

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

-----UNIVERSITE FERHAT ABBAS DE SETIF-----

THESE

Présentée à la faculté des sciences de l'Ingénieur
Département Electronique

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT D'ETAT

SPECIALITE : ELECTRONIQUE

Par

Mr Hocine KARMED

THEME

**CARACTERISATION DE COUCHES MINCES
DE SILICIURES DE METAUX REFRACTAIRES**

Soutenu le : 2007 devant le jury ci-dessous :

Pr DJAHLI Farid	Professeur à l'Université de Sétif	Président
Pr KHELLAF Abdelhafid	Professeur à l'Université de Sétif	Encadreur
Pr CHIKOUCHE Djamel	Professeur à l'Université de M'Sila	Examineur
Dr BENHAYA Abdelhamid	Maître de conférences à l'Université de Batna	Examineur
Dr ZEGADI Ameur	Maître de conférences à l'Université de Sétif	Examineur

REMERCIEMENTS

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur le Professeur Khellaf Abdelhafid qui m'a fait profiter de sa grande expérience durant ces années de recherche .

Je remercie Monsieur le Professeur CHIKOUCHE Djamel , Monsieur le Professeur DJAHLI Farid , Monsieur BENHAYA Abdelhamid Maître de conférences et Monsieur ZEGADI Ameer Maître de conférences d'avoir accepté de juger ce travail.

Enfin, je tiens à remercier particulièrement l'équipe de l'institut des matériaux de Nantes qui m'a permis de maîtriser plusieurs techniques d'analyse de surface.

Résumé :

La recherche de matériaux pour l'électronique a conduit à l'utilisation des siliciures de métaux réfractaires comme matériau d'interconnexion et de grille des transistors MOSFET.

Ces matériaux se caractérisent par une faible résistivité électrique .Nous avons déposé des couches minces de WSi_x par pulvérisation cathodique d'une cible composée. La composition de ces couches a été étudiée. D'autre part les impuretés qui peuvent avoir une contribution dans les propriétés de ces couches ont été étudiées par différentes méthodes d'analyse de surface .

Les résultats ont montré la non stœchiométrie des couches obtenues et la présence de certaines impuretés dans ces couches. La résistivité des couches minces après recuit est de l'ordre de $50\mu\Omega\text{-cm}$.

Mots clés : résistivité , caractérisation , recuit , WSi_x , impuretés.

Table des matières

Table des matières.....	1
Introduction.....	4
CHAPITRE I :Les siliciures de métaux réfractaires en microélectronique.....	7
1-Introduction.....	7
2-Résistivité des siliciures de métaux réfractaires.....	11
3-Diffusion dans les siliciures.....	12
CHAPITRE II : Techniques d'élaboration des couches minces.....	14
1-Introduction.....	14
2-Méthodes de dépôt des couches minces.....	15
2-1-Dépôt en phase vapeur chimique ("CVD").....	16
2-2-Dépôt en phase vapeur physique ("PVD").....	19
2-2-1-L'évaporation.....	19
2-2-2- Le dépôt ionique (Ion Plating)	21
2-2-3-L'ablation laser.....	22
2-2-4 -La pulvérisation cathodique.....	22
2-2-4-1-Description générale de la technique	23
2-2-4-2-Mécanisme de la pulvérisation cathodique	24
2-2-4-2-1-Introduction	24
2-2-4-2-2-Rendement de pulvérisation	25
2-2-4-2-3-La pulvérisation cathodique diode en courant continu.....	25
2-2-4-2-4-La pulvérisation cathodique haute fréquence.....	26
2-2-4-2-5-Pulvérisation cathodique magnétron.....	27
2-2-4-2-1-6 -Champ magnétique parallèle au champ électrique.....	28
2-2-4-2-1-7-Champ magnétique perpendiculaire au champ électrique.....	29
2-2-4-2-6-La pulvérisation réactive.....	30
CHAPITRE III : Méthodes de caractérisation des couches minces.....	32
-Introduction.....	32
1-La caractérisation morphologique.....	33
1-1-Microscopie électronique à balayage.....	33
1-2-Profilomètre.....	37
2-Diffraction des rayons X (XRD).....	38
3-caractérisation chimique.....	40
3-1-La microanalyse X.....	40
3-1-1-Principe	42
3-1-2-Fonctionnement.....	42
3-1-3-Analyses quantitatives	43
3-2-Spectroscopie d'électrons Auger.....	45
3-2-1-Mécanisme.....	45
3-2-2-Etude quantitative.....	48

3-3-Spectrométrie des photoélectrons	49
3-3-1-Principe.....	49
3-3-2 Energie des pics XPS.....	50
3-3-3-Désignation des pics XPS.....	51
3-3-4-Analyse des spectres.....	53
3-3-4-1 Position des pics.....	53
3-3-4-2-Largeur des pics.....	53
3-3-5-Etude quantitative par XPS.....	53
3-3-5-1-Traitement quantitatif des spectres XPS.....	53
3-3-5-2-Contenu spectral.....	55
3-3-5-2-1-Structures primaires.....	55
a-Contribution de la source des rayons X.....	55
b-Pics de photo-émission des électrons de cœur et séparation de multiplets.....	55
c - Pics associés à l'émission Auger.....	56
3-3-5-2-2-Structures secondaires	57
a-Pics satellites et fantômes provenant de la source des rayons X.....	57
b-Contribution de la structure d'état final.....	57
c-Pics associés aux pertes d'énergie des photoélectrons.....	58
3-3-5-3-Déplacements chimiques des niveaux de cœur	58
3-4-Spectrométrie par rétrodiffusion d'ions (RBS)	59
3-4-1-Principe général.....	59
3-4-2-Facteur cinématique	60
3-4-3-Sélectivité	61
3-4-4-Section efficace de Rutherford	61
3-4-5-Sensibilité de la méthode	63
3-4-6-Conditions expérimentales d'une analyse par RBS.....	63
3-4-7-Analyse en profondeur.....	64
3-4-8-Composition d'une couche mince contenant 2 éléments.....	65
3-5-Spectroscopie de masse des ions secondaires	66
3-5-1-Introduction.....	66
3-5-2-Applications.....	67
3-5-3-Principe.....	68
3-5-4-Ions primaires.....	68
3-5-4-Analyses de surface par SIMS	68
3-5-5-1-L'analyse élémentaire.....	69
3-5-5-2-régimes statiques et dynamiques.....	70
3-5-5-3-Analyse chimique.....	70
3-5-5-4-Analyse quantitative.....	70
3-5-5-5-L'utilisation du soufflage d'oxygène.....	70
3-5-5-6-Les profils en profondeur par analyse SIMS.....	72
3-5-6-Obtention des profils de profondeur en général.....	73
3-5-6-1-Effets dus à l'érosion ionique de la surface de la couches mince.....	74
3-6-Mesure de résistivité par la méthode des quatre pointes	77

CHAPITRE IV : Caractérisation des couches minces de WSi_x	79
1-Introduction.....	79
2-Dépôt des couches minces.....	80
3-Résultats de l'analyse par diffraction X.....	82
4-Résultats de l'analyse par RBS.....	84
5-Etude de la morphologie des couches minces par microscopie électronique à balayage	86
6-Mesure de l'épaisseur à l'aide du profilomètre	89
6-1-1-Recuit sous flux d'azote.....	91
6-1-2-Recuit sous vide	92
7-Résultats par microanalyse X	93
8-Etude de la résistivité des couches minces	95
8-2-Résistivité après recuit	95
8-3-Cas des Substrats chauds	97
8-4-Résistivité et structure cristalline.....	97
9-Etude des couches minces par AES	100
9-1-Analyse des couches minces de WSi _x avant érosion ionique.....	101
9-2-Etude des couches minces de WSi _x après érosion ionique de la surface.....	102
9-3-Analyse quantitative par AES.....	103
9-4-Profiles Auger des couches minces de WSi _x ..	104
9-4-1-Après recuit	108
10-Analyse des couches minces de WSi _x par XPS	110
10-1-Avant érosion ionique	110
10-2-Le déplacement chimique du silicium.....	111
10-3-Analyse après érosion ionique	112
10-3-1-Cas des couches minces non recuites	112
10-3-2-Cas des couches recuites.....	113
10-4-Analyse quantitative par XPS	114
-Conclusion.....	115
11-Analyse par spectrométrie de masse des ions secondaires	116
11-1-Introduction	116
11-2-Résultats de l'analyse de la surface des couches minces de WSi _x	117
11-2-1-Recherche des composés WSi ⁺ et WSi ₂ ⁺	121
11-3-Profil de répartition en profondeur par SIMS	123
11-3-1-Effets des bords du cratère	123
11-3-2-Elimination des effets des bords du cratère	124
11-3-3-Profiles des impuretés dans les couches minces	125
11-4-Analyse des couches	126
a-Cas des couches recuites.....	126
b-Cas des couches non recuites.....	126
11-5- Cas des couches déposées sur des substrats chauds	128
-Conclusion.....	128
Conclusion générale	130
Bibliographie	132

INTRODUCTION

Durant les vingt dernières années, l'utilisation des siliciures de métaux réfractaires (ou métaux thermo-résistants) dans le domaine de la micro-électronique n'a cessé d'occuper une place de plus en plus importante. En micro-électronique, les siliciures de métaux réfractaires sont utilisés comme matériau de contact des grilles des transistors MOSFET (metal-oxide-semiconductor field effect transistor) et d'interconnexion en technologies VLSI (intégration à très grande échelle) et ULSI (intégration à ultra haute échelle) en remplacement du polysilicium (silicium polycristallin) longtemps utilisé. Si le polysilicium se distingue par une bonne stabilité aux hautes températures et une bonne adhérence il a un inconvénient majeur qui est sa résistivité élevée (1000-1500 $\mu\Omega\text{-cm}$) [1]. En effet, la densité d'intégration devenant de plus en plus grande, les dimensions des interconnexions deviennent de plus en plus faibles et le poly-Si ne convient plus car le temps de réponse des circuits électriques devient élevé [2,3]. La recherche de nouveaux matériaux ayant des propriétés similaires à celle du poly-Si mais avec une résistivité plus faible a conduit à l'utilisation des siliciures de métaux réfractaires qui font partie des matériaux qui répondent à ces exigences. Parmi les principaux siliciures de métaux réfractaires qui ont été le plus étudiés citons les siliciures suivants: TiSi₂, MoSi₂, WSi₂, TaSi₂, CoSi₂, NiSi₂ et PtSi [4-8]. D'autres applications ont été envisagées telles que des couches réfléchissantes dans les photodiodes [9] ou des jauges de contraintes [10].

Différentes méthodes de croissance permettent d'obtenir ces siliciures sous forme de couches minces. Il est possible d'obtenir un même matériau sous forme de couches minces par plusieurs méthodes de croissance.

Cependant certaines propriétés telles que les propriétés électriques et mécaniques peuvent être différentes suivant la méthode utilisée pour la croissance des couches minces. La détermination de ces propriétés nécessite la mise en oeuvre de techniques appropriées de caractérisation des couches minces.

Dans cette thèse nous nous sommes volontairement limités à la description des techniques de

caractérisation concernant ce type de matériau et qui sont les plus utilisées, techniques que nous avons d'ailleurs mises en œuvre dans le cas des couches minces de WSi_x que nous avons élaborées.

Nous avons porté un intérêt particulier à la composition et aux impuretés dans les couches minces obtenues. En effet, la qualité des couches minces dépend fortement de la pureté des couches déposées, ce qui se traduit par un effet direct sur leurs propriétés électriques [11].

Dans le premier chapitre nous présentons une étude détaillée sur l'utilisation des siliciures de métaux réfractaires en microélectronique dans la fabrication des transistors MOSFET.

Dans le deuxième chapitre nous parlerons des différentes techniques de croissance des couches minces applicables aux siliciures de métaux réfractaires par CVD (chemical vapor deposition) et par PVD (physical vapor deposition). Les principes, avantages et inconvénients de ces techniques seront passés en revue.

Le troisième chapitre est consacré aux méthodes de caractérisation des couches minces telles que la caractérisation chimique (composition élémentaire, éléments chimiques présents, type de liaisons chimiques), la caractérisation morphologique (surface des couches minces et leur épaisseur), la caractérisation structurale (structure cristallographique) et en dernier la caractérisation électrique (résistivité électrique en particulier).

Le quatrième chapitre est consacré aux résultats expérimentaux de l'étude que nous avons menée sur l'un des siliciures de métaux réfractaires cités plus haut et qui est le siliciure de tungstène en couches minces. Des couches minces ont été déposées par la pulvérisation cathodique rf magnétron d'une cible composée.

En introduction de ce chapitre, nous décrivons la procédure et les conditions utilisées lors de la croissance des couches minces de siliciure de tungstène.

En premier nous exposons les résultats de l'étude de la structure cristallographique des couches minces par diffraction de rayons X (XRD).

Puis on s'est intéressé à la stœchiométrie des couches minces ainsi qu'à la concentration des impuretés dans ces couches. Cette étude s'est faite à l'aide de différentes méthodes d'analyses spectroscopiques. Si la rétrodiffusion d'ions (RBS) est une technique qui permet habituellement de déterminer la composition atomique, elle ne nous donne pas d'informations sur la surface ou l'interface couche mince-substrat. Dans ce dernier cas, nous avons alors utilisé d'autres méthodes d'analyse de surface telles que la spectrométrie d'électrons Auger (AES), la spectrométrie de photoélectrons (XPS) et la spectrométrie de

masse d'ions secondaires (SIMS) .Des profils de répartition en profondeur de différents éléments dans les couches déposées ont été obtenus par ces méthodes.

En dernière partie on présente les résultats des mesures de résistivité électrique des différentes couches minces déposées.

Ces différentes analyses ont été menées de manière systématique sur les couches minces avant recuit et après recuit sous flux d'azote.

Une brève conclusion mettra en avant les résultats de cette étude.

CHAPITRE I

LES SILICIURES DE METAUX REFRACTAIRES EN MICRO-ELECTRONIQUE

1-Introduction

La fabrication de circuits intégrés avec une haute densité d'intégration de composants (en technologie VLSI ou ULSI) est un sujet d'actualité et qui incite à la recherche de nouveaux matériaux permettant d'obtenir les meilleurs résultats. L'intérêt pour cette technique est du aux avantages qu'elle offre . Parmi ces avantages on peut citer :

- le nombre de composants intégrés très grand,
- les circuits électriques sont plus rapides,
- la consommation électrique est plus faible.

Les dimensions des composants devenant de plus en plus réduites, il est devenu impératif d'étudier de nouveaux matériaux qui servent de grilles dans les structures MOS, d'interconnexions et de contacts ohmiques (*figure I-1*) . Des propriétés telles qu'une faible résistivité électrique et aussi une bonne tenue aux températures élevées sont requises pour ces matériaux (voir *table I-1*)

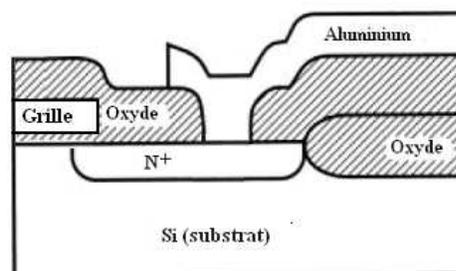


Figure I-1 : Contact entre l'Aluminium et la région active de silicium (fortement dopée)

Matériau	Résistivité des couches minces ($\mu\Omega\text{-cm}$)	Point de fusion ($^{\circ}\text{C}$)
Al	2.7-3.0	660
W	8-15	3410
Cu	1.7-2.0	1084
Ti	40-70	1670
PtSi	28-35	1229
TiSi ₂	13-16	1540
WSi ₂	30-70	2165
CoSi ₂	15-20	1326
NiSi	14-20	992
TiN	50-150	2950
Poly-Si (fortement dopé)	450-1000	1417

Table I-1 : propriétés de quelques matériaux servant d'interconnexion

L'aluminium couramment utilisé en technologie MOSFET et malgré l'avantage de sa faible résistivité, présente cependant certains inconvénients. L'aluminium a une faible stabilité chimique et un point de fusion bas (660°C à l'état pur). D'autre part, il présente aussi les problèmes d'électro-migration. Le problème fondamental est cependant que l'aluminium interdiffuse avec le silicium à des températures supérieures à 400°C [12]. Ces températures sont courantes dans les processus de fabrication des circuits intégrés.

Ce problème conduit à l'apparition de phénomène de "spiking" comme il est montré à la *figure I-2*. Cet effet limite l'utilisation de l'aluminium à l'étape finale du procédé de fabrication des circuits intégrés. De plus, la migration des atomes d'aluminium crée des contraintes [13] qui à leur tour créent des dommages dans le matériau. Durant ce processus, les contraintes dans le matériau provoquent l'apparition de monticules d'aluminium à la surface de la couche d'aluminium ou de trous dans cette même couche.

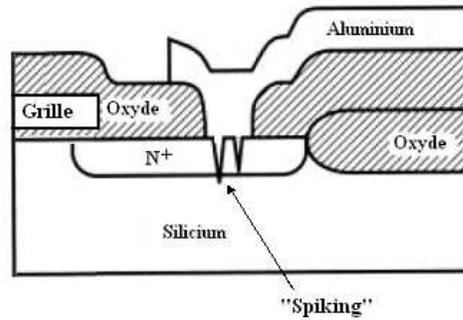


Figure I-2 : Région de contact "interconnexion" Si-Al montrant le phénomène de "spiking" de l'aluminium dans la région active du Si . Le silicium diffuse dans l'aluminium et l'aluminium va occuper ainsi l'espace vide créé dans le substrat de silicium.

Comme en VLSI, les dimensions deviennent de plus en plus réduites, la constante de temps correspondante augmente et entraîne aussi une décroissance de la vitesse de réponse du circuit. La profondeur des jonctions étant très petite (0,1-0,2 μm), l'interdiffusion de l'aluminium et du silicium devient critique. On peut y avoir formation de "trous" dans les jonctions ou de courts circuits. D'autre part, les résistances parasites au niveau des régions source et drain augmentent.

A causes de ces inconvénients, l'aluminium a été remplacé par du silicium polycristallin (polysilicium) pour réaliser les interconnexions. Cependant l'inconvénient majeur du poly-Si est sa résistivité élevée (1000 à 1500 $\mu\Omega\text{-cm}$). Pour diminuer sa résistivité, le poly-Si a été très fortement dopé mais la valeur de la résistivité obtenue reste élevée pour pouvoir être exploitée dans la fabrication des circuits intégrés. On a alors remplacé le polysilicium par des métaux réfractaires tels que Co, W, Mo, Ti, Ta ... Ces métaux, s'ils présentent une faible résistivité, ils se comportent cependant mal en présence d'agents chimiques et aussi dans le milieu oxydant utilisés durant le processus de fabrication. Tous ces inconvénients ont été surmontés par l'utilisation des siliciures de ces métaux réfractaires.

L'utilisation d'une couche de siliciure sur du polysilicium (cette structure est appelée "*polycide*": polysilicon silicide), a pour effet, non seulement de réduire d'un facteur 10 la résistance de surface, mais aussi de maintenir l'interface poly-silicium / SiO_2 stable [14].

D'autre part, une couche de siliciure, intercalée entre l'aluminium et le silicium, permet de diminuer la valeur de ces résistances parasites.

Cette couche de siliciure, si elle permet la diminution des résistances parasites, n'empêche pas l'interdiffusion de l'aluminium et du silicium. Cette couche de siliciure doit être

surmontée d'une deuxième couche mince formée d'un matériau qui empêche cette interdiffusion et joue donc le rôle de barrière de diffusion.

Cette couche mince peut être formée par exemple d'une structure TiSi_2/TiN (figure I-3) et elle constitue une barrière de diffusion efficace [15-17].

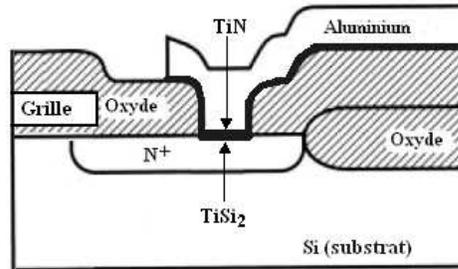


Figure I-3 : structure multicouche avec la barrière de diffusion TiSi_2/TiN au niveau du contact Si-Al

Plusieurs siliciures de métaux réfractaires ont été utilisés pour former cette couche composite siliciure/polysilicium. Des couches minces de résistivité inférieure à $100 \mu\Omega\text{-cm}$ ont été obtenues avec différents siliciures de métaux réfractaires tels que WSi_2 , MoSi_2 , TiSi_2 , CoSi_2 , TaSi_2 [18-22].

Dans la technologie dite "auto-alignée" (self-aligned), où l'aluminium a été remplacé par le polysilicium qui sert comme grille dans les structures MOS, les grilles sont réalisées en début de procédé de fabrication, avant l'implantation source-drain. Les différentes étapes de fabrication sont représentées à la (figure I-4). La caractéristique du MOSFET dans une autre technique est la fabrication de la grille, de la source et du collecteur en siliciure de métal réfractaire en auto-alignement et isolés les uns des autres, même sans cales d'espacement autour de la grille. Une partie essentielle du procédé de fabrication est la siliciuration par implantation d'ions à travers le métal provoquant le mélange induit par le faisceau ionique du métal et du silicium à travers l'interface avec les recuits appropriés pour former les siliciures de métaux réfractaires de haute qualité en auto-alignement avec les motifs de silicium, et ceci avec une bonne reproductibilité.

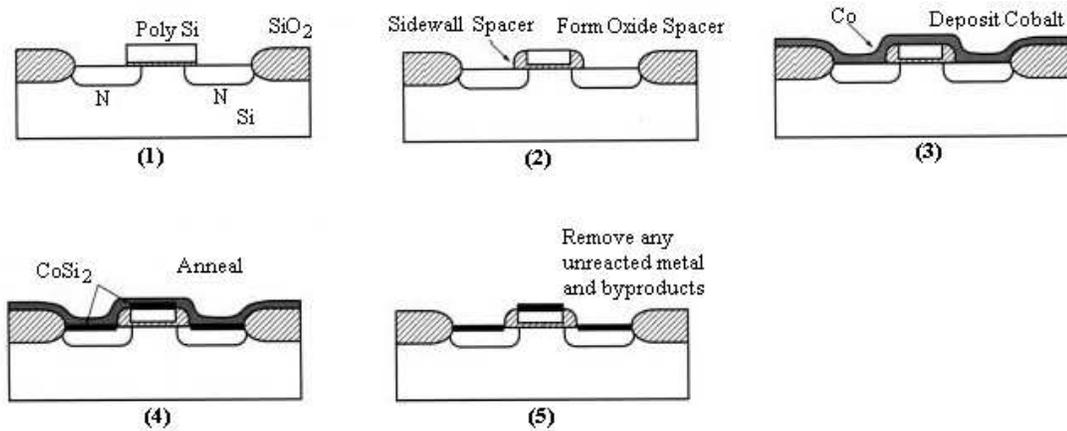


Figure I-4 : Etapes de fabrication d'un MOSFET par le procédé Salicide (self-aligned silicide) dans le cas du CoSi_2

2-Résistivité des siliciures de métaux réfractaires

La résistivité électrique est l'une des propriétés les plus importantes des siliciures de métaux réfractaires. C'est un critère important lorsque ces siliciures sont utilisés pour la métallisation dans les circuits intégrés. Différentes méthodes d'élaboration permettent d'obtenir des couches minces de siliciures de métaux réfractaires.

La *table I-2* donne des valeurs de la résistivité de quelques siliciures de métaux (après recuit). La méthode d'élaboration est citée pour chaque siliciure.

La résistivité des couches minces d'un même siliciure varie selon la méthode d'élaboration utilisée. Par exemple, et après recuit, les couches minces de WSi_2 élaborées par copulvérisation ont une résistivité de l'ordre de $70 \mu\Omega\text{-cm}$ et une résistivité de 35 à $60 \mu\Omega\text{-cm}$ lorsqu'elles sont élaborées par LPCVD.

