ kg

Sélectionner une masse apparente M/n revient à sélectionner la valeur de l'induction magnétique B . Pour une analyse de haute résolution en masse est obtenue par l'intermédiaire d'une fente en sortie du secteur magnétique, qui sera d'autant plus fermée que le pouvoir de séparation voulu est grand[6,7].

Le pouvoir de résolution en masse accessible est également une fonction de rayon du prisme magnétique, qui est particulièrement sensible pour les grandes masses, ce qui motive actuellement la construction de spectromètres à grands rayon de courbure[5,6].

Augmenter le rayon du secteur magnétique aura également pour effet d'augmenter la transmission de l'appareil pour un pouvoir de résolution donné. L'image donnée par le spectromètre et filtrée en masse est une image virtuelle située à l'intérieur du prisme magnétique [5,6].

Cette image virtuelle sera transformée en image réelle agrandie, par un projecteur constitué de deux lentilles électrostatiques placé en sortie du secteur magnétique[5,6].

-Le système de détection:

La détection des ions et leur comptage assuré par une cage de Faraday pour les forts courants, et par un multiplicateur d'électrons pour les faibles intensités ioniques. Ce dernier constitué d'un ensemble des anodes assurant l'amplification du signal d'électrons secondaire produit par l'impact des ions sur le détecteur [7,8].

Si l'appareil est utilisé en qualité imagerie, on fera appel à une galette de micro-canaux sur laquelle se forme l'image ionique donnée par le projecteur. Chaque micro-canal joue le rôle d'un multiplicateur d'électrons local. L'impact des ions dans le micro canal produit ainsi des électrons qui seront accélérés par le champ électrique et frappent la surface de l'écran fluorescent, produisant l'image ionique souhaitée[6,8].

3-1-5. Les limitations du SIMS

Tous les éléments peuvent être détectés par la technique SIMS avec des limites de détection dépendant de l'espèce recherchée, de son état de charge et de la matrice. La

résolution latérale est typiquement de 1 μm alors que la résolution en profondeur est de l'ordre de 10 \AA . Afin d'être quantitative, cette technique (SIMS) nécessite une calibration.

Les domaines d'application se limitent à des couches minces. Parfois la résolution en profondeur du SIMS peut atteindre une monocouche[1].

La résolution en profondeur est principalement liée à l'énergie d'impact des ions primaires[2,3]. Les deux types de données à éviter lors des mesures sont : 1)- Les phénomènes instrumentaux et 2)- Les phénomènes physiques tels que le mixage collisionné et la rugosité soit initiale soit induite en cours de l'érosion. Les premiers sont toujours évitables en prenant des précautions d'analyse, les deuxièmes ne le sont que par le choix de paramètres d'analyse d'où leurs effets sur l'analyse sont réduits. Les limites de résolution dans les meilleures conditions sont de l'ordre de 1 nm en profondeur et de 10^{16} at/cm³ en concentration atomique[5,6].

3-2.Caractérisation par RBS

3-2-1-Introduction

Notre recherche consiste de suivre la formation et la transformation des phases dans le siliciure pendant les différents recuits, ainsi que de connaître le profil des dopants et leurs redistributions durant et après la formation des phases.

Tout ça exige des techniques spéciales en appliquant le SIMS pour connaître les phases et la concentration des dopants dans l'échantillon. Et le RBS pour connaître le profil de ces dopants, leurs redistributions dans les différents phases formées, il permet aussi de déterminer l'épaisseur et la composition des différentes couches qui se superposent dans un échantillon (silicium, métal, oxyde, siliciure, etc...)[1,9,10,14].

3-2-2-Principe de la méthode (RBS)

Le principe physique de l'analyse par rétro diffusion des particules chargées, est basé sur les interactions coulombiennes entre noyaux atomiques. Elle consiste à envoyer sur un échantillon placé sous vide un faisceau d'ions d'hélium (4He^+) de forte énergie (1-2.5 MeV). Les particules rétrodiffusées par la cible (échantillon) après interaction avec les noyaux des atomes de l'échantillon sont détectées et mesurer par nombre et par énergie. Ces informations rend possible la détermination de la masse atomique et les concentrations élémentaires en fonction de la profondeur.

Quand un échantillon est bombardé par un faisceau de particules de haute énergie, une fraction des particules incidentes entre en interaction coulombienne avec les noyaux d'atomes des premiers couches « micromètres » de l'échantillon (Figure III.3).

Le RBS nous permet de[9,10] :

- identifier les éléments et leurs concentrations de la cible ;
- mettre en évidence et localiser les impuretés dans l'échantillon ;
- fournir les profils de concentration des principaux constituants d'une cible par son épaisseur ;
- suivre la cinétique de croissance des phases intermédiaires ;
- la détermination de l'épaisseur de la cible ;
- elle permet l'analyse de la composition de la surface du film mince et de l'interface entre les couches adjacentes.

3-2-3-Les facteurs cinématiques et analyse de masse

La collision élastique entre les projectiles (de masse M_1 et d'énergie E_0) et l'atome cible (de masse M_2 initialement au repos) peut être décrite en considérant le principe de conservation d'énergie et des moments.

Si θ est l'angle de diffusion (figure III-3), le rapport entre les énergies du projectile avant et après collision est exprimé par le facteur cinématique K :

$$K = \frac{E_1}{E_0} = \left(\frac{M_1 \cos \theta + \sqrt{M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta}}{M_1 + M_2} \right)^2 \quad \text{III-2}$$

Ou :

E_1 : énergie du projectile après collision ;

E_0 : énergie du projectile avant collision.

Si l'énergie E_0 du projectile et sa masse est connue, la masse et l'énergie E_1 des particules rétro diffusées à un angle θ permet le calcul de la masse M_2 de l'atome ayant subi la collision. En pratique, le facteur K est tabulé pour différentes valeurs de M_1 et de θ , ainsi que exemple la mesure de l'énergie du projectile, on peut déduire la masse M_2 de l'échantillon[11].

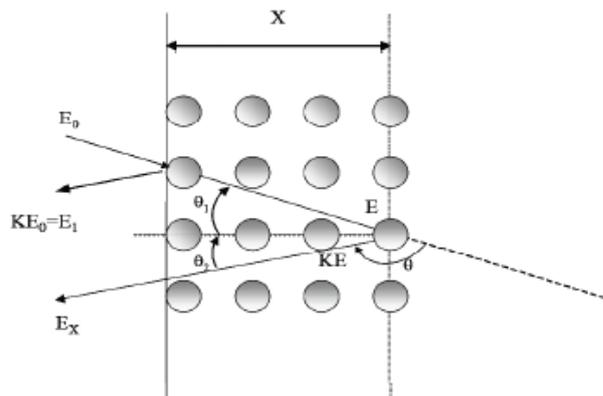


Figure III-3 : Rétrodiffusion d'une particule incidente à une profondeur X d'une cible

3-2-4-La section efficace

Le nombre de particules rétro diffusées par la cible ne représente qu'une petite fraction par rapport aux particules incidentes, pour analyser quantitativement le solide. Il est nécessaire de connaître exactement la fraction rétro diffusée pour chaque masse M_2 de l'atome cible et chaque angle de rétro diffusion θ . Cette notion est donnée en termes de section efficace différentielle.

Si on désigne par A le nombre de particules détectées sous incidence normale, celui-ci peut être exprimé par:

$$A = \sigma \Omega Q N t \quad \text{III-3}$$

Où :

σ : la section efficace caractérisant ;

Ω : l'angle solide de détection ;

Q : nombre de particules incidentes frappant l'échantillon ;

N : densité atomique des atomes cibles ;

t : l'épaisseur de cible.

De la relation (III-3), on déduit que si σ et Ω sont connus, on calcule le nombre de particules rétro diffusées, le nombre d'atomes cibles Nt peut être déterminé.

3-2-5. Perte d'énergie et l'analyse en profondeur

En pénétrant dans la cible, les particules incidentes seront progressivement stoppées puis y implantées. Puisque, le long de leur parcours, elles perdent graduellement de leur énergie cinétique par interaction avec le cortège des atomes cibles et par les collisions nucléaires.

Pour déterminer cet effet « collisions nucléaires », en prennent en considération la quantité de perte d'énergie ΔE par unité de distance. Cette notion est liée à la nature et la vitesse du projectile ainsi qu'à la densité et la composition de la cible[9,10].

Si on désigne par ΔE la différence entre l'énergie de la particule rétro diffusée en surface et celle rétro diffusée à une profondeur x , la relation entre ΔE et x est linéaire :

$$\Delta E = E_1 - E_2 = S \cdot N \cdot x \quad \text{III -4}$$

Avec :

x : profondeur ;

S : le facteur de perte d'énergie ;

N : nombres d'atome par unité de surface ;

S : est donc une quantité permettant la conversion du spectre d'énergie, enregistré par le détecteur, en une échelle des épaisseurs.

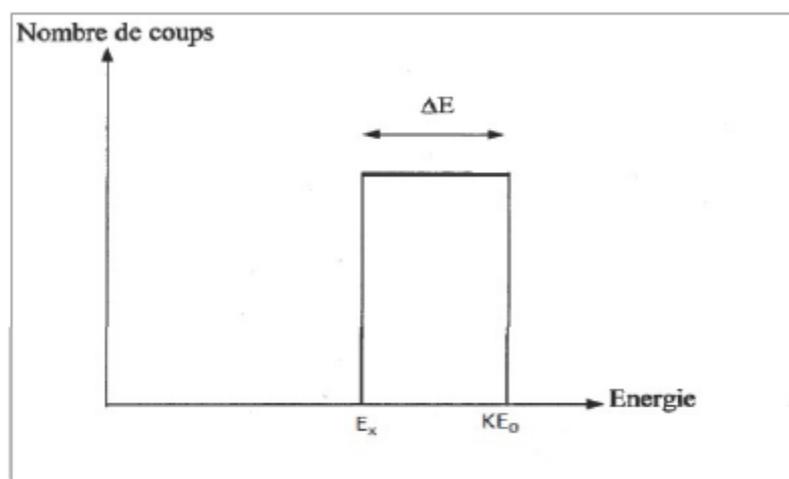


Figure III-4 Spectre d'une couche constituée d'un seul élément

3-2-6. Analyse des couches minces

Les plus importantes applications de la méthode RBS c'est analyse des films minces. Si on désigne par ΔE la perte d'énergie dans le film d'épaisseur « t », celle-ci est exprimée par:

$$\Delta E = KE_0 - E_t = \varepsilon Nt \quad \text{III-5}$$

D'où :

K : le facteur cinématique;

E_0 : énergie du projectile avant collision ;

E_t : énergie du projectile après collision ;

ε :est donnée par des procédures-empiriques en utilisant les tables de ziegler et chu[15] ;

N: densité atomique des atomes cibles ;

t: l'épaisseur de cible.

D'après l'équation III-5 par simple mesure ΔE , on peut calculer l'épaisseur « t ». Si ΔE est inférieure à la résolution en énergie utilisée, les événements collectés par le détecteur seront réduits à un pic dont le nombre total de coups est donné par:

$$A = \sum_i H_i \approx \frac{\sigma(E_0) \Omega Q N t}{\cos \theta} \quad \text{III-6}$$

Où :

H_i :la hauteur du pic ;

σ :la section efficace caractérisant ;

Θ : l'angle solide de détection ;

Q: nombre de particules incidentes frappant l'échantillon ;

N: densité atomique des atomes cibles ;

t: l'épaisseur de cible.

Généralement, le nombre de particules incidentes Q et l'angle solide Ω ne sont pas connus avec précision. Mais, si des impuretés sont présentes dans le substrat, il est possible de déterminer leur quantité par unité de surface (Nt), ceci est possible en utilisant le signal du substrat comme référence.

Si on désigne par i l'atome impureté et par S l'atome substrat, pour toute l'épaisseur de la cible, on a pour échantillon épais:

$$H_i = \frac{\sigma_i \delta E \Omega Q N_i}{[S]^s \cos(\theta_i)} \quad \text{III-7}$$

Où $[S]^s$ facteur de perte d'énergie dans le cas où l'analyse se fait dans le substrat.

On a également:

$$H_s = \frac{\sigma_s \delta E \Omega Q N_s}{[S]^s \cos(\theta_i)} \quad \text{III -8}$$

Où $[S]^s$ est le facteur de perte d'énergie dans le cas où l'analyse et la rétro diffusion se font dans le substrat.

Ainsi de (III-9) et (III-10), on a abouti à:

$$\frac{N_i}{N_s} = \frac{H_i \sigma_i [S]^s}{H_s \sigma_s [S]^s} \quad \text{III - 9}$$

En première approximation, pour un projectile d'énergie 1 MeV, le rapport $[S]S / [S]SS$, peut être assimilé à l'unité, ou quand le rapport σ_s / σ_i est approximatif à $(ZS/ZI)^2$ (ou ZS et ZI) sont les numéros atomiques du substrat et de l'impureté respectivement [12].

Dans le cas d'un film mince, leur densité par unité de surface peut être exprimée par (pour des faibles concentrations en impureté):

$$\frac{N_i}{N_s} = \frac{A_i \sigma_i \delta E}{H_s \sigma_s [S]^s} \quad \text{III - 12}$$

Où :

δE : représente l'intervalle d'énergie par canal.

Si on suppose qu'il y a croissance d'une phase à l'interface entre le substrat de Si et la couche métallique, on obtient un spectre similaire à celui de la Figure III-5. Ainsi pour déterminer la stœchiométrie du siliciure formé, il suffit d'évaluer le rapport entre la hauteur du plateau du substrat et du métal (H_{SU}/H_{met}) et d'appliquer la formule (III-9) l'épaisseur quant à elle, peut être déterminée par une simple application de la formule (III-8) ou la valeur ΔE est extraite directement à partir du spectre [10-14].

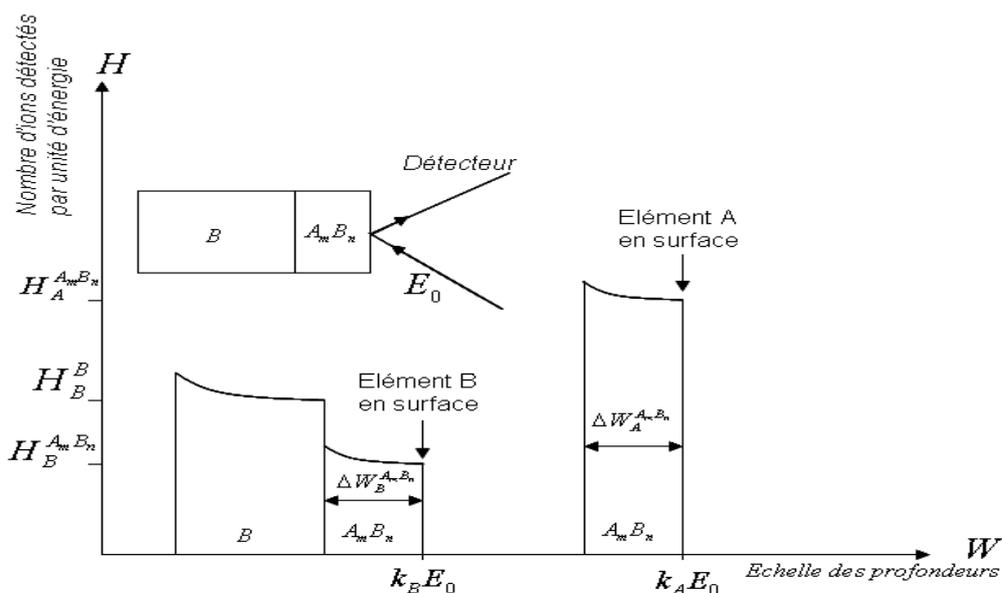


Figure III-5 : Spectre RBS idéal d'une couche $AmBn$ sur un substrat B

La résolution en profondeur de cette technique peut atteindre 20 nm pour un faisceau d'hélium de 2 MeV en incidence normale, et descendre en dessous de 10 nm en utilisant un faisceau en incidence faible. On peut déterminer la masse des atomes cibles avec une résolution qui diminue quand la masse de l'impureté augmente. Le cas favorable est celui d'une impureté lourde dans une matrice légère.

4. Références

- [1] P. Holliger, F. Laugier, J. C. Dupuy « Modeling dopant diffusion in SiGe and SiGeC layers » Surf. Inter. Anal. **34** 472 (2002).
- [2] B. Mohadjeri, « *Ion beam modification and characterization of metal-silicon structure* », Stockholm, 1995.
- [3] S. Sarkar, P. Chakraborty “*Formation of a tetragonal Cu₃Au alloy at gold/copper interfaces*” Nucl.Instr. and Meth. B **212** (2003) 364.
- [4] Patrick Philipp « *Analyses quantitatives par SIMS dans le mode secondaire négatif* » thèse l’Institut National Polytechnique de Lorraine 2005.
- [5] Y. Gao, H. Y. Marie, F. Saldi, H. N. Migeon, in: A. Benninghven, Y. Nihei, R. Shimizu, H. W. Werner (Eds), “*Secondary Ions Mass Spectrometry*” IX, John Wiley, Chichester, (1994) 406.
- [6] W. Bieck, H. Gnaser, H. N. Migeon, in: A. Benninghven, P. Bertrand, H. W. Werner (Eds), “*Secondary Ions Mass Spectrometry XII*”, Elsevier, Amsterdam, (2000)119.
- [7] Solodzian, G. “*Secondary ion mass spectrometry, chemical analysis*”; New York: J. Wiley & sons, 1987, VOL.86.
- [8] Wilson, Rebort. G. Stevie, Fred. A. Magee, Charles. W “*A practical handbook for dept profiling and bluk impurety analysis*” New York: J. Wiley & sons, 1989, Quantification.
- [9] M.H. Breese, D.N. Jamieson, P.J.C. King, Materials Analysis Using a Nuclear Microprobe, John Wiley & Sons, 1996
- [10] W. Jitschin, R. Stotzel, T. Papp, M. Sarkar, G.D. Doolen, Phys. Rev. A **52** (1995) 977
- [11] W. Jitschin, R. Stotzel, T. Papp, M. Sarkar, Phys. Rev. A **59** (1999) 3408
- [12] O. Simsek, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **33** (2000) 3773
- [13] O. Simsek, Nucl. Inst. Meth. B **173** (2001) 269.
- [14] Khalid HOUMMADA « *Etude de la redistribution des dopants et des éléments d’alliages lors de la formation des siliciures* » thèse L’université Paul Cezanne 2007.

Chapitre IV

**« La siliciurisation et processus de formation de
siliciure »**

1. Introduction

La siliciurisation est généralement réalisée sur des régions de silicium fortement dopées (source, drain et grille au silicium poly-cristallin des transistors MOS). Il est indispensable de contrôler précisément le comportement et le rôle de ces dopants durant les traitements thermique et éventuellement leur influence sur les mécanismes de croissance.

Nous nous intéressons à la siliciurisation, à partir de l'inter-diffusion jusqu'à la formation de $TiSi_2$. Ensuite nous allons tenter de suivre le mouvement du dopant (L'Arsenic) au cours de recuits rapide, notamment au voisinage des températures de formation et à plus haute température pour laquelle la siliciurisation est achevée.

Lors des analyses SIMS, le temps d'érosion est choisi de façon à avoir suffisamment d'éclaircissements aussi bien dans le volume de la couche du métal qu'à l'interface métal-silicium ou siliciure-silicium et dans les premières couches atomiques de silicium. L'échelle linéaire a été retenue pour une meilleure visualisation des pics de concentration. Les interfaces entre les différentes couches ont été positionnées dans le meilleur des cas à partir des vitesses d'érosion dans chaque couche et de la profondeur du cratère érodé, si non, nous avons utilisé le critère 50% de variation du signal du métal.

Les échantillons de référence montrent un pic initial de l'arsenic implanté à 1000\AA .

2. La formation de siliciure de Titane

2-1 La formation du siliciure de Titane

Elle se traduit par une légère inter-diffusion dans les spectres RBS vers $570\text{ }^\circ\text{C}$, et en SIMS par une augmentation apparente du volume de titane, nous n'avons pas pu mesurer son épaisseur car elle est probablement très mince ($<100\text{\AA}$) la figure IV-1 de la technique RBS.

2-2 Température de formation

Le tableau (IV-1) donne les températures de formation de la composition $TiSi_2$ obtenues en RBS figure IV-1, figure IV-2 et figure IV-3 pour les structures dopées en As et non dopées. La composition $TiSi_2$ apparaît à $650\text{ }^\circ\text{C}$, plus d'un quart de siliciure est formée pendant 20s. De plus en première approximation, on peut penser que la présence de l'arsenic ne perturbe pas le début de la croissance.

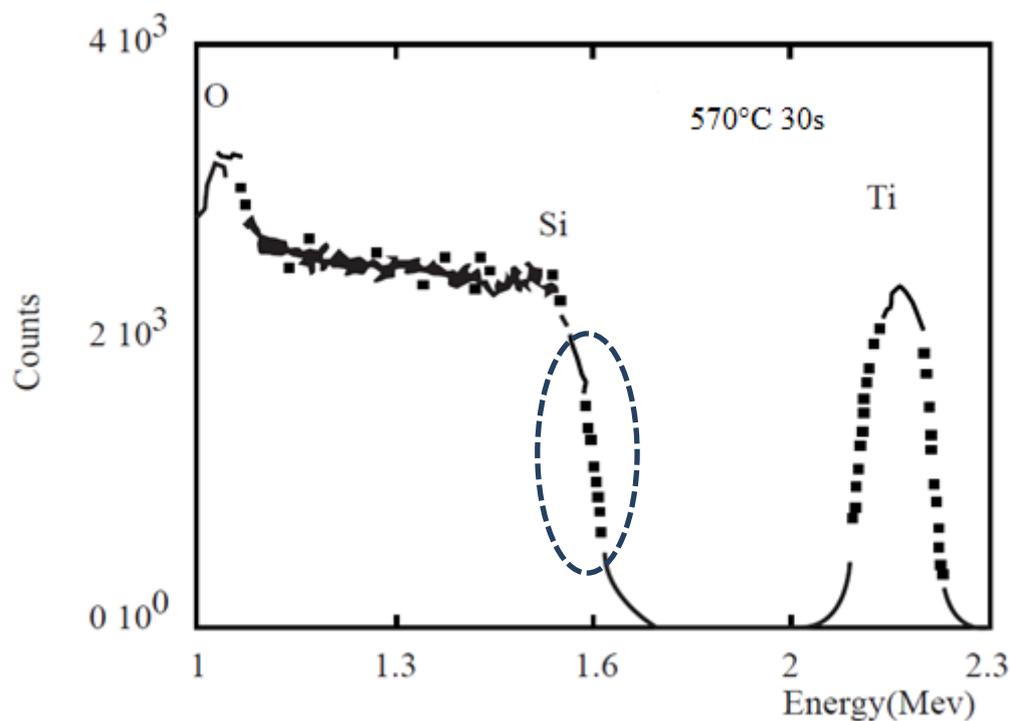


Figure IV-1 : RBS montre que n'est pas de formation de siliciure à un recuit de 570°C pendant 30s.

3. Cinétique de formation de siliciure de titane

3-1-Les structures Ti/Si

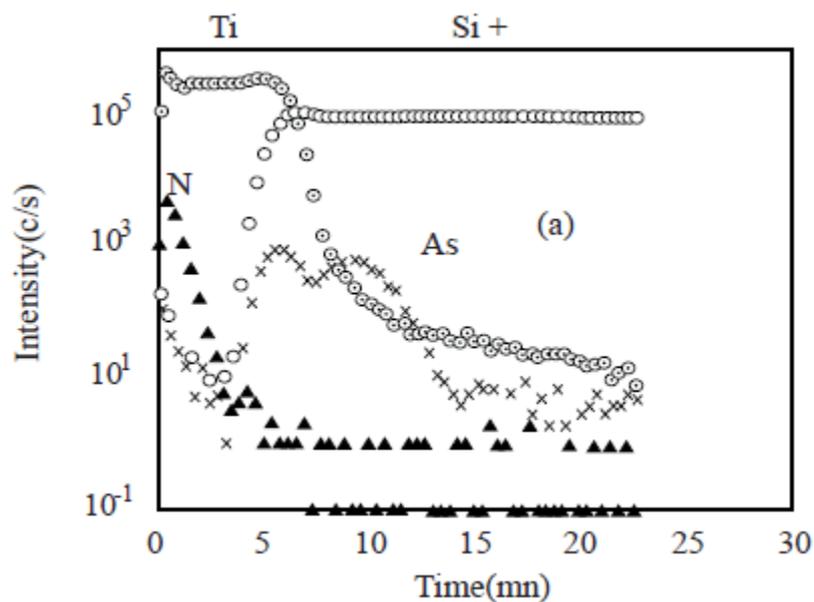


Figure IV-2 Spectre SIMS pour de structures recuites à 620 C pendant 30s (la formation de siliciure et la présence de l'arsenic dans les couches formées de siliciures)

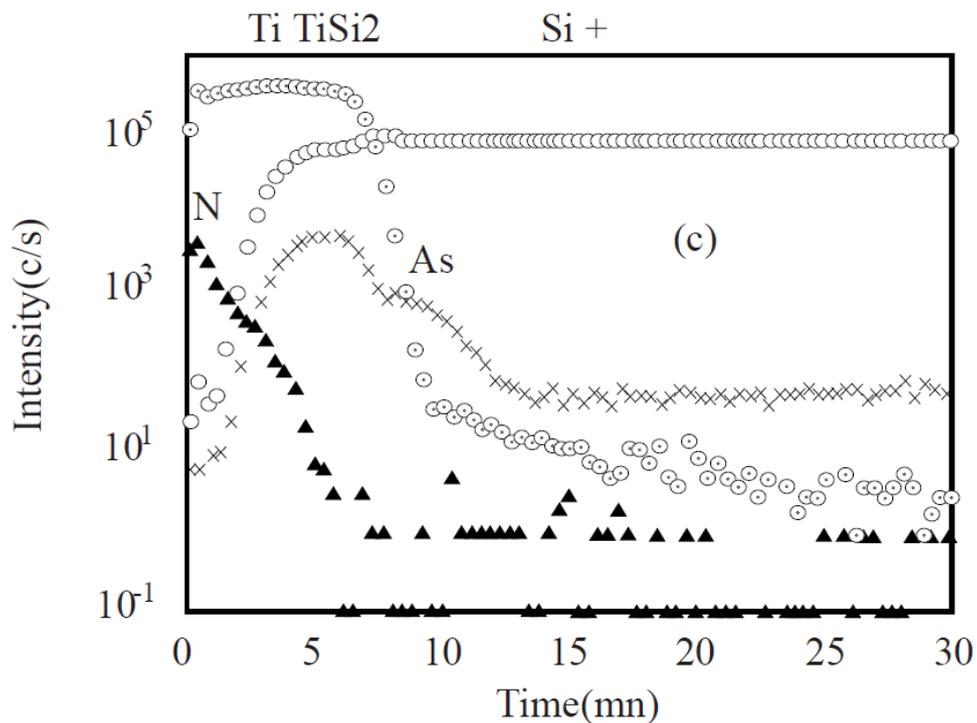


Figure IV-3 : Figure SIMS pour de structures recuites à Recuit à 650C pendant 30s (La ségrégation de l'arsenic aux interfaces siliciure/substrat)

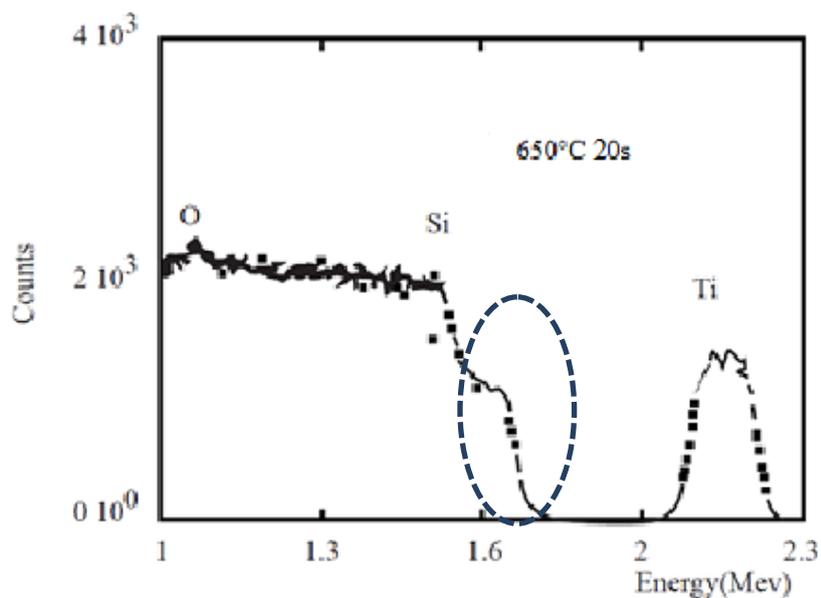


Figure IV-4 : 'RBS' la formation de siliciure en la présence de l'oxygène à recuit 650°C pendant un recuit de 20s

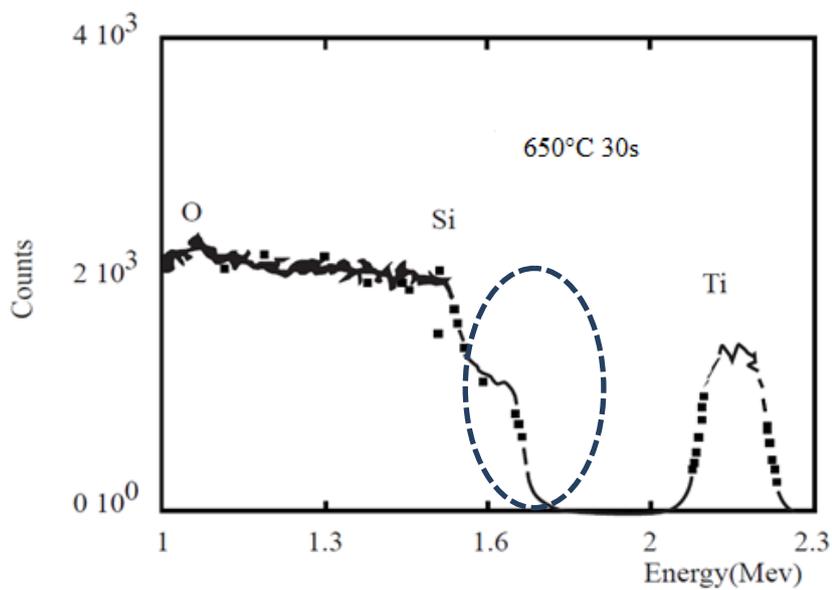


Figure IV-5 : la formation de siliciure en la présence de l'oxygène à recuit 650°C pendant un recuit de 30s

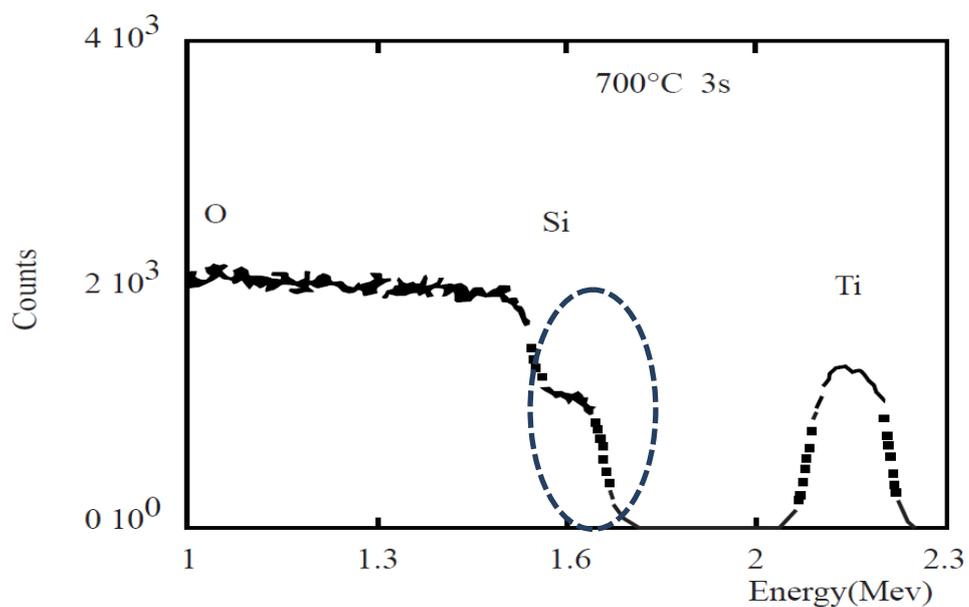


Figure IV-6 : la formation de siliciure en présence de l'oxygène à recuit 700°C pendant un recuit de 3s.

Structure	Température °C	Durée de recuit en Second	Siliciure Formé	Epaisseur Å
Ti/Si (As)	570	30	Pas de formation	
	620	30	TiSi ₂	155
	650	15	TiSi ₂	455
	650	20	TiSi ₂	610
	650	30	TiSi ₂	910
	700	3	TiSi ₂	1055

Tableau (IV-1) Evolution de la croissance en RTP (recuit sous argon)

L'épaisseur du siliciure augmente avec la durée de recuit, 610 Å de siliciure formé pour une durée de 20s et 910Å pour une durée de 30s. Il faut savoir qu'à 650°C pour un recuit d'une durée de 20s 'figure IV-5' l'épaisseur formée est de 610 Å qui représente plus de la moitié maximale de l'épaisseur du siliciure prévue pour la structure Ti/Si(As) « 1055Å » 'figure IV-6'.

La siliciurisation évoluera directement vers la composition TiSi₂, cette réaction se fait avec une concurrence, avec l'oxydation et qui sera dominante aux hautes températures.

3-2-Les structures TiN/Ti/Si structure encapsulées

- Les échantillons ne sont pas oxydés (à la précision de l'analyse RBS).
- L'amorçage de la réaction a eu lieu à 570°C pour les structures encapsulées, par rapport à 620°C pour les structures non encapsulées.
- La croissance est ralentie comparée au cas des premières structures 'non encapsulées', en effet pour ces dernières à 650°C d'une durée de 20s, l'épaisseur du siliciure formée est de 900Å, par rapport à seulement 525Å pour les échantillons encapsulés.
- La croissance est presque indépendante de la présence de l'arsenic.
- Pour les structures encapsulées recuites sous azote à 700 °C pendant 3s (tableau IV-3), on retrouve une croissance légèrement plus importante par rapport à celle du recuit sous Argon.

Un important inconvénient des structures encapsulées est que la croissance est lente et inachevée. En effet d'autres auteurs ont constaté le retard dans la siliciurisation en présence d'azote et l'interprètent comme due à une concurrence entre les deux réactions $Ti \rightarrow Si$ et $Ti \rightarrow N$ ce qui va en accord dans notre cas avec le retard de l'amorçage de la réaction et la

diffusion d'azote que l'on observe dès les basses températures sur les analyses SIMS figure IV- 2,3,8 et 9 [1,2,3].