Le rôle des impuretés dans les processus de métallisation est très significatif en technologie VLSI. La présence des impuretés peut considérablement affecter la croissance en phase solide des siliciures comme les propriétés électriques, structurales, et mécaniques des siliciures formés. La résistivité de la couche mince, la taille des grains, et la contrainte induite pendant tout le processus de formation sont affectés par la présence des impuretés dans le film de siliciure [23,24]. En particulier, l'oxygène est connu pour être un contaminant primaire dans des réactions de métal-silicium et son effet sur la formation du siliciure a fait de nombreux articles dans le passé [25,26, 27]. En outre, la reproductibilité de la couche mince de siliciure peut être affectée par la présence d'impuretés telles que l'oxygène. Afin d'éviter des effets non désirés et d'obtenir un meilleur contrôle du processus de croissance des couches minces, une bonne compréhension du mécanisme qui affecte la réaction métal-silicium est nécessaire.

Siliciure	Méthode d'élaboration	Température de recuit (°C)	Résistivité ($\mu\Omega\text{-cm}$)
TiSi ₂	Métal sur polysilicium	900	13-16
	Copulvérisation	900	25
HfSi ₂	Métal sur polysilicium	900	45-50
	Pulvérisation d'une cible composée	900	60-70
VSi ₂	Métal sur polysilicium	900	50-55
TaSi ₂	Métal sur polysilicium	1000	34-45
	Pulvérisation d'une cible composée	1000	50-55
CrSi ₂	Métal sur polysilicium	700	600
MoSi ₂	Métal sur polysilicium	1100	90
	Pulvérisation d'une cible composée	1000	100
Wsi ₂	Pulvérisation d'une cible composée	1000	70
FeSi ₂	Métal sur polysilicium	700	>1000
CoSi ₂	Métal sur polysilicium	900	18-20
	Pulvérisation d'une cible composée	900	25
NiSi ₂	Métal sur polysilicium	900	50
	Pulvérisation d'une cible composée	900	50-60

Table I-2 :Résistivités de quelques siliciures

3-Diffusion dans les siliciures

Les différentes études effectuées sur les siliciures de métaux réfractaires ne donnent que rarement des renseignements au sujet de la diffusion des impuretés d'origines diverses dans les siliciures. Les éléments résultants des réactions chimiques en phase vapeur tels que le fluor, le chlore...s'incorporent dans les couches durant leur croissance . Il ne faut pas aussi oublier que les substrats en silicium utilisés sont dopés , même si leur degré de dopage reste faible. Ces impuretés vont diffuser durant l'opération de recuit . Les substrats que nous utilisons sont aussi recouverts d'une couche d'oxyde natif et il serait intéressant de savoir si les impuretés à l'interface siliciure-substrat diffusent ou non, et de quelle manière, dans les siliciures après traitement à haute température.

Le rôle joué par la couche d'oxyde SiO_2 en tant que barrière de diffusion entre la couche mince et le substrat est important [28,29,30]. La formation des siliciures a lieu même en présence de l'oxygène dans le substrat [31]. Cependant, la présence de cette couche d'oxyde natif retarde la réaction entre la couche de métal déposée et le substrat de silicium à cause de la migration des atomes de la surface de la couche mince vers l'interface métal/Si lors du recuit [32] .

On peut résumer les principaux avantages de l'utilisation des siliciures de métaux réfractaires comme suit :

- Une faible résistance ,
- un bon processus compatible avec le Si,
- une absence ou faible électromigration,
- une gravure sèche facile ,
- un bon contact avec les autres matériaux.

Cependant , on rencontre toujours des problèmes lorsqu'on travaille à haute densité d'intégration.

CHAPITRE II

TECHNIQUES D'ELABORATION DES COUCHES MINCES

1-Introduction

Les applications des couches minces sont multiples, toutefois on trouve toujours à la base le même principe : utiliser un matériau composite dont les propriétés de surface soient différentes de celles du matériau massif.

On utilise ensuite ces matériaux ainsi recouverts dans un nombre croissant d'applications telles que :

- microélectronique,
- dispositifs électro-optiques,
- cellules solaires,
- isolation thermique,
- optique,
- prévention des corrosions chimiques,
- tribologie, outils de coupe,
- bio-technologies,
- résistance aux corrosions à haute température,
- décoration, etc.

Une grande variété de matériaux est utilisée pour produire ces couches superficielles, appelées plus généralement "couches minces" . Les microstructures, et donc les propriétés des couches, peuvent varier très largement, permettant la conception et la réalisation de nouveaux matériaux avec des propriétés uniques.

Il y a toujours trois étapes dans la formation d'un dépôt en couche mince :

- 1- Synthèse ou création de la ou des espèces à déposer.
- 2- Transport de ces espèces de la source vers le substrat.
- 3- Dépôt sur le substrat et croissance de la couche mince.

Ces étapes peuvent être complètement séparées les unes des autres ou être superposées selon le processus suivi.

Le choix, d'une technique de dépôt de couches minces, dépend de plusieurs facteurs parmi lesquels:

- Le matériau à déposer,
- la vitesse de dépôt désirée,
- Les limites imposées par le substrat, telle que la température maximum de dépôt,
- L'adhérence du dépôt sur le substrat

Nous allons maintenant décrire différentes techniques de dépôt des couches minces qui sont utilisables dans le cas des siliciures de métaux réfractaires.

2-Méthodes de dépôt des couches minces

On parle de couche mince lorsque l'épaisseur du film déposé est inférieure ou de l'ordre du μm . Il existe un grand nombre de techniques utilisant les produits en phase vapeur pour réaliser des couches minces ; elles peuvent être classées en deux groupes. Le premier groupe englobe les méthodes qui se basent sur des réactions chimiques) [33] où l'on trouve les dépôts chimiques en phase vapeur (Chemical Vapour Deposition- CVD); c'est un procédé exploité industriellement depuis de nombreuses années dans des secteurs d'activité très variés (électronique, aéronautique, décoration...). L'inconvénient le plus important qui limite la diffusion des techniques CVD dans l'industrie est la température élevée ($>800^\circ\text{C}$) nécessaire pour la décomposition thermique des halogénures gazeux utilisés pour réaliser les dépôts . De plus, ces techniques comportent des processus complexes et mettent en présence des produits toxiques et/ou explosifs donc dangereux pour l'homme et aussi pour l'installation elle-même car la croissance des couches se fait dans une atmosphère réactive qui peut attaquer le substrat ou l'équipement.

Le second groupe englobe les techniques de dépôts physiques qui se basent soit sur un processus d'évaporation thermique, soit sur un processus d'éjection de matière par pulvérisation (sputtering). Les techniques de dépôts physiques en phase vapeur (PVD) [34,35] sont parmi les applications les plus utilisées pour réaliser des couches minces du fait des basses températures utilisées [36] par rapport aux autres techniques comme les dépôts CVD qui nécessitent des températures élevées ($> 800^\circ\text{C}$) [37]. L'objectif est de transférer des atomes d'une source solide ou liquide sur un substrat où se condensent des couches qui se construisent grâce aux éléments libérés par la source à l'état gazeux.

Parmi les techniques physiques les plus utilisées pour la fabrication des couches métalliques minces, on trouve la pulvérisation cathodique ; elle est notamment utilisée dans l'industrie des semi-conducteurs, mais aussi pour la réalisation des dépôts décoratifs .

La pulvérisation cathodique présente de grands avantages tels que : une surface importante de la source, un meilleur contrôle de la composition des couches ainsi qu'une grande flexibilité selon les types des dépôts souhaités. A l'origine, la pulvérisation était effectuée au moyen d'une décharge luminescente en courant continu. Cette méthode, encore largement utilisée à l'heure actuelle, a rapidement montré ses limites : faible vitesse de dépôt et impossibilité de réaliser correctement des dépôts de type céramiques. De ce fait, cette méthode de réalisation de dépôt est de plus en plus remplacée par la décharge plasma radiofréquence ou améliorée par l'adjonction d'un champ magnétique radial à la cible et perpendiculaire au champ électrique, qui a pour effet d'accroître la trajectoire des électrons émis par la cible et donc d'augmenter le taux d'ionisation dans le plasma, ce qui donne accès à de plus grandes vitesses de dépôt dans les applications industrielles.

2-1-Dépôt en phase vapeur chimique ("CVD")

Le dépôt en phase vapeur chimique (CVD) est une méthode dans laquelle le ou les constituants d'une phase gazeuse réagissent pour former un film solide déposé sur un substrat.

Les composés volatils du matériau à déposer sont éventuellement dilués dans un gaz porteur et introduits dans une enceinte où sont placés les substrats. La couche mince est obtenue par réaction chimique entre la phase vapeur et le substrat chauffé. Dans certains cas, une élévation de température est nécessaire pour maintenir la réaction chimique. La technique CVD met en jeu un ensemble de réactions chimiques, un processus thermodynamique et cinétique et un phénomène de transport. La réaction chimique détermine la nature, le type et les espèces présentes.

Il existe deux types de réacteurs: le réacteur à paroi chaude et le réacteur à paroi froide. Dans le cas du réacteur à paroi chaude (*figure II-1*), ce dernier est chauffé directement, ce qui permet d'opérer à plus faible pression: à peu près 70 mtorr. Les dépôts se produisent sur les substrats, mais aussi sur les parois (technique LPCVD : Low Pressure Chemical Vapor Deposition). Un nettoyage régulier des parois du réacteur est donc obligatoire [38].

Dans le cas du réacteur à paroi froide (*figure II-2*), seul le substrat est chauffé, si bien que la réaction n'est effective qu'au niveau du substrat chauffé; Par exemple lors de la croissance de couches minces $TiSi_2$, les substrats de silicium sont chauffés à l'aide d'une lampe halogène au tungstène entre 660 et 780°C [39]. Dans certains cas, une élévation de température se produit à pression atmosphérique (technique APCVD : Atmospheric Pressure Chemical

Vapor Deposition). L'APCVD a été notamment utilisée pour l'obtention de couches minces de SiO₂ [40].

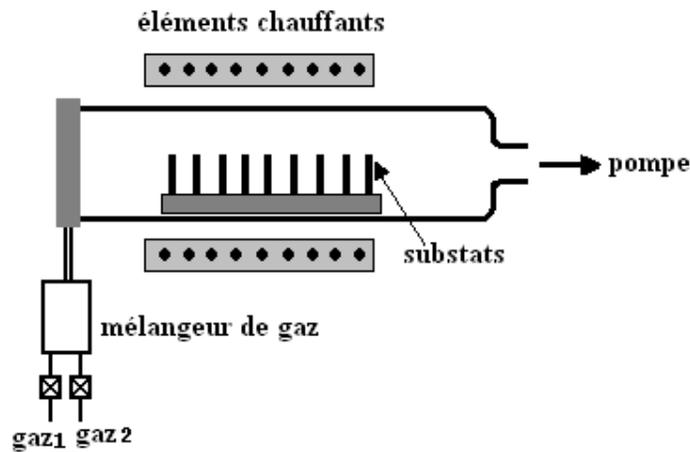
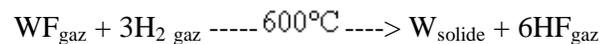
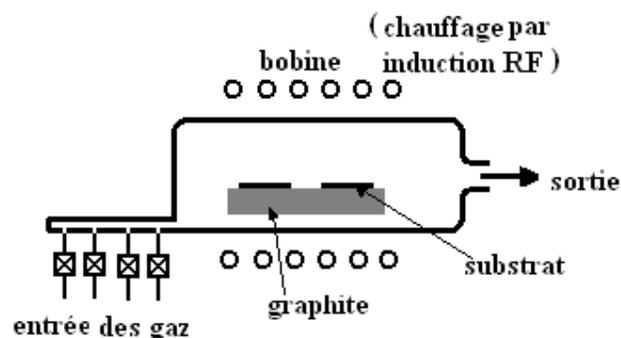


Figure II-1 Schéma de principe de dépôt en phase vapeur chimique (CVD), réacteur à paroi chaude

A titre d'exemple, le dépôt d'un film de tungstène très réfractaire peut se faire à l'aide d'une méthode décrite par l'équation suivante :



Cette formule implique que si l'on mélange deux gaz WF et H₂, une couche de tungstène peut être obtenue. Avec la méthode CVD, il est possible de déposer des matériaux métalliques, diélectriques et composites .



FigureII-2 :Schéma de principe de dépôt en phase vapeur chimique (CVD), réacteur à paroi froide

La réaction chimique peut être activée à l'aide d'un plasma. Cette méthode s'appelle "CVD plasma" ou PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition).

Dans ce cas, il y a création en plus de particules énergétiques. Le plasma est un gaz totalement ou partiellement ionisé contenant à la fois des molécules ionisées, des molécules neutres, des radicaux et des électrons. Les ions du plasma sont formés par collision entre atomes et électrons. L'électron éjecté d'un atome produit un ion positif, qui peut lui-même produire d'autres ions et éjecter des électrons. Ces ions énergétiques générés par le plasma participent à la croissance de la couche mince sous différents aspects [41]. Le plasma est créé par un signal électrique radiofréquence, à 13.56 MHz, qui active une décharge lumineuse dans un mélange gazeux placé entre deux électrodes. Les électrons libres créés par la décharge sont accélérés par le champ électrique appliqué. Ils acquièrent ainsi suffisamment d'énergie pour provoquer, par collision, l'ionisation et la dissociation des gaz de réaction. Les espèces réactives s'adsorbent alors à la surface du substrat et génèrent le dépôt d'une couche mince. Le principe de cette méthode de dépôt est présenté dans la *figure II-3*.

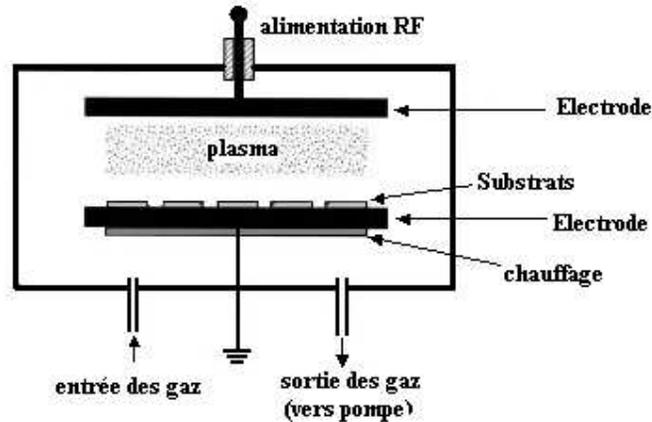


Figure II-3 : Principe du dépôt par PECVD

Cette méthode permet de déposer des couches à des températures inférieures à celles utilisées en CVD et ainsi de diminuer l'énergie dépensée pour le chauffage en PVD. En effet, lors d'un dépôt par PECVD, l'apport d'énergie de la décharge lumineuse créée par le plasma est suffisant pour engendrer les réactions nécessaires à la formation du dépôt à des températures assez basses, typiquement entre 200 et 400°C. Cette technique est utilisée quand on veut déposer des couches minces sur des substrats qui ne peuvent pas supporter des températures relativement élevées [42]. L'entretien de la décharge lumineuse nécessite de travailler dans une gamme de pression comprise entre 1 mTorr et 10 Torr afin d'obtenir une densité d'électrons suffisante et permettre ainsi l'allumage du plasma. La technique PECVD est donc une technique basse température et basse pression. La puissance de la radio-

fréquence est généralement comprise entre 100 W et 1 kW pour le type de machine de dépôt utilisé. La technique permet également des vitesses de dépôt importantes, comprises entre 100 nm et 1 $\mu\text{m}/\text{min}$, une bonne reproductibilité des dépôts ainsi qu'une faible contamination des couches obtenues.

La fabrication de couches minces métalliques grâce à ces méthodes s'est particulièrement développée ces dernières années. Les avantages de ce procédé sont les suivants : il est facile d'obtenir un assez grand nombre d'éléments ou de composés chimiques.

On obtient une bonne qualité des couches, et une bonne adaptabilité dans une chaîne de production et un excellent recouvrement des marches [43,44] telle que la marche entre le drain et la grille. De plus, elle offre la possibilité de réaliser des dépôts sélectifs [45,46], ce qui permet d'éliminer une étape de gravure et de planarisation de la surface. Les inconvénients sont les suivants : les couches sont peu denses, elles sont souvent contaminées par des gaz très réactifs issus de la réaction chimique (hydrogène, fluor, chlore...), tous les matériaux ne peuvent être déposés par CVD, et le système de dépôt est d'une mise en œuvre relativement lourde.

Il est à noter aussi que dans le cas des siliciures de métaux réfractaires, seul le siliciure de tungstène en couches minces peut être obtenu par CVD.

2-2-Dépôt en phase vapeur physique ("PVD")

Le dépôt en phase vapeur physique (PVD) présente beaucoup d'avantages par rapport au dépôt en phase vapeur chimique, par exemple les couches sont denses, le processus est facile à contrôler et il n'y a pas de pollution.

2-2-1-L'évaporation

Cette méthode consiste simplement à évaporer ou à sublimer le matériau à déposer dans un creuset sous vide en le chauffant à haute température. Le matériau évaporé est déposé par condensation sur le substrat à recouvrir et une couche est formée sur le substrat. Il existe plusieurs méthodes pour chauffer le matériau : à l'aide d'un filament réfractaire par effet Joule, à l'aide d'un faisceau d'électrons intense et énergétique, typiquement 5 à 10 KeV ou à l'aide d'un laser. Le premier sert à l'évaporation de matériau facile à fondre et le deuxième sert à l'évaporation de matériaux réfractaires. La vitesse de dépôt dépend de la température de la source, de la distance entre le creuset et le substrat mais aussi du coefficient de collage des espèces évaporées sur le substrat. Elle varie classiquement de 1 nanomètre par minute à

10 micromètres par minute. La pression de travail est $< 10^{-2}$ mtorr . Le schéma de principe est présenté sur la *figure II-4*.

L'évaporation est la méthode la plus simple car il n'est pas nécessaire d'injecter un gaz pour créer un plasma, alors que les autres méthodes PVD ont besoin du plasma comme ²²intermédiaire. Cependant, certains problèmes spécifiques à l'évaporation existent : il est difficile de déposer des matériaux très réfractaires ou à faible tension de vapeur. Cette méthode ne permet pas de maîtriser facilement la composition chimique dans le cas d'un alliage par suite d'un effet de distillation du composant le plus volatil. Un autre inconvénient de l'évaporation est un coefficient de collage S_c élevé ($S_c \sim 1$) et qui a pour expression :

$$S_c = \frac{\text{nombre de particules déposées}}{\text{nombre de particules incidentes}} .$$

Très peu de particules incidentes rebondiront de leur endroit d'impact initial pour se redéposer sur une autre partie de la surface de la couche . On obtient des couches avec une mauvaise couverture des marches pouvant exister à la surface de ces couches. Elles peuvent être aussi contaminées par réaction avec le creuset, avec le filament et surtout par le dégazage des parois induit par l'échauffement ou le bombardement des électrons. Dans le cas de l'évaporation par faisceau d'électrons, les rayons X mous émis peuvent être à l'origine de défauts cristallins .

L'évaporation reste toutefois une méthode particulièrement appréciée car elle conduit à l'élaboration de matériaux très purs et d'autant plus purs que la pression pendant le dépôt est faible. La pression dans les systèmes d'évaporation classiques demeure le plus souvent inférieure à 10^{-6} torr pendant le dépôt et elle est particulièrement basse dans les systèmes d'épithaxie par jets moléculaires .

De nos jours l'évaporation est une méthode utilisée à des fins expérimentales , elle n'est que rarement utilisée dans la technologie moderne de fabrication des circuits intégrés.

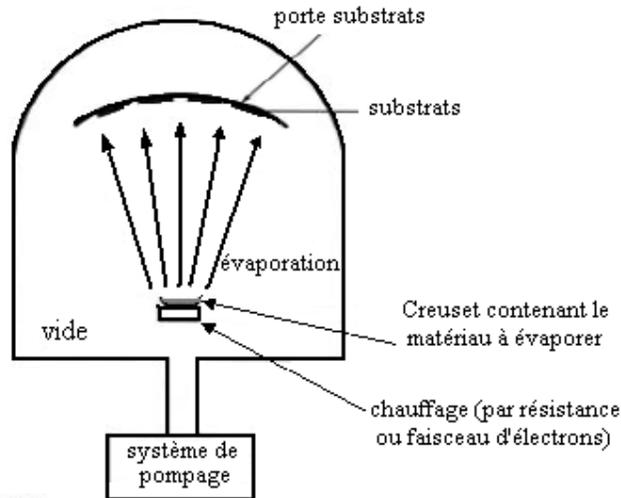


Figure II-4 : Schéma de principe d'un système de chauffage par un faisceau d'électrons

2-2-2- Le dépôt ionique (Ion Plating)

C'est une évaporation assistée par plasma ou un dépôt ionique. Cette technique couple l'évaporation sous vide classique, avec une pression un peu plus élevée, à l'utilisation d'un plasma (voir figure II-5). La terminologie devient ici très délicate: en effet, non seulement il s'agit à la fois de PVD et de CVD, mais en plus il est nécessaire de bien définir ce que l'on entend par évaporation réactive et dépôt ionique.

- soit le gaz employé est neutre, auquel cas le plasma va être le siège de réactions d'échanges de charges entre le métal issu du creuset non chargé et le gaz ionisé : il s'agit alors d'un dépôt ionique en atmosphère non réactive. Par exemple, avec du titane et de l'argon, la réaction dans le plasma sera $Ti + Ar^+ \longrightarrow Ti^+ + Ar$: des ions de titane se déposent, donnant une couche plus dense qu'avec une évaporation simple ;

- soit, le gaz est réactif, auquel cas le plasma va être le siège de réaction chimique entre le métal issu du creuset et le gaz : il s'agit alors d'un dépôt ionique en atmosphère réactive ou évaporation réactive. Par exemple, avec du titane et de l'azote, la réaction simplifiée sera $Ti + N^+ \longrightarrow TiN^+$: le TiN déposé est très dense du fait des ions.

Pour faire respectivement des dépôts de nitrures, d'oxydes ou de carbures, on utilise pour le plasma des gaz réactifs à base d'azote, d'oxygène ou de carbone.

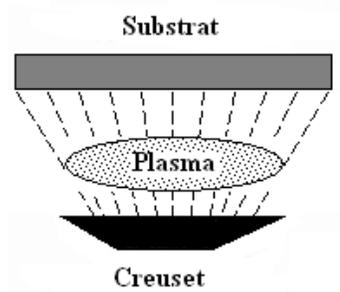


Figure II-5 : Schéma de principe de l'évaporation assistée par plasma ou dépôt ionique.

En général cette technique s'emploie en deux temps, à savoir le chauffage du creuset puis l'ionisation par le plasma des particules évaporées. Néanmoins, le plasma peut être utilisé non seulement pour l'ionisation, mais aussi pour le chauffage de la charge [47].

2-2-3-L'ablation laser

Il s'agit aussi d'une méthode d'évaporation sous vide, l'énergie étant apportée par l'impact d'un faisceau laser de puissance élevée, typiquement laser excimère [48] ou laser YAG. Si la densité de l'énergie du faisceau pulsé utilisé excède une certaine valeur dépendant du matériau, l'absorption de l'énergie du faisceau laser provoque l'éjection de particules de la surface [49]. Un avantage considérable est de pouvoir utiliser des cibles de très petites dimensions, l'ablation se produisant sur une surface de quelques millimètres carrés.

Cette technique permet de déposer des couches minces stœchiométriques car la composition du matériau est assez bien conservée durant l'opération de dépôt [50].

Cette méthode présente l'avantage de ne nécessiter aucune source thermique polluante à l'intérieur de l'enceinte, ce qui est un avantage très significatif pour les dépôts effectués dans un environnement ultravide.