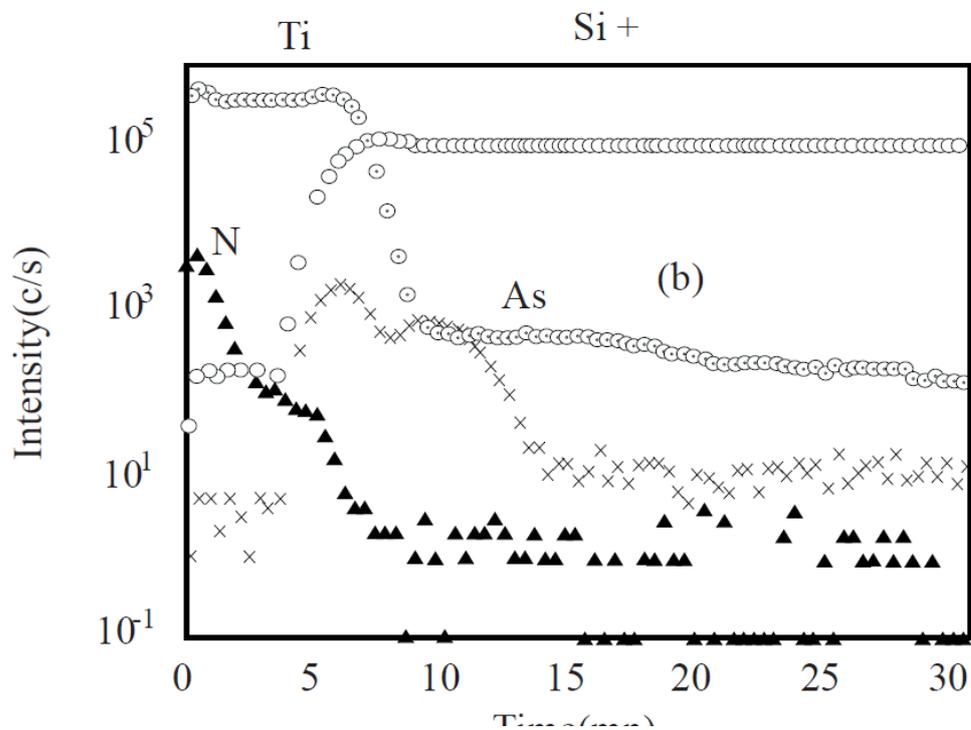


Figure IV-7 : Figure SIMS pour de structures recuites à 580C 20s (la diffusion de l'arsenic vers les couches formées de siliciure)

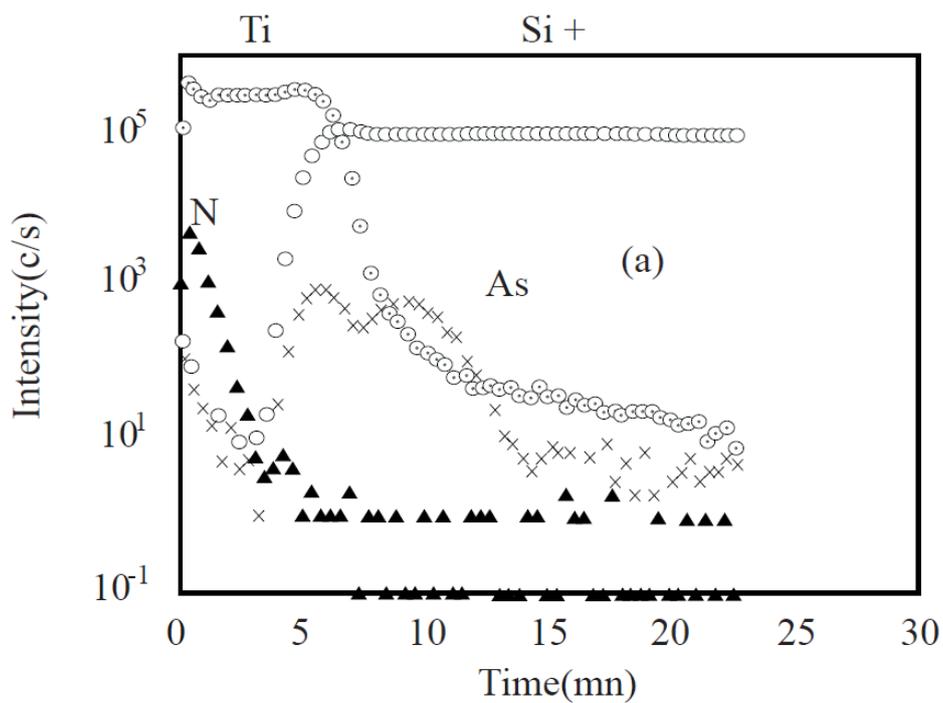


Figure IV-8 : Figure SIMS pour de structures avant recuit (la présence de l'arsenic dans le substrat avant la formation de siliciure)

Structure	Température °C (20s)	Oxyde	Siliciure Formé	Epaisseur Å
TiN/Ti/Si (As)	NR	Pas d'oxyde	Pas de diffusion	
	570	Pas d'oxyde	légère diffusion	580(Ti)
	620	Pas d'oxyde	TiSi ₂	450
	650	Pas d'oxyde	TiSi ₂	525
TiN/Ti/Si	NR	Pas d'oxyde	-	-
	620	Pas d'oxyde	TiSi ₂	450
	650	Pas d'oxyde	TiSi ₂	500

Tableau (IV-2) Evolution de la croissance en RTP (recuit sous argon)

Structure	Température °C (20s)	Oxide	Siliciure formé	Epaisseur Å
TiN/Ti/Si (As)	700	Pas d'oxyde	TiSi ₂	1000

Tableau (IV-3) Evolution de la croissance en RTP (recuit sous azote)

La formation de siliciures de titane, dans le cas d'une faible oxydation notamment en RTP semble se produire par une croissance continue selon le mécanisme suivant :

-La réaction Ti-Si à l'interface.

-Se poursuit à l'interface Ti-siliciure jusqu'à la consommation totale du titane figure (IV-**) ci-dessous.

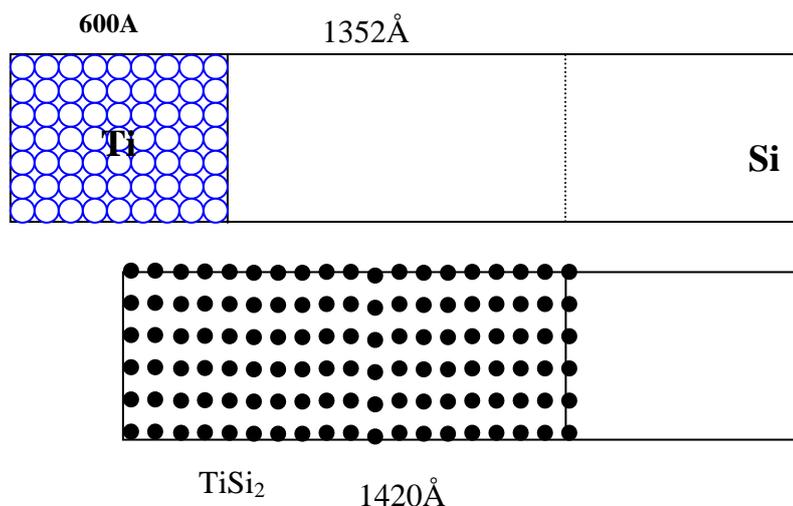


Figure IV-9 : Variation de la couche superficielle dans l'hypothèse de la formation de $TiSi_2$

Vue les figures SIMS on peut considérer les échantillons encapsulés comme exempts d'oxygène: la réaction est plus précoce que dans le premier cas.

D'après les résultats SIMS figure (IV-2,3,7 et 8), la réaction de siliciurisation s'accompagne d'une diffusion importante du dopant.

Suivant les études faites par plusieurs auteurs tel que :Y. Matsubara, J. Narayan, d'Heurle et Robert Beyers, nous avons adopté lors de notre étude une seule étape de recuit pour obtenir le siliciure $TiSi_2$ de structure C54[3,4,5,6].

Dans le procédé SALICIDE « self- aligned - silicide» (technologie qui consiste à auto-aligner les contacts sur les régions actives du transistor: source, drain, grille à partir d'un dépôt métallique pleine plaque, deux étapes de recuit sont utilisées [7,8]:

- Formation de la C49 entre 600 et 630°C ;
- Transformation de la C49 en C54 entre 630°C et 700°C.

Il a été démontré par Y. Matsubara[3], que l'énergie d'activation de cette dernière transformation est supérieure à celle nécessaire lors d'une seule étape de recuit. En effet, il a été montré par ailleurs [9,10] que la température de la transformation de la C49 en C54 dépend de la taille des grains de la C49, l'interface et la structure des grains sont probablement différentes quand on utilise une ou deux étapes de recuit. Heurle [4] a récemment étudié ce dernier point dans le cas d'un substrat poly-cristalline, il en ressort que pour les futures applications de la technologie SALICIDE l'idée d'une seule étape de recuit mériterait l'attention.

4. Comportement de l'Arsenic dans le siliciure de titane

Les figures (IV-10,11,12et 13) donnent les profils SIMS de l'arsenic au voisinage de la température de formation pour une durée de 20s l'analyse a été conduite en ions oxygène.

A priori, l'évolution est une diffusion du dopant dans le même sens que le silicium. On remarque aussi, quand la température augmente le siliciure est complètement formé l'arsenic à tendance à s'échapper de la structure.

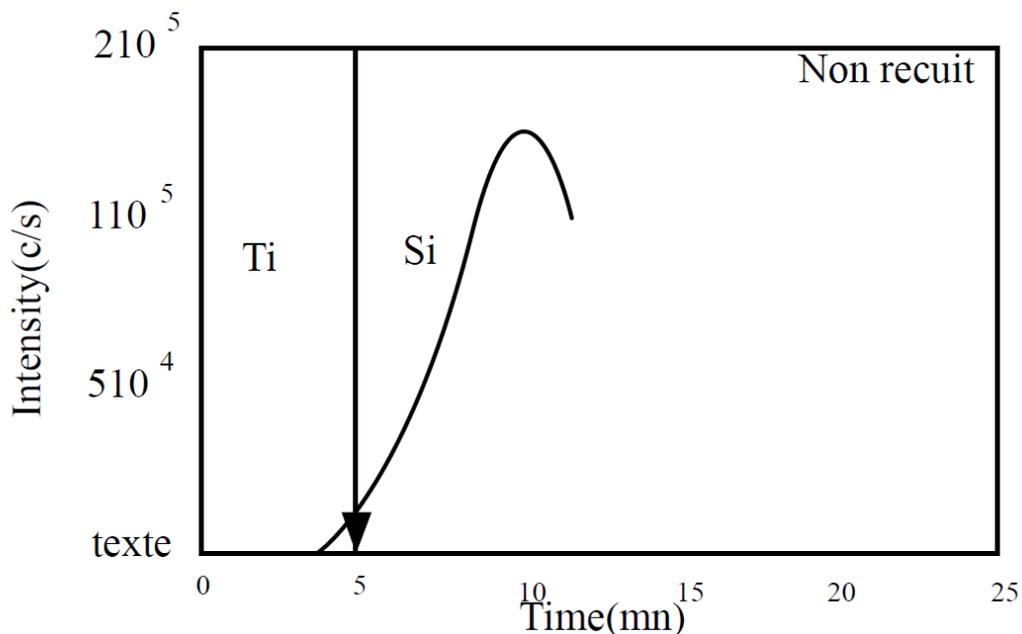


Figure IV-10 : La présence de l'arsenic dans des structures Ti/Si avant le recuit.

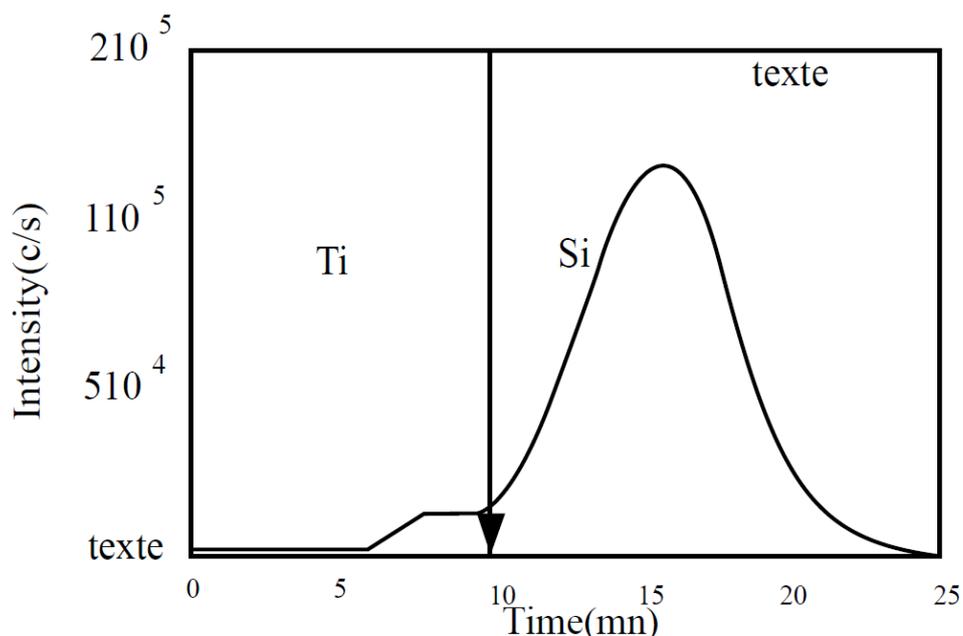


Figure IV-11 : Le début de la diffusion de l'arsenic à un recuit 620°C pendant 10 s.

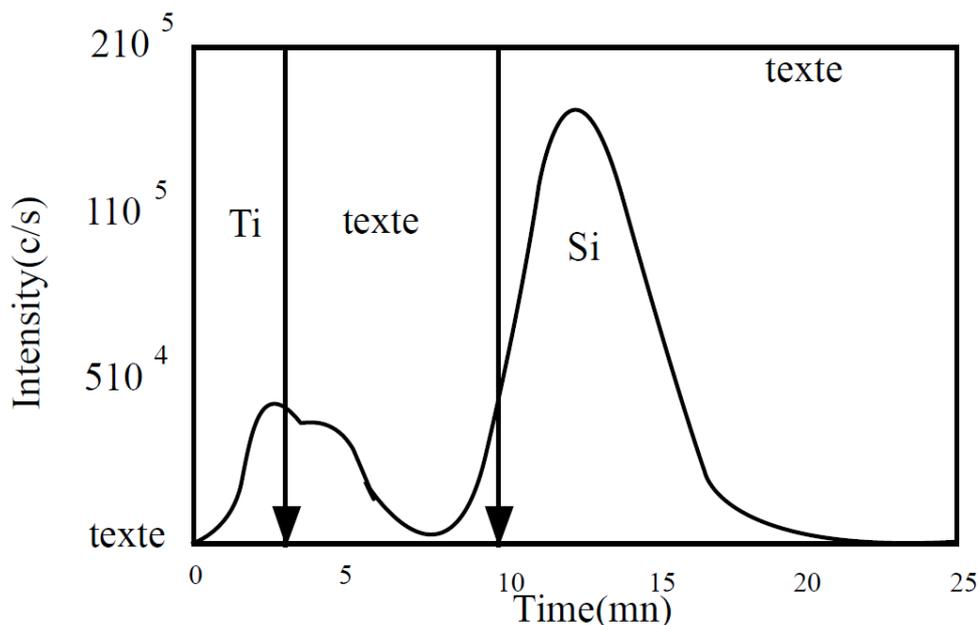


Figure IV-12 : la diffusion de l'arsenic à un recuit 650°C pendant 20s.

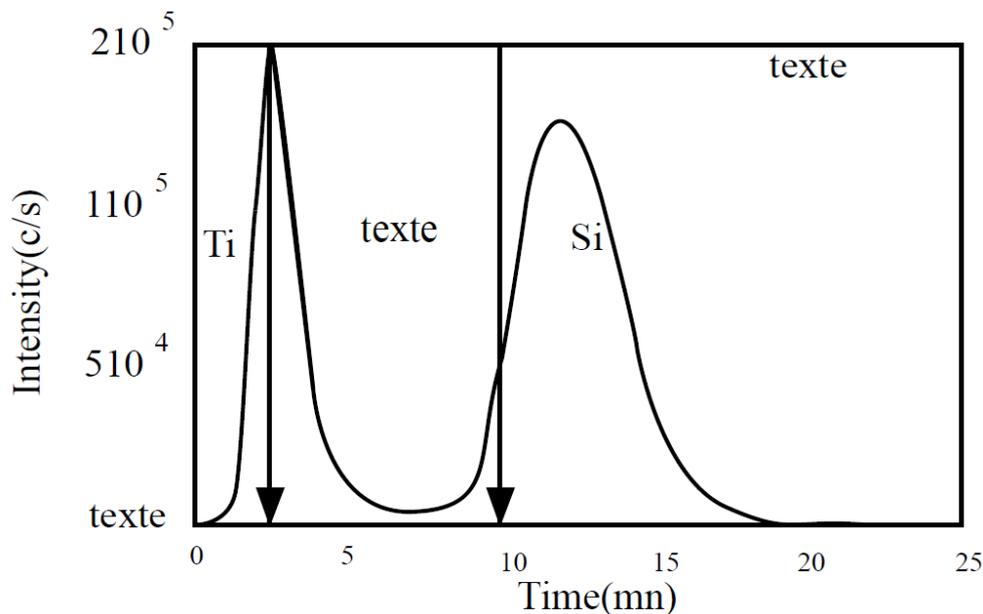


Figure IV-13 : la diffusion de l'arsenic à un recuit 650°C pendant 30s.

4-1 Effet des doses de dopants sur la cinétique de siliciurisation

D'après les résultats précédents, nous pouvons noter une forte migration de l'arsenic (As) sous l'effet de la température et de la durée de recuit dans les structures Ti/Si. L'aspect de cette redistribution peut donc avoir une influence sur la cinétique de formation, d'après R. Beyrs [5], le taux de croissance sur le substrat dopé dépend de la concentration d'arsenic dans le silicium, entraînant la formation de précipités tels que TiAs, ceux-ci agissent comme une barrière de diffusion au silicium, de plus la transformation de phase C49 → C54 est

retardée analogues sont communément rencontrés pour des fortes doses (10 fois plus importante que les notre) ou des R_p (2.5 fois plus faibles).

4-2 Les causes de la redistribution des dopants

Comme nous l'avons expliqué au 'chapitre II', la redistribution est le résultat de plusieurs mécanismes, on peut les résumer au suivant :

- La redistribution des dopants par diffusion dans Si, $TiSi_2$ et Ti ;
- L'évaporation à partir de la surface (de Ti) ;
- Le mouvement de dopant dû au déplacement des différentes interfaces.

Les forces motrices dans cette redistribution sont principalement:

- La solubilité de l'As dans les différentes phases ;
- Les coefficients de ségrégation de ce dopant aux interfaces.

La solubilité solide de l'As dans $TiSi_2$ en fonction de la température (dédit de l'équation de Boltzmann) est donnée dans la figure (IV-15) ci – dessous, au voisinage des températures de formation que nous avons obtenues (600-700°C), elle est de l'ordre de 2 à $8 \cdot 10^{19}$ As/cm³, par extrapolation de l'équation [8]:

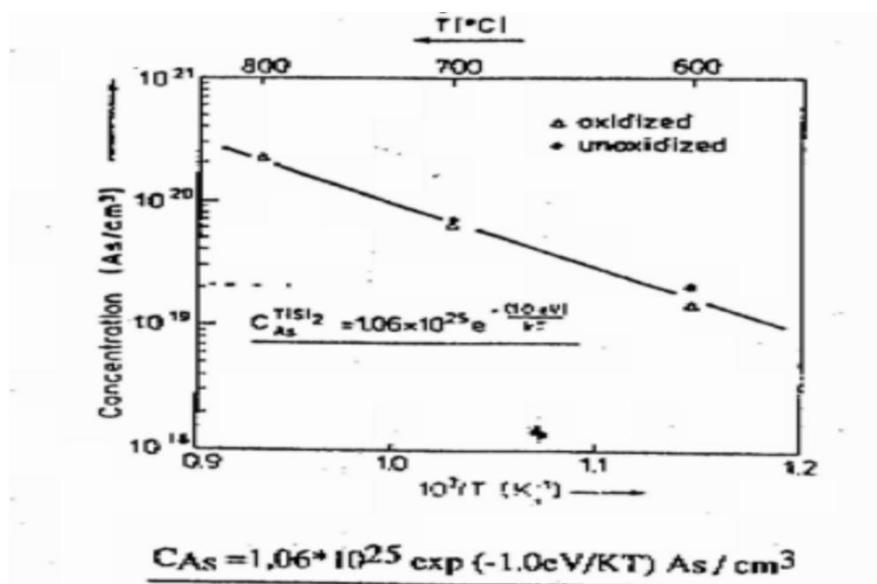


Figure (IV-14) : La variation de la solubilité solide de l'Arsenic dans $TiSi_2$

En outre, le coefficient de diffusion de 'As' dans $TiSi_2$ est de l'ordre de 10^{13} cm²/s à 600°C, d'autre part, elle est du même ordre de grandeur que le coefficient de diffusion du Si dans $TiSi_2$ qui est : $2 \cdot 10^{13}$ cm²/s à 600°C.