2-2-4-La pulvérisation cathodique

Les systèmes de pulvérisation cathodique bénéficient d'une très grande popularité en milieu industriel. Ils sont moins performants que le procédé CVD au niveau du nombre de couches traitées simultanément et de la vitesse de dépôt, mais incontestablement, ils sont plus simples à mettre en œuvre et ils permettent le dépôt de n'importe quel matériau solide à température ordinaire, surtout des matériaux difficiles à évaporer. Bien entendu, on ne peut pas pulvériser les solides organiques peu stables à cause de l'augmentation de la température. Les polymères, qui possèdent de très longues chaînes moléculaires, ne peuvent pas être pulvérisés non plus. Les matériaux très volatils posent souvent des problèmes de déficience conduisant

à des couches non stœchiométriques à cause du système de pompage. Ces mêmes effets sont observés dans le cas de la méthode d'évaporation.

La pulvérisation cathodique connaît un grand succès dans le domaine de l'élaboration des métaux et des diélectriques.

En pulvérisation cathodique nous distinguons la pulvérisation simple et la pulvérisation réactive. Dans la pulvérisation simple l'atmosphère de la décharge est chimiquement neutre, c'est-à-dire que l'on produit un vide de 10^{-6} torr. On injecte ensuite le gaz d'argon pur pour créer le plasma. Dans le cas de la pulvérisation cathodique réactive l'atmosphère du plasma est réactive, c'est-à-dire que l'on introduit un certain pourcentage de gaz actif dans l'argon, par exemple de l'azote N_2 ou de silane SiH_4 . Dans chacun de ces cas, la cible peut être constituée d'un élément simple ou bien d'un composé. On peut aussi pulvériser des cibles différentes constituées d'élément simple (copulvérisation) [51]. Il existe différents types de systèmes de pulvérisation cathodique, suivant le mode de création du plasma ou la nature de la cible (conductrice ou isolante) : diode à courant continu, triode à courant continu, ou haute fréquence.

2-2-4-1-Description générale de la technique

Le matériau à déposer appelé matériau cible est introduit dans l'enceinte à vide, sous forme d'une plaque de quelques millimètres d'épaisseur et de dimensions sensiblement égale à celle de la pièce à recouvrir (voir *figure II-6*).

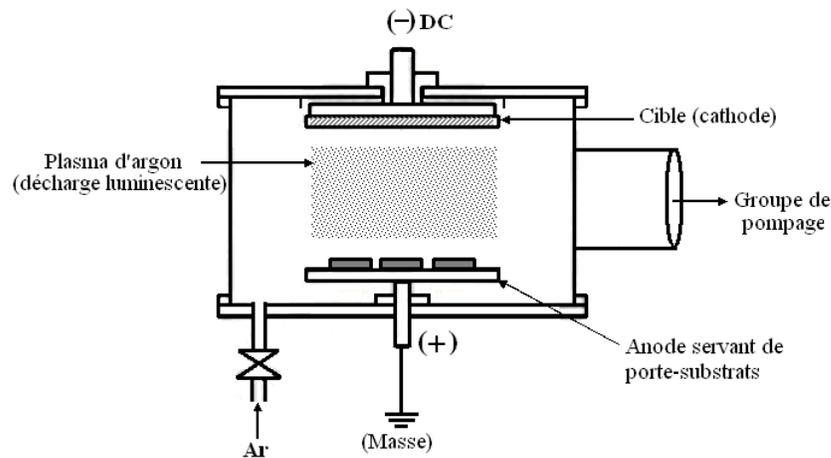


Figure II-6 : schéma du bâti de pulvérisation cathodique (en DC)

Cette cible est fixée sur une électrode refroidie (la cathode) qu'on porte à une tension négative de 3 à 5 kV. Une deuxième électrode (l'anode) est disposée parallèlement à la cible, à une distance de quelques millimètres. Dans de nombreux cas l'anode sert de porte substrat, elle est généralement maintenue à la masse, ce qui facilite cette utilisation.

Si la pression résiduelle dans l'enceinte est comprise entre 1 Pa et 10^2 Pa, le champ électrique créé entre les deux électrodes provoque l'ionisation du gaz résiduel. Cette ionisation apparaît sous forme d'un nuage luminescent, localisé entre les deux électrodes. C'est ce phénomène que l'on observe dans les tubes fluorescents. Au même moment, un courant électrique s'établit entre les deux électrodes : le gaz résiduel est devenu conducteur, il contient alors :

- des électrons, qui sont attirés par l'anode,
- des ions positifs qui sont attirés par la cible (cathode). Si on place une pièce devant la cible, on observe que cette pièce se recouvre progressivement d'une couche du même matériau que celui de la plaque constituant la cible. Le dépôt est dû à la condensation d'atomes provenant de la cible, expulsés de celle-ci sous l'effet de l'impact.

2-2-4-2-Mécanisme de la pulvérisation cathodique

2-2-4-2-1-Introduction

Plusieurs hypothèses ont été avancées quand au mécanisme de la pulvérisation cathodique, aucune n'étant totalement acceptable mais on peut toutefois se baser sur la théorie des moments de Whener : le taux de pulvérisation cathodique dépend de la masse des ions autant que de leur énergie, il est très sensible à l'angle d'incidence des ions de bombardement.

Il existe un seuil d'énergie au dessous duquel le phénomène de pulvérisation n'apparaît pas. Les atomes libérés par les mécanismes de pulvérisation cathodique ont une énergie supérieure à celle des atomes libérés par évaporation thermique sous vide.

Les atomes pulvérisés à partir de cibles monocristallines proviennent des directions de plus grande densité atomique. Le taux de pulvérisation décroît à très haute énergie du fait de la pénétration plus profonde des ions dans le réseau cristallin. Le taux d'émission secondaire sous impact ionique est faible. Il n'y a pas de pulvérisation sous impact électronique excepté à très haute énergie. Le processus de pulvérisation peut donc se quantifier en terme de rendement de pulvérisation.

Le processus de pulvérisation se produit lorsqu'on expose la surface d'un matériau à un bombardement ionique. En effet lorsqu'un ion pénètre dans un solide avec une énergie de l'ordre d'un KeV, il cède son énergie aux atomes et aux électrons du solide par des collisions (*figure II-7*). Ces atomes mis en mouvement peuvent déplacer d'autres atomes et ainsi de

suite. Il en résulte une nouvelle distribution locale des espèces [52-54] .

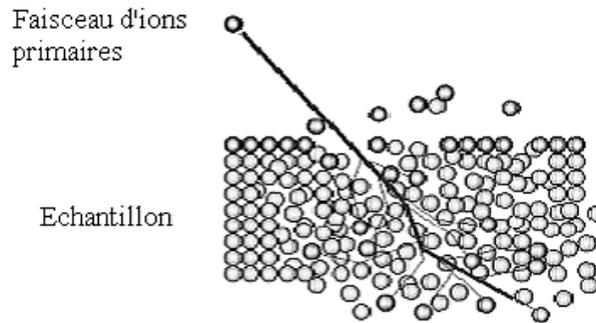


Figure II-7 : principe du phénomène de pulvérisation

2-2-4-2-2-Rendement de pulvérisation

Définition : c'est le nombre d'atomes éjectés par particule incidente.

Ce rendement va dépendre :

- de la nature de la cible (matériau, état de surface) ;
- de la nature des ions incidents (gaz rares de masse plus ou moins élevée, ou gaz réactif);
- de l'énergie des ions incidents;
- de l'angle d'incidence.

Il ne dépend pas de la température de la cible, ni du fait que les particules incidentes soient ionisées ou non. Cette notion de rendement est extrêmement importante car elle permet de prévoir les vitesses de dépôt que l'on obtiendra pour un matériau cible donné.

On définit le taux de pulvérisation par $Y = \frac{\text{nombre moyen d'atomes émis}}{\text{nombre d'ions incidents}}$

Si la cible contient plusieurs espèces atomiques, chaque espèce a son propre taux de pulvérisation Y_k et le taux total Y_t est la somme des taux de chacune d'elles :

$$Y_t = \sum_k Y_k$$

2-2-4-3-La pulvérisation cathodique diode en courant continu

Un dispositif de pulvérisation cathodique diode est décrit sur la *figure II-8*.

Ce dispositif est composé d'une enceinte à vide où règne une pression résiduelle inférieure à 10^{-3} torr, dans laquelle ont été disposées deux électrodes planes, cathode et anode, distantes de quelques centimètres. La cathode froide, sur laquelle le matériau à pulvériser est fixé, est reliée au pôle négatif d'un générateur de tension de quelques kilovolts. L'anode, sur laquelle se trouve le substrat, est reliée à la masse.

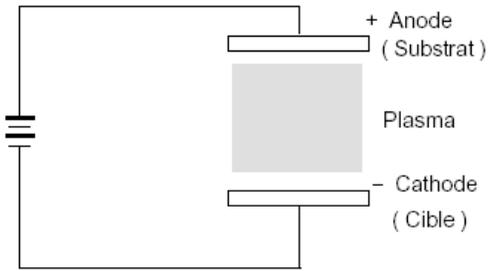


Figure II-8 :Le système de pulvérisation de type "diode"

2-2-4-4-La pulvérisation cathodique haute fréquence

Le dispositif haute fréquence présente la même structure que la pulvérisation diode DC, mais on remplace le champ électrique continu par un champ électrique alternatif à haute fréquence de l'ordre du mégahertz (1 kV crête à crête). On peut ainsi maintenir la décharge jusqu'à une pression inférieure à 10^{-3} torr. Si l'on ajoute un champ magnétique continu au champ électrique haute fréquence, on peut maintenir une décharge stable jusqu'à quelques 10^{-4} torr . Ceci est un avantage considérable car le libre parcours moyen des molécules gazeuses est d'environ 50 cm. La plupart des atomes éjectés de la cible ne rencontreront pas les molécules du gaz résiduel. L'avantage essentiel du procédé est de permettre la pulvérisation de n'importe quel matériau, qu'il soit conducteur ou isolant [55], car dans des systèmes à courant continu les charges électriques des ions bombardant la cible s'accumulent à sa surface. Elles y créent un champ électrique qui repousse les ions du plasma, ce qui a pour effet de réduire considérablement l'efficacité de la pulvérisation. Pour éviter cela, on choisit d'utiliser un plasma haute fréquence. Dans le cas du système triode, on applique une tension haute fréquence à la cible. On élimine de cette manière, d'une alternance à l'autre, les charges qui ont tendance à s'y accumuler.

Considérons par exemple une plaquette de saphir placée sur un conducteur porté à un potentiel haute fréquence. Lorsque ce conducteur est porté à un potentiel négatif par rapport au plasma, il attire les ions qui pulvérisent le saphir jusqu'à ce que les charges positives ainsi apportées créent un potentiel égal et opposé au potentiel du conducteur. La pulvérisation s'arrête alors puisque l'attraction des ions est compensée par le potentiel des charges à la surface du saphir. Si maintenant, nous inversons la polarité du conducteur, celui-ci va attirer les électrons présents dans le plasma. Ces électrons en s'accumulant sur la cible vont neutraliser la charge positive, autorisant ainsi de nouveau l'attraction des ions au cours de

l'alternance suivante. Ainsi, une différence de potentiel continue se crée entre le plasma et la cible (pratiquement au potentiel de la terre), la cible étant portée au potentiel négatif.

Une des applications les plus fréquentes de cette méthode est la réalisation de films multicouches isolant-conducteur avec des machines équipées de plusieurs cibles haute fréquence. Ces machines sont utilisées pour la réalisation de condensateurs en couches minces. Les vitesses de dépôt obtenues grâce à ce procédé sont directement proportionnelles à la puissance appliquée sur la cible ; le courant ionique est lui aussi directement proportionnel à la puissance dissipée dans la cible. Ces procédés nécessitent l'utilisation de générateurs haute fréquence de puissance, de dispositifs d'adaptation d'impédance de cible, et de toute la technologie propre aux ondes haute fréquence.

2-2-4-5-Pulvérisation cathodique magnétron

Dans les procédés diode DC ou haute fréquence, le plasma est produit au moyen d'une décharge à cathode froide. Ce procédé de production des ions exige l'utilisation de tensions relativement élevées ce qui est un inconvénient dans certains cas. De plus il n'y a pas assez d'électrons pour ioniser le plasma. Dans le système de pulvérisation cathodique DC triode, présenté dans la *figure II-9*, on produit la décharge au moyen d'électrons émis à partir d'une cathode chaude et accélérés dans un champ électrique créé par une anode qui est un cylindre porté à un potentiel d'environ +150 volts. Ces électrons provoquent l'ionisation d'une faible fraction des particules du gaz, un sur dix mille, se trouvant entre ces deux électrodes.

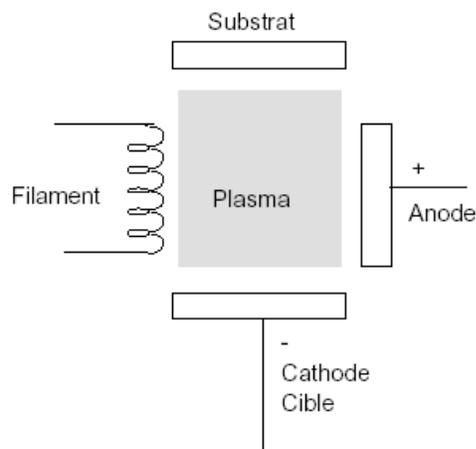


Figure II-9 : Schéma de principe du système triode

Un champ magnétique superposé au champ électrique permet d'allonger les trajectoires électroniques en les spiralant et d'augmenter ainsi leur probabilité d'ionisation par choc : on

parle de structure magnétron. Ce champ magnétique a également pour effet de concentrer le plasma dans la zone centrale de l'enceinte. L'ensemble constitué par le filament, l'anode et la bobine générant le champ magnétique, est un dispositif générateur de plasma indépendant de la cible et du substrat. Le potentiel de la cible n'ayant aucune influence sur le maintien de la décharge, on pourra se contenter de tensions faibles (500 à 1500 volts ou moins), ce qui annule les risques de claquage. Cette indépendance de la cible par rapport au plasma fait que l'on pourra déplacer la cible au-dessus de l'anode ou lui donner n'importe quelle forme (ce qui n'est pas le cas avec des procédés diodes). Le substrat lui aussi peut être déplacé à volonté et se présenter sous n'importe quelle forme. Dans le système triode, la décharge peut être entretenue à une pression plus faible que dans le montage DC diode : de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-4} torr, ce qui est un avantage du point de vue de la contamination des couches par le gaz utilisé pour former le plasma. De plus, ce système présente une très grande souplesse d'utilisation : la cible, indépendante du plasma, est bombardée à des énergies faibles, ce qui n'est pas le cas dans le système diode.

La pulvérisation cathodique magnétron est une décharge luminescente améliorée par des magnétrons donnant accès à des plus grandes vitesses de dépôt en augmentant le rendement de la pulvérisation par minimisation de la perte des électrons qui se produit lors de la décharge luminescente. Il y a deux cas de décharges magnétrons :

- premier cas : application, au sein de la décharge, d'un champ magnétique parallèle au champ électrique.
- deuxième cas: le champ magnétique est perpendiculaire au champ électrique.

Dans les deux cas, les électrons émis de la cathode (cible) avec une vitesse \vec{v} , sont soumis à une force résultante de \vec{E} et de \vec{B} , la force de Lorentz \vec{F} : $\vec{F} = m \frac{d\vec{v}}{dt} = q(\vec{E} + \vec{v} \wedge \vec{B})$ où q est la charge de l'électron et m est la masse de l'électron.

2-2-4-5-1-Champ magnétique parallèle au champ électrique

Lorsqu'on applique un champ magnétique \vec{B} parallèlement au champ électrique \vec{E} entre les deux électrodes, l'électron émis normalement à la surface de la cible et voyageant le long d'axe du champ magnétique ne sera pas affecté. \vec{B} et \vec{v} seront parallèles et le produit vectoriel dans l'expression de la force de Lorentz disparaît ; l'électron n'est pas influencé par \vec{B} , il est accéléré par le champ électrique \vec{E} (figure II-10 a).

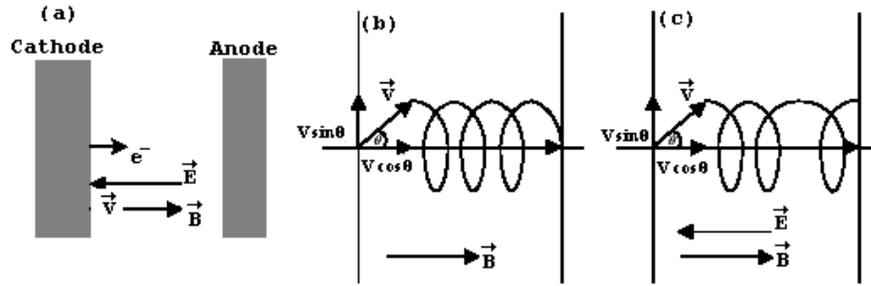


Figure II-10 : Effets des champ magnétique et électrique parallèles sur le mouvement de l'électron.

Lorsque l'électron est émis de la cathode avec une vitesse \vec{v} formant un angle θ avec le vecteur du champ magnétique, dans un champ électrique négligeable, le produit vectoriel devient $BV\sin\theta$ et l'électron décrit un mouvement circulaire autour de \vec{B} avec un rayon donné par la relation suivante : $\frac{m(V\sin\theta)^2}{r} = qVB\sin\theta$, ce qui donne l'expression du rayon :

$$r = \frac{mV\sin\theta}{Be}$$

L'électron, ayant un mouvement hélicoïdal, s'enroule avec une vitesse

constante autour de l'axe du champ magnétique: $V_B = V \cos\theta$ (figure II-10 b).

Dans le cas où \vec{E} est non négligeable, la vitesse de l'électron n'est plus constante suivant l'axe de \vec{B} parce qu'il est accéléré par le champ électrique \vec{E} (figure II-10 c).

Le champ magnétique appliqué parallèlement au champ électrique fait croître le temps de présence de l'électron dans la zone inter-électrode et augmente la probabilité de collisions des ions et l'effet d'ionisation.

2-2-4-5-2-Champ magnétique perpendiculaire au champ électrique

Soit un électron émis avec une vitesse \vec{v} perpendiculairement à la surface de la cible dans une région de champ magnétique \vec{B} avec champ électrique faible. Sous l'effet de la force de Lorentz, l'électron fait un demi-cercle de rayon : $\frac{mV}{eB}$. Dans ce cas, l'électron n'a subi

aucune collision, et il retourne à la surface de la cible avec une vitesse \vec{v} (figure II.11a).

Lorsqu'on ajoute un champ électrique normal au champ magnétique, les électrons émis de la cathode sont initialement accélérés vers l'anode, ensuite ils subissent une déviation due au champ magnétique (figure II.11b). L'effet du champ magnétique est de capturer l'électron à la surface de laquelle il était émis.

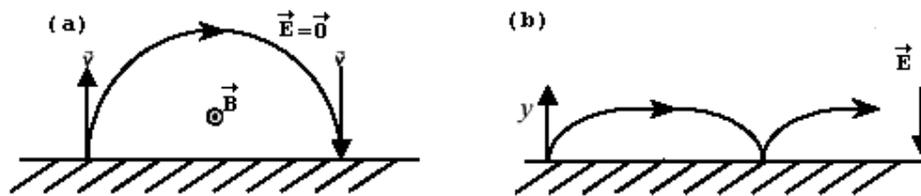


Figure II-11 : Effet des champs magnétique et électrique

perpendiculaires sur le mouvement de l'électron .

Après la résolution du système d'équations différentielles, les équations du mouvement sont de la forme suivante :

$$x = \frac{Et}{B} \left(1 - \frac{\sin \omega t}{\omega t} \right) \quad \text{et} \quad y = \frac{qE}{m\omega^2} (1 - \cos \omega t)$$

Avec , x : la distance reportée sur la surface depuis le point d'émission de l'électron.

y : la distance le long de la cible

Ces équations du mouvement décrivent une trajectoire cycloïdale autour des lignes du champ magnétique avec un rayon de courbure instantané (de la forme $r = \frac{mV}{eB}$) qui décroît quand on s'éloigne de la cathode. La trajectoire cycloïdale décrite par l'électron augmente considérablement la longueur de son parcours au sein du plasma avant que celui-ci ne retourne à l'anode.

En conclusion : la pulvérisation magnétron a donc la propriété d'élever le rendement d'ionisation, c'est-à-dire le flux d'ions à travers l'anode, et par conséquent le taux de pulvérisation cathodique, ce qui permet d'avoir des vitesses de dépôt élevées, mais avec l'inconvénient majeur d'être non homogène.

2-2-4-6-La pulvérisation réactive

La pulvérisation réactive, et en particulier la pulvérisation magnétron réactive, est un processus de dépôt dans lequel les atomes pulvérisés (éjectés) d'une cathode métallique se combinent avec des molécules gazeuses pour former un composé en surface d'un échantillon. Dans la *figure II-12* on présente un schéma simplifié de la pulvérisation réactive .

En général, la formation d'un film composé se produit à la surface du substrat et non pas en phase gazeuse ou vapeur d'où un problème de la contamination de la cible cathodique. S'il y a suffisamment de gaz réactif, il y aura aussi réaction avec la cible au niveau de sa surface. Le problème de cette technique est qu'il s'agit de contrôler la contamination de la cathode

par le gaz réactif. Il s'agit donc de contrôler les conditions de dépôt (pression totale, pression partielle du gaz réactif, puissance de la cathode, géométrie du système) [56].

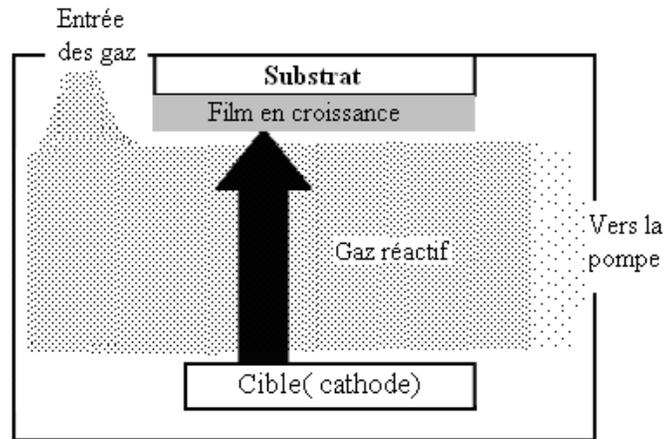


Figure II-12 : Schéma simplifié de la pulvérisation réactive

Enfin, nous terminons ce chapitre en donnant les caractéristiques essentielles des diverses méthodes de dépôt sous vide dans le *tableau II-1*.

Caractéristiques	Evaporation	Ion Plating	Sputtering	C.V.D.
Moyen de production de l'espèce à déposer	Energie thermique	Energie thermique	Transfert de moment	Réaction chimique
Vitesse de dépôt	Très élevée : jusqu'à 75µm/mn	Très élevée : jusqu'à 25µm/mn	Faible, sauf pour les métaux purs	Moyenne: 200 à 2500 Å/mn
Pression de travail	10^{-5} - 10^{-3} torr	10^{-4} - 10^{-2} torr	10^{-4} - 10^{-2} torr	10^{-1} - 10 torr
Recouvrement	Bon	Très bon	Très bon	Excellent (PECVD)
Espèce déposée sous forme de :	Atomes et ions	Atomes et ions	Atomes et ions	Atomes
Dépôt de métaux	Oui	Oui	Oui	Oui
Dépôts d'alliages	Oui	Oui	Oui	Oui
Dépôts de composés réfractaires	Oui	Oui	Oui	Oui
Energie des atomes de l'espèce déposée	Faible 0.1 à 0.5 eV	élevée : 1 à >1000 eV	élevée : 1 à 100 eV	élevée en PECVD
Bombardement du substrat par des ions de gaz inerte	En général non	Oui	Oui	Oui
Chauffage des substrats	Oui	Possible	Possible	Oui en CVD Possible:PECVD

Tableau II-1 : Caractéristiques principales des méthodes de dépôt sous vide

CHAPITRE III

METHODES DE CARACTERISATION DES COUCHES MINCES

Introduction

Toute méthode de caractérisation est basée sur un même principe qui consiste d'une part, à envoyer une sonde sur un échantillon afin de créer une interaction sonde-échantillon et d'autre part, une analyse de la réponse que l'on obtient. Donc la sonde joue le rôle d'une excitation qui peut être un faisceau de particules énergétiques, un rayonnement électromagnétique, un champ électrique ou magnétique, un palpeur mécanique, etc. La réponse de l'échantillon à cette excitation peut être externe avec émission d'un rayonnement ou d'une particule ou circulation d'un courant, mais elle peut aussi avoir lieu de manière interne (par exemple : population de pièges dans les semi-conducteurs).