4-3 Mécanisme de la redistribution de l'arsenic

Plusieurs auteurs expliquent le mécanisme de la redistribution, en se basant sur une structure poly cristalline du siliciure. Les chemins de diffusion principalement considérés sont :

-la diffusion à travers le réseau du siliciure (due aux défauts ponctuels, lacunes interstitiels ou l'association de ces deux défauts) ;

- la diffusion aux joints de grains.

La diffusion des lacunes se fait à l'intérieur du grain est responsable de la modification du profil de concentration aux alentours de profondeur d'implantation. La diffusion au joints de grain permet un transport de dopant à grande distance et de plus, la diffusion à l'interface siliciure/ silicium joue un rôle important[6,7,8].

Dans le cas du titane à partir de nos résultats SIMS figure (IV-2,3,8 et 9), on remarque qu'il y a une ségrégation de l'arsenic à l'interface $TiSi_2/Si$. La réduction du taux de croissance de siliciure ne peut pas être attribuée à cette ségrégation à l'interface. Un composé Ti-As réparti dans le siliciure aux joints de grains ne stoppe pas la réaction mais la freine, pour vérifier cette supposition 'V. probet [8]' a implanté l'arsenic dans le métal (Ti et W), il a essentiellement déduit un non-blocage de la siliciurisation.

Auparavant, il a constaté que la cinétique de siliciurisation dépend fortement des doses et des énergies d'implantation de l'As dans Si, allant jusqu'au blocage pour des doses importantes d'arsenic, cet effet est moins prononcé dans le cas des faibles dosages qui est notre cas [8].

En résumé on peut décrire la diffusion du dopant au cours de formation du siliciure de la façon suivante:

- Pour le cas Ti/Si (As), le dopant diffuse en même temps que le silicium à travers la couche de siliciure pour s'accumuler vers l'interface MSi/Si figure IV-16, cette accumulation peut provenir tout simplement d'un fort coefficient de ségrégation à l'interface MSi/Si , mais aussi pour une partie d'une asymétrie dans le réseau mobile de défauts dans le siliciure.[6,7,8,10].

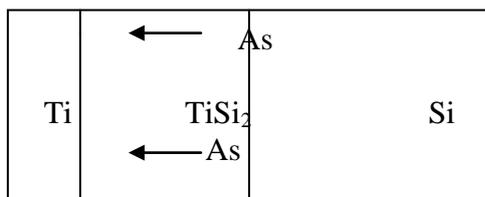


Figure IV-15 : diffusion de l'arsenic dans le même sens de celui de titane

Nous pouvons remarquer la présence de deux pic, Le premier pic correspond à une accumulation près de la surface et le deuxième pic à une accumulation près de l'interface siliciure/Si. L'accumulation de l'arsenic à l'interface TiSi_2/Si observée par le SIMS explique la ségrégation de l'arsenic dans cette interface.

5. Conclusion

Nous avons en particulier cerné la gamme de température de formation du siliciure de titane dans le cas des films non-encapsulés et encapsulés; domaine tout à fait en accord avec les limites de la technologie SALICIDE où le siliciure de titane est désiré. (Ce domaine est assez bas pour prévenir de l'interaction du titane avec SiO_2 et de la croissance latérale du siliciure).

Enfin les températures de formation que nous avons obtenues, coïncident avec les résultats de la littérature, ceci permet de supposer dans des conditions de dépôt meilleurs (traitement de la surface du silicium, dépôt en UHV,.....). Ces températures seraient encore abaissées.

Nous pouvons noter une forte migration de l'arsenic (As) sous l'effet de la température et de la durée de recuit dans les structures Ti/Si. A priori, il y a une diffusion du dopant dans le même sens que le silicium, de plus nous remarquons quand la température augmente le siliciure est complètement formé et l'arsenic a tendance à s'échapper de la structure. Mais, il y a une ségrégation de l'arsenic à l'interface TiSi_2/Si . Quant à la réduction du taux de croissance ne peut pas être attribuée à la ségrégation de celui-ci à l'interface, un composé Ti-As reparti dans le siliciure, aux joints de grains ne stoppe pas la réaction.

6. Références

- [1]-T. Yu,a) S. C. Tan, Z. X. Shen, L. W. Chen, and J. Y. LinA. K. See “*Structural study of refractory-metal-free C40 TiSi₂ and its transformation to C54 TiSi₂*” APPLIED PHYSICS LETTERS.
- [2]- J. Narayan, T. A. Stephenson, T. Brat, D. Fathy, and S. J. Pennycook “*Formation of silicides by rapid thermal annealing over polycrystalline silicon*” J. Appl. Phys. 60, 631 (1986).
- [3]- Y. Matsubara, T. Horiuchi, and K. Okumura “*Activation energy for the C49-to-C54 phase transition of polycrystalline TiSi₂ films with arsenic impurities*”.Appl, phys lett 62(21) 24 May 1993.
- [4]-F. M. d'Heurle and P. Gas, “*Kinetics of formation of silicides: a review*” Journal of Materials Research 1[1], 205. 1986
- [5]- Robert Beyers and Sinclair. “*Metstable phase formation in titanium- silicon thin film*” J. Appl. Phys. 57(12) 15 June 1985.
- [6]-Jan engavist, uff Jansson, jun lu, and jan-Otto carlsson “*C49/C54 phase transformation during chemical vapour deposition of TiSi₂*” Thin Film and Surface Chemistry Sweden 1992
- [7]-K,Meax, G,Ghash and L,delay ,v probst ,P,lippens, L ,van den here and R,F ,dekeers maecker. “*stability of As and B doped Si With respect to overlaying CoSi₂ and TiSi₂ thin films*” J,Mater ,Ris vol 4, No 5 ,spet act 1989.
- [8]- A,saulnier, J,P,Paupan, A.Grab, J.J.GRab, R. stuck. “*Impurity redistribution during TiSi₂ formation by Rapid thermal annealing*”.UA ,du CNRS n^o 236.
- [9]-V. probet, H. schaber, P. Lippens, L. Van den hove, and R. De Keersmaecker “*limitation of TiSi₂ as a source for dopant diffusions*” Appl. Phys. Lett. H 5252° 23 May1988.
- [10]-Jan engavist, cliffard Myers and Jan –otto Carlssan “*selective deposition of TiSi₂ Aspects of thermodynamics including critical. Evaluation of thermo chemical data in the Ti- Si system*”Acta Universtatis UPSA liensis 1992
- [11]-L. A. ClevengerR. W. MannR. A. Roy, K. L. Saenger, and C. Cabral, Jr. J. Piccirillo “*Study of C49-TiSi₂ and 654~TiSi₂ formation on doped polycrystalline silicon using in sifu resistance measurements during annealing*” IBM Microelectronics, J. Appl. Phys. 76 (12), 15 December 1994.
- 11- R. Mahamdi a,b,, L.Saci a, F.Mansour a, P.Temple-Boyer c, E.Scheid c, L.Jalabert “*Boron diffusion and activation in polysilicon multilayer films for P+ MOS structure:Characterization and modeling*” MicroelectronicsJournal401–4-2009.

Chapitre V

**« Mise en œuvre du modèle EHF pour nos
résultats expérimentaux »**

1. Introduction

Le but de ce chapitre est développement et l'application de modèle EHF, pour qu'il prenne en compte la présence des dopants dans nos résultats obtenue précédemment. Cependant, l'arsenic comme nous avons montrés précédemment a une tendance de ségrégué aux interfaces et de former des composants avec le siliciure de titane durant la phase de formation tel que : $Ti_4As-Ti_5Si_3$, $TiAs-Ti_5Si_3$, $TiAs-TiSi$ et $TiAs-TiSi_2$ qui peut influencer la chaleur effective de formation, ce que notre modèle développé dans ce chapitre va prendre en considération.

2. Modèles EHF en présence des impuretés

2-1. l'effet des impuretés sur la cinétique de formation de siliciure :

Les impuretés par leurs différentes concentrations ont un rôle important dans toutes les réactions chimiques. Généralement il y a trois sources d'impuretés [1]:

- Incorporées dans le film métallique durant la déposition de titane c'est le cas de (C.O etc.....).

- Implantation des dopants dans le substrat de Si tel que (As, P, B, etc...);

- Incorporées dans le film métallique par l'environnement de recuit comme le cas de (N, H, O etc..).

La fabrication d'un siliciure commence par une déposition d'une couche métallique sur un substrat de silicium. Cette opération se fait par plusieurs méthodes, et pour chacune d'elles, on remarque la présence des types d'impuretés particulières avec une concentration donnée suivant la méthode et ses conditions[2].

Pour la pulvérisation cathodique, on remarque la présence des oxydes et d'azote, la même chose pour l'évaporation avec une présence importante d'oxyde, même pour la déposition par voie chimique qui est, parmi les plus pures techniques ça n'empêche pas la présence du carbone et de l'oxygène[3].

Le siliciure ne se forme qu'après plusieurs recuits, qui se déroulent dans une atmosphère d'argon ou d'azote ce qui permet la présence de ce type d'impureté (l'azote et l'oxygène).

Les substrats utilisés dans la microélectronique sont généralement dopés par différents éléments tels que le bore, l'arsenic et le phosphore avec parfois des concentrations élevées qui peuvent atteindre 10^{18} à 10^{20} atom/cm³[2].

Les conséquences de la présence de ces dopants et ces impuretés se résument en trois comportements [3]:

La réaction avec le siliciure ;

La diffusion dans le siliciure et/ou dans le film métallique ;

La précipitation à l'interface siliciure/Si ou siliciure/Ti.

Quelques données thermodynamiques sur la diffusion et la solubilité solide des dopants dans les siliciures, sont résumées dans les tableaux «V-1»«V-2»

Elément	Coefficient de diffusion à température ~900°C	Energie
B	$D_0=0.037 \text{ cm}^2/\text{sec}$	$Q=3.46\text{ev}$
As	$D_0=0.066 \text{ cm}^2/\text{sec}$	$Q= 3.4\text{ev.}$
P	$D_0=3.85$	$Q=3.66\text{ev.}$
N	$D_0=0.05$	$Q= 3.65 \text{ ev}$

Tableau V-1 Les coefficients de diffusion & les énergies d'activation des dopants dans le siliciure de titane [5]

<i>Elément</i>	Composition dans le diagramme ternaire	Enthalpies libre de chaque composé [KJoule/mole]	Coefficients de diffusion dans Si [Cm ² /sec]	Solubilité solide à 650°C-900°C [%]
As	Ti ₄ As–Ti ₅ Si ₃	-356	-7.10 ⁻¹⁶	
	TiAs– Ti ₅ Si ₃	-248		
	TiAs–TiSi	-150		
	TiAs–TiSi ₂	-187		
N	TiN–Ti ₅ Si ₃	-298		
	TiN-Ti ₅ Si ₃	-98		
	TiN–TiSi	-124		
O	TiO–Ti ₅ Si ₃	-325		
	SiO ₂ -Ti ₅ Si ₃	-257		
	SiO ₂ –TiSi	-185		
	SiO ₂ –TiSi ₂	-356		
Ti	----	----	2*10 ⁻⁵	0.8-1.2
Si	----	----	10 ^{-2.19}	---

Tableau V-2 : Les constantes physico-chimiques de siliciures de titane [5-9]

2-1-1. L'Influence des impuretés et des dopants sur la formation des siliciures

Le recuit thermique des siliciures se déroule dans une atmosphère d'Argon ou d'azote, en particulier l'oxygène qui est très réactif avec certains métaux, comme le cas du titane [10].

Pour l'oxygène : il est ségrégué à l'interface siliciure/titane pour un recuit de 500°C, limitant ainsi la siliciurisation et pour le déplacer de ce site, il faut faire plusieurs recuits à haute température (plus que 600 °C), l'oxygène diffuse vers les couches de titane non atteintes par la siliciurisation [11]. (Fig. V-1)

Pour l'azote: il a l'avantage de limiter l'oxydation du titane, cette réaction conduit à la formation d'une couche de TiN sur le siliciure, sans qu'elle influe sur la réaction Ti/Si, donc nous n'aurons pas des précipitations à base d'azote à l'interface TiSi₂/Si ou TiSi₂/Ti. Les

autres composées tels que Ti/N, N/Si ou TiSi₂/N ne sont pas stables devant la formation de TiSi₂, le cas du composé TiSi₂-TiN ne gêne pas la siliciurisation [3,12]. (Fig. V-2)

Pour le cas de H₂ présent en quantités négligeables, à haute température telles que 650–750°C, il diffuse hors échantillon [13,12].

Pour le cas du carbone «C», nous avons remarqué sa ségrégation dans une zone limitée sans diffusion dans les autres endroits, et qui se présente avec des faibles quantités, surtout avec l'utilisation de la technique le PVD donc il n'intervient pas dans la siliciurisation [12].

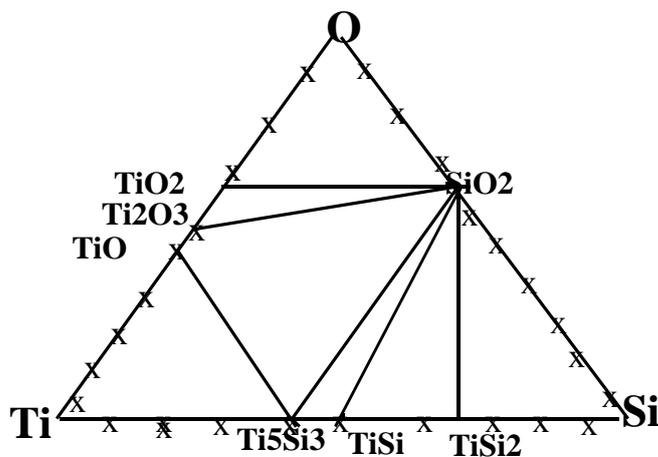


Figure V-1: le diagramme ternaire Ti-Si-O [15].

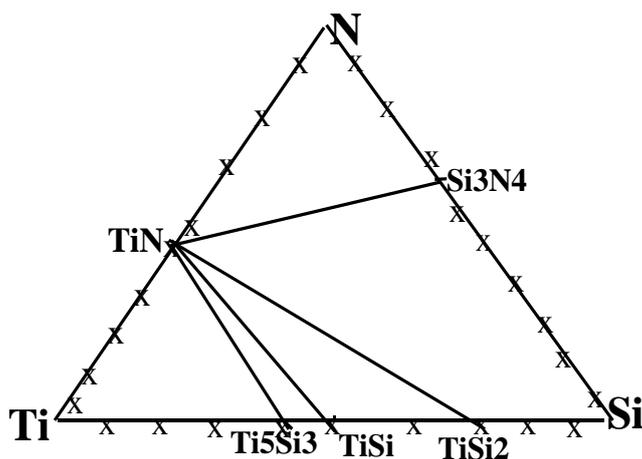


Figure V-2: Le diagramme ternaire Ti-Si-N [15].

2-1-2. L'influence des dopants et des impuretés incorporés dans le substrat ou dans le film métallique sur la formation de siliciure de titane

Dans le cas général, les dopants et les impuretés incorporés dans le substrat ou dans le film métallique réduisent le taux de croissance des siliciures en prenant les cas suivants [8]:

a)- Le cas de l'oxydation du substrat Si : après la déposition du film métallique sur le substrat et pendant le recuit, l'oxygène du substrat diffuse en menant ainsi la formation du siliciure, mais cet «oxygène » va s'interagir avec le film métallique et forme des oxydes de base métallique qui se dissolvent dans les couches de siliciure après un recuit à haute température, bien que ce mécanisme est important mais n'influe pas sur la croissance de la phase stable de siliciure la C54 $TiSi_2$. La présence des dopants et de l'oxygène en grandes quantités au début de la formation fait apparaître des phases telles que TiO_2-D , qui freinent l'apparition des germes des autres composées tels que $TiSi_2$, $TiSi_3$, gênant ainsi la croissance de siliciure. Ce facteur est lié à la haute contamination du substrat ou du film métallique [15,17].

b)-Le cas de la présence importantes des dopants et autres impuretés dans le film métallique ou dans le substrat de silicium :

Dans le film métallique : avec la solubilité solide de certaines impuretés dans le siliciure inférieure à celle dans le substrat du silicium, provoquant alors la ségrégation à l'interface siliciures/silicium et forme ainsi des phases riches en impuretés à cette interface [15,12].

Par contre cette présence dans le substrat de silicium:

durant la croissance des siliciures des composés formés à base du silicium, apparaissent ces éléments varient suivant la température de recuit. On a remarqué à un recuit de $600^\circ C$ qu'il n'y a pas formation de D-Si mais à $700^\circ C$, on a pu observer l'apparition des composés tels que Ti-D-Si par des quantités peu remarquables [14,17].

Comme le cas de « TiAs » qui se présente sous forme de précipités sur les grains de la phase C49 et retarde ainsi la transformation de la phase $TiSi_2$ C49 à la C54. Pour le modèle cristallin basé sur les structures des phases et les caractéristiques des dopants, on a les structures cristallines C49 $TiSi_2$, TiAs et TiP. Dans toutes ces structures, il y a un prisme trigonelle d'atomes Ti où l'atome Si présente le centre, la structure C49 $TiSi_2$ orthorhombique, TiAs hexagonale et TiP hexagonale aussi, donc l'atome de Si peut être substitué par As ou P, la ségrégation des dopants autour de $TiSi_2$ limite le transport de Si. Cependant l'arsenic peut diffuser à travers la C49 ; que n'est pas le cas pour la structure C54 qui ne contient pas un prisme trigonelle de «Ti», donc l'As stabilise la phase C49 la même

chose pour les dopants tels que Al, Cu qui réduisent aussi l'oxydation par la formation des composants tels que $TiAl_xSi_{2-x}$, mais la présence de ce type d'impuretés est très limitée. La concentration des dopants et des impuretés, leurs caractéristiques, leurs solubilités solide et leurs volumes atomiques ainsi que leurs électronégativités et les températures des recuits ont une grande influence sur cette transformation [14,16,17].

L'accumulation de l'arsenic par des doses élevées influe sur la formation du siliciure, on remarque ça dans l'exemple de la formation de $TiSi_2$ à un recuit de $750\text{ }^\circ\text{C}$, il ne se fait qu'à une durée de 5s dans le cas de basse contamination par As, mais avec une haute contamination il nous faut de 25 à 36s pour une même température de recuit $750\text{ }^\circ\text{C}$ pour que la phase $TiSi_2$ apparaisse [14].

Pour le cas de la diffusion, ce phénomène commence à Basse température aux environs $550\text{ }^\circ\text{C}$ à $600\text{ }^\circ\text{C}$. On peut distinguer deux groupes d'éléments :

Qui ont une très grande mobilité, tels que (P, Ga, As) [12, 13,18]

Qui ont une basse mobilité telle que (B, Sb) [13,17].

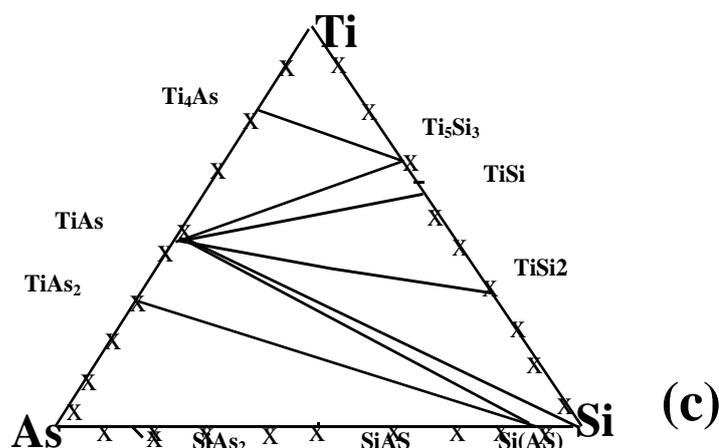


Figure V-3 : Le diagramme ternaire de Ti/Si/As à $720\text{ }^\circ\text{C}$

Le cas de l'arsenic

On peut prendre deux cas différents selon la température :

a)- A basse température durant la formation de $TiSi$, il y a une totale absence de la redistribution d'As dans le substrat ou dans le siliciure [17] ;

b)- Mais à des hautes température telles que la température de formation de $TiSi_2$, avec un recuit de $700\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 30 min, on voit bien l'accumulation à l'interface siliciure/silicium de cet élément. Dans ce domaine de température, on peut remarquer trois phénomènes :

En prenant en compte le volume atomique d'Arsenic, leur solubilité solide, les variations de son coefficient de diffusion voir (tableau II-1), on remarque qu'il y a une diffusion d'As dans le siliciure pour arriver jusqu'à la surface du film titane et propagent en profondeur dans ce dernier. La redistribution d'As n'est pas uniforme suite à la présence des défauts dans le film métallique comme dans le siliciure, en prenant en compte les réactions chimiques avec le «Ti» ou avec «O». Cette diffusion se fait par propagation dans les joints des grains et par migration de ces joints des grains au fur et à mesure que les phases se forment et se détruisent, on peut donc considérer l'As comme un élément migrant par les joints de grains [14,16,19] ;

La précipitation de l'arsenic à l'interfaces Si/siliciure, Ti/ siliciure et à la surface du siliciure est due à la concentration élevée d'As dans le substrat ou dans le film métallique à cause de la limite de la solubilité solide d'As dans le siliciure ou dans le substrat « Si». Des précipitations à l'interface siliciure/Si et à l'interface siliciure/Ti seront importantes, et si le film de titane a une épaisseur importante, ces précipitations couvrent les surfaces des phases formées, dans le cas de la phase C49 TiSi₂ qui comporte des défauts importants qui empêchent la formation facile de la phase C54 [20,21].

Ces précipitations sont remarquées sur la surface de titane seulement à haute concentration de l'arsenic (1020atm/cm³), on peut constater que le dopant As peut quitter la zone de réaction en modifiant alors les propriétés électriques [21].

La réaction avec le siliciure de titane :

Le diagramme ternaire voire « figV-3» montre la formation de la phase TiSi₂-TiAs à l'interface Ti/TiSi₂ stable jusqu' à 900 °C stabilise ainsi ce dopant As dans le siliciure.[16] A une température de l'ordre de 800 °C, on peut remarquer a présence de produit TiAs dans la couche de titane proche de l'interface Ti/TiSi₂. Même après un traitement thermique de l'ordre de 1000 °C, ces précipités à l'interface ne se dissolvent pas et ne se diffusent pas hors des interfaces, ce qui conserve la résistance de contact dans les composants électroniques.

La réaction est donc :



Avec une enthalpie de formation de TiAs de l'ordre de : -150KJmol⁻¹ et une structure hexagonale de paramètre de maille: C=13,642s et a=12,055A°

Le coefficients de diffusion de As dans TiSi₂^[17] varient suivant la température voire tableau (V-3)

Température	600°C	650°C	700°C	800°C
D coefficients de diffusion	$2 \cdot 10^{-16}$	$6 \cdot 10^{-16}$	$4 \cdot 10^{-15}$	$1.7 \cdot 10^{-14}$

Tableau V-3 : La variation de coefficient de diffusion d'As dans le système Ti/Si en fonction de la température

2-2 principe du modèle EHF en présence des dopants et impuretés

Le modèle EHF se base sur la chaleur effective de formation, cette chaleur n'est rien qu'une chaleur dégagée par les atomes libres lors de ces interactions pour la formation d'une phase quelconque. La stabilité des phases dépend généralement de cette chaleur, celle-ci dépend de sa part de la concentration des atomes libres qui vont réagir.

On peut conclure une règle qui est :

« La phase la plus apte à se former est la phase qui a un rapport d'atome le plus proche à celui du mélange, mais la phase la plus stable est celle qui possède le point eutectique le plus bas dans le diagramme des phases, et le pic le plus haut dans le diagramme de la chaleur effective de formation EHF » [19].

Comme dans notre cas Ti/Si:

Les phases qui ont un point eutectique bas est:



Et parmi ces deux produits, on a TiSi_2 qui possède le pic le plus haut dans le diagramme de E.H.F voir figure (II-14).page (56) donc TiSi_2 est la phase la plus stable.

3. Réaction des dopants avec Ti/Si

Le diagramme ternaire à (fig.V-3) montre les différentes formations des composants, tels que, $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{-Ti}_4\text{As}$, $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{-TiAs}$, TiSi-TiAs et $\text{TiSi}_2\text{-TiAs}$, les études montrent que le composé le plus stable est $\text{TiSi}_2\text{-TiAs}$ [21].

Les dopants dans les siliciures seront consommés par le film métallique pour former les précipités ou accumulés à l'interface siliciure-silicium. Pour le cas de siliciure de titane, il y a une accumulation du Bore à l'interface siliciure-titane. Cette accumulation s'augmente au fur et à mesure que la température de recuit augmente [23].

La description du comportement d'As dans les siliciures n'est pas aussi simple, à cause de l'instabilité du composée Ti/As et son accumulation à l'interface siliciure/substrat

avec une diminution de son concentration dans le silicium. Sachant que, «As» s'exo diffuse à l'extérieure de la couche de titane si celui-ci a une faible épaisseur [20,21].

Cet exo diffusion est partiellement responsable de la réduction de la concentration de l'As a l'interface $TiSi_2/Si$. Donc le taux de formation de $TiSi_2$ dépend de la concentration d'As dans le substrat de«Si»[23].

L'accumulation des dopants à l'interface de siliciure–Si se fait régulièrement dans les siliciures, ce qui conduit à une grande stabilité thermodynamique pour les couches de ces derniers qui sont déposés sur un substrat hautement dopé. Cette stabilité est un facteur très important pour ce type de siliciures, le diagramme ternaire voir '[figure V-3](#)', indique la stabilité de ces composants [20,23].

Avec la présence des dopants comme dans notre cas l'As par des concentrations variantes entre $10^{15} \text{atm/cm}^3 \rightarrow 10^{20} \text{atm/cm}^3$ dans la zone de réaction, on a pu observer la formation des composées de ces derniers avec Ti_xSi_y , comme on a vu précédemment '[figure V-3](#)'.

Les composants	ΔH^f (KJ/mol)
$Ti_5Si_3-Ti_4As$	-256
Ti_5Si_3-TiAs	-248
$TiSi-TiAs$	-150
$TiSi_2-TiAs$	-187

Tableau V-4 :Les composées de Ti/Si formée avec l'Arsenic.

3-1. Séquence de cette réaction sur le modèle

La présence de ces dopants influe sur le calcul de la chaleur effective de formation pour chaque composé du modèle EHF par deux façons.

- ☞ Le changement de la valeur de la chaleur effective.
- ☞ L'influence sur le rapport de concentration entre les deux éléments Ti et Si.

Pour le changement de la valeur de la chaleur effective de formation :

On voit que la chaleur effective de formation pour $TiSi_2$ - $TiAs_2$ ou pour $TiSi_2$ - $TiAs$ voir tableau (V-4), n'est pas la même pour la phase $TiSi_2$.

3-2. La mise en équation du modèle EHF en présence des dopants

On a la réaction suivante :



Avec

$$N = N_{Ti} + N_{Si} \quad V-3$$

N_{Ti} le nombre totale d'atomes x(Ti) disponible pour la réaction

N_{Si} le nombre totale d'atomes x(Si) disponible pour la réaction.

$$C_e^{Ti} = N_{Ti}/N \quad V-4$$

Dans le cas pur

Mais dans notre cas où il y a des impuretés telles que le Bore, Arsenic, N et O l'équation sera :

$$C_e^{Ti} = N_{Ti}^{ri}/N \quad V-5$$

Avec ri: le rapport de la formation du composée Ti/As , Ti/N ou Ti/O.

Donc la concentration effective dans notre cas est :

$$C_e^{Ti} = ri * N_{Ti}/N \quad V-6$$

$$ri = N \left(\frac{Ti}{B} \sqrt{\frac{Ti}{As}} \right) / N (Ti/Si) \quad V-7$$

$$C_e^{Si} = N_{Si}/N \quad V-8$$

Concentration effective des atomes Si disponibles.

$$C_e^{Ti} = x/(x + y) \quad V-9$$

Concentration composé des atomes Ti dans Ti_xSi_y .

$$C_e^{Si} = y/(x + y) \quad V-10$$

Concentration composé par les atomes de Si dans $Ti_xSi_yAs_z$, on prend l'élément limiteur celui qui a une concentration dans le composé moins que 15%.

Donc dans le cas de A: «Ti» est l'élément limiteur

On:

$$M_{Ti} = r_i * N_{Ti} = N * C_e^{Ti} \quad V-11$$

Pour la formation du composé A_xB_y .

On a :

$$M = M_{Ti} + M_{Si} = M_{Ti} + M_{Ti} \frac{y}{x} \quad V-12$$

$$\Rightarrow M = M_{Ti} (1 + \frac{y}{x}) \quad V-13$$

Donc:

$$M = \frac{C_e^{Ti}}{C_c^{Ti}} \Leftrightarrow M / N = \frac{C_e^{Ti}}{N C_c^{Ti}} \quad V-14$$

La consommation des atomes M libéré une valeur de $(M/N)\Delta H$ de chaleur libre par mole d'atome disponible est :

$$M_{Ti} = r_i * N_{Ti} = N * C_e^{Ti} \quad V-15$$

Donc

$$\Delta H^0 (M / N_D) / (N / N_D) = \Delta H^0 M / N \quad V-16$$

L'expression finale de la chaleur effective de formation dans le cas de Ti:

$$\Delta H^* = \Delta H^0 M / N + \Delta H_D^* M^* / N \quad V-17$$

ΔH_D^* : Chaleur de formation du composé « Ti_xSi_y-Ti/B » ou « Ti_xSi_y-Ti/As ».

$$M^* = \frac{r_i N C_{el}^{Ti}}{C_{Ci}^{Ti}} \quad V-18$$

C_{el}^{Ti} : Concentration composé des atomes Ti dans le composé Ti/As. On a donc.

$$\Delta H^* = \Delta H^D C_e^{Ti} / C_C^{Ti} + \Delta H_D^* C_{el}^{Ti} / C_{Ci}^{Ti} \quad V-19$$

Dans le cas au l'élément limiteur est Si on donc

$$\Delta H^* = \Delta H^D C_e^{Si} / C_C^{Si} \quad \text{V-20}$$

3-3. Les résultats

Les programmes sont fait par «MATLAB pour l'état pure et pour le cas où il a y un seul type d'impureté.

Dans notre modèle, l'élément limiteur est celui : qui ne devrais pas avoir 50% d'atome dans la zone de réaction, mais avec la présence des impuretés, on aura trois éléments ou plus pour définir lequel d'entre eux l'élément limiteur, nous n'avons ignoré la réaction des impuretés, donc on choisit l'élément limiteur entre le titane et le silicium par la règle du moindre pourcentage.

L'autre difficulté est de choisir l'enthalpie libre du composé entre $\Delta H(\text{Ti}_x\text{Si}_y)$ et $\Delta H(\text{Ti}_x\text{Si}_y\text{-Ti}_z\text{D}_g)$, nous avons pris en compte les deux ; chacune par son pourcentage.

Ces programmes ont donné les graphes: figure (II-14) page 56, pour l'état pur et les états en présence de l'arsenic figure (V-4), en présence de l'oxygène figure (V-5) et figure (V-6) en présence d'azote.

Les courbes sont en forme de deux droites avec des différentes pentes qui ses croisent au point du rapport d'atomes Ti à Si et qui représente le maximum d'enthalpie effective de formation. On voit pour l'état pur la courbe qui présente le plus grand pic est celle de la phase Ti_5Si_4 : pour connaître la phase la plus stable entre le deux phases qui possèdent le plus bas point eutectique dans le diagramme d'équilibre, nous avons choisi le pic le plus haut (qui est celui de la phase TiSi_2).

La simulation dans l'état non pure, la présence des impuretés et les dopants dans la zone de réaction avec des concentrations variant de 0.5 à 20% a donné les figures suivantes

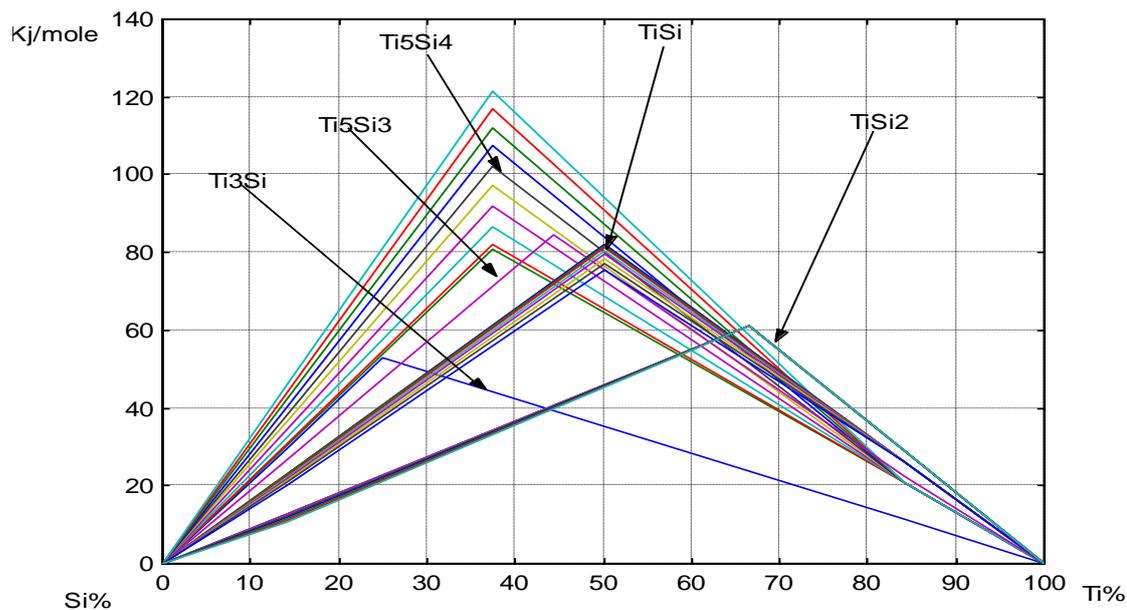


Figure V-4 : représente la variation de l'EHF en présence de l'arsenic par des concentrations variant de 0 à 20%

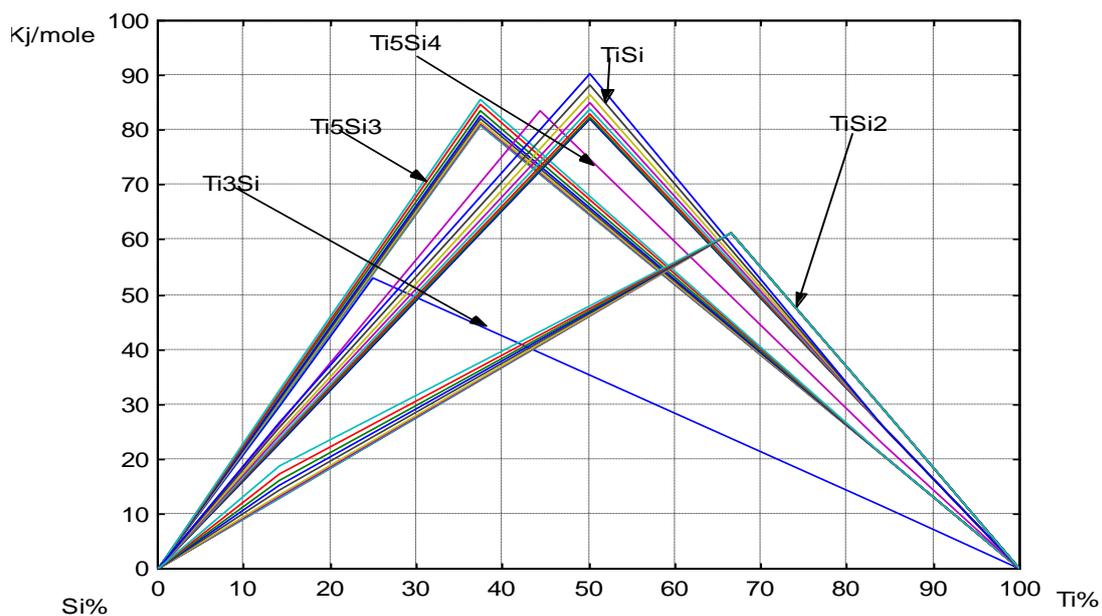


Figure V-5 : représente le diagramme de la variation de l'EHF en présence de l'oxygène par des concentrations variant de 0 à 20%

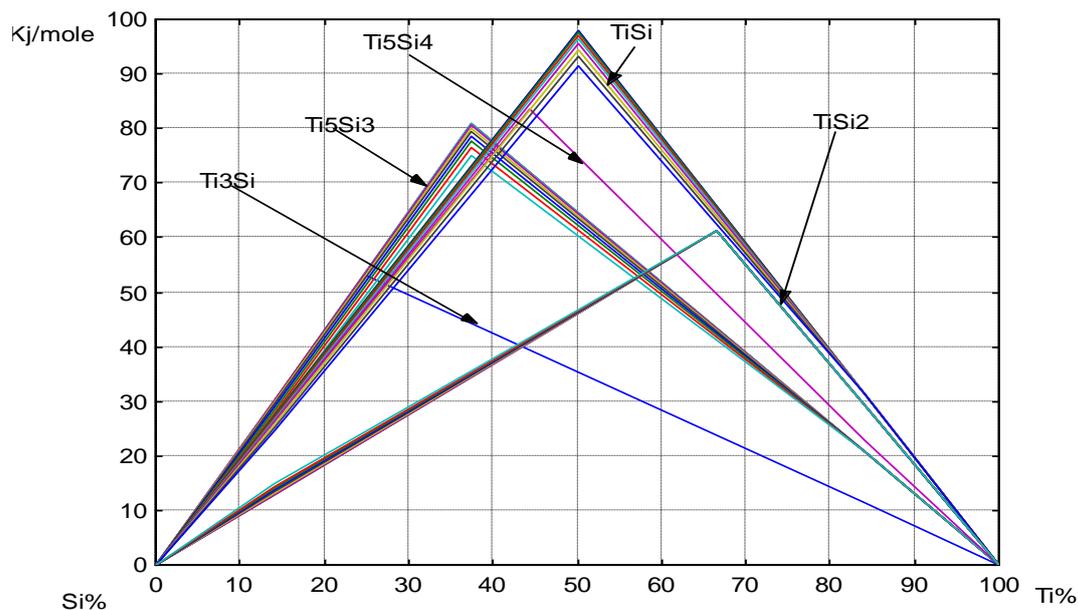


Figure V-4 : représente le diagramme de la variation d'EHF en présence d'azote par des concentrations variant de 0 à 20%

Nous remarquons pour toutes les figures la dégradation des phases non stables par le déplacement de leurs pics vers le haut, ce qui n'est pas le cas de la phase $TiSi_2$. Toutes les courbes des composés (Ti_5Si_5 , $TiSi$ et $TiSi_2$) qui ont réagi avec les impuretés par la consommation des atomes de titane. Donc cette consommation va diminuer l'épaisseur du film de titane qui réagit avec le substrat, cette diminution favorise la formation rapide de la phase stable.