La *figure III-1* illustre schématiquement et de manière simple, le principe général des différentes méthodes de caractérisation d'une surface.

Nous allons aborder dans ce chapitre différentes techniques de caractérisation des couches minces. Nous nous limiterons à la description des principales techniques que nous avons utilisées pour la caractérisation des couches minces. Ces méthodes sont couramment utilisées

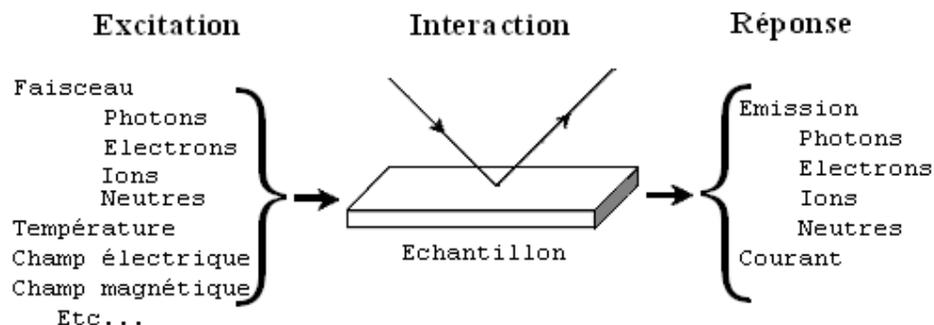


Figure III-1 :Principe général des méthodes de caractérisation de surface

pour faire la caractérisation de matériaux en couches minces utilisés dans le domaine de la microélectronique . Nous allons insister particulièrement sur les conditions expérimentales ceci dans le but de donner un ordre de grandeur des différents paramètres (pression, courant...) qui interviennent lors de l'utilisation de ces techniques. Il n'est pas facile de donner une classification des différentes techniques de caractérisation sous forme de groupes car on peut être amené à décrire une même technique dans plusieurs groupes.

Néanmoins , nous pouvons distinguer les quatre groupes suivants :

- les techniques de "caractérisation chimique" qui permettent d'identifier la nature chimique des éléments présents dans un échantillon, sa composition élémentaire et pour certaines de déterminer l'environnement chimique d'un élément présent dans l'échantillon (type de liaison chimique). Ces techniques sont dites techniques d'analyse de surface.
- les techniques de "caractérisation morphologique" qui servent à visualiser un échantillon et par extension à mesurer les dimensions d'un échantillon.
- les techniques de "caractérisation structurale" qui mettent en évidence l'éventuel agencement ordonné des atomes dans un échantillon (structure cristallographique).
- les techniques de "caractérisation fonctionnelle" qui permettent de mesurer la réponse d'un composant élémentaire à une sollicitation extérieure.

1-La caractérisation morphologique

Les techniques de caractérisation morphologique permettent de visualiser un échantillon (état de surface, défauts, structure, texture) et aussi de mesurer des dimensions d'objets. Nous exposerons seulement le principe d'une méthode associée à l'imagerie , la microscopie électronique à balayage et une méthode associée à la métrologie , le stylet mécanique (appelé aussi profilomètre).

1-1 Microscopie électronique à balayage

Le microscope électronique à balayage (MEB ou SEM en anglais pour Scanning Electron Microscopy) permet d'obtenir des images de surfaces de pratiquement tous les matériaux solides, à des échelles allant de celle de la loupe (x10) à celle du microscope électronique en transmission (x500.000 ou plus). Ces images se remarquent en premier par le rendu très parlant du relief et la grande profondeur de champ.

Le MEB conventionnel fonctionne dans un vide ordinaire (10^{-5} à 10^{-6} mbar); les échantillons peuvent être massifs, de dimension allant de quelques mm (particules) à une dizaine de cm de

diamètre, voire plus (prélèvements industriels). Ils doivent supporter le vide sans le polluer et être conducteurs. La préparation est en général simple.

Le MEB à pression contrôlée (on dit vide environnemental ou low vacuum) permet l'observation dans un vide allant jusqu'à 30 mbar, rendant ainsi possible l'examen d'échantillons humides ou gras (échantillons biologiques), d'isolants sans métallisation préalable (céramiques, métaux corrodés), voire en présence de liquide. Equipé de détecteurs appropriés, le MEB permet de faire entre autres de la microanalyse X, analyse élémentaire locale. Le principe de la microscopie électronique à balayage reporté sur la *figure III-2*.

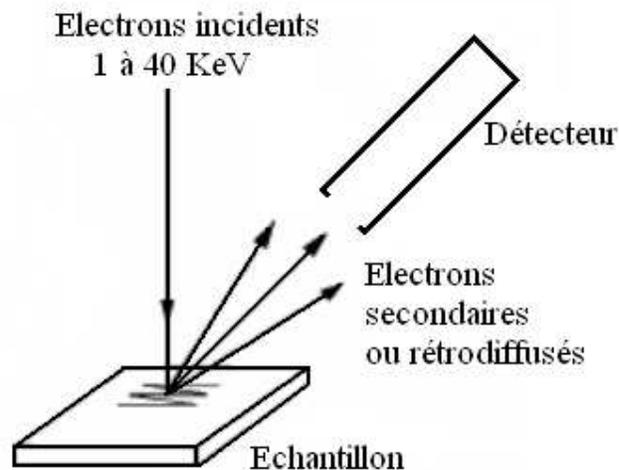


Figure III-2 : principe de microscopie électronique à balayage

Un faisceau d'électrons moins énergétiques qu'en TEM (1 à 40 keV) balaie la surface de l'échantillon à analyser. En chaque point, les électrons secondaires et/ou rétrodiffusés qui s'échappent de l'échantillon sont détectés. L'image est formée sur un écran image en balayage synchrone avec le balayage sur l'échantillon. Le volume d'interaction entre le faisceau d'électrons primaires et l'échantillon a la forme d'une poire (*figure III-3*) dont les dimensions dépendent de l'énergie des électrons incidents et du matériau analysé. Typiquement, la profondeur totale de la poire est de l'ordre de 0,2 μm et la largeur maximale de l'ordre de 0,1 μm . Les électrons secondaires sont émis au voisinage de la surface et sont le résultat d'interactions inélastiques entre les électrons primaires et les électrons des atomes de la cible. L'énergie des électrons secondaires est donc très inférieure à l'énergie des électrons incidents. Les électrons rétrodiffusés sont émis dans un volume plus éloigné de la surface. Ils sont le résultat d'interactions élastiques entre les électrons primaires et les noyaux des atomes de la cible et ont une énergie proche de celle des électrons primaires.

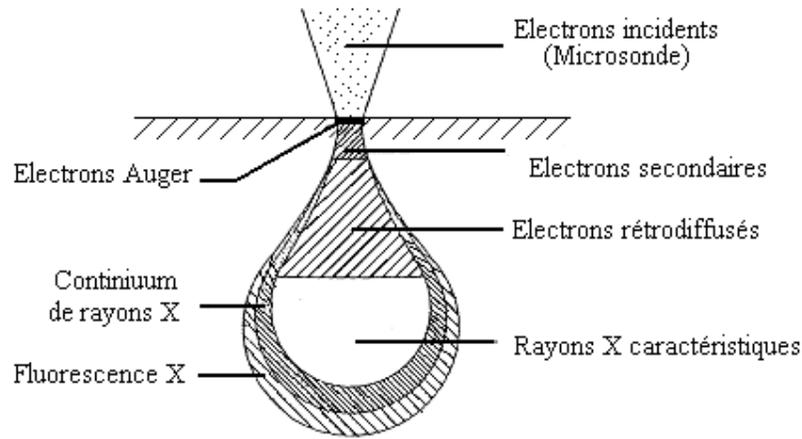


Figure III-3 : Poire de diffusion et distribution spatiale des différents rayonnements émergents

Soit E_0 l'énergie des électrons primaires, une distribution typique du nombre d'électrons secondaires et rétrodiffusés en fonction de leur énergie E est représentée sur la *figure III-4*.

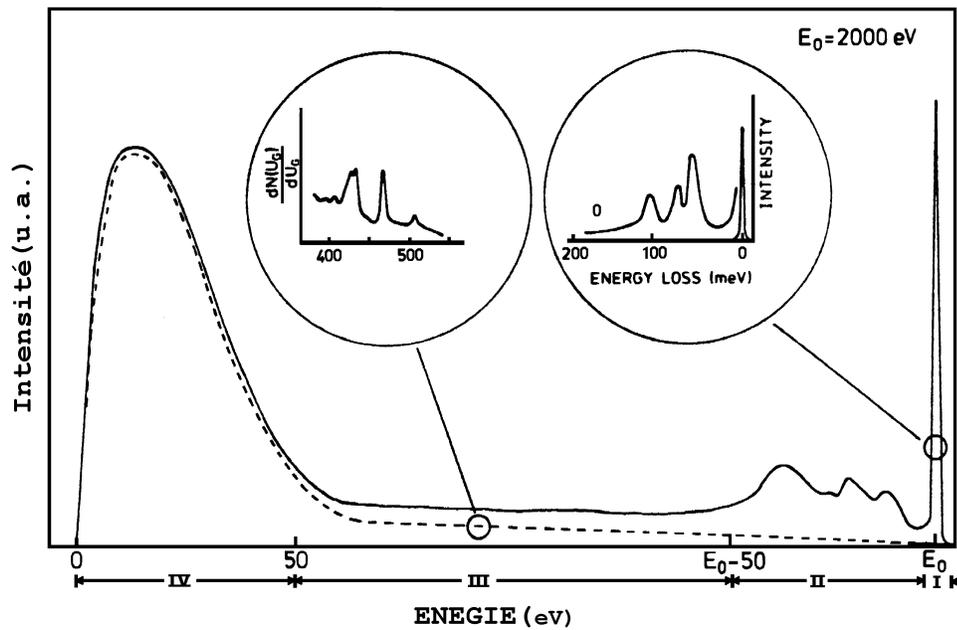


Figure III-4 : Distribution en énergie des électrons secondaires et rétrodiffusés

Zone IV : Région correspondant aux électrons secondaires "vrais" (courbe en trait discontinu) résultant principalement des processus en cascade dans le solide. Ces électrons sont utilisés en microscopie électronique à balayage .

- Zone III : Région des électrons secondaires résultant du processus Auger.
- Zone II : Les électrons primaires subissent des pertes caractéristiques d'énergie (pertes plasmons) : pertes d'excitation électronique et pertes d'ionisation .
- Zone I : Pic des élastiques , c'est à dire des électrons primaires rétrodiffusés élastiquement ou quasi- élastiquement (pertes phonons).

Les électrons rétrodiffusés ont une énergie proche de l'énergie des électrons incidents E_0 . Ils sont émis dans une direction proche de celle des électrons primaires. De plus, le rendement d'émission η des électrons rétrodiffusés est fonction du numéro atomique Z des atomes de

la cible:
$$\eta = \frac{\text{nombre d'e rétrodiffusés}}{\text{nombre d'e primaires}} = 0.02 Z^{0.7}$$

Ceci confère aux images formées à partir de la détection des électrons rétrodiffusés une sensibilité chimique.

Le rendement d'émission des électrons secondaires est fonction de multiples facteurs.

Il dépend du numéro atomique de la cible Z mais aussi du travail de sortie .

Le contraste en MEB est donc multiple. On a un contraste de topographie (relief de l'échantillon) mais on peut également avoir un contraste de composition (chimique) ainsi que des contrastes cristallin, de potentiel ou magnétique. Le contraste topographique est très fort pour les deux types d'électrons que l'on peut détecter. Il est très sensible également à l'orientation de l'échantillon par rapport au faisceau primaire. Le contraste de composition est fort pour les électrons rétrodiffusés , surtout pour des énergies d'électrons primaires supérieures à 10 KeV. On parle alors de "sonde chimique". Le contraste cristallin peut être important en détection des électrons rétrodiffusés. En effet, le rendement η varie de quelques % si le faisceau primaire est en incidence de Bragg par rapport à un domaine cristallin de l'échantillon. Le contraste de potentiel est la conséquence de la variation du rendement d'émission des électrons secondaires en fonction du travail de sortie . Il s'applique particulièrement aux électrons secondaires. Le travail de sortie ne doit pas varier au cours de l'analyse ce qui signifie que l'échantillon analysé doit être conducteur. Sinon, la surface de l'échantillon va se charger au cours de l'analyse et perturber voir rendre impossible l'analyse. Tout échantillon non conducteur doit donc être recouvert d'une fine couche de métal (en pratique on utilise souvent de l'or) avant d'être analysé par MEB. Enfin un contraste d'ordre magnétique peut apparaître lorsque l'on détecte les électrons secondaires.

En condition classique d'utilisation, les électrons rétrodiffusés sont utilisés pour analyser la topographie et la composition d'un échantillon alors que les électrons secondaires sont utilisés pour analyser la topographie.

On utilise un détecteur qui n'est sensible qu'aux électrons rétrodiffusés (Semiconductor detector) ou un autre détecteur (de type Everhart Thornley) qui permet de collecter le signal des électrons secondaires seulement ou des électrons rétrodiffusés seulement. Pour sélectionner l'un ou l'autre type d'électrons, il suffit de changer le potentiel du détecteur et du collecteur afin de ne sélectionner que les électrons d'énergie proche de E_0 (rétrodiffusés) ou au contraire d'énergie faible (secondaires). Ce détecteur utilise un "Collector" qui permet, par différence de potentiel, de collecter les électrons secondaires peu énergétiques. Un "Scintillator" permet de convertir les électrons secondaires en photons qui sont ensuite multipliés dans le photomultiplicateur avant d'être détectés.

1-2-Le Profilomètre

Un profilomètre est constitué d'une pointe (stylet) en déplacement horizontal sur la surface de l'échantillon. Un schéma général est reporté sur la *figure III-5*.

Ce palpeur à base de stylet est la technique classiquement utilisée pour mesurer le relief 2D d'une surface. La plupart des stylets sont de simples diamants façonnés de manière à présenter un angle de cône et un rayon de courbure bien définis. Cette technique est généralement utilisée sur les substrats durs (métaux, verres, silicium, ...), la force de la pointe étant trop élevée (1 à 10 mg) pour pouvoir travailler sur des surfaces de polymère mou sans creuser dans la couche. La précision de cette méthode peut être affectée par la rugosité de la surface qui génère un bruit de fond qui empêche la détermination précise de la marche [52]. Cette précision peut être aussi affectée par les vibrations de l'instrument de mesure lui-même.

La surface de l'échantillon est explorée par le déplacement d'une pointe en diamant de forme sphérique sur cette surface. Chaque déplacement vertical de la pointe (jusqu'à 1nm) est amplifié puis restitué sur un enregistrement sur papier. Suite aux progrès technologiques récents dans plusieurs domaines (le micropositionnement, l'informatique, ...), il est possible d'enregistrer les données du profil de la surface sous forme d'un fichier numérique pour les traiter ultérieurement grâce à des logiciels spécifiques. En général, une "marche" est nécessaire pour mesurer le déplacement vertical.

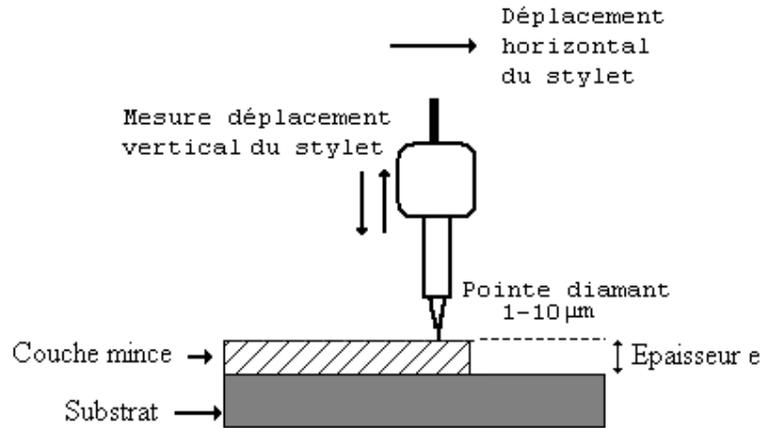


Figure III-5 : Schéma de principe du profilomètre.

Ce dispositif permet de mesurer l'épaisseur e des couches minces, la rugosité de surface d'un échantillon, des hauteurs de marche (voir *figure III-6*), des cratères creusés après analyse par SIMS. Très simple d'utilisation, cette technique est très souvent utilisée en électronique.

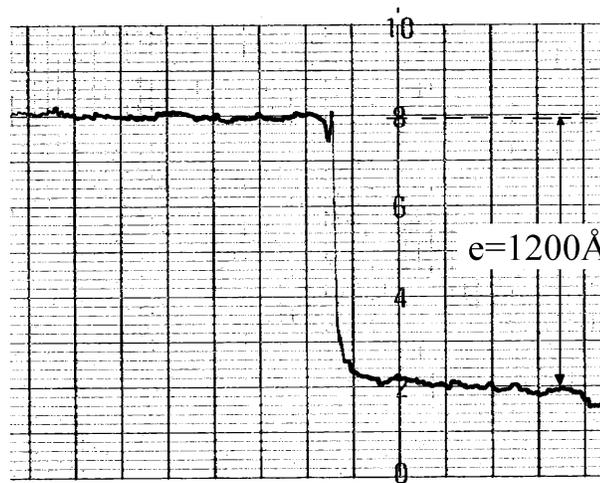


Figure III-6 : Mesure de l'épaisseur d'une couche mince WSi_x à l'aide d'un profilomètre (Alphastep).

III-2-Diffraction des rayons X (XRD)

La structure cristalline des dépôts est obtenue par diffraction des rayons X (XRD). En configuration Bragg-Brentano, appelée aussi θ - 2θ , le schéma de principe de ce

diffraction est représenté sur la *figure III-7*. La source de rayons X est, dans ce dispositif, fixe, tandis que l'échantillon à analyser et le détecteur (D) effectuent une rotation progressive autour d'un axe passant par le centre de l'échantillon. L'appellation θ - 2θ signifie que, lorsque l'échantillon effectue une rotation sur lui-même d'un θ pendant un temps t , alors le détecteur tourne d'un angle 2θ pendant ce temps t . Les plans qui diffractent sont alors repérés par l'angle 2θ .

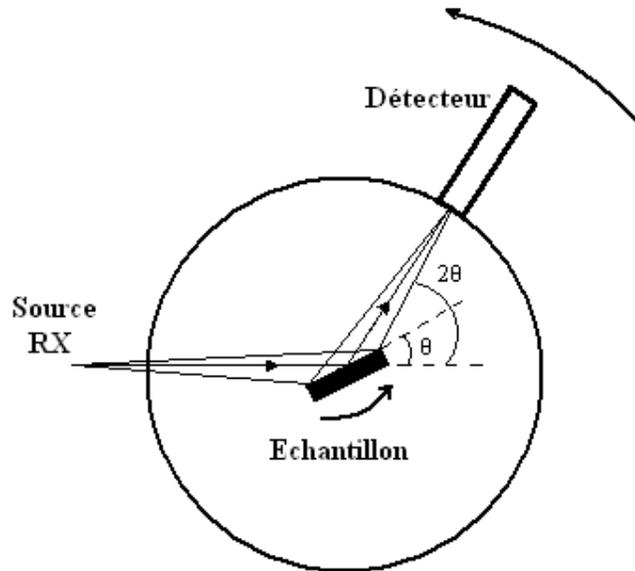


Figure III-7 : principe d'un montage Bragg-Brentano

Dans un dispositif de ce type, seuls les plans réticulaires parallèles à la surface de l'échantillon diffractent. Les différentes réflexions sont régies par la loi de Bragg :

$2d_{hkl} \sin\theta = n \lambda$ où d_{hkl} est la distance interréticulaire, c'est-à-dire la distance séparant les plans parallèles d'une même famille repérée par les indices de Miller h , k et l , λ est la longueur d'onde du faisceau X incident (on utilise souvent $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, qui correspond à la raie K_{α} du cuivre), θ est l'angle de diffraction, et n l'ordre de la réflexion dans la famille de plans parallèles.

Une fois l'analyse effectuée, on obtient un diagramme de diffraction, représentant le nombre de coups vus par le détecteur en fonction de l'angle de détection 2θ .

L'épaisseur des couches analysées doit être au minimum de l'ordre de 1000 \AA [57].

III-3-Caractérisation chimique

Introduction

Les techniques de caractérisation chimique permettent de déterminer la composition élémentaire d'un échantillon mais aussi la teneur en impuretés, la stœchiométrie et le cas échéant la nature des liaisons chimiques. L'identification d'un élément donné peut être directe en mesurant la masse de l'élément ou son énergie (ou sa longueur d'onde associée) ou indirecte en mesurant la "signature" d'un élément donné. La méthode indirecte est basée sur des études antérieures et complémentaires et reste incertaine quant à l'identification formelle d'un élément. En termes de performances, on s'intéressera particulièrement à la détectabilité (aptitude à détecter un élément donné), la sensibilité (intensité du signal mesuré par rapport au signal d'excitation), la quantification (mesure absolue de concentration après calibration) et à la limite de détection (plus petite concentration mesurable) des différentes techniques. Les résolutions spatiales latérales et en profondeur des différentes techniques seront également prises en compte. La définition précise de la résolution est illustrée, dans le cas de la résolution latérale, par la *figure III-8*. Soit un profil abrupt entre l'élément X et l'échantillon dans le plan de déplacement de la sonde, la résolution latérale est la distance parcourue par la sonde pour passer de 90 % de signal des impuretés à 10 % de ce même signal[58]. La résolution en profondeur a une définition équivalente.

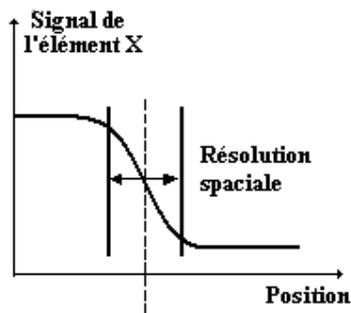


Figure III-8: illustration de la résolution spatiale latérale.

Lorsqu'un échantillon est soumis au bombardement par un rayonnement incident (électrons, photons, ions ou neutres) cet échantillon émet des électrons, des photons (rayons : X, UV , IR ou visibles) des ions. Des neutres sont arrachés de cet échantillon. Il se produit aussi une rétrodiffusion des électrons et des ions comme illustré à la *figure III-9*.

Nous allons nous limiter à l'étude de cinq techniques couramment utilisés pour la caractérisation chimique des couches minces destinées à un usage dans le domaine de la

microélectronique. La *table III-1* résume les principales caractéristiques de ces différentes méthodes de caractérisation

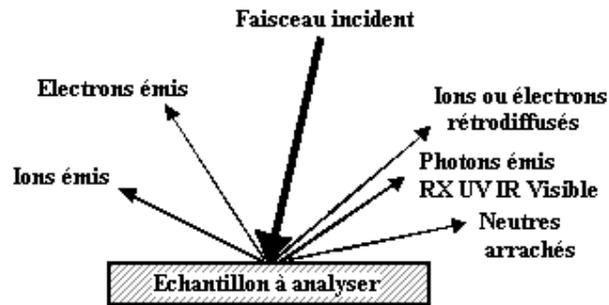


figure III-9 : interaction entre faisceau incident et échantillon

Méthode	EPMA	AES	XPS	SIMS	RBS
Excitation	Rayons X	Electrons (5-10 KeV)	Rayonx X (1-2KeV)	Ions (1-15 KeV)	Ions (1-4 MeV)
Détection	Electrons (1-30 KeV)	Electrons Auger	Photo-électrons	Ions secondaires	Ions rétrodiffusés
Eléments analysés	Z>9	Z>3	Z>2	Tous	Z>Z _{cible}
Profondeur d'échappement	1-10 µm	~ 50Å	3-20Å	~ 10Å	1-10 µm
Résolution latérale	~ 5 µm	~ 0.2 µm	~ 1 µm	~ 0.5 µm	~ 1 µm
Résolution en profondeur	< 0.005 µm	< 0.005 µm	0.5-2 µm	< 0.005 µm	0.01-0.03 µm
Informations chimiques	Non	Oui	Oui	Oui (qualitative)	Oui (stœchiométrie)
Avantages	Compatible MEB	Résolution latérale	Information chimique	Très sensible analyse Z petits	Quantitative chimique
Inconvénients	-Peu sensible -Résolution latérale faible	-Peu sensible	-Résolution latérale faible	-Quantification difficile	-Résolution latérale faible Méthode lourde
	non destructive	peu destructive	non destructive	destructive	non destructive

Table III-1 : Caractéristiques des différentes méthodes de caractérisation utilisées

III-3-1-La microanalyse X

La microanalyse X (microsonde de Castaing) ou EPMA (electron probe micro analysis) est une technique traditionnellement associée au MEB.

3-1-1-Principe

Lorsqu'un faisceau d'électrons interagit avec l'échantillon à analyser, des électrons des niveaux de cœur sont éjectés. La désexcitation de l'atome ainsi ionisé se fait par une transition d'un électron d'un niveau externe vers la lacune.

L'énergie disponible est libérée par l'émission soit d'un photon X, soit d'un électron Auger. Les photons X sont caractéristiques de la transition et donc de l'élément concerné. L'indexation des raies se fait soit en énergie (eV) soit en longueur d'onde associée (Å ou nm), selon la relation $\lambda = hc/E$, (λ longueur d'onde, h constante de Planck, c vitesse de la lumière et E énergie cinétique). Ces raies caractéristiques se superposent au spectre d'émission continu de rayons X. L'émission X émergente (rayonnement caractéristique et fond continu) provient d'un volume d'interaction électrons-échantillon appelé poire de diffusion (voir *figure III-3*). Sa dimension (de l'ordre du μm^3) et sa forme dépendent de l'énergie primaire et de la densité de l'échantillon.

3-1-2-Fonctionnement.

L'appareil est constitué d'une source d'électrons, dont l'énergie primaire est choisie entre quelques KeV et 35 keV, et focalisée sur l'échantillon. Un spectromètre associé à un ordinateur collecte les photons X et permet de traiter les données.

On distingue trois types de spectromètres:

-Le spectromètre à dispersion de longueur d'onde (WDS). C'est un monochromateur qui fait un tri séquentiel en longueur d'onde selon la loi de Bragg. Il détecte les éléments du béryllium (Be, $Z = 4$) à l'uranium (U, $Z = 92$), avec une résolution en énergie de 5 à 30 eV, un rapport pic sur fond de 100/1 à 1000/1 et une limite de détection de l'ordre de 100 ppm. La nécessité d'adapter le paramètre du cristal analyseur à la gamme de longueur d'onde impose de changer de cristal au cours de l'analyse ou de disposer de plusieurs spectromètres ayant chacun un cristal différent. C'est l'instrument de l'analyse quantitative fine intensive.

-Le spectromètre à sélection d'énergie (EDS). C'est une diode Si dopée au Li, qui, associée à un analyseur multicanal, fait un classement des photon X en fonction de leur énergie. Il détecte les éléments du bore (B, Z=5) ou du sodium (Na, Z=11), selon le type de fenêtre d'entrée de la diode, à l'uranium, avec une résolution de 60 à 160 eV selon l'énergie, un rapport pic sur fond de 10/1 à 100/1, et une limite de détection de 1000 ppm.

Le positionnement de l'échantillon est nettement moins critique qu'en WDX. Son manque de résolution en énergie est largement compensé par sa souplesse d'utilisation et sa rapidité de mise en oeuvre.

-Une technologie voisine est le "Silicon Drift Detector" (SDD) qui permet une résolution actuellement comparable au SiLi, avec les avantages de supporter des taux de comptage de 300 à 500 Kcoups/s (20 à 50 Kcoups/s pour le SiLi), et de ne nécessiter qu'un refroidissement à -30°C par effet Pelletier, donc sans azote liquide. Cette gamme de taux de comptage permet de faire des cartographies X en quelques minutes, du moment que le MEB peut fournir assez de courant. L'absence de refroidissement et la gamme de température permet une mise en froid rapide, à la demande, avec une bonne fiabilité du détecteur dans le temps (ce qui n'est pas le cas de SiLi à effet Pelletier).

3-1-3-Analyses quantitatives.

Les intensités des raies mesurées par le spectromètre nécessitent une correction dite des effets de matrice, pour remonter à la concentration réelle. : L'intensité mesurée d'une raie caractéristique d'un élément X peut être exprimée globalement comme :

$I_X = I_{0X} \cdot C_X \cdot F_Z \cdot F_A \cdot F_F$ où I_{0X} est l'intensité qui serait mesurée sur un standard de l'élément pur X, C_X la concentration de l'élément X dans le volume analysé, F_Z le facteur de correction lié au pouvoir de pénétration de l'électron incident dans un matériau de numéro atomique moyen Z, F_A le facteur de correction d'absorption de photons X et F_F le facteur de correction de fluorescence.

Correction d'absorption: Tous les photons X générés à l'intérieur de la cible ne parviennent pas à s'échapper. Un certain nombre d'entre eux seront réabsorbés, principalement en créant des ionisations (sur des seuils d'énergies inférieures) par effet photoélectrique.

Correction de fluorescence: Les atomes de l'espèce i, ionisés par l'absorption de photons caractéristiques ou de photons du rayonnement de freinage, produisent à leur tour des photons X dits de fluorescence d'énergie E_{ni} . Cette contribution est proportionnelle à l'absorption par l'espèce i. Elle est en général relativement faible (sauf s'il y a un effet

d'absorption important). Les facteurs de correction dépendent des paramètres expérimentaux (énergie du faisceau incident, angle d'échappement ...) et de la composition de l'échantillon. Divers modèles théoriques ou empiriques permettent de les calculer, le plus souvent en supposant la structure et la composition uniformes dans le volume d'interaction, parfois avec un modèle en strates (analyse de films minces). Lorsque la composition de l'échantillon est inconnue (ce qui est presque toujours le cas en pratique), les facteurs de correction sont eux aussi inconnus. Une démarche itérative est alors adoptée, le plus souvent à partir d'une première estimation de la composition obtenue en supposant que tous ces facteurs sont égaux à l'unité. Diverses routines d'analyse, type correction ZAF, sont disponibles et livrées avec les installations

Avec le recours intensif à l'informatique et ses moyens de stockage de l'information, il est possible aujourd'hui de réaliser des analyses quantitatives de bonne qualité sans recourir chaque fois à la comparaison expérimentale avec des échantillons de référence ("standards"). Les formes de raie et les efficacités (ionisation, absorption, fluorescence) sont acquises pour un jeu de paramètres expérimentaux (énergie du faisceau électronique, angle de sortie des RX...) et mémorisées une fois pour toutes.

Cependant, l'intensité de la sonde n'étant le plus souvent pas connue précisément, il est nécessaire de faire l'hypothèse que les éléments mesurés représentent la totalité des éléments présents dans le volume d'interaction et que la somme des concentrations est 100%.

On distingue:

- L'analyse semi-quantitative, sans standards de composition, où les intensités sont normalisées à 100% avant correction des effets de matrice.

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

III-3-2-Spectroscopie d'électrons Auger

3-2-1-Mécanisme

Le principe de désexcitation d'un atome par émission d'un électron Auger est rappelé sur la *figure III-10*. On peut constater que l'éjection d'un électron Auger met en jeu trois niveaux d'énergie .

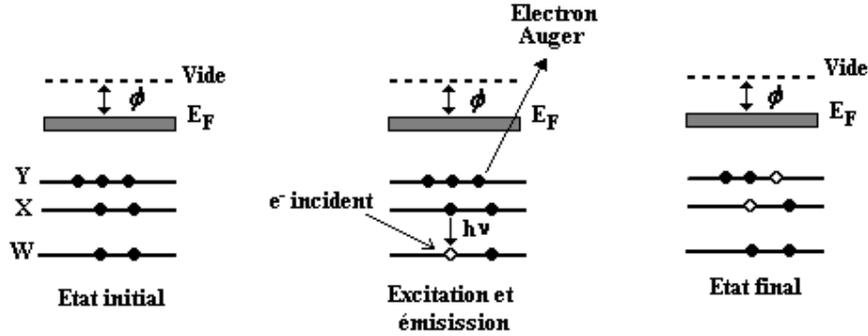


Figure III-10 : Désexcitation par émission d'un électron Auger

Sous l'effet de l'impact du faisceau d'électrons incidents ,un électron d'une couche interne W est éjecté. Le trou ainsi crée sera occupé par un électron provenant d'une couche externe X.Ce type de désexcitation est probable pour des atomes de numéro atomique $Z < 32$. Pour un atome isolé, la conservation de l'énergie, en se basant sur les notations de la *figure III-10*, conduit à : $E_{Auger} = E_{WXY} = E_W(Z) - E_X(Z) - E_Y(Z+\Delta) - \Phi_s$ où $E_W - E_X$ est l'excédent d'énergie lorsqu'un électron de la couche X comble la place vacante laissée par l'ionisation de l'atome (électron éjecté d'une couche profonde W) et E_{Auger} l'énergie cinétique transmise à l'électron Auger provenant du niveau Y. Δ est un terme de correction qui tient compte du fait que la charge nucléaire effective Z change suite à l'état final doublement ionisé des atomes Φ_s est le travail de sortie de surface. En fait cette relation peut être un peu affinée pour tenir compte du fait que l'atome, avant émission de l'électron Auger, est dans un état ionisé et qu'il existe une énergie nécessaire au franchissement de la barrière de potentiel de surface Φ_s (ou bien fonction travail). Cette correction peut être trouvé par l'utilisation de formules empiriques [59] .La relation qu'on obtient s'écrit alors :

$$E_{Auger} = E_W(Z) - \frac{1}{2} [E_X(Z) + E_X(Z+1)] - \frac{1}{2} [E_Y(Z) + E_Y(Z+1)] - \Phi_s$$

Si on tient compte du fait que techniquement , l'échantillon et l'analyseur sont en contact électrique et donc que leurs niveaux de Fermi sont alignés alors cette relation devient :

$$E_{Auger} = E_W(Z) - \frac{1}{2} [E_X(Z) + E_X(Z+1)] - \frac{1}{2} [E_Y(Z) + E_Y(Z+1)] - \Phi_s - (\Phi_a - \Phi_s) ,$$

où Φ_a est la fonction de travail de l'analyseur.

On obtient finalement : $E_{\text{Auger}} = E_W(Z) - \frac{1}{2} [E_x(Z) + E_x(Z+1)] - \frac{1}{2} [E_y(Z) + E_y(Z+1)] - \Phi_a$.

L'énergie d'un électron Auger est donc caractéristique de l'atome émetteur. Pour un atome lié à un solide, cette équation doit encore être modifiée pour tenir compte des bandes d'énergie (en lieu et place des niveaux discrets). On peut dans ce cas avoir accès à des informations sur les liaisons chimiques entre l'atome émetteur et son environnement. Les électrons Auger sont émis dans un volume très proche de la surface avec une profondeur d'échappement de l'ordre de 50 Å. La distribution énergétique des électrons Auger est reportée sur la *figure III-4*. Elle se singularise par des raies peu intenses d'énergie comprise entre celle des électrons secondaires et celle des électrons rétrodiffusés. Les électrons Auger émis représentent une faible fraction ($<10^{-4}$ en général) du courant total des électrons secondaires. Ils ne sont pas facilement identifiables dans la distribution en énergie des électrons secondaires, c'est à dire le spectre direct $N(E)$.

La détection peut s'effectuer avec différents types d'analyseur. Nous présentons ici l'exemple de l'analyseur à miroirs cylindriques CMA (Cylindric Mirror Analyser) dont le schéma de principe est donné sur la *figure III-11*.

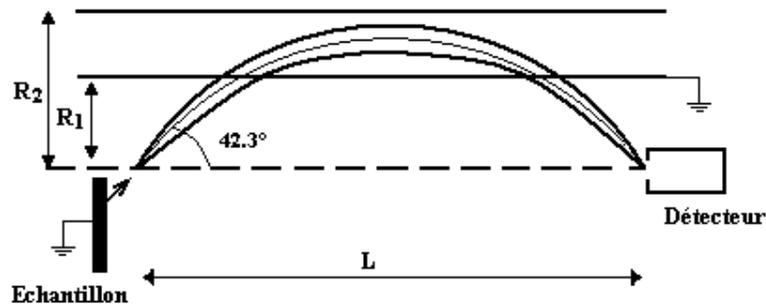


Figure III-11 : Analyseur de type CMA pour la détection des électrons Auger

Le canon à électrons fournit les électrons primaires d'énergie comprise entre 1 et 10 keV. Le détecteur est constitué de deux cylindres de même axe de longueur L et de rayon R_1 et R_2 et mis à des potentiels différents, respectivement la masse et $-V$. On montre que les électrons Auger de charge élémentaire e qui s'échappent de l'échantillon sous une incidence de 42.3° sont détectés symétriquement si leur énergie cinétique est donnée par : $E_{\text{Auger}} = eV \log(R_1/R_2)$. Avec un détecteur CMA, le balayage en énergie des électrons Auger est obtenu en faisant varier le potentiel V . On obtient alors directement le spectre d'émission des électrons Auger

en fonction de leur énergie. La *figure III-12* montre le spectre Auger du cuivre. Le spectre brut $N(E)$ doit être amplifié pour visualiser de manière claire les raies dues aux électrons Auger caractéristiques du cuivre. Afin de visualiser sans ambiguïté la position énergétique des raies dues aux électrons Auger, on a recouru à une dérivation du signal $dN(E)/dE$ parce que l'intensité des raies $N(E)$ est faible.

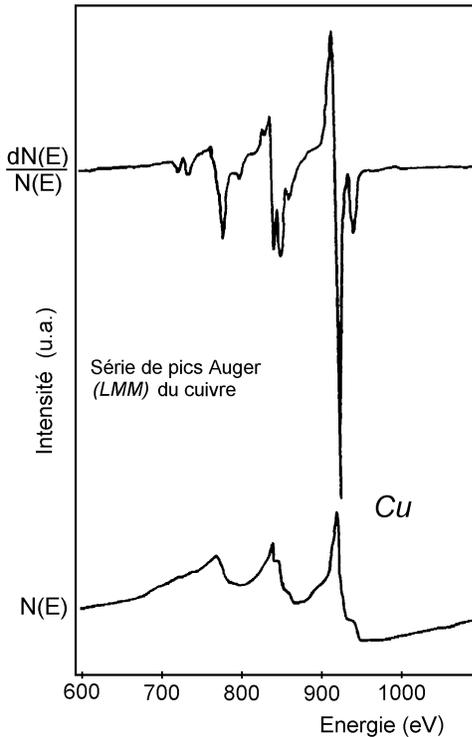


Figure III-12 : spectre Auger du cuivre [60]

Comme nous l'avons mentionné, l'énergie cinétique des électrons Auger dépend de l'élément émetteur mais aussi des liaisons chimiques c'est-à-dire de l'environnement de l'élément émetteur. Pour cela, un étalonnage de l'appareil est nécessaire et une analyse quantitative reste délicate.

La profondeur d'échappement des électrons Auger étant faible (50 Å), on peut également établir des profils de concentration d'éléments en fonction de la profondeur. Une telle étude nécessite de creuser l'échantillon entre deux mesures et de mesurer précisément la profondeur du cratère effectué entre deux mesures afin de reconstituer le profil de concentration des différents éléments analysés. Enfin, un détecteur d'électrons Auger couplé à un MEB permet de réaliser des cartographies de composition.

La spectroscopie des électrons Auger est sensible et bien adaptée à l'étude des éléments légers. La résolution spatiale est bonne (faible diamètre de la zone d'émission des électrons Auger) mais il faut se méfier des dégâts d'irradiation par le faisceau d'électrons primaires. L'étude des matériaux isolants est impossible.

3-2-2-Etude quantitative

Après identification des éléments chimiques présents dans l'échantillon , la quantification est la deuxième étape en AES. L'intensité d'un pic Auger s'écrit sous la forme :

$$I_A = A \sigma(E, E_p) \cdot \omega_A(E) \cdot r(E, E_p, \text{matrice}) \cdot \lambda(E_A) \cdot n_A \cdot I_p$$

A est une constante qui tient compte des facteurs expérimentaux tels que la transmission de l'analyseur, l'angle d'incidence du faisceau d'électrons primaires et la rugosité de la surface de l'échantillon analysé. σ est la section efficace d'ionisation qui est relativement bien connue dans le cas des couches internes, mais dans le cas des couches externes, on a besoin de plus de données.

ω_A est la probabilité de transition Auger pour les niveaux d'énergie concernés. Le facteur de rétrodiffusion r est d'une importance considérable dans les analyses quantitatives Auger .Il dépend de l'énergie de liaison de la couche électronique de laquelle provient l'électron Auger, relative à l'énergie des électrons primaires, de l'angle d'incidence et des propriétés de rétrodiffusion de la matrice.

$\lambda(E_A)$ est le libre parcours moyen de l'électron Auger. n_A représente la concentration volumique moyenne dans une couche superficielle d'épaisseur égale à $\lambda(E_A)$.

Comme on le constate l'analyse quantitative nécessite la connaissance précise de plusieurs paramètres d'où la difficulté de faire ce type d'analyse. En pratique, on préfère plutôt une approche largement utilisée qui est basée sur les facteurs de sensibilité relatifs élémentaires S_x obtenus à partir d'éléments purs standard. La concentration d'un élément X est donné par

la relation suivante : $C_x = \frac{I_x/S_x}{\sum_i I_i/S_i}$; i représente les éléments existants dans l'échantillon.

C_x est la concentration de l'élément X et I_x est la hauteur pic à pic de la raie de l'élément X du spectre $dN(E)/E$. S_x varie de 0.02 à 1 et dépend de l'élément en question ainsi que de l'énergie du faisceau d'électrons incidents.

III-3-3-Spectrométrie des photoélectrons

3-3-1-Principe

Le principe de la spectrométrie des photoélectrons (XPS : X-Ray Photoelectron Spectroscopy ou ESCA : electron Spectroscopy for Chemical Analysis) est rappelé sur la *figure III-13*.

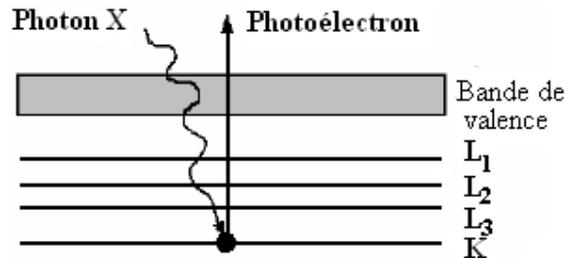


Figure III-13: Principe de la spectrométrie des photoélectrons

Si un photon X primaire suffisamment énergétique ionise un atome de la cible, l'ionisation s'accompagne de l'émission d'un photoélectron dont l'énergie cinétique (E_{e^-}) est telle que : $E_{e^-} = h\nu - E_L - \Phi_a$. Dans cette équation, $h\nu$ est l'énergie du photon X incident, E_L l'énergie nécessaire pour amener l'électron depuis son niveau jusqu'au niveau de Fermi du matériau et Φ_a la fonction travail de l'analyseur. La fonction travail du matériau n'intervient pas pour la même raison qu'en spectroscopie d'électrons Auger comme nous l'avons déjà vu. En première approximation, E_L est l'énergie de l'orbitale atomique de l'électron. L'énergie des photoélectrons créés par l'interaction de la matière avec des rayons X monochromatiques permet donc d'accéder aux niveaux énergétiques des atomes de la cible sondée. Des rayons X permettent de sonder les niveaux profonds des atomes de la cible alors que des photons UV permettraient d'accéder aux électrons de la bande de valence. Cette dernière solution est utilisée en UPS pour Ultra-Violet Photoelectron Spectroscopy.

Une différence de liaison chimique n'influe pas directement sur les niveaux profonds d'un atome mais elle modifie l'environnement électronique ce qui a un effet sur l'énergie du photoélectron. La technique ESCA est sensible aux liaisons chimiques. La *figure III-14* représente schématiquement un spectromètre ESCA.

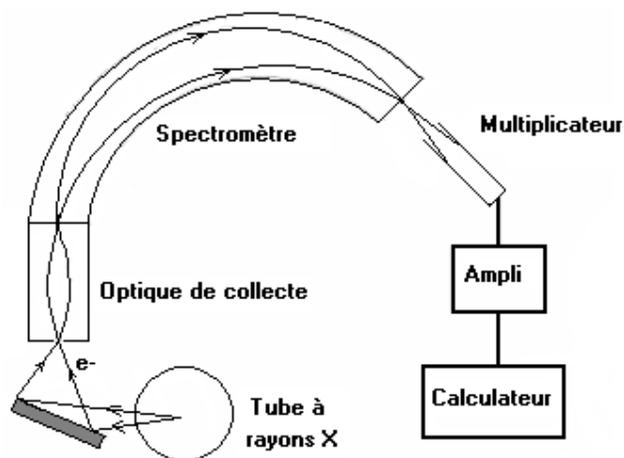


Figure III-14 : Schéma de principe d'un spectromètre ESCA

Le tube à rayons X sert de source de photons d'énergie E_0 faible (pour réduire le trajet des photoélectrons) et faiblement dispersés. Les caractéristiques des anti-cathodes les plus utilisées sont répertoriées dans le *table III-2*.

Elément	Raie	Energie (eV)	ΔE (eV)
Mg	K_α	1253.6	0.75
Al	K_α	1487.6	0.85

Table III-2 : caractéristiques des principales anti-cathodes utilisés en XPS

3-3-2-Energie des pics XPS

Le spectromètre XPS mesure l'énergie cinétique des photoélectrons émis par l'échantillon E_K (kinetic energy) . Par ailleurs, le contact électrique entre ce dernier et l'analyseur égalise leur potentiel électrique et, de ce fait, leur niveau de Fermi. On peut donc prendre le niveau de Fermi comme référence de mesure (on pose arbitrairement $E_F = 0$), ce qui permet d'établir un bilan d'énergie (*figure III-15*) . $E_K = h\nu - E_b - W_{\phi,spec}$ où E_b (binding energy) correspond à l'écart entre le niveau de Fermi et l'énergie nécessaire pour extraire le photoélectron. Cette valeur est caractéristique de l'élément qui a émis le photoélectron. Quant au travail de sortie du spectromètre $W_{\phi,spec}$ il caractérise la différence entre le niveau de Fermi de l'analyseur et le vide. Mais, dans la pratique, plutôt que de déterminer cette grandeur, on étalonne

généralement l'analyseur grâce à des échantillons standards, tel l'or, dont on connaît l'énergie des photoélectrons.

La méthode XPS s'applique aussi aux matériaux non métalliques. Mais, si leur conductivité est insuffisante, les niveaux de Fermi de l'analyseur et de l'échantillon risquent d'être différents, diminuant alors la précision des résultats.