On peut conclure que la présence des impuretés qui consomment les atomes de titane par des concentrations faibles (moins de 20%) dans la zone de réaction qui favorise la formation de la phase stable.

3-4 L'application du modèle de calcul de Chaleur Effective de Formation pour nos résultats

D'après les résultats obtenus par 'SIMS' et 'RBS' pour des échantillons fait dans les même conditions, les concentrations de l'arsenic dans la zone de réaction (la zone de croissance des phases) sont résumés dans le tableau (V-5).

Température de recuit °C les structure encapsules	L'épaisseur de siliciure formée dans le cas du l'Arsenic Å	Concentration de l'Arsenic dans la zone de réaction %
650	525	5
700	1000	12

Tableau (V-5) : Représente la variation de l'épaisseur de siliciure de titane formé et la concentration des dopants dans la zone de réaction

- *Description des graphes de la chaleur effective de formation:*

Les courbes de la chaleur effective de formation sont présentées sous la forme de deux lignes de différentes pentes qui se croisent en un point du rapport entre les atomes de titane et de silicium, représentant aussi le maximum de la chaleur effective des composés.

- L'application de notre modèle nous a donné les figures.(V-7) et (V-8). d'où on remarque la diminution de la CEF des phases $TiSi$, Ti_5Si_3 et $TiSi_2$ (figure (V-9) et(V-10) mais sans l'influence sur la stabilité de phase la $TiSi_2$ parce que le pic de cette dernière reste toujours supérieur à celui de la phase Ti_3Si .

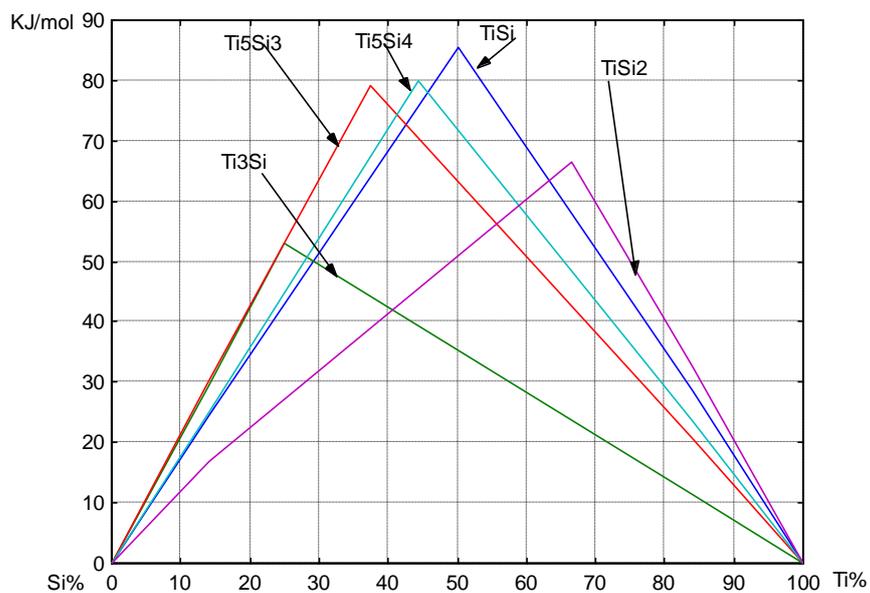


Figure V-7 : les courbes de la chaleur effective de formation en présence de l'arsenic à 650°C

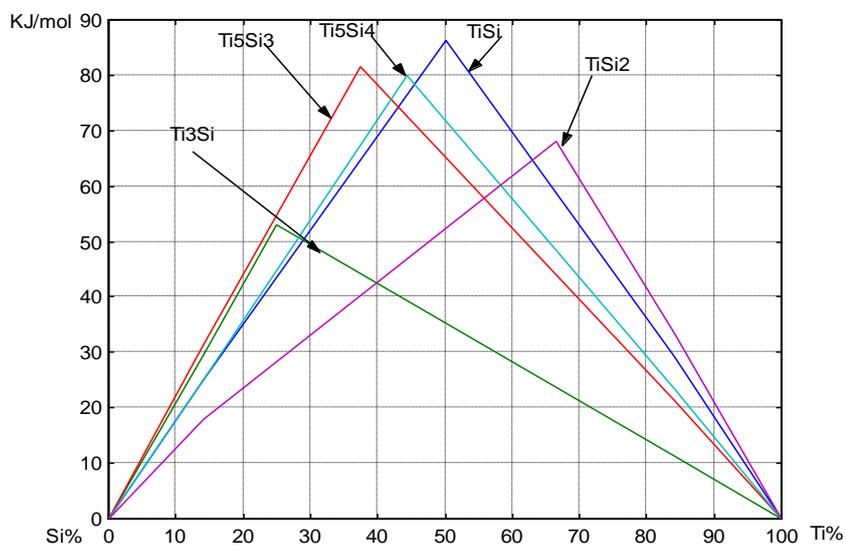


Figure V-8 : les courbes de la chaleur effective de formation en présence de l'arsenic à 700°C

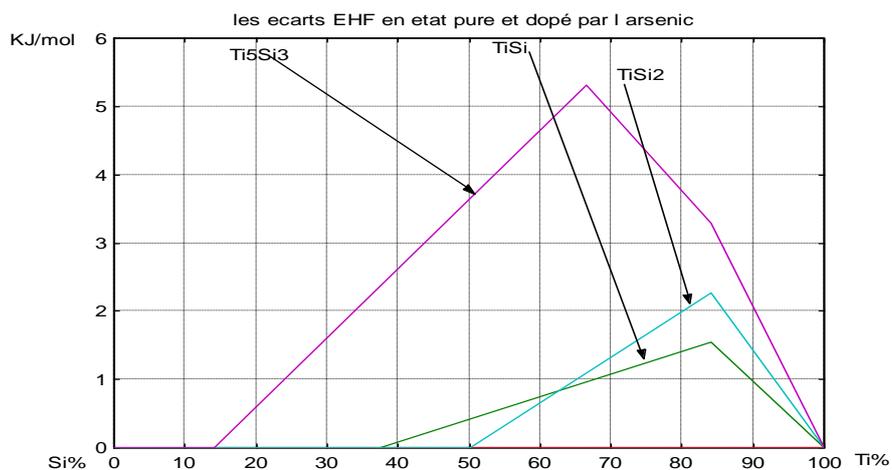


Figure V-9 : Les courbes de la différence de la chaleur effective de formation entre l'état pure et en présence de l'arsenic à 650°C

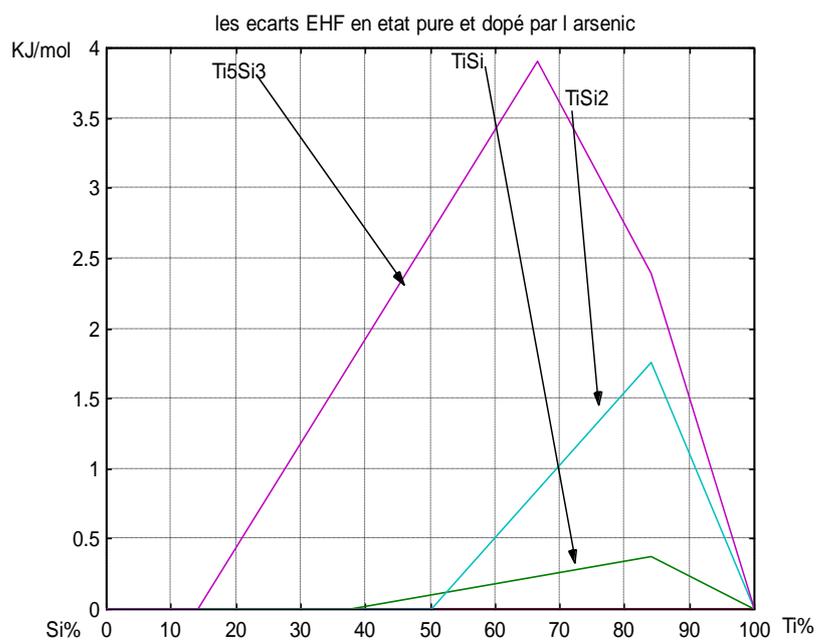


Figure V-10 : Les courbes de la différence de la chaleur effective de formation entre l'état pure et en présence de l'arsenic à 700°C

4. Conclusion

La présence de l'arsenic au cours de la formation des siliciures, se manifeste comme nous avons vu au chapitre IV par : une forte migration sous l'effet de la température et de la durée de recuit dans les structures Ti/Si ; une diffusion dans le même sens que le silicium ; une tendance à s'échapper de la structure et une ségrégation à l'interface TiSi₂/Si. Ces effets influent le calcul de la chaleur effective de formation pour chaque composé du modèle EHF par deux façons.

- Le changement de la valeur de la chaleur effective ;
- L'influence sur le rapport de concentration entre les deux éléments Ti et Si.

Les résultats obtenus par notre modèle montrent la dégradation des phases non stables (le déplacement de leurs pics vers le haut), qui n'est pas le cas de des autres composés (Ti₅Si₅, TiSi et TiSi₂), d'où on remarque la consommation des atomes de titane. Cette consommation va réduire l'épaisseur du film de titane qui réagit avec le substrat, cette diminution favorise la formation rapide de la phase stable.

Les propriétés particulièrement intéressantes de l'arsenic en termes de diffusion et de solubilité. Par contre, son utilisation nécessite des précautions particulières pour optimiser son activation et limiter à la fois son exo-diffusion et sa ségrégation lors de l'étape de recuit.

Comme nous l'avons montré, l'arsenic est susceptible de former un pic de ségrégation à l'interface SiO₂/Si qui peut conduire à une exo-diffusion significative et constitue une difficulté supplémentaire pour la réalisation de jonctions fortement activées.

5. Référence

- [1] -J. Philibert, « *Defect and diffusion forum* », 66-69, 995(1989).
- [12]-Y. Adda, J. Philibert, « *la diffusion dans les solides* », Presses Universitaires de France, Paris, (1966).
- [3]-J. Philibert, « *Diffusion et transport dans les solides* », Editions de physique, (1985).
- [4]-E. BAZIZI « *Modélisation physique et simulation de défauts étendus et diffusion des dopants dans le Si, SOI et SiGe pour les MOS avancés* » thèse université de Toulouse 2010
- [5]-B.Mutaftschiv « *The atomistic Nature of crystal Growth* » springer 2001
- [6]-Khalid HOUMMADA « *Etude de la redistribution des dopants et des éléments d'alliages lors de la formation des siliciures* » thèse L'université Paul Cezanne. 2007
- [7]-Anne LE GOUIL « *Étude et développement de procédés de gravure plasma pour l'élaboration des grilles métalliques pour les filières technologiques CMOS : Cas de l'empilement Si/TiN/HfO₂* » thèse L'Université Josph Fourier de Grenoble 2006.
- [8]- Joshua Pelleg*, Y. Shor “ *Formation of C54 TiSi in a co-sputtered (Ti1Si) blanket film in the presence of a TiN capping layer*” *Microelectronic Engineering* 69 (2003) 65–80
- [9]-Mangelinck D., Dai J. Y., Pan J., and Lahiri S. K. “*Enhancement of thermal stability of NiSi films on (100)Si and (111)Si by Pt addition*” *Applied Physics Letters* vol. 75, p 1736-, 1999.
- [10]- Dominique MANGELINCK « *Synthèse et stabilité des interfaces siliciures/semiconducteurs: approche thermocinétique* » MATERIAUX 2006 13-17 Novembre 2006 – Dijon, France
- [11]-Belousov, E. Rudenko, S. Linzenb, P. Seidel. “*Local nucleation and lateral crystallization of silicide cobalt phases at interaction of cobalt film with silicon surface*” *Thin Solid Films* 325 (1998) 145–150
- [12]-L. A. Clevenger R. W. Mann R. A. Roy, K. L. Saenger, and C. Cabral, Jr. J. Piccirillo “*Study of C49-TiSi₂ and 654~TiSi₂ formation on doped polycrystalline silicon using in situ resistance measurements during annealing*” *IBM Microelectronics, J. Appl. Phys.* 76 (12), 15 December 1994.
- [13]- S .L. Cheng, J.J. Jou, L.J. Chen, B.Y. Tsuib “*Formation of C54-TiSi₂ enhanced by a thin interposing MO layer on nitrogen ion implanted (001) Si*” *Materials Chemistry and Physics* 53 (1998) 316-350

- [14]- B. UMAPATHI, S. K. LAHIRI, and S. KAL “Characterization of titanium polycide films by atomic force microscope” JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE: MATERIALS IN ELECTRONICS 10 (1999) 97
- [15]- M. S. Benlatreche, M. Berrabah, F. Rahmoune, M. Benyakhlef, V. Tourtchine “Modeling of the formation of Titanium Silicides in the presence of dopant (Arsenic) Metal/Silicon Structures” 2nd International Advances in Applied Physics and Materials Science 2012 Antalya, Turkey.
- [16]- M.S.Benlatreche, M. Berrabah, F. Rahmoune, V. Tourtchine J.J. Charlot « An Experimental Investigation of The Effect of The Arsenic on The Formation of The Titanium Silicides in Metal/Silicon Structures” 13th International Conference on the Formation of Semiconductor Interfaces, Praha, Czech Republic 2011.
- [17]-J.Kedzierki, P.Xuan, E.Anderson, J.Bokor.T.King, C.Hu “complementary silicide source/drain thin-body MOSFETs for the 20nm gate length regime” 0-7803-6438-4 2000IEEE.
- [18]- M.H. Breese, D.N.Jamieson, P.J.C. King, Materials Analysis Using a Nuclear Microprobe, John Wiley & Sons, 1996
- [19]-R. Pretorius “Silicide formation by concentration controlled phase selection” J.Appl phys. 81(5) 1997.
- [20]-T.Yu, S.C. Tan, Z.X.Shen, L.W.Chen and J.Y.Lin “*structural study of refractory-metal-free C40 TiSi₂ and its transformation to C54 TiSi₂*” Applied physics letters Volume: 80 N:13, 1 April 2002.
- [21]-J. Sariel a*1, Haydn Chen b, J.F. Jongste ‘, S. Radelaar ’ « *In situ X-ray diffraction study of the formation of TiSi₂-C49 phase from Ti-Si multilayers on Si(100)*” Materials Chemistry and Physics 40 (1995) 82-86
- [22]-Ming-Xing Zhang □, Dong Qiu, Patrick M. Kelly “*Crystallography of TiSi₂ (C54) epitaxy on (111)Si and (001)Si surfaces*” Thin Solid Films 516 (2008) 5498–5502
- [23]-B. UMAPATHI, S. K. LAHIRI, S. KAL « *Characterization of titanium polycide ®lms by atomic force microscope* » JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE: MATERIALS IN ELECTRONICS 10 (1999) 97±100

Chapitre VI

Caractérisation des régions source et drain dans les transistors MOS

1. Introduction

La présence de l'arsenic en concentrations importantes aux niveaux des régions source et drain, et qui est stable lorsqu'il se trouve en position substitutionnelle, et qui ne diffuse pas en tant qu'espèce isolées. Pour se déplacer, ils requièrent l'assistance des défauts ponctuels, aussi bien les lacunes que les auto-interstitiels, avec les quels ils forment des paires dopants-défauts, ainsi que son comportement susceptible de former des ségrégations aux interfaces SiO_2/Si , nécessite une étude approfondie par des techniques de caractérisation inédite.

Ce que nous avons tenté de faire dans ce sixième chapitre en focalisant notre travail sur deux techniques de caractérisation : 1- pompage de charge et 2-Equilibrium Voltage Step (EVS) initié par Tanner.

2. L'effet du comportement des dopants sur le fonctionnement du MOS

L'amélioration des performances des transistors ne se fait que par l'accélération de la vitesse de commutation de l'état passant à l'état bloqué. Pour cela, il faut réduire verticalement et horizontalement la taille des dispositifs. Pour autant, il ne faut pas réduire la quantité de charges ni dans la source, ni dans le drain, ni dans le canal sous peine de voir la résistance du système croître. On crée donc des charges dans la source et dans le drain en ajoutant des atomes dopants à la matrice de silicium. Les concentrations de ces atomes dopants ont été plus que centuplées au cours de ces vingt dernières années [1].

Malgré cela, au-dessus d'une certaine concentration appelée solubilité limite, des phénomènes de précipitations surviennent. Dans ces conditions, les atomes dopants ne fournissent plus de charges. La valeur de la solubilité limite est à la fois fonction du dopant et de la température.

Bien que, les propriétés intrinsèques particulièrement intéressantes de l'arsenic en termes de diffusion et de niveau de solubilité, son utilisation nécessite des précautions particulières pour optimiser son activation et limiter à la fois son exo-diffusion et sa ségrégation lors de l'étape de recuit. En effet, il a été démontré que l'arsenic est susceptible de se désactiver lors de la rampe de descente en température du procédé de recuit. De plus, la formation d'un pic de ségrégation des atomes d'arsenic à l'interface SiO_2/Si peut conduire à une exo-diffusion significative et constitue une difficulté supplémentaire pour la réalisation de jonctions fortement activées [2,3].

Pour cela, il faut bien suivre la concentration de l'arsenic dans les régions source et drain, et son comportement susceptible de former des ségrégations aux interfaces SiO_2/Si [3].

Jusqu'à maintenant, les chercheurs ont développé plusieurs techniques de caractérisation fonctionnelle pour caractériser les défauts dues à la diffusion des dopants depuis la source et le drain vers les interfaces SiO_2/Si . Parmi ces techniques, la technique de pompage des charges à deux niveaux [4].

2-1-Propriétés de l'interface Si-SiO₂

Le champ électrique au voisinage du drain des transistors MOS est de plus en plus élevé au fur et à mesure que la longueur du canal est réduite, l'épaisseur de la couche d'oxyde de grille et la profondeur de la jonction drain/source sont réduites, comme l'exigent les circuits intégrés à très forte intégration (ULSI), les électrons du canal peuvent acquérir dans ces conditions une énergie suffisante pour créer, au voisinage du drain, des charges dans l'oxyde et des états d'interface supplémentaires, qui contribuent au phénomène de vieillissement des transistors, ce qui entraîne une dérive des caractéristiques de ces dispositifs [5,6].

La structure de l'oxyde SiO_2 contient des imperfections et des impuretés, certaines mobiles et d'autres pas. Ces défauts sont localisés dans le volume de l'oxyde et aux interfaces Si-SiO₂ et grille-SiO₂. Des nombreuses études qui ont été menées pour identifier ces défauts et déterminer leurs origines physique, chimique et électronique ont permis de réduire leur densité à une valeur minimale[7].

2-2 Comportement électrique des défauts

Les défauts entraînant une perte locale de la périodicité du réseau, introduisent des niveaux d'énergie supplémentaires qui peuvent se situer à l'intérieur de la bande interdite du SiO_2 [8,9,10].

Notion de piège : Un défaut peut se comporter comme un lieu de piégeage s'il capture un porteur de la bande de conduction (ou de valence) et le réémet ensuite vers cette même bande, ou comme un lieu de recombinaison s'il peut échanger des porteurs avec les bandes de conduction et de valence. Les différents mécanismes de piégeage possibles sont illustrés sur la figure VI-1[8,9].

Notion de section de capture : La section de capture exprime la facilité avec laquelle un défaut peut capturer un porteur. Elle est notée ' σ ', s'exprime en cm^2 , et correspond à une aire critique perpendiculaire au flux de porteurs à l'intérieur de laquelle peut se faire la capture du porteur par le piège. Elle varie en fonction de la température et du champ appliqué. La gamme de valeurs mesurée est large (de 10^{-22} à 10^{-12} cm^2) [9-11].

La charge initiale du défaut et le signe du porteur à capturer permettent de situer l'ordre de grandeur de la section de capture considérée. Dans le cas d'un électron, si le défaut est initialement chargé positivement, alors il est attractif coulombien et sa section de capture est grande ($10^{-14} \text{ cm}^2 < \sigma < 10^{-12} \text{ cm}^2$). Au contraire s'il est chargé négativement, il est répulsif coulombien et sa section de capture est petite ($10^{-22} \text{ cm}^2 < \sigma < 10^{-18} \text{ cm}^2$). Enfin, si le défaut est neutre, il peut capturer aussi bien un électron qu'un trou, sa section de capture est moyenne ($10^{-18} \text{ cm}^2 < \sigma < 10^{-14} \text{ cm}^2$) et correspond aux dimensions atomiques (un rayon de 1 \AA donne 10^{-16} cm^2). La majorité des défauts dans le SiO_2 serait de ce type[11].

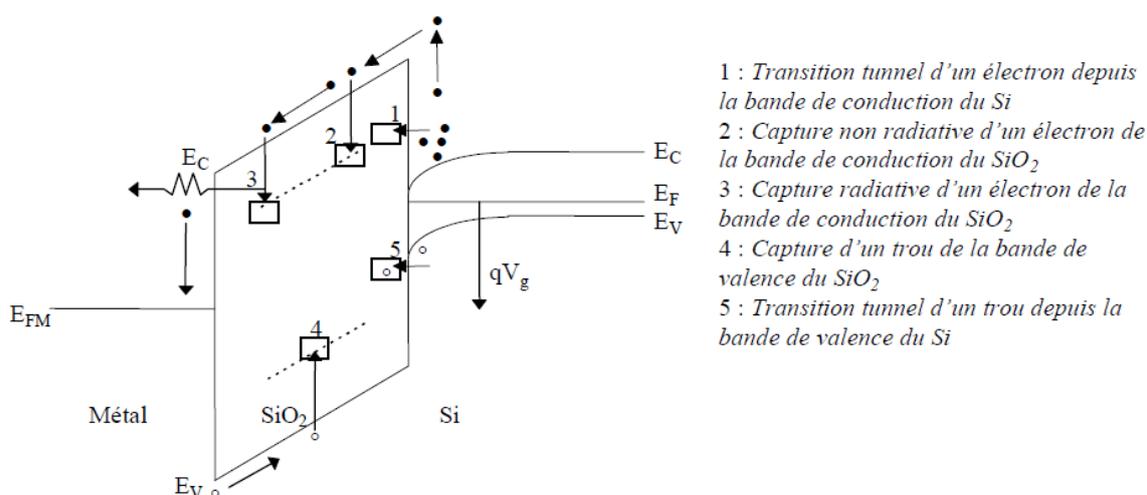


Figure VI-1 : les transitions à l'aide des pièges.

3. Caractérisation fonctionnelles des dopants au niveau de source et drain

3-1. la technique de Pompage de charge

3-1-1. Définition

Le pompage de charge est l'une des techniques les plus sensibles, pour mesurer la densité des pièges d'interface dans des transistors MOS. Cette technique a fait l'objet de nombreuses analyses théoriques et études de simulation. Ces études ont abouti à l'élaboration de nombreuses variantes de la technique de base pour obtenir des informations détaillées sur l'énergie et la distribution spatiale des pièges d'interface.

3-1-2. Développements de la technique

Pompage de charge (CP) est une technique électrique qui est bien adaptée à l'étude des interfaces dans les MOSFET [3,10-13]. Il existe plusieurs versions de la technique CP:

profilage spatiale [2, 13,14], profil de l'énergie et, plus récemment, de nouvelles techniques qui permettent la détermination des deux états d'interface (NIT) et pièges à oxydes d' (NOT) à distance de l'interface et à l'intérieur de l'oxyde.

Cependant, le pompage de charge est une technique très puissante pour évaluer la qualité d'interface et il fonctionne bien, même avec des géométries de transistors à très petites grille et de très minces oxydes, où l'effet tunnel peut être un problème.

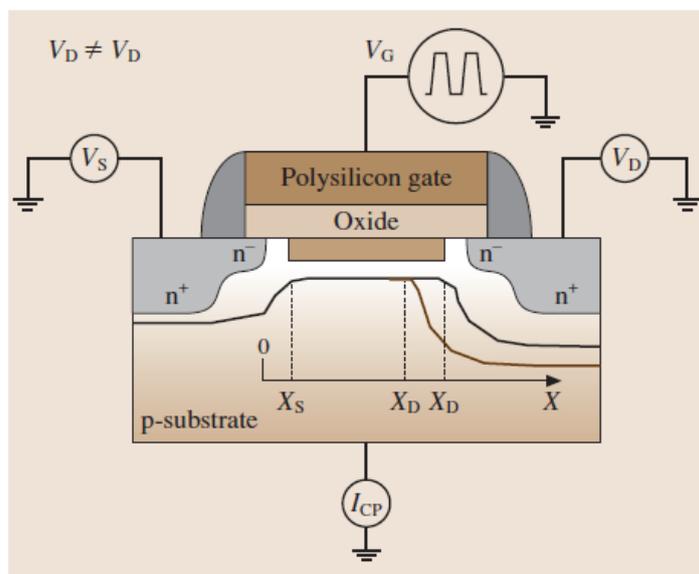


Figure VI-2 : Montage expérimental utilisé en pompage de charges

Principe de la technique : L'application d'un pulse de tension rectangulaire, trapézoïdal ou sinusoïdal sur la grille du transistor (figure VI-2) fait passer alternativement le semi-conducteur du régime d'accumulation au régime d'inversion forte.

Les pièges présents à l'interface capturent et émettent des électrons et des trous ce qui donne naissance à un courant au niveau du substrat appelé courant pompé[7].

Durant l'inversion, les porteurs minoritaires provenant des régions de source et de drain viennent constituer la couche d'inversion et une partie d'entre eux est capturée par les états d'interface situés sous le niveau d'énergie E_{inv} (figure VI-3a). Lors du passage de l'inversion à l'accumulation, les porteurs minoritaires qui formaient la couche d'inversion repartent vers les régions de source et de drain sous l'influence de la tension inverse V_r (figure VI-3).

Durant l'accumulation, les porteurs majoritaires du substrat sont capturés à leur tour par les états d'interface situés au-dessus de l'énergie E_{acc} où ils se recombinaient avec les porteurs minoritaires précédemment piégés (figure VI-3b). Ainsi à chaque période du signal de grille, des porteurs minoritaires provenant des régions de source et de drain se recombinaient donc avec des porteurs majoritaires du substrat ce qui donne lieu à un courant de substrat [9].

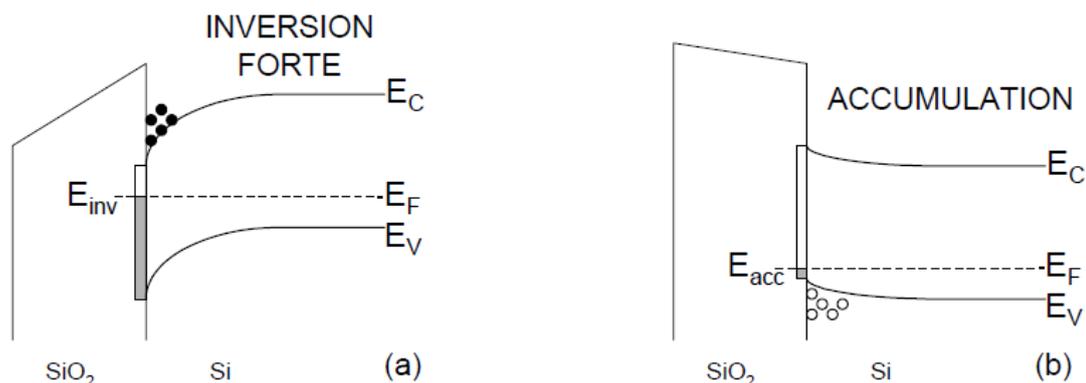


Figure VI.3 : Situations énergétiques à l'équilibre (NMOS) (a) inversion forte et (b) accumulation

3-1-3. Etude des régions de source et de drain à partir du pompage de charges

Près des régions de source et de drain, la concentration effective de dopant est inférieure à celle du canal, ce qui induit des variations de tensions de seuil V_{th} et de bandes plates V_{fb} [5,15].

Pour la technique de pompage de charges, pour une impulsion d'amplitude V_{sw} donnée, les régions du canal situées près de la source et du drain ne contribuent pas à la recombinaison de la même manière que le centre du canal[15].

En particulier, partout où V_l est supérieur à la tension de bande plate locale, la capture des trous ne se fait pas et la recombinaison non plus. Il en résulte des dissymétries dans les courbes du courant de pompage. C'est ce que nous appellerons l'effet de source et de drain. Cet effet est d'autant plus important que les dispositifs soient courts[9].

3-2. technique de Tanner 'Equilibrium Voltage Step (EVS)'

Il existe de nombreuses techniques de caractérisation électriques permettant d'avoir des informations sur les défauts d'interface (densité moyenne ou répartition en énergie, section de capture...). Parmi ces techniques, certaines ont connu des extensions permettant de mettre en évidence les états lents et d'extraire certaines de leurs caractéristiques [16,17].

Récemment, différentes méthodes ont été proposées pour l'étude des états lents.

La distribution constante de temps de capture des pièges a été confirmée par Bauza et al[20], en utilisant l'approche en profondeur de pompage de charge. Tanner de sa part a développé une autre technique qui a été utilisée pour extraire simultanément le temps de réponse piège, la densité et de l'énergie dans la bande interdite du silicium des pièges situés à proximité de la Si-SiO₂ interface. La technique est simple et directe et se compose de balayage

de la tension de grille d'un condensateur MOS avec des temps de retard différents, puis en mesurant les courants transitoires résultant [18,19].

3-2-1. Principe de la technique

On applique sur la grille d'une capacité MOS une tension en marche d'escalier de l'accumulation à l'inversion et on mesure les courants transistors au substrat dus au décharge des états d'interface de leurs porteurs majoritaires auprès un temps t .

Ce dernier est composé d'un temps t_d ajusté par un opérateur et d'un temps de mesure de l'instrument t_0 comme illustré sur la figure VI-4. Le courant mesuré à temps t_d+t_0 correspond à une densité de pièges ayant cette constante de temps. Donc en faisant évoluer la tension de grille par incrément V_{step} de l'accumulation à l'inversion pour un temps d'attente t_d donné, on peut mesurer directement la densité de pièges en fonction du temps de réponse pour chaque intervalle d'énergie correspondant à V_{step} [20].

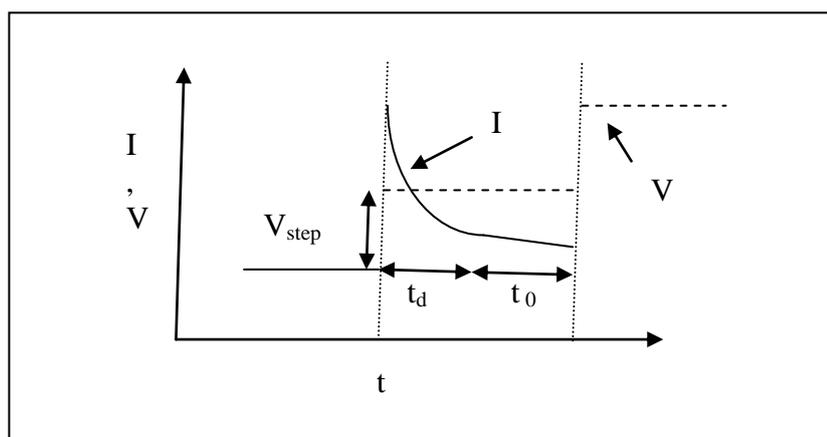


Figure VI-4 : temps ' t_d+t_0 ' des courants transistors

3-2-2. Extraction de profil des piégés à l'interface Si-SiO₂ en utilisant le EVS

Le bruit en $1/f$ dans les transistors MOS est étudié depuis de nombreuses années. L'origine de ce bruit, due pour les uns à des fluctuations de mobilité de porteurs et pour d'autres à des fluctuations du nombre de porteurs est encore discutée aujourd'hui [21-23].

La technique EVS a été principalement utilisée pour caractériser les pièges lents dans l'interface Si-SiO₂[24]. Puis, il a été étendu pour extraire des profils pièges lents dans les

condensateurs MOS dus à l'endommagement par le plasma et avec le NO et N_2O oxydes de nitrure de silicium qui germines sur les substrats [25]. Il a été par la suite validé par Spillane et al. [25].

Pour extraire le profil piégé lent, le courant mesuré du substrat transistor montré dans la Figure VI-5 est divisé par $(q \times A \times \Delta E)$, où q est la charge électronique absolue, A la zone de la grille et ΔE le changement dans le niveau de Fermi de surface résultant de la marche de tension de grille.

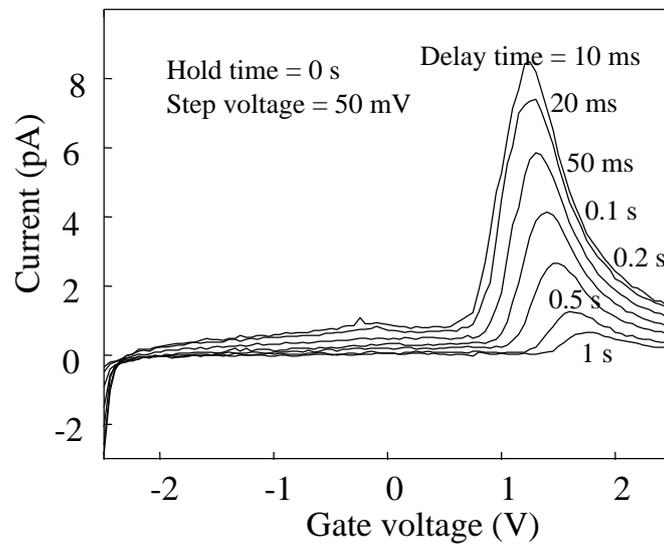


Figure VI-5: Courant transitoire de substrat du a de la marche de tension de grille au temps de retard différents (substrat de type p condensateur MOS)

Si l'on considère un ensemble des pièges lents au niveau de Fermi à l'équilibre, alors la constante de temps de capture est égale à la durée d'émission constante $\tau_c = \tau_e$ telle que :

$$\tau = \frac{1}{n\sigma v_{th}} \quad \text{VI-1}$$

D'où σ c'est la section efficace de capture ;

n : la concentration en porteurs à la surface ;

v_{th} : la vitesse caloporteur.

Si l'on suppose une distribution uniforme des pièges dans l'oxyde, puis selon le modèle tunnel de 'F. Hofmann'[26], la section efficace de capture à distance x de l'interface peut être écrite comme:

$$\sigma(x) = \sigma(0) \exp\left(\frac{-x}{\lambda}\right) \quad \text{VI-2}$$

D'où :

x : la profondeur du piège;

λ : la longueur d'onde de l'électron.

Pour la résolution de la profondeur de tunnel x , nous trouvons [12]:

$$x = \lambda \left[\ln(N_c v_{th} \sigma(0) \tau) - (E_c - E_F) / KT \right] \quad \text{VI-3}$$

Avec :

N_c : la densité d'états efficaces dans la bande de conduction ;

$(E_c - E_F)$: le rapport au niveau de Fermi de l'énergie de la bande de conduction ;

KT : l'énergie thermique.

Nous supposons que les pièges sont distribués à travers l'oxyde à la fois de l'énergie et de l'espace avec une densité N_t . En intensifiant la tension de grille, les changements d'énergie de Fermi d'une quantité ΔE . Si l'appareil est en équilibre avant la marche, puis après la marche de tension, les pièges de profondeur x auront changé de charge (par le biais des émissions ou des procédés de capture). Ainsi, le nombre de ces états par unité de surface peut être écrit comme:

$$N(x) = x N_t \Delta E \quad \text{VI-4}$$

Introduisant l'expression de la profondeur x dans l'équation (VI-3) la solution pour N_t on a :

$$N_t = \frac{I_{sub}(t)t}{\lambda A q \Delta E} \quad \text{V-25}$$

où : $I_{sub}(t)$ est le courant transitoire mesuré au niveau du substrat.

Dans ce qui suit, le transistor MOS de type p. Quand la surface du semi-conducteur est balayé à partir de l'accumulation à l'aide d'un signal d'inversion de grille d'marche V_{STEP} incrément=50mV, et un temps de retard variable de 10 ms à 2 s, on obtient des pics transitoires positifs de courant d'émission attribués à des trous sur le substrat, ces pics diminuent avec l'augmentation de temps de retard, comme le montre la figure VI-6.