La spectrométrie des photoélectrons permet de détecter tous les éléments sauf l'hydrogène.

La limite de détection est de l'ordre de $5 \times 10^{18} / \text{cm}^3$. La résolution latérale est typiquement de $150 \mu\text{m}$ alors que la résolution en profondeur est de l'ordre de 100 \AA car les rayons X incidents sont peu pénétrants.

La spectrométrie des photoélectrons est une technique sensible aux liaisons chimiques. Il n'y a pas de problèmes de charge avec les matériaux isolants ou faiblement conducteurs.

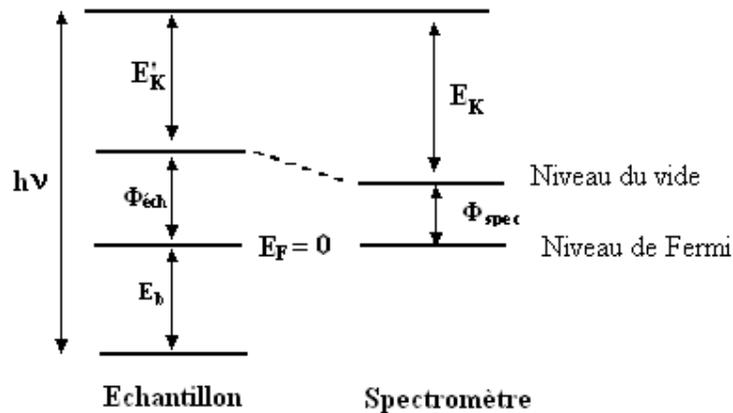


Figure III-15 :diagramme d'énergie pour un conducteur en équilibre avec le spectromètre

3-3-3-Désignation des pics XPS

Prenons l'exemple de l'argent dont le spectre XPS est donné à la *figure III-16*. Comme on peut le remarquer il y a de nombreux pics, car les photoélectrons proviennent de plusieurs niveaux d'énergie dans l'atome. On définit les états quantiques des électrons avec les trois nombres suivants: le nombre quantique principal $n = 1,2,3,\dots$, exprimant les couches K,L,M,\dots , le nombre quantique secondaire $l = 0,1,2,\dots,(n-1)$, désignant les sous-couches s, p, d, f , et moment cinétique total de l'électron considéré $j = l+s$, où le nombre quantique de spin $s = \pm 1/2$. Le double pic $3d$ indique que les deux électrons de spin opposé appartenant à cet état ont été éjectés.

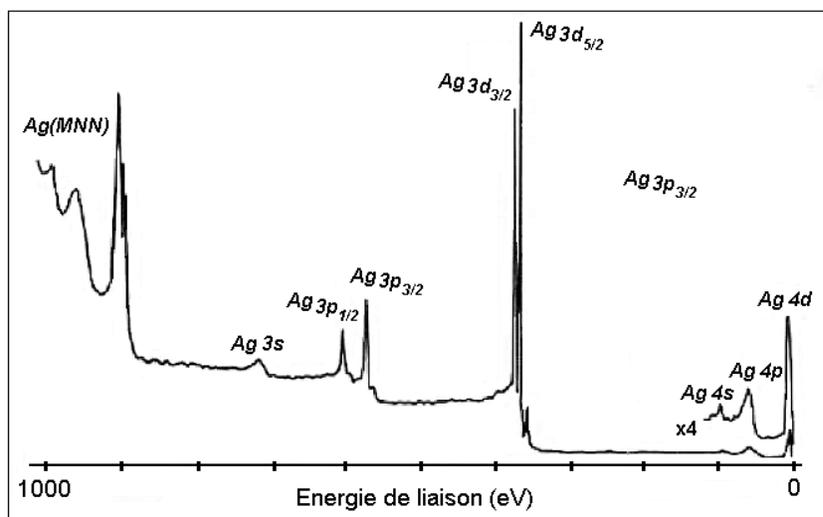


Figure III-16 : Spectre XPS de l'argent

Les notations utilisées pour indiquer le type de transition qui se produit durant l'éjection d'un électron d'un atome se font comme suit :

-notation rayons X : un état de nombre quantique principal $n = 0, 1, 2, 3...$ est noté respectivement K, L, M, N... Les différentes combinaisons des nombres l et j sont quant à elles simplement numérotées 1, 2, 3...

-notation spectroscopique : un état est défini par son nombre quantique principal n , suivi d'une lettre représentative du nombre l (s, p, d, f), quant au nombre j , il est placé en indice.

$l = 0$: s pour "sharp", $l = 1$: p pour "principal", $l = 2$: d pour "diffuse".

Par suite, nous obtenons les notations X et spectroscopique suivantes (*table III-3*):

n	l	j	Pics XPS	Suffixe X	Rayons X
1	0	1/2	1s _{1/2}	1	K
2	0	1/2	2s _{1/2}	1	L ₁
2	1	1/2	2p _{1/2}	2	L ₂
2	1	3/2	2p _{3/2}	3	L ₃
3	0	1/2	3s _{1/2}	1	M ₁
3	1	1/2	3p _{1/2}	2	M ₂
3	1	3/2	3p _{3/2}	3	M ₃
3	2	3/2	3d _{3/2}	4	M ₄
3	2	5/2	3d _{5/2}	5	M ₅

Tableau III-3: Désignation des pics XPS et nomenclature des rayons X

3-3-4-Analyse des spectres

3-3-4-1-Position des pics

Une fois le spectre obtenu, il est possible de faire une analyse des éléments car la position d'un pic XPS est une caractéristique d'un élément précis.

Cependant les pics peuvent être déplacés de leur positions caractéristiques. Ce déplacement peut être dû aux modifications des couches de valence [61] et autres. Bien que ce déplacement soit généralement très faible l'information qu'il apporte reste cependant très intéressante [62,63]

3-3-4-2-Largeur des pics

La largeur d'un pic tient compte de la largeur intrinsèque du niveau, la largeur de la raie X et de la fonction de l'analyseur. La largeur d'un pic étant une convolution de ces données, les pics obtenus sont une combinaison de Lorentziennes et de Gaussiennes. En plus, la mesure des largeurs des différents pics permet l'analyse quantitative de la surface de l'échantillon que nous allons étudier dans le paragraphe suivant .

3-3-5-Etude quantitative par XPS

3-3-5-1-Traitement quantitatif des spectres XPS

L'intensité des raies principales dépend de la section efficace de photo-ionisation de l'orbitale considérée, de la position de l'atome émetteur et également des fonctions de transmission et de détection du spectromètre (qui dépendent de l'énergie des photoélectrons). La largeur à mi-hauteur (FWHM) de ces raies dépend de la durée de vie de l'état ionisé (profil de nature lorentzienne) et de la largeur instrumentale (de nature gaussienne). Généralement, la largeur de la source X contribue majoritairement à celle des raies et celle de l'analyseur d'électrons est moindre. Les spectres sont traités en commençant par retirer le fond continu .

Il existe trois principales méthodes de retrait de ligne de base : la méthode linéaire, la méthode de Shirley et la méthode de Tougaard :

- Le retrait d'un niveau linéaire est simple d'un point de vue pratique, mais comme l'illustre la *figure III-17*, cette technique est très sensible au point de départ et d'arrivée de la droite tracée, donc fortement dépendante de la subjectivité de l'utilisateur.
- La méthode dite de Shirley [64] consiste à définir une ligne de base en forme de S au dessous du pic XPS, dont l'intensité est proportionnelle en tout temps à la hauteur de ce pic. Bien que cette solution soit purement empirique, elle est relativement satisfaisante et se

retrouve aujourd'hui implémentée dans la majorité des logiciels équipant les appareils commerciaux (CasaXPS, XPSPeak, GaXPS, FitXPS...).

- La méthode de Tougaard [65], basée sur la théorie de transport des électrons, a la particularité de définir une ligne de base s'étendant sur plusieurs dizaines d'eV du côté des énergies cinétiques décroissantes. Elle prend en compte les collisions inélastiques que subissent les électrons en sortant du matériau analysé. Par ailleurs, ce modèle permet aujourd'hui d'interpréter les différentes formes de ligne de base et d'en tirer des conclusions pertinentes sur la structure des premières couches atomiques du matériau analysé. Cette technique est actuellement la plus évoluée, la plus réaliste mais aussi la plus compliquée. Elle commence cependant à détrôner le modèle de Shirley, puissant de sa notoriété et de sa simplicité.

Une fois la soustraction du fond continu faite les pics sont ajustés par une fonction contenant une composante lorentzienne et une composante gaussienne généralement comprise entre 90 et 100 %.

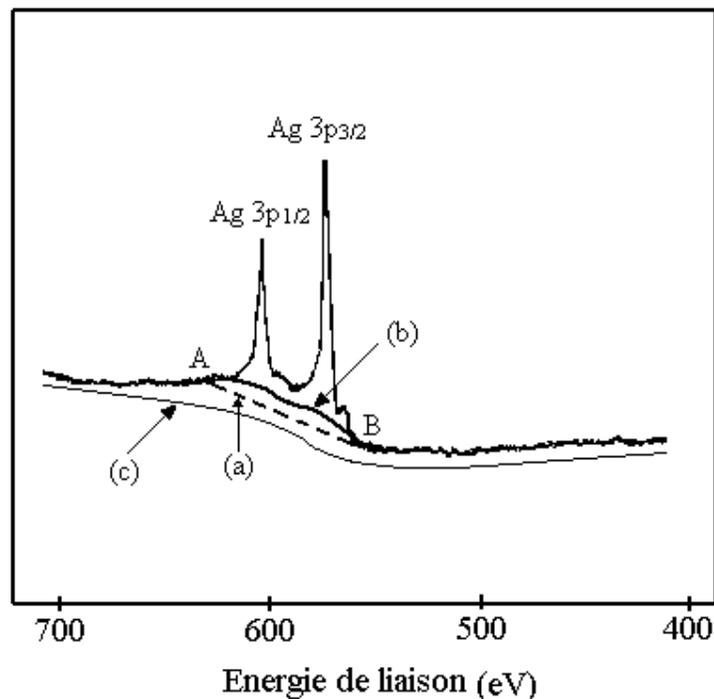


Figure III-17 : Illustration des différentes méthodes de retrait de ligne de base sur un pic Ag3p, dont les points A et B marquent les frontières : (a) méthode linéaire ; (b) méthode de Shirley ; (c) méthode de Tougaard .

3-3-5-2-Contenu spectral

Les spectres caractéristiques de la technique d'analyse XPS représentent la distribution des photoélectrons $N(E)$ en fonction de leur énergie de liaison E_K . On y retrouve des structures primaires et secondaires. Les structures primaires sont le produit d'une convolution de la distribution des photons X incidents, de pics associés au niveau de cœur et la séparation des multiplets, aux bandes de valence ainsi que des pics produits par effet Auger. Pour leur part, les structures secondaires sont le résultat des pics satellites et fantômes provenant de la source des rayons X et des pertes par collisions multiélectroniques [66].

3-3-5-2-1-Structures primaires

a) Contribution de la source des rayons X

La distribution en énergie des rayons X est déterminée par des singularités attribuées à des transitions de niveau de cœur qui surviennent lorsqu'une anode métallique est bombardée par des électrons hautement énergétiques. A chaque transition correspond une raie dans le spectre d'émission susceptible de provoquer l'émission de photoélectrons.

La raie principale, la plus intense, est responsable de ce qui compose essentiellement les spectres XPS. De plus, un rayonnement continu résultant du freinage des électrons lors de leur collision avec les atomes de l'anode, contribue au fond continu.

b) Pics de photoémission des électrons de cœur et séparation de multiplets

Les pics d'intérêt en XPS sont le produit de la photo-émission des électrons de cœur diffusés élastiquement (photoélectrons primaires) à travers le matériau. Pour un échantillon de composition homogène, l'intensité $dI(\theta)$ provenant d'une couche d'épaisseur dz située à une profondeur z de la surface, mesurée suivant un angle θ , est donnée par :

$$dI\theta = \Phi N \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right) \Omega_0 L \exp\left(-\frac{z}{\lambda \cos\theta} \right) T(E_C, E_A) D((E_C, E_A) \left(\frac{A_0}{\cos\theta} \right) dz$$

où Φ est le flux de photons X à la profondeur z (cm^{-2}) considéré comme constant sur la profondeur analysée, N est la densité atomique de l'échantillon (cm^{-3}), A_0 est la section droite de l'aire analysée et donc $(A_0/\cos\theta)dz$ le volume analysé, $d\sigma/d\Omega$ est la section efficace différentielle de photo-ionisation du niveau de cœur considéré (pour une énergie $h\nu$ et un angle θ donnés), Ω_0 est l'angle solide d'acceptance de l'analyseur et L est l'anisotropie d'émission.

T et D sont les facteurs de transmission et de détection de l'appareil, et le terme en exponentielle représente la fraction des photoélectrons n'ayant pas subi de collision

inélastique avant de sortir de l'échantillon. Notons que le paramètre de base de cette équation est la section efficace de photo-ionisation et que la fonction de transmission de l'analyseur peut également appliquer d'importantes modulations à l'intensité détectée.

Ainsi, en divisant la surface analysée en couches élémentaires de composition connue et en intégrant les intensités sur l'épaisseur sondée z , on peut obtenir l'aire du pic mesuré en XPS. En pratique, il est très difficile de mesurer une concentration absolue, mais on peut procéder par analyse quantitative relative soit à tous les éléments détectés, soit à un élément donné. L'angle d'analyse azimutal (suivant une direction cristallographique de surface) peut influencer sur l'intensité du signal provenant du substrat monocristallin. On observe un renforcement d'intensité dans les directions cristallographiques de forte densité atomique (diffusion "vers l'avant" pour les photoélectrons d'énergie élevée ~ 1000 eV). La rotation de l'échantillon pendant l'analyse permet de moyennner l'intensité analysée sur les différents angles azimutaux.

c) Pics associés à l'émission Auger

Le phénomène de l'effet Auger est un processus de cascade par lequel la lacune laissée par le départ du photoélectron est comblée par un électron situé dans les couches supérieures, amenant ainsi l'éjection d'un second électron (électron Auger). En spectroscopie XPS, il est possible d'observer quatre séries Auger :

La série KLL (un électron est émis d'un niveau de cœur K et la lacune est comblée par un électron de la couche L ; pour combler ce déséquilibre un électron du niveau L , un électron Auger, est alors émis) peut être observée à partir de l'atome de bore jusqu'à l'atome de sodium, en utilisant une source de rayons X de $Mg K_{\alpha}$. La série LMM débute avec le soufre jusqu'au germanium. La série MVN peut être divisée en deux branches distinctes : la série $M_{45}N_{45}N_{45}$ et la série $M_{45}N_{67}N_{67}$. La première s'observe à partir du molybdène jusqu'au néodyme. Enfin, la seconde branche de la série MNN est accessible seulement en utilisant des photons de haute énergie et le premier élément observé de façon adéquate est le hafnium. Mentionnons, enfin, que l'énergie cinétique d'un électron Auger est indépendante de l'excitation radiative, électronique ou ionique contrairement à un photoélectron. Par exemple, si la nature de la source de rayons X était changée lors d'une expérience (changement de l'anode de Mg pour une anode Al), les pics associés à l'effet Auger ne subiraient aucun changement de position (en énergie cinétique) tandis que les pics de photoélectrons seraient déplacés. C'est la situation inverse si l'échelle d'énergie est convertie en énergie de liaison.

3-3-5-2-2-Structures secondaires

a) Pics satellites et fantômes provenant de la source des rayons X

Nous avons mentionné que la distribution en énergie des rayons X est dominée par des singularités attribuées à des transitions de niveau de cœur. A chacune de ces transitions correspond une raie dans le spectre d'émission. A part la raie principale, il existe donc d'autres raies, dites secondaires, qui ont aussi une influence dans la composition des spectres XPS. Ces raies secondaires sont à l'origine des pics de moindre intensité, appelés pics satellites, situés à des distances caractéristiques des pics principaux. Ces distances sont fonctions de la différence en énergie entre les raies K_α et K_β produites par l'anode de magnésium. De plus, puisque l'énergie des raies dépend de la nature de l'anode, une contamination de cette dernière peut amener l'apparition de pics fantômes.

b) Contribution de la structure d'état final

La largeur des pics de photoélectrons de cœur ΔE est définie par la largeur à mi-hauteur (Full Width at Half-Maximum : FWHM) qui est déterminée par la contribution des trois éléments suivants:

La fonction d'appareil de l'analyseur prend généralement la forme d'une courbe gaussienne et dépend du mode d'opération, de l'énergie de passage et du type d'analyseur. Puisque les pics XPS dépendent d'une combinaison de facteurs gaussien et lorentzien, alors leur convolution tient des deux types de distribution. Malgré tout, les pics sont habituellement symétriques mais on remarque toutefois, chez certains conducteurs, une dissymétrie (longue queue vers les hautes énergies) attribuée à un écrantage (shake-up sur des niveaux inoccupés au-dessus du niveau de Fermi) par les électrons de conduction, des trous laissés lors de la photo-ionisation [67].

De plus, la structure d'état initial est déterminée par le phénomène de couplage spin-orbite qui, à l'exception des orbitales s, provoque le dédoublement des pics de photoélectrons. La séparation en énergie d'un multiplet est propre à l'orbitale de l'élément en présence. On observera, par exemple, un doublet dont la séparation est de 0.61 eV pour l'orbitale $2p$ du silicium. Lors de la photo-ionisation, certains processus de pertes multiélectroniques peuvent survenir. On les rencontre dans le spectre XPS sous forme de pics situés à proximité du pic principal du côté des faibles énergies cinétiques. Il en existe deux types : shake *up* et shake *off*. Les pics shake *up* proviennent d'une photo-ionisation simple accompagnée d'une excitation d'un second électron vers un niveau lié vacant. Pour leur part, les pics shake *off* proviennent d'une ionisation double, accompagnée d'une excitation d'un électron vers un continuum d'états non-liés.

c) Pics associés aux pertes d'énergie des photoélectrons

Après la photo-ionisation, les photoélectrons sont susceptibles d'interagir avec les électrons du solide. Les électrons peuvent subir ainsi une ou plusieurs collisions inélastiques et perdre une partie de leur énergie cinétique. Ces électrons contribuent au fond continu du spectre XPS. Par contre, ils peuvent perdre leur énergie de façon discrète, témoignant ainsi de structures associées à l'excitation de plasmons de surface et de volume.

3-3-5-3-Déplacements chimiques des niveaux de cœur

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X doit son succès à la découverte du phénomène de déplacements chimiques des niveaux de cœur des atomes impliqués dans des liaisons chimiques. On remarque que l'énergie de liaison exacte d'un électron dépend non seulement du niveau duquel la photoémission est issue mais encore de l'état d'oxydation de l'atome et de l'environnement chimique et physique local. Une variation d'un de ces derniers donne lieu à de légers déplacements des pics de photoémission dans le spectre, appelés "déplacements chimiques" (chemical shift en anglais). Par exemple, un atome avec un degré d'oxydation plus élevé montrera une énergie de liaison plus élevée due aux interactions coulombiennes plus fortes entre le photoélectron et le noyau atomique (moins d'écrantage).

En fait, le déplacement chimique des niveaux de cœur est un problème théorique relativement complexe. Par contre, au niveau expérimental ces données sont répertoriées et se retrouvent sous différentes formes dans la littérature permettant ainsi une interprétation plus aisée des spectres XPS.

Signalons pour terminer, des profils de répartition des éléments en profondeur par XPS peuvent obtenus de la même façon que par AES.

III-3-4-Spectrométrie par rétrodiffusion d'ions (RBS)

La rétrodiffusion Rutherford d'ions légers est une méthode d'analyse quantitative basée sur les interactions coulombiennes entre les noyaux du projectile et ceux des atomes de la cible. Elle est non destructive et indépendante des liaisons chimiques. Elle permet de déterminer la composition chimique des régions proches de la surface ($\sim 1\mu\text{m}$) d'un matériau. La RBS consiste à mesurer le nombre et l'énergie des ions rétrodiffusés selon un angle donné après interaction avec les atomes de la cible. A partir de ces informations, on peut accéder aux masses atomiques et aux concentrations élémentaires des constituants de la cible en fonction de la profondeur [68]. Un schéma de principe d'une expérience RBS est représenté sur la *figure III-18*.

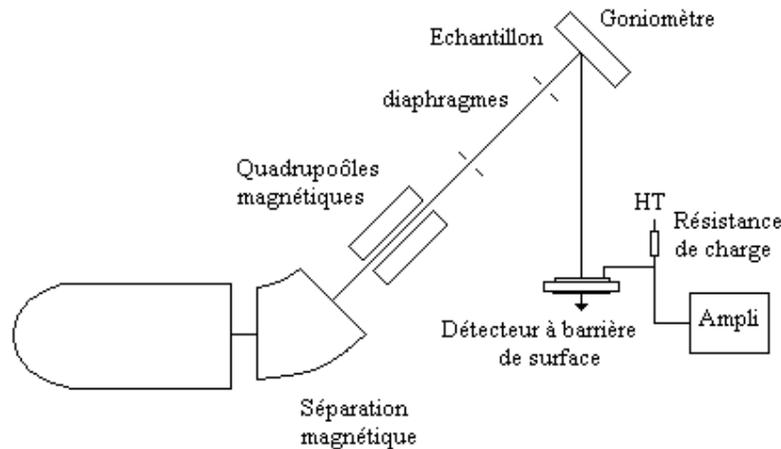


Figure III-18 : schéma de principe d'un montage RBS.

Ce montage est constitué d'un accélérateur qui permet d'obtenir le faisceau d'ions primaires légers et énergétiques (obtention des ions, sélection, accélération), d'un dispositif qui permet de focaliser le faisceau d'ions sur l'échantillon (diamètre sur l'échantillon de l'ordre du mm). L'échantillon est monté sur un goniomètre pour régler avec précision l'angle θ pour lequel les ions rétrodiffusés sont détectés avec une résolution de l'ordre de 10 keV.

3-4-1-Principe général

Lorsqu'on envoie un faisceau de particules légères avec une énergie de 1 à quelques MeV sur une cible, certaines d'entre elles s'approchent suffisamment des noyaux des atomes pour subir une déflexion à grand angle. C'est la rétrodiffusion Rutherford qui est schématisée sur la *figure III-19*, où un ion incident de masse M_1 et de vitesse V_0 s'approche d'un atome cible

de masse M_2 . Après le choc élastique, l'ion incident est rétrodiffusé avec un angle θ et une vitesse V_1 et l'atome cible est diffusé d'un angle φ avec une vitesse V_2 .

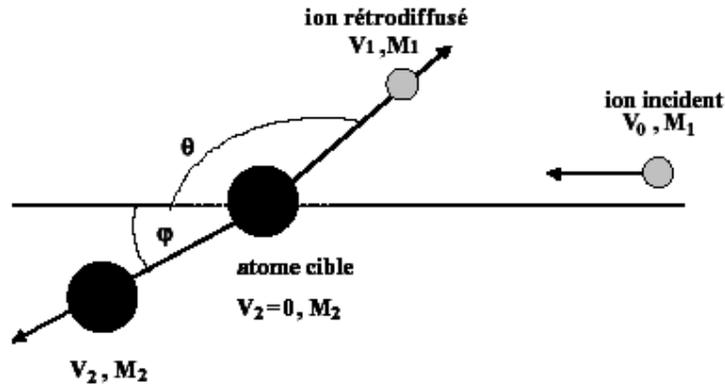


Figure III -19 : Schéma d'une collision élastique dans le système du laboratoire, entre un ion incident de masse M_1 et de vitesse V_0 arrivant sur un atome de la cible de masse M_2 au repos.

3-4-2-Le facteur cinématique

En mesurant le nombre et la distribution en énergie des particules rétrodiffusées, on obtient un spectre reflétant la composition atomique ainsi que la distribution en profondeur des espèces présentes dans l'échantillon sur quelques micromètres d'épaisseur. Le traitement analytique de la collision élastique entre l'ion d'analyse et la cible, conduit à définir le facteur cinématique K . On le détermine à partir des principes de conservation de l'énergie $E_0 = E_1 + E_2$ et de la quantité de mouvement lors d'une collision élastique. Nous pouvons alors écrire le système d'équations suivant, dans le référentiel du laboratoire :

$$M_1 V_0 = M_1 V_1 \cos\theta + M_2 V_2 \cos\varphi$$

$$0 = M_1 V_1 \sin\theta + M_2 V_2 \sin\varphi$$

En éliminant θ dans le système, on obtient l'énergie de recul E_2 de l'atome cible :

$$E_2 = E_0 \frac{4M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} \cos^2 \varphi$$

L'expression analytique qui relie l'énergie de la particule rétrodiffusée E_1 et l'énergie de la particule incidente E_0 est donnée par :

$$\frac{E_1}{E_2} = \left(\frac{(M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2} + M_1 \cos \theta}{M_1 + M_2} \right)^2 = K \quad (1)$$

K est appelé le facteur cinématique, il s'écrit comme le rapport des énergies avant la collision E_0 et après la collision E_1 . Il dépend des masses M_1 et M_2 et de l'angle de rétrodiffusion θ . Il est compris entre 0 et 1, sa valeur est d'autant plus grande que la masse du noyau sondé est lourde et elle est d'autant plus petite que la particule incidente est lourde.

Le facteur cinématique K dépend seulement de la masse du noyau cible M_2 et de l'angle de rétrodiffusion θ . On peut partir de la valeur de K, identifier les atomes du matériau si on connaît l'énergie E_0 de la particule incidente .

3-4-3-Sélectivité

Si une cible contient deux éléments de masses voisines, la séparation de leurs signaux sur le spectre RBS reposera sur leur différence d'énergie de rétrodiffusion. Cette différence d'énergie doit être plus grande que la résolution en énergie du système de détection pour que les deux signaux soient bien séparés. D'après (1) à θ fixé , la sélectivité s'exprime par la

$$\text{relation : } \Delta E_1 = E_0 \frac{dK}{dM_2} \Delta M_2 .$$

La différence d'énergie sera, d'après cette équation, proportionnelle à la différence entre les facteurs cinématiques et à l'énergie incidente de la particule.

La *figure III-20* présente un spectre réalisé pour une direction aléatoire du monocristal de titanate de strontium, avec une énergie des ions incidents (hélium) de 1,6 MeV. Elle montre les différents fronts correspondant à la rétrodiffusion des ions hélium sur les différents atomes composant SrTiO_3 .

3-4-4-Section efficace de Rutherford

Le nombre de particules rétrodiffusées pour une espèce donnée d'atomes de la cible est déterminé par la probabilité d'interaction entre les ions incidents et les atomes de la matrice cristalline. Cette probabilité correspond à la section efficace de diffusion σ . Etant données les énergies utilisées (1 à 4MeV), on peut traiter le calcul de la section efficace de Rutherford en considérant une interaction Coulombienne entre les deux charges positives de l'ion incident et du noyau de l'atome cible, schématisée sur la *figure III-21*.

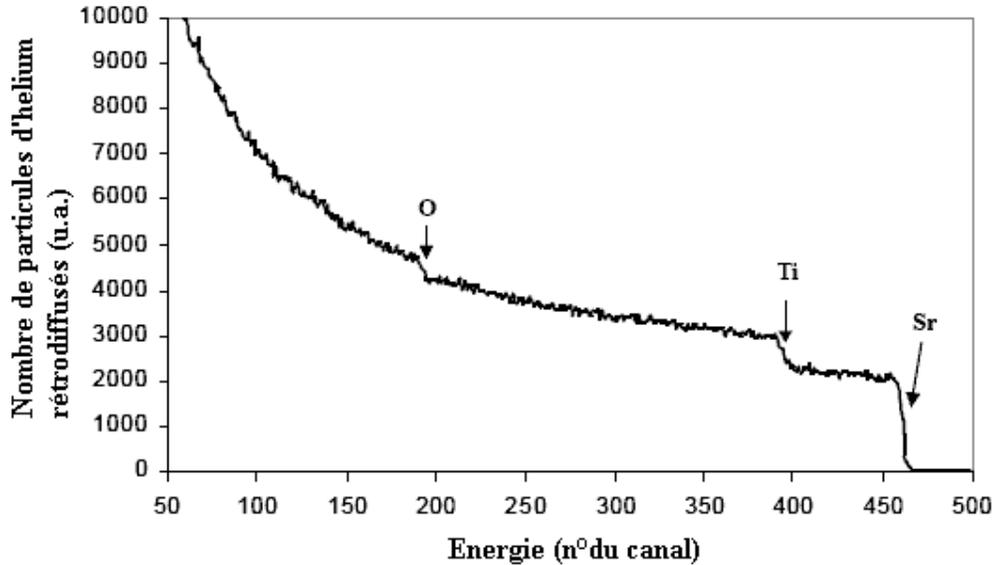


Figure III-20 : Spectre du titanate de strontium réalisé dans une direction aléatoire avec une énergie incidente des particules d'hélium de 1,6MeV.

Nous pouvons alors exprimer une section efficace différentielle $d\sigma(\theta) = 2\pi b db$. Les ions dont la trajectoire est comprise entre b et $b+db$ vont subir une déflexion dans une direction comprise entre θ et $\theta+d\theta$. L'expression de $d\sigma$ en fonction de l'angle solide $d\Omega$ pour un angle au sommet compris entre θ et $\theta+d\theta$ est donc $d\Omega = 2\pi \sin\theta d\theta$

$$\text{d'où, } \sigma = \frac{d\sigma}{d\theta} = \frac{b db}{\sin\theta d\theta}$$

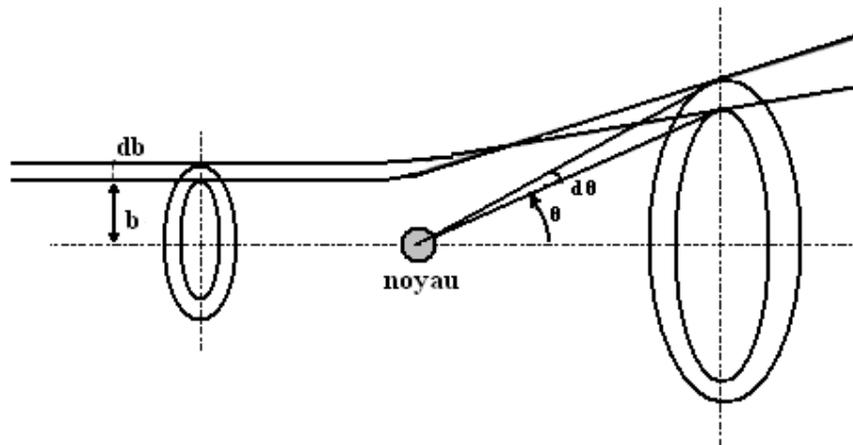


Figure III-21 : Diffusion d'un ion sur un atome, b est le paramètre d'impact, qui correspond à la distance entre la trajectoire initiale de l'ion et l'axe de même direction passant par le centre du noyau cible. θ est l'angle de diffusion.

L'expression de la section différentielle de diffusion de Rutherford $\sigma(\theta) = \frac{d\sigma}{d\theta}$ dans le

$$\text{référentiel du laboratoire s'écrit : } \frac{d\sigma}{d\theta} = \left[\frac{Z_2 Z_1 e^2}{2E_0 \sin^2 \theta} \right]^2 \frac{[\cos \theta + (1 - (M_1/M_2)^2 \sin^2 \theta)^{1/2}]^2}{(1 - (M_1/M_2)^2 \sin^2 \theta)^{1/2}} \quad (2)$$

3-4-5-Sensibilité de la méthode

La sensibilité de la RBS est directement reliée à la probabilité ou section efficace de rétrodiffusion. La section efficace de Rutherford d'après (2), est proportionnelle à Z_1^2 , Z_2^2 et inversement proportionnelle au carré de l'énergie incidente.

On peut donc montrer que la sensibilité de la RBS est d'autant plus grande que :

- la charge Z_1 du projectile est grande
- la charge Z_2 de la cible est élevée,
- l'angle θ de diffusion est petit,
- l'énergie incidente E_0 est faible.

L'effet de ces paramètres est à relativiser.

A partir de (2), on peut déduire que le nombre de particules rétrodiffusées, et analysées par le détecteur, et qui sont d'énergie E : $N_r = N_i \frac{d\sigma}{d\theta}(E) d\theta \cdot N_c \cdot \tau$, avec:

N_r : nombre de particules d'énergie E rétrodiffusées et recueillies par le détecteur

N_i : nombre total de particules incidentes

$\frac{d\sigma}{d\theta}(E)$: section efficace différentielle

N_c : nombre d'atomes par cm^3 dans l'échantillon

τ : épaisseur de matériau correspondant à la largeur en énergie d'un canal δE .

3-4-6-Conditions expérimentales d'une analyse par RBS

Pour réaliser une analyse par spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford (RBS) on envoie un faisceau monocinétique d'ions légers comme l'hélium sur l'échantillon à caractériser. Ces ions pénétrant dans la matière, subissent pour la plupart des ralentissements induits par les électrons du milieu tout en suivant une trajectoire quasi rectiligne. Cependant, un petit nombre d'entre eux (1 sur 10000) pourront être rétrodiffusés par interaction élastique avec un angle d'observation θ compris en général entre 150° et 180° (*figure III-22*), avec les noyaux des atomes composant la cible si la masse de l'ion incident est inférieure à celle de l'atome cible.

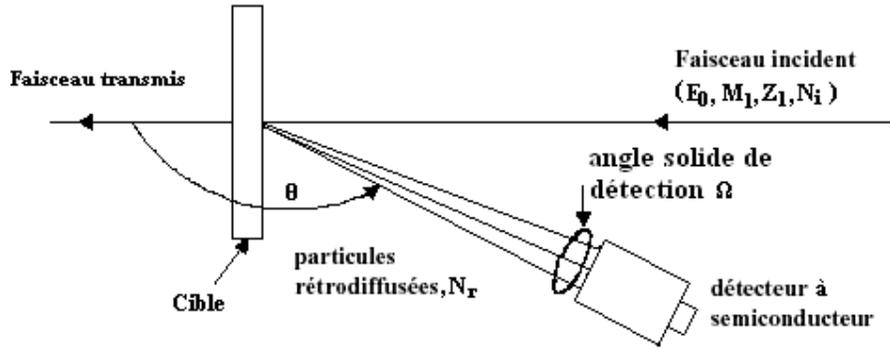


Figure III-22 : Schéma d'une expérience de rétrodiffusion élastique

3-4-7-Analyse en profondeur

Sur la figure III-23 est schématisée la trajectoire d'une particule incidente d'énergie E_0 rétrodiffusée avec une énergie KE_0 sur un atome de surface. En pénétrant dans la cible, l'ion incident perd de l'énergie, essentiellement par ralentissement électronique. Avant d'être rétrodiffusé, son énergie est fonction du trajet qu'il parcourt, soit $E_0 - \Delta E_{in}$. De même, après la collision, la particule rétrodiffusée perd une partie ΔE_{out} de son énergie sur le trajet du retour.

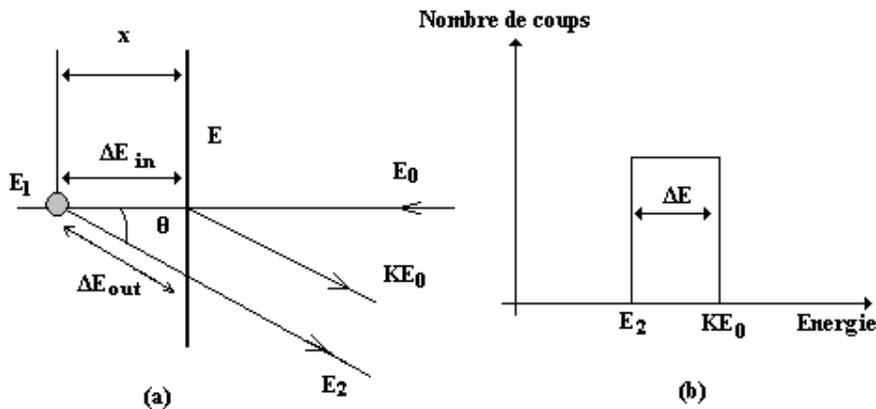


Figure III-23 : a) Perte d'énergie du faisceau incident dans un film d'épaisseur x .
b) Allure du spectre RBS correspondant.

Si x est petit, inférieur à 100 nm, on peut considérer que le pouvoir d'arrêt dE/dx reste constant sur cette épaisseur et la perte d'énergie s'écrit :

$$\Delta E_{in} = \left(\frac{dE}{dx} \right)_{E_0} \cdot x$$

A la profondeur x , les ions sont rétrodiffusés avec une énergie $E_0 - \Delta E_{in}$:

$$E_1 = K (E_0 - \Delta E_{in})$$

Après la collision, les ions subissent une nouvelle perte d'énergie de sortie :

$$\Delta E_{out} = \frac{1}{\cos\theta} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{KE_0} \cdot x$$

On a alors l'énergie des particules rétrodiffusées arrivant dans le détecteur qui s'écrit :

$$E_2 = E_0 - \Delta E_{out} = KE_0 - \left\{ K \left(\frac{dE}{dx} \right)_{E_0} + \frac{1}{\cos\theta} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{KE_0} \right\} x \quad (3)$$

La perte d'énergie des ions incidents traversant une épaisseur x s'écrit :

$$\Delta E = \left\{ K \left(\frac{dE}{dx} \right)_{E_0} + \frac{1}{\cos\theta} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{KE_0} \right\} x$$

La RBS est une méthode quantitative particulièrement sensible aux éléments lourds. Cette technique est non destructive. Elle nécessite un accélérateur d'ions (donc une méthode chère) et présente de faibles résolutions latérales.

Si la collision élastique entre l'ion incident et le noyau de l'atome cible a lieu en profondeur, l'équation (3) devient : $E = KE_0 - xS$, S représentant les pertes d'énergie dans la cible.

La connaissance de S permet de convertir les décalages observés en énergie en profondeur d'interaction ion primaire/noyau de la cible.

3-4-8-Composition d'une couche mince contenant 2 éléments

L'analyse quantitative d'une couche mince contenant 2 éléments A et B est possible si l'épaisseur de la couche mince est faible: dans ce cas les spectres enregistrés et qui correspondent à chaque élément sont séparés.

Si l'épaisseur de la couche est importante, les spectres des différents éléments peuvent interférer et il est difficile de les exploiter.

En mesurant la surface des spectres de chaque élément, on détermine la concentration de ces

éléments :

$$\frac{N_A^{AB}}{N_B^{AB}} = \frac{\sigma_A}{\sigma_B} \frac{\Delta E_A \cdot H_A}{\Delta E_B \cdot H_B} = \frac{\sigma_A}{\sigma_B} \frac{H_A}{H_B} \frac{S_B^{AB}}{S_A^{AB}}$$

H_A, H_B sont respectivement les hauteurs des spectres de l'élément A et l'élément B.

N_A, N_B sont respectivement les densités de l'élément A et de l'élément B dans la couche.

S_A^{AB}, S_B^{AB} représentent respectivement les pertes d'énergie de l'élément A et de l'élément B.

III-3.5-Spectroscopie de masse des ions secondaires

3-5-1-Introduction

La spectroscopie de masse d'ions secondaires, en anglais SIMS (secondary ion mass spectrometry) est une technique d'analyse physico-chimique de l'extrême surface. Elle peut être qualifiée de méthode de microanalyse au sens où le volume analysé instantanément possède une de ses dimensions bien inférieure au micromètre. Cette méthode d'analyse des matériaux est fondée sur le bombardement par des ions. Elle est basée sur la détection des particules chargées (ions secondaires) produites sous l'effet d'un bombardement d'ions primaires incidents. La nature des ions secondaires émis est intimement liée à celle de la surface de l'échantillon. De plus, les ions secondaires ne peuvent provenir que de l'extrême surface (1nm) ce qui fait du SIMS une des techniques les plus sensibles à la surface. Le phénomène SIMS est suffisamment général pour pouvoir analyser tout type de surface, les seules contraintes concernent les échantillons non compatibles avec l'ultravide. Les applications du SIMS sont donc nombreuses : analyse élémentaire et moléculaire, profil en profondeur, imagerie ionique, identification chimique.

Les performances générales propres de l'analyse ionique par émission secondaire des matériaux solides peuvent se résumer comme suit :

- une très grande sensibilité (de très faibles limites de détection) pour la quasi-totalité des éléments de la classification périodique (analyse de traces) ;
- l'accès à l'analyse isotopique élémentaire (emploi de traceurs isotopiques); la détermination, en régime dynamique, de profils de concentration à partir de la diffusion ; la possibilité, en régime statique, d'accéder à la composition, éventuellement moléculaire, des premières couches atomiques ou moléculaires ;
- la localisation spatiale avec une bonne résolution, latérale et en profondeur, des éléments ou, dans certains cas, des espèces chimiques ;
- l'utilisation des effets chimiques "de matrice" pour identifier, éventuellement quantifier, des composés chimiques.

La complexité des spectres de masse obtenus et les difficultés de quantification font que cette méthode n'est par contre pas adaptée à l'identification et à l'analyse quantitative des éléments d'alliage en forte concentration dans les matériaux massifs, pour lesquelles on aura plus volontiers recours à des méthodes moins coûteuses et plus rapides comme la microsonde électronique, la microscopie à balayage analytique, l'analyse chimique, etc.

Nous allons tout d'abord résumer quelques principes des phénomènes d'émission ionique secondaire, dont la connaissance est nécessaire pour une bonne interprétation des analyses. La description simplifiée des appareillages permettra ensuite d'expliciter les processus d'obtention des données, pour dégager les paramètres expérimentaux les plus importants en analyse des matériaux. Les procédures analytiques très variées que permet cette méthode seront aussi passées en revue. Enfin, les particularités du SIMS utilisé pour les analyses seront présentées.

3-5-2-Applications

Tous les matériaux compatibles avec l'ultravide peuvent être analysés par SIMS: métaux, alliages, polymères, vernis, peintures, adhésifs, cristaux, céramiques, résines, verres, bois, papiers, échantillons biologiques (cheveux, os, tissus végétaux, etc. . .), dépôts ultra minces, couches mono-moléculaires, additifs, surfactants.

Ces analyses SIMS ne concernent que l'extrême surface des échantillons c'est à dire les premières monocouches atomiques ou moléculaires de la surface. L'analyse des ions secondaires par spectrométrie de masse informe sur la nature chimique élémentaire et moléculaire de l'extrême surface. Trois modes d'analyse peuvent être utilisés:

- analyse par spectrométrie: l'étude des empreintes spectrales secondaires permet l'analyse chimique élémentaire, la détection des principales fonctions chimiques et l'identification moléculaire de l'extrême surface. Les spectres constituent l'empreinte digitale de la surface et sont sensibles à de nombreux facteurs: la nature chimique, la composition, les phases physico-chimiques, le vieillissement, la cristallinité, la réticulation, l'oxydation etc. Ce mode est le plus fréquemment utilisé: il permet l'identification de polymères (alliages et copolymères), la détection et l'identification des additifs, surfactants, contaminants des surfaces, la détermination de la nature des oxydes et complexes métalliques etc.

- imagerie ionique secondaire: la cartographie des espèces élémentaires et moléculaires peut être obtenue par balayage du faisceau d'analyse sur une zone d'intérêt. L'imagerie est couramment utilisée pour l'analyse locale de défauts ou contaminations: points de corrosion, défauts sur verres (moules et lentilles optiques), défauts de pigmentation sur peintures et vernis, défauts de métallisation (sérigraphie, réflecteur), microélectronique, soudures, enrobages, etc.

- profilométrie en profondeur: l'alternance de phases d'érosion et de phases d'analyse permet de déterminer l'évolution en profondeur des éléments constituant la surface. Les domaines

d'application se limitent à des dépôts très minces n'excédant pas le μm . La résolution en profondeur peut atteindre la monocouche. Les principales applications concernent l'analyse en profondeur de dépôts ultra minces, dépôts par greffage plasma, analyse des couches d'oxydes sur métaux, ségrégation des espèces.

3-5-3-Principe

C'est est une technique d'analyse physico-chimique de l'extrême surface. Elle est basée sur la détection des ions secondaires produits sous l'effet d'un bombardement d'ions primaires incidents. L'impact d'un ion ou d'une molécule possédant une énergie de quelques KeV produit l'émission de rayonnement et de particules de différentes natures: des photons, des électrons secondaires, des particules neutres (atomes et molécules), des ions secondaires positifs et négatifs caractéristiques de l'échantillon (voir *figure III-24*).

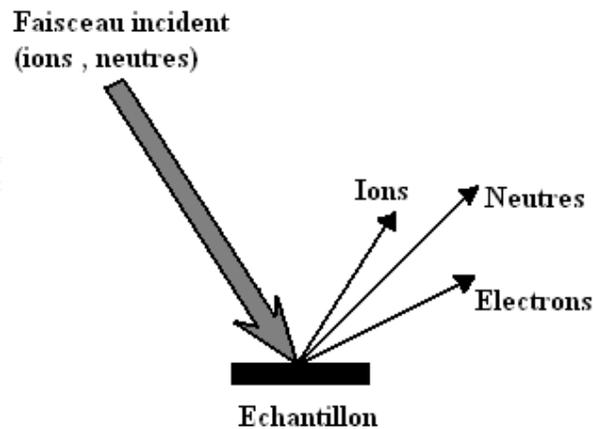


Figure III-24 : Principe de la technique SIMS

3-5-3-1-Ions primaires

L'énergie des ions primaires à l'origine des émissions secondaires est comprise entre 0,1 KeV et 50 KeV. Les ions primaires incidents provoquent une cascade de collisions sur une profondeur de 40\AA à plus de 150\AA selon la nature du substrat et des ions primaires). Ce phénomène très court (10^{-11}s à 10^{-12}s) produit l'énergie nécessaire à la désorption des particules secondaires se trouvant dans la première couche atomique ou moléculaire de la surface. Ceci fait du SIMS une des techniques les plus sensibles à l'extrême surface (10\AA).

3-5-3-2-Régimes statiques et dynamiques

L'intensité du faisceau d'ions primaires définit deux types d'analyses SIMS :

-Le SIMS "statique" utilisant des intensités primaires faibles ($I_p < 1 \text{ nA/cm}^2$), la pulvérisation de l'échantillon est très faible (1 \AA/h). Une fraction seulement de la première couche moléculaire (ou atomique) est consommée au cours d'une analyse. On peut considérer que l'état de la surface reste inchangé après cette analyse.

- Le SIMS "dynamique" utilisant des intensités de courant primaire ($I_p > 1 \text{ mA/cm}^2$), l'érosion de l'échantillon par pulvérisation est alors importante ($> 10 \text{ \mu m/h}$). Au cours d'une analyse, l'évolution du signal est suivie en fonction de la pénétration dans le substrat. On trace alors pour chaque espèce détectée un profil en profondeur qui donne l'évolution des concentrations des espèces en fonction de la profondeur.

3-5-4-Analyses de surface par SIMS

3-5-4-1-L'analyse élémentaire

Il s'agit d'une méthode très sensible, contrairement aux autres techniques spectroscopiques. La détection des ions ne s'accompagne ni de rayonnements parasites, ni de fond continu. L'analyse se fait par spectrométrie de masse : toutes les espèces sont détectables de l'hydrogène (H) à l'uranium (U). On peut également réaliser des analyses isotopiques.

Les facteurs de sensibilité varient facilement d'un facteur 10^4 selon l'élément considéré. Pour un même élément, des variations importantes existent également selon la nature du substrat, les effets de matrice, les phases chimiques, la cristallinité, l'orientation....