L'application du modèle de Tanner et al. [21], qui consiste à diviser la densité de courant mesurée par EVS où q est la charge électronique absolue et l'énergie balayée par le niveau de Fermi de surface, on obtient le profil de piège 3D représenté sur la figure VI-5. Ce chiffre est attribué au profil piège lente ayant des temps de réponse de 70ms à 2060ms (le temps de mesure de l'instrument est de 60ms). On peut y voir l'existence d'un pic à 0,25eV au-dessus du mid-gap qui diminue à mesure que le temps de réponse augmente. Cet appareil a une valeur de $10^{12} \text{eV Dit}^{-1} \text{cm}^{-2}$ mesurée à l'aide d'une charge conventionnelle de la technique de

pompage des charges. En appliquant maintenant la théorie de la charge de tunnel à travers des barrières d'énergie, on obtient le profil en profondeur des pièges, comme le montre la figure VI-5 [21].

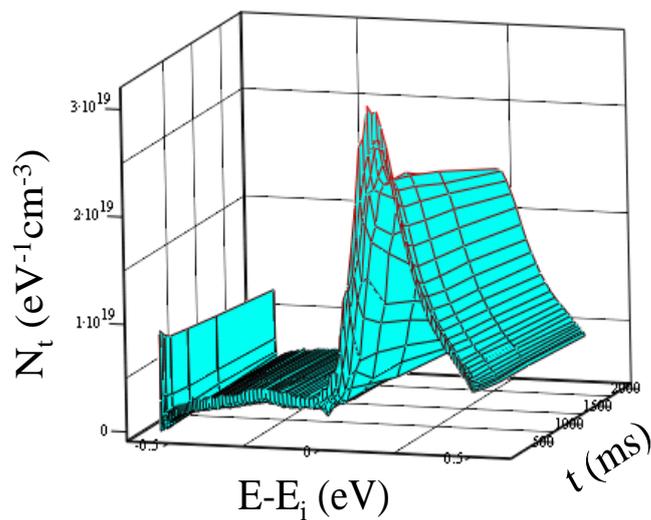


Figure VI-5: Profil 3D des pièges lente d'un condensateur de type p (substrat MOS) mesurée avec des temps de retard entre 10ms et 2s.

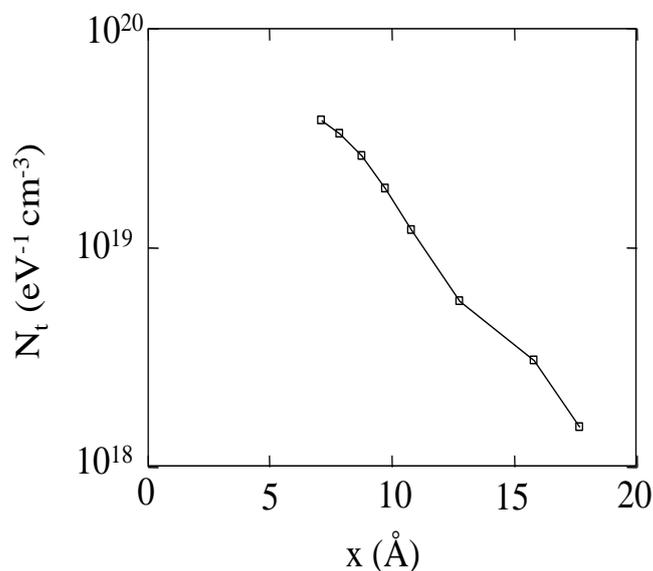


Figure VI-6: Distribution en profondeur Tunnel obtenue à partir du profil mesuré 3D de la figure V-5.

4. Conclusion

Jusqu'à maintenant, les chercheurs ont développé plusieurs techniques de caractérisation fonctionnelle pour caractériser les défauts dues à la diffusion des dopants depuis la source et le drain vers les interfaces SiO₂/Si.

Parmi eux, *Tanner* qui a développé une technique : **'Equilibrium Voltage Step (EVS)**, cette technique, nous a permis l'exploration de la concentration des pièges en oxyde près de l'interface Si-SiO₂, entre 7 et 17 Å, qui correspond à caractériser les défauts profonds dans la structure MOS.

Dans la technique pompage de charge, nous mesurons une valeur constante de la concentration de pièges pour le tunneling profondeur supérieure à 5-6 Å, tandis que dans l'EVS, on mesure une valeur décroissante de la concentration de pièges entre 7 et 17 Å dans l'oxyde. Une autre différence principale concerne la distribution énergétique des pièges testés par chaque technique. L'état d'interface CP est situé jusqu'à ±0.42 eV dans le mid-gap du silicium, en fonction des conditions de mesure, qui contribue au processus de recombinaison et donc à la charge de courant de pompage.

Cependant, dans la technique EVS qui mesure les pièges lents situés à des niveaux d'énergie spécifiques dans le silicium de bande interdite qui contribue à la mesure de l'intensité transitoire.

5. Références

- [1]- T. Mizoguchi, I. Tanka, M. Mizuno, H. Adachi, T. Hashimoto, H. Inui and M. Yamaguchi “*Effect and electronic structure of TiSi₂ thin films produced by co-sputtering part II: chemical bonding and electron energy loss near edge structures*” *Acta mater.* 49 2321–2328(2001).
- [2]- Moongyu Jang, Yarkyeon Kim, Myungsim Jun and Seongjae Lee “*Effect of deposition conditions on thermo-mechanical properties of free standing silicon-rich silicon nitride thin film*” *Journal of Semiconductor Technology and Science*, VOL.5, NO.2, June, 2005.
- [3]-M. S. Benlatreche, M. Berrabah, F. Rahmoune, M. Benyakhlef, V. Tourtchine “*Modeling of the formation of Titanium Silicides in the presence of dopant (Arsenic) Metal/Silicon Structures*” 2nd International Advances in Applied Physics and Materials Science Antalya, Turkey 2012.
- [4]- M. V. Fischettia) and S. E. Laux “*Long-range Coulomb interactions in small Si devices. Part I: Performance and reliability & Part II*” *Journal of Applied Physics* VOL 89, N 2 15 January 2001,
- [5]-F.Hofmam,W.H. Krautschneider « *a simple technique for determining the interface-trap distribution of submicron metal-oxide-semiconductor transistor by the charge pumping method*” *J.Appl.Phys* vol 65 1989.
- [6]- F.Kherrat, A. F. Hamida, F. Djahli et B. Djezzar « *Utilisation des Techniques de Pompage de Charge et I-V pour l’Etude du Vieillissement Electrique des Transistors NMOS à Oxyde Ultra Fin* » SETIT 2012
- [7]- F. Rahmoune, « *Contribution à l’étude des défauts de l’interface Silicium/Isolant dans les transistors MOS avances* ». Ph.D Thesis, INPG , Grenoble, 2004.
- [8]-S.Kim, J.B.Johnson, J.Yuan, J.C.S.Woo “*optimization of recessed and elevated silicide source/drain contact structure using physical compact resistance Modeling and simulation in ultra-thin body SOI MOSFETs*” *Simulation of semiconductor processes and devices* 2004
- [9]- Yves MANEGLIA “*Analyse en profondeur des défaut de l’interface Si-SiO₂ par la technique de pompage de charges* » thèse L’institut national polytechnique de Grenoble 1998.
- [10]-B.Balland, G.Barbottin “ *defects in silica films, their nature-their properties*” instabilities in silicon devices G. Barbottin et A. vapaille, Vol 1 elsevir editions 1986.
- [12]- D.J.DiMaria, « *traps creation in silicon dioxide produced by hole electrons*” *J.Appl.Phys.* Vol 65(6) 1989.

- [13]-D.Bauza, “*Near interface oxide trap capture kinetics in metal-oxide-semiconductor transistors: modeling and measurements*” J.Appl.Phys Vol 84 1998.
- [14]- M.Schuluz « *interface states at the SiO₂-Si interface*”, surface science Vol132 1982
- [15]-P.Heremans, J.Witters,G.Groeseneken, H.E.Meas, “*Analysis of the charge pumping technique a²nd its application for evaluation of the MOSFET degradation*” IEEE Trans.Elctroons Devices VOL 36(7) 1989.
- [16]- A. L. McWhorter, Semiconductor surface physics, Pennsylvania university press, Philadelphia, 1957 , p.293.
- [17]- S. Christenson, I. Lundstrom and C. Svensson, Solid-St. Electron. 11,797 (1968).
- [18]- R. E. Paulsen and M. H. White, IEEE Trans. Electron Devices ED-41, 1213(1994).
- [19]- P. Tanner, S. Dimitrijevic and H. B. Harrison, Electron Letters 31, 1880 (1995).
- [20]- S. Dimitrijevic, P. Tanner, Z.-Q Yao and H. B. Harrison, Microelectronics Reliability 37, 1143(1997).
- [21]-M.S. Benlatreche, F. Rahmoune, O.Toumiat « *experimental investigation of Si-SiO₂ interface traps using equilibrium voltage step technique* » Informacije MIDEM 41(2011)3, Ljubljana.
- [22]-F.N.Hoog “ *1/f Noise*” Physica VolB83 1976.
- [23]-J.Chang,A.A.Abidi, C.R.Viswanathan, “*Flicker Noise in CMOS transistors from subthreshold to strong inversion at various temperatures*” IEEE Trans Electron Devices Vol(11) 1994
- [24]- S. Dimitrijevic, P Tanner, and H. B. Harrison, Microelectronics Reliability 39, 441 (1999).
- [25]- M. P. Spillane, S. Taylor and M. J. Uren, Microelectronic Engineering 48, 155(1999).
- [26]- F. Hofmann and W. Hansch, J. Appl. Phys. 66, 3092, 1989.

Conclusion

Générale

Conclusion générale :

Nous récapitulons, dans le chapitre I on a décrit le transistor 'MOS' ainsi que son fonctionnement et l'état de l'art des MOS ultra mince, aussi les caractéristiques et les défauts engendré au cours de leurs fabrications. L'évolution de la microélectronique se traduit par, la miniaturisation concentrée qui a permis de réduire le coût de production des composants microélectroniques, tout en améliorant fortement leurs performances.

Dans ce contexte, l'utilisation des siliciures dans les contacts ce fait depuis 1970 pour leur faible résistivité et leur stabilité thermodynamique. Parmi eux le siliciure de titane (TiSi_2), qui a permet de former le siliciure sur des grilles jusqu'à $0,20\mu\text{m}$.

La formation des siliciures se fait sur des régions fortement dopée (la source et le drain), par le procédé d'auto-alignement « Salicide » (Self-aligned Silicide).

Le siliciure de titane se caractérise par la formation de deux phases de point eutectique très proche et la formation d'une phase métastable C49 qui se transforme à la phase C54 plus stable. Pour comprendre plus précisément ces mécanismes de formation des phases dans le siliciure titane sur des régions hautement dopées des transistors CMOS, plusieurs modèles de formation sont proposés, mais ces modèles ne prennent pas en compte la présence des dopants au cours de la formation des siliciures. Pour cela nous avons consacré le chapitre II pour le développement d'un modèle thermodynamique basé sur la chaleur effective de formation (EHF), et à l'étude de la cinétique de croissance de siliciure TiSi_2 , qui est contrôlée initialement par la diffusion et se poursuit par la réaction aux interfaces. Lors de la réaction d'un film mince métallique avec un substrat de silicium monocristallin, **d'Heurle et al** mis une loi de croissance d'épaisseur du siliciure de forme linéaire parabolique permet, d'autant mieux de décrire les mécanismes de croissance séquentielle au cours des réactions des films minces métalliques sur silicium. Mais, en seconde étape la croissance sera contrôlée par la germination par l'effet de la croissance non parabolique : l'apparition des phases métastables ; l'absence des phases intermédiaires thermodynamiquement stables; etc. Dans cette étape nous remarquons la transformation de la phase C49 vers la phase C54.

Il faut noter que la tendance actuelle pour les applications (surtout en micro et nanoélectronique) est de diminuer le plus possible la taille des parties actives d'un système jusqu'à l'échelle nanométrique. Donc, le fait de se trouver à l'échelle nanométrique influencera sur les étapes de la germination et de croissance des phases. Toujours en chapitre II nous avons assemblés les différentes études et littérature pour comprendre la redistribution des dopants lors de la formation des siliciures de titane et notamment aux interfaces.

Le chapitre III c'est la partie expérimentale de ce travail, qui consiste à l'élaboration de siliciure de titane par la méthode **PVD** (la déposition par pulvérisation physique), suivi par un recuit rapide à haute température et la caractérisation par des techniques de caractérisation physique tel que, le RBS pour comprendre la croissance et la formation de siliciure de titane, et le SIMS, qui permet de mesurer les profils des éléments qui constituent l'échantillon et plus particulièrement les dopants en fonction de la profondeur.

Le chapitre IV présente les résultats des techniques de caractérisation, l'utilisation de RBS, nous a permis de comprendre les mécanismes fondamentaux de la réaction entre un film de titane et le substrat de silicium qui nous a montré les différentes étapes de croissance des différentes phases.

On peut retenir que dans notre cas le mélange évolue directement vers une composition centrée sur TiSi_2 C54. Ceci se produit à travers une concurrence entre oxydation et siliciurisation.

La siliciurisation domine de plus en plus quand la durée et la température de recuit augmente donc, nous avons en quelque sorte cerner la gamme de température de formation du siliciure de titane. Pour la redistribution du dopant (l'Arsenic) la spectrométrie de masse des ions secondaires SIMS, nous a montré les profils des éléments en fonction de leurs profondeurs dans l'échantillon.

Nous avons remarqué une diffusion du dopant dans le même sens que le silicium. Ceci a été principalement interprété en termes de la solubilité de l'arsenic dans les différentes phases et le coefficient de ségrégation de ce dernier aux interfaces.

L'effet de cette redistribution sur la croissance du siliciure est négligeable dans certains cas (la dose, profondeur d'implantation et épaisseur du métal). Mais dans d'autres cas il semble que la cinétique de siliciurisation dépend fortement de la dose de l'As dans le substrat, allant jusqu'au blocage pour les doses importantes de l'arsenic.

Les paramètres qui gouvernent cette redistribution doivent être valables à la fois pour le dopant et pour les éléments d'alliages. La vitesse de formation des phases, la solubilité, la diffusion et la ségrégation sont les principaux facteurs qui dirigent la redistribution d'une impureté au cours de la croissance des phases.

La contribution de notre travail apparait bien dans le chapitre V, où nous avons développé du modèle EHF un modèle qui prend en compte la présence des dopants et son application sur nos résultats expérimentaux obtenus par les deux techniques de caractérisation.

Pour les effets des comportements des dopants sur le fonctionnement du transistor MOS nous apercevons ces effets aux niveaux de la source et de drain, par les techniques de caractérisation électrique en le chapitre VI qui a été focalisé sur les techniques caractérisations telles que pompage de charge (CP) et la technique de Tanner « Equilibrium Voltage Step » (EVS). Enfin, l'objectif du prochain travail c'est le développement de la méthode EVS pour quelle puisse prendre en considération les différents comportements des dopants dans les régions de source et de drain aux niveaux des interfaces silicium/isolant.

ملخص:

إن الهدف من هذا العمل هو تحسين و تعميق معارفنا بالمواد المستعملة في الصمام (transistors MOS). على مستوى المنبع و المصب (المورد)، توجد منطقتين جد مطعمة مصنوعة أساسا من السيليسيدات. هذه الأخيرة تسمح برفع سرعة التحول و ذلك بتخفيض مقاومات الاتصال ما بين السطوح في الصمام (Transistor MOS) مع التصغير إلى حد المقياس النانومتري؛ أصبح فهم الظواهر الحرارية الداخلة في عملية تكون السيليسيدات (silicides) مثل (الانتشار، التفاعل، التموقع، إعادة التموقع و حركية تكوين الأطوار) ضروريا. المرحلة الأولى من هذا العمل تركز على تطوير نموذج ترموديناميكي (thermodynamique) (مركز على) الحرارة الفعالة لتكوين. بعدها اتبعنا سلوك المطعم الزرنيخ dopant (Arsenic) خلال تكون السيليسيدات.. و هذا ما يستوجب تقنية التوصيف الوظيفي لوصف هذه العيوب. المرحلة الثانية من هذا العمل تركز على تطبيق التقنية الوظيفية ل: "Tanner (EVS)" التي تسمح لنا باسكتشاف تركيز الشيراك بالقرب من السطوح البينية Si-SiO₂ (7 A° et 17 A°)، و المناسبة لتوصيف العيوب في بنية MOS.

الكلمات المفتاحية: السيليسيدات, الزرنيخ, تقنية التوصيف الوظيفي, السطوح البينية Si-SiO₂

Résumé :

Avec la miniaturisation à une échelle nanométrique, la compréhension des phénomènes thermodynamiques mis en jeu lors de la formation des silicides tels que : (diffusion, réaction, ségrégation, redistribution et la cinétique de formation des phases) est primordiale. Le premier volet de notre travail consiste à développer un modèle thermodynamique basé sur la chaleur effective de formation. Ensuite nous avons suivi le comportement du dopant (l'Arsenic) au cours de formation des silicides. Le dopant est stable lorsqu'il se trouve en position substitutionnelle et qui ne diffuse pas en tant qu'une espèce isolée. Ce qui nécessite des techniques de caractérisation fonctionnelles pour décrire ces défauts. Ce que nous avons fait dans le deuxième volet de notre travail qui consiste à appliquer la technique de caractérisation fonctionnelle de Tanner « Equilibrium Voltage Step (EVS) », qui nous a permis l'exploration de la concentration des pièges en oxyde à proximité de l'interface Si-SiO₂, entre 7Å et 17Å, qui convient à caractériser les défauts dans la structure MOS.

Les mots clés : silicides, l'Arsenic, l'interface Si-SiO₂, Equilibrium Voltage Step (EVS)

Abstract:

The purpose of this work is to deepen and improve our knowledge of materials used in the MOS transistors, at the source and drain, two highly doped regions essentially made of silicide. The latter can increase the switching speed by reducing the contact resistance of the MOS transistors in the interface. The comprehension of thermodynamics' phenomena used during the formation of silicides such as: (diffusion, reaction, segregation, and redistribution kinetics of phase formation) is essential. The first part of our work is to develop a thermodynamic model based on the effective heat of formation. Then we followed the behavior of the dopant (arsenic) during formation of silicides. The dopant is stable when in the substitution position and do not diffuse as a species isolated. To move, he sought the assistance of point defects, as well as gaps self-interstitials, with which they form defects at the interfaces of the MOS structure; this requires functional characterization techniques to describe these defects. The second part of our work is to apply the functional technique (Tanner) "Equilibrium Voltage Step (EVS)", which led to the new explanation of the concentration of traps in the oxide near the Si - SiO₂ interface between 7Å and 17Å, which should characterize the defects in the MOS structure.

Key words : silicide, arsenic, interfaces of the MOS, Equilibrium Voltage Step (EVS)