La sensibilité de la technique varie donc fortement d'un élément à l'autre et dépend du substrat et des effets de matrice qui s'y produisent. En règle générale, quelques centaines d'atomes sont suffisantes pour permettre la détection d'un élément. Il faut cependant qu'il soit présent à l'extrême surface (1 nm). La limite de détection de quelques éléments est donnée à la *table III-4*. Sa valeur est de l'ordre de 1 à 10 ppm de la première couche atomique ou moléculaire.

La technique d'analyse par SIMS est une méthode sensible et présentant de bonnes résolutions latérales et en surface sur des profondeurs très réduites (analyse de couches minces ou de profils de profondeur). C'est une technique destructive qui nécessite une calibration. Les isolants peuvent être difficiles à analyser. On a dans le cas d'échantillons isolants recours à l'utilisation d'un faisceau d'électrons annexe qui évite que l'échantillon se charge en cours d'analyse.

Elément	Limite de détection en <u>atm/cm²</u>	Limite de détection en <u>ppm</u>
Li	2.108	0,2
Na	2.108	0,2
K	2.1010	20
<u>Cr</u>	1.109	1
<u>Fe</u>	2.109	2
Ni	2.1010	20
<u>Cu</u>	1.010	10

Table III- 4: limites de détection de quelques éléments

III-3-5-4-2-Analyse chimique

Le SIMS permet une analyse chimique très fine car les spectres d'ions secondaires sont sensibles à plusieurs facteurs physico-chimiques de la surface (cristallinité, matrice, orientation, phases...). De plus, le SIMS statique permet une analyse moléculaire des ions organiques (pics moléculaires, fragments caractéristiques, sensibilité à la structure moléculaire) mais aussi des ions inorganiques (oxydes, phases, ...).

3-5-4-3-Analyse quantitative

La principale difficulté lors d'une analyse quantitative est la forte variation du rendement d'ionisation qui dépend d'un grand nombre de paramètres. Il n'y a pas d'analyse quantitative directe par SIMS. Par contre, des informations quantitatives relatives peuvent être obtenues par comparaison des spectres ou en effectuant des rapports d'intensités. Des méthodes de calculs, parfois complexes, sont utilisées ; elles sont basées sur la construction de gamme d'étalonnage ou l'utilisation d'étalons internes.

3-5-5-L'utilisation du soufflage d'oxygène

L'analyse par SIMS peut également être menée sous soufflage d'oxygène. Ce mode opératoire se caractérise par l'existence d'une pression d'oxygène ($>2 \times 10^{-6}$ Torr) dans la chambre de l'échantillon, au lieu d'un vide poussé. L'un des principaux avantages du soufflage réside dans sa capacité à diminuer considérablement la longueur du régime transitoire de la mesure. Grâce à la pression d'oxygène, une couche oxydée apparaît pratiquement immédiatement à la surface, permettant d'entrer rapidement dans le régime permanent de l'analyse. L'autre avantage est l'augmentation du taux d'ionisation des

impuretés électropositives (comme le bore). On aura ainsi une augmentation du rendement de pulvérisation ($S = \frac{\text{nombre de particules émises}}{\text{nombre d'ions incidents}}$). La *table III-5* donne les rendements de pulvérisation absolus $S(\text{Me}^+)$ de quelques métaux dans le cas où leur surface est propre ou couverte d'oxygène [69].

Métal (Me)	$S(\text{Me}^+)$	$S(\text{Me}^+)$
	Surface propre	Surface couverte d'oxygène
Mg	0,01	0,9
Al	0,007	0,7
Ti	0,0013	0,4
Cr	0,0012	1,2
Mn	0,0006	0,3
Fe	0,0015	0,35
Ni	0,0006	0,045
Cu	0,0003	0,007
Mo	0,00065	0,4
Ta	0,00007	0,02
W	0,00009	0,035
Si	0,0084	0,58
Ge	0,0044	0,02

Table III-5 : rendement de pulvérisation de quelques métaux en présence ou non d'oxygène à leur surface

Le rendement de pulvérisation est fonction de la pression d'oxygène. Lorsque la saturation pour un élément est atteinte, ce n'est pas obligatoirement le cas pour les autres éléments à une même pression d'oxygène (voir *figure III-25*). Tous ces avantages assurent une meilleure reproductibilité des profils. D'autre part, il a comme inconvénient une diminution de la vitesse d'érosion d'un facteur 2 à 4 (pour le silicium), l'allongement des temps de mesure et la difficulté de régler le faisceau primaire.

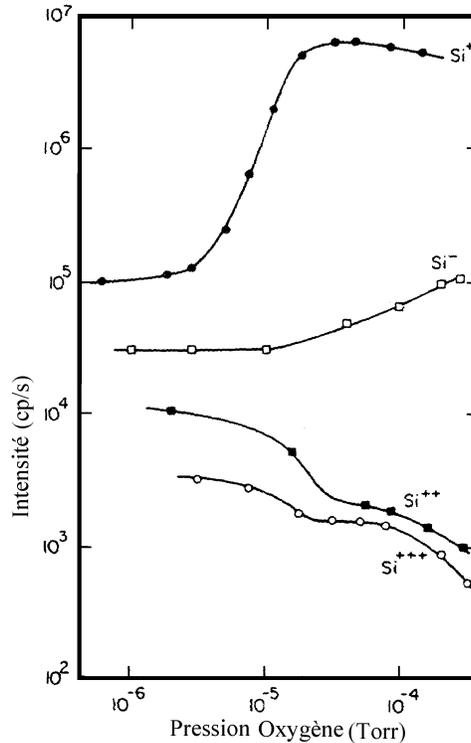


Figure III-25 : Variations du rendement de pulvérisation des ions de silicium en présence d'oxygène

3-5-6-Les profils en profondeur

La vitesse d'érosion varie selon la densité et la nature chimique des couches érodées, elle doit être mesurée pour chaque milieu traversé. Il est donc nécessaire de calibrer l'instrument en utilisant des dépôts d'épaisseur connue ou en mesurant la profondeur des cratères par des méthodes optiques (interférométrie), mécaniques (profilomètre).

Sur un instrument dynamique, la durée d'acquisition du spectre par rapport à la vitesse d'érosion peut limiter la détection d'interface très fine (ou la sensibilité de détection). Cette limite n'existe pas avec un instrument SIMS statique pour lequel les profils sont réalisés par une succession de phases d'érosion et de phases d'analyses "statique" du fond du cratère. L'érosion est alors indépendante de l'analyse ce qui permet d'obtenir une résolution en profondeur couche par couche (<nm) ainsi que l'utilisation d'ions primaires différents pour l'érosion et l'analyse.

Les profils de répartition en fonction de la profondeur permettent la compréhension de beaucoup de processus tels que la diffusion, l'oxydation, la corrosion, la ségrégation interfaciale, etc...Un exemple est donné en *figure III-26*.

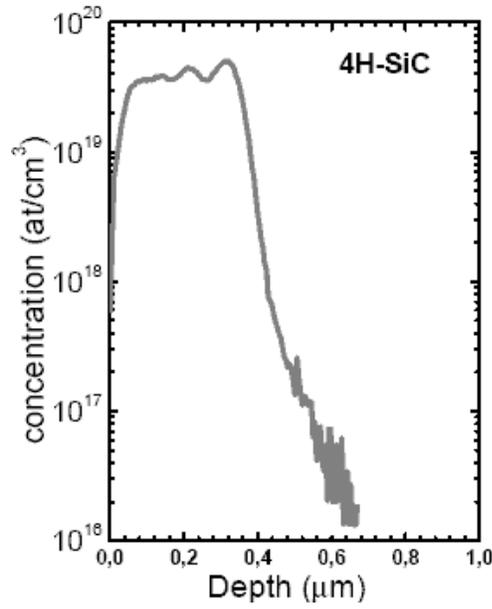


figure III-26 : Profil du bore implanté dans un échantillon de 4H-SiC

III-3-6-Conditions d'obtention des profils de profondeur

Mises à part les méthodes non destructives telles que la microanalyse par faisceau d'électrons et la rétrodiffusion d'ions de haute énergie (RBS), il existe d'autres techniques pour étudier la distribution en profondeur de certains éléments par l'analyse chimique.

Le principal inconvénient de ces méthodes chimiques est de modifier certaines propriétés mécaniques et chimiques de la matrice du matériau analysé. Une méthode universelle applicable au décapage ou l'érosion des couches solides est de bombarder la surface de ces couches avec des ions d'énergie comprise entre quelques centaines et quelques milliers d'eV. En parallèle avec ce décapage ionique, la détection simultanée des ions pulvérisés (SIMS) est un puissant moyen pour l'analyse de profondeur. Les techniques de réalisation de profils de répartition en profondeur doivent être séparées en deux catégories: les techniques destructives et les techniques non destructives.

Dans les techniques destructives, une surface de la couche mince est érodée dans presque tous les cas par un faisceau d'ions ou par un laser (LAMMA). En général, l'analyse de la surface et l'érosion ionique doivent avoir lieu dans les mêmes conditions de vide afin d'obtenir un profil continu et d'éviter la contamination de la surface des couches minces (oxydation).

La sensibilité de l'analyse varie d'une technique à l'autre et deux aspects différents sont à considérer: le type d'information qu'on veut obtenir par une méthode spécifique (atomes,

hydrogène, isotopes ou composés) et les limites de détection de cette méthode. Deux cas sont à distinguer en ce qui concerne la résolution: la résolution latérale et la résolution en profondeur. La résolution en profondeur est déterminée par l'homogénéité du processus d'érosion et par la profondeur de la zone qui émet les particules analysées. La résolution en profondeur idéale doit être de l'ordre de quelques Å (de l'ordre d'une monocouche) , et ceci spécialement dans l'étude de l'extension des régions des interfaces.

Lorsqu'on désire faire l'acquisition de profils de profondeur par SIMS , XPS ou AES l'effet de l'érosion ionique de la surface de l'échantillon analysé, différents phénomènes indésirables se produisent .Ces phénomènes rendent l'analyse quantitative difficile.

3-6-1-Effet de l'érosion ionique sur la surface de la couches mince

Le processus de pulvérisation (érosion ionique) est à l'origine de diverses inhomogénéités qui affectent la résolution en profondeur [70,71].

Il est connu que le rendement de pulvérisation dépend fortement de la nature chimique du matériau pulvérisé, aussi bien que de sa structure cristalline. Sous l'effet du bombardement ionique, et à cause des valeurs différentes du rendement de pulvérisation de chacun des éléments présents dans la couche mince, la concentration de ces éléments change à la surface de la couche mince par rapport à la concentration de ces éléments dans le volume de la couche mince. Ce changement de la concentration conduit lui-même à un changement des rendements de pulvérisation des éléments. Ce phénomène rend l'étude quantitative difficile, en particulier dans le cas des profils en profondeur AES ou XPS

Un autre phénomène apparaît lors du bombardement par un faisceau d'ions de forte densité de courant : des "cônes" de taille variable apparaissent sur la surface bombardée et l'axe de symétrie de ces "cônes" a la même direction que le faisceau d'ions incidents. La formation de ces cônes est le résultat de différents effets, tels que la dépendance annulaire du rendement de pulvérisation, du type de matériau, la diffusion de surface...

L'effet particulier de ces cônes est une perte de la résolution en profondeur. Il y a aussi l'effet inévitable de l'implantation ionique. Des limitations d'ordre technique s'imposent. Les plus importants problèmes techniques sont la re-pulvérisation et les effets dus aux bords du cratère formé suite à l'érosion ionique.

Durant l'érosion ionique, une petite fraction du matériau pulvérisé se redépose au fond du cratère formé. La conséquence en est un effet de "mémoire" dans toute technique d'obtention de profils en profondeur. C'est un inconvénient majeur, en particulier lorsque l'élément

recherché est en très faible concentration dans les couches minces (traces).

Les effets de cratère sont dus aux inhomogénéités de la densité de courant du faisceau d'ions (au niveau du pourtour du faisceau d'ions). Ce faisceau d'ions pulvérise constamment les régions de la surface de la couche mince autour du cratère formé. Les effets de cratère sont à éviter, particulièrement en profils SIMS.

L'érosion de la surface d'une couche mince (ou d'un solide) crée beaucoup de problèmes qui rendent la quantification des éléments difficile et qui peuvent modifier l'arrangement local des atomes dans les couches minces.

En pratique, on essaie toujours d'éliminer les différents effets qui perturbent l'acquisition de profils en profondeur, ou du moins de les minimiser [72,73].

Les différents phénomènes indésirables qui interviennent durant l'érosion ionique ainsi que leurs remèdes peuvent résumés comme suit :

Facteurs instrumentaux :

- uniformité du faisceau d'ions,
- effets de bords du cratère,
- composition du faisceau d'ions: les impuretés,
- composants neutres qui proviennent du canon à ions,
- contamination par les gaz résiduels: adsorption, redéposition du matériau pulvérisé : effet de mémoire.

Remèdes : Pour minimiser les effets dus aux instruments, l'érosion de la surface analysée doit être uniforme autant que possible, et il faut employer une " ouverture électronique" ou un système de lentilles, ou les deux. Les impuretés et les neutres peuvent être filtrés. Un vide très poussé (UHV) réduit la contamination de l'échantillon par les composants dans l'enceinte d'analyse.

Caractéristiques de l'échantillon :

- phases multiples: érosion préférentielle
- échantillons polycristallins: rendement de pulvérisation dépendant de l'orientation cristalline,
- défauts de structure: formation de "cônes",
- rugosité de la surface originale,
- isolants

Remèdes :

Pour réduire la rugosité de la surface, on utilise 2 canons à ions ou bien on fait tourner l'échantillon lorsque le faisceau incident est oblique.

Effets du bombardement :

- Pulvérisation préférentielle,
- diffusion et ségrégation,
- rugosité entraînée par la pulvérisation,
- implantation des ions primaires,
- effets de charge,
- effets d'échauffement du au bombardement,
- changements structuraux,
- effets chimiques dus à la pulvérisation: formation de composés, décomposition des composés,
- déplacement des atomes.

Remèdes : Utilisation d'ions incidents de faible énergie, de masse élevée, et d'un grand angle d'incidence du faisceau primaire.

Nous venons de voir que l'érosion ionique d'une surface est à l'origine de changements importants et de différentes natures . Des précautions particulières doivent être prises lorsqu'on veut faire l'acquisition de profils de profondeur de la composition élémentaire ou relative d'une couche mince au risque d'avoir des résultats différents des valeurs réelles.

III-4-Mesure de résistivité par la méthode des quatre pointes

Une des méthodes les plus communes de mesure de la résistivité de surface d'un matériau est l'utilisation de la méthode des deux ou des quatre pointes[74]. Cette méthode est basée sur l'utilisation de pointes (sondes) qui sont soit alignées de manière linéaire, soit disposées sous la forme d'un carré. Ces pointes sont en contact direct avec la surface de l'échantillon étudié. La méthode des deux pointes et celle des quatre pointes sont les méthodes les plus populaires pour mesurer la résistivité. Ceci est dû à la possibilité de réduire au minimum les effets parasites de la résistance de contact R_c , par ces deux méthodes.

Pour comprendre pourquoi quatre pointes sont généralement employées, la méthode des deux pointes est considérée ici pour faire une comparaison. Dans la méthode des deux pointes (figure III-27a), deux sondes de tension sont disposées avec un espacement fixe et sont déplacées en même temps le long de la surface du matériau. Le courant entre par la première sonde et sort par la deuxième. La tension entre les deux sondes est mesurée par un voltmètre. En combinant la mesure de la tension et la mesure du courant traversant les deux sondes à la surface, il est possible de calculer la résistance de surface du matériau entre ces deux sondes en utilisant la relation suivante :

$$R_{\text{totale}} = \text{tension}(V)/\text{Courant}(I) = 2R_c + 2R_{sp} + R_s$$

La résistance variable R_c est la résistance parasite de contact entre la surface du matériau et la sonde en contact avec cette surface. R_{sp} est la résistance de constriction, ou la résistance parasite provoquée par le resserrement des lignes de courant au niveau du contact avec la surface du matériau. La résistance qui nous présente un intérêt pour nous est la résistance R_s , ou la résistance du matériau considéré.

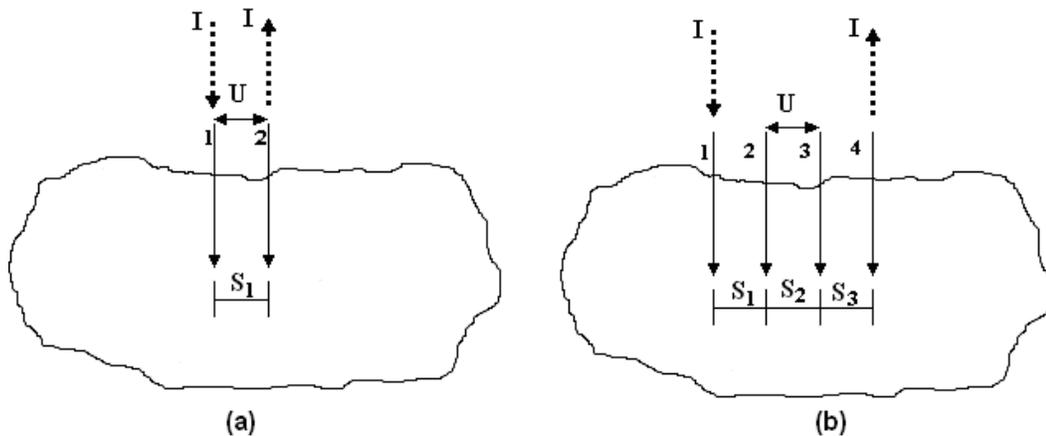


Figure III- 27: Principe de la mesure de résistivité de surface par la méthode des deux pointes (a) et la méthode des 4 pointes (b) .

Bien que la méthode des deux pointes soit capable de fournir la résistivité de surface, la méthode des quatre pointes est meilleure du fait de l'utilisation de deux pointes additionnelles pour mesurer la différence de potentiel à la surface du matériau. Ces sondes ne sont traversées par aucun courant, ce qui élimine les résistances parasites R_c et R_{sp} mesurées dans la méthode deux pointes.

Si l'épaisseur est négligeable par rapport aux autres dimensions de la couche mince, on peut construire un modèle bidimensionnel de la conduction qui donne $\frac{U}{I} = K \frac{\rho}{d}$ où K est un coefficient sans dimension caractéristique de la géométrie 2D (forme des contours, position des contacts). Le coefficient K peut être calculé analytiquement dans quelques cas particuliers très simples, par exemple pour 4 pointes alignées équidistantes sur une couche

sans limites (infinie) : $K = \frac{\text{Log}2}{\pi}$.

On définit la résistance de surface par $R = \frac{\rho}{d}$.R aura alors pour expression :

$$R = \frac{1}{K} \frac{U}{I} = 4,53 \frac{U}{I} \text{ et } R \text{ s'exprime en } (\Omega/\square) .$$

CHAPITRE IV

Caractérisation des couches minces de WSi_x

IV-1-Introduction

Les siliciures de métaux réfractaires préférés pour les applications décrites dans la section micro-électronique sont WSi_2 , $TiSi_2$, $CoSi_2$, $NiSi$ en raison de leurs excellentes propriétés en général. Dans cette étude nous avons choisi le WSi_2 car il présente certains avantages par rapport aux autres siliciures tels qu'un meilleur contrôle du processus de fabrication des couches minces, une meilleure couverture des marches. Un autre avantage est la possibilité d'obtenir le WSi_2 par CVD, ce qui a donné lieu à beaucoup de publications traitant de ce siliciure.

La pulvérisation cathodique d'une cible composée conduit en général à des couches minces de stœchiométrie différente de la cible pulvérisée [75,76] particulièrement dans le cas où la cette cible a pour composition MSi_x (M : métal) [77].

Dans la littérature on ne trouve pas d'explications satisfaisantes à ce phénomène. Il est certain que la différence des rendements de pulvérisation est un facteur important dans ce domaine. Par exemple, le rendement de pulvérisation du tungstène est 1,6 fois plus élevé que celui du silicium pour une énergie des ions incidents (Ar^+) égale à 1000 eV. La pulvérisation d'une cible $MoSi_2$ conduit au contraire à des couches minces riches en silicium, alors que le rendement de pulvérisation du molybdène est 0,9 (celui du tungstène étant de 0,6 [78]). Le rendement de pulvérisation ne semble pas être la seule cause de la sous stœchiométrie des couches minces de WSi_x . Une partie de l'explication de ce phénomène est la différence du coefficient de collage du métal et du silicium [79].

L'objectif fixé au départ est d'obtenir des couches minces de rapport Si/W égal au moins à 2 avant recuit de ces couches. En général après recuit des couches minces avec un rapport Si/W plus grand que 2, il se produit une diffusion du silicium de la couche mince vers le substrat. La valeur de ce rapport est choisi de la sorte afin d'éviter le pompage du silicium du substrat vers la couche mince, phénomène qui se produit dans le cas des couches minces sous-stœchiométriques. Pour cette raison, nous parlerons de couches minces de "siliciure de tungstène (WSi_x)", au lieu de couches minces de disiliciure de tungstène (WSi_2).

Des couches minces de siliciure de tungstène ont été élaborées par la pulvérisation cathodique rf d'une cible composite WSi_2 comme nous l'avons reporté dans les travaux publiés [80]. Les premières analyses par RBS ont montré que ces couches sont sous

stœchiométriques. Nous avons alors utilisé un gaz réactif (du silane : SiH_4) durant la pulvérisation de cette cible dans le but d'augmenter le rapport Si/W dans les couches obtenues. Pour des raisons de sécurité (le silane est très inflammable) la faible pression partielle de silane utilisée n'a pas permis d'avoir une augmentation significative de ce rapport. La solution a été alors la pulvérisation simple (non réactive) d'une cible riche en silicium $\text{WSi}_{2,7}$ qui a conduit à des couches minces ayant un rapport Si/W proche de 2.

IV-2-Dépôt des couches minces

L'appareil utilisé pour l'obtention de ces couches est le Sputron II de chez Balzers. C'est un appareil de pulvérisation cathodique par faisceau de plasma .Les principales parties qui constituent cet appareil sont une chambre d'ionisation ,un générateur RF avec adaptateur d'impédance , une enceinte de pulvérisation et un ensemble de pompage.

Le cycle de pompage se fait de manière automatique . Une pompe primaire de type rotative à palette à 2 étages (débit : $35\text{m}^3/\text{h}$) permet d'obtenir un vide primaire de l'ordre de 10^{-3} torr.

Une deuxième pompe de type pompe à diffusion d'huile (débit : 900 l/s) entre en action et permet d'atteindre un vide secondaire de l'ordre de 10^{-6} torr. Le plasma est produit dans la chambre d'ionisation par une source de type triode (voir *figureIV-1*).

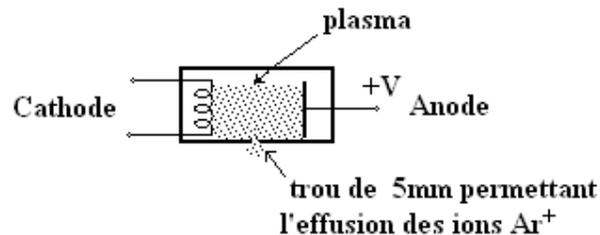


Figure IV-1 : schéma de la source triode utilisée

Le gaz utilisé est l'argon et qui a les caractéristiques suivantes : Argon N55, qualité électronique, et d'une pureté de 99,9995 % .Un orifice de 5mm de diamètre en bas de cette source permet aux ions d'argon créés de passer dans l'enceinte de pulvérisation pour être ensuite accélérés vers la cible. Ces ions passent dans l'enceinte de pulvérisation par effusion à cause de l'existence d'un gradient de pression. En effet , la pression dans la chambre d'ionisation est environ 10 fois plus élevée que la pression dans l'enceinte de pulvérisation [81](de l'ordre de 10^{-4} torr).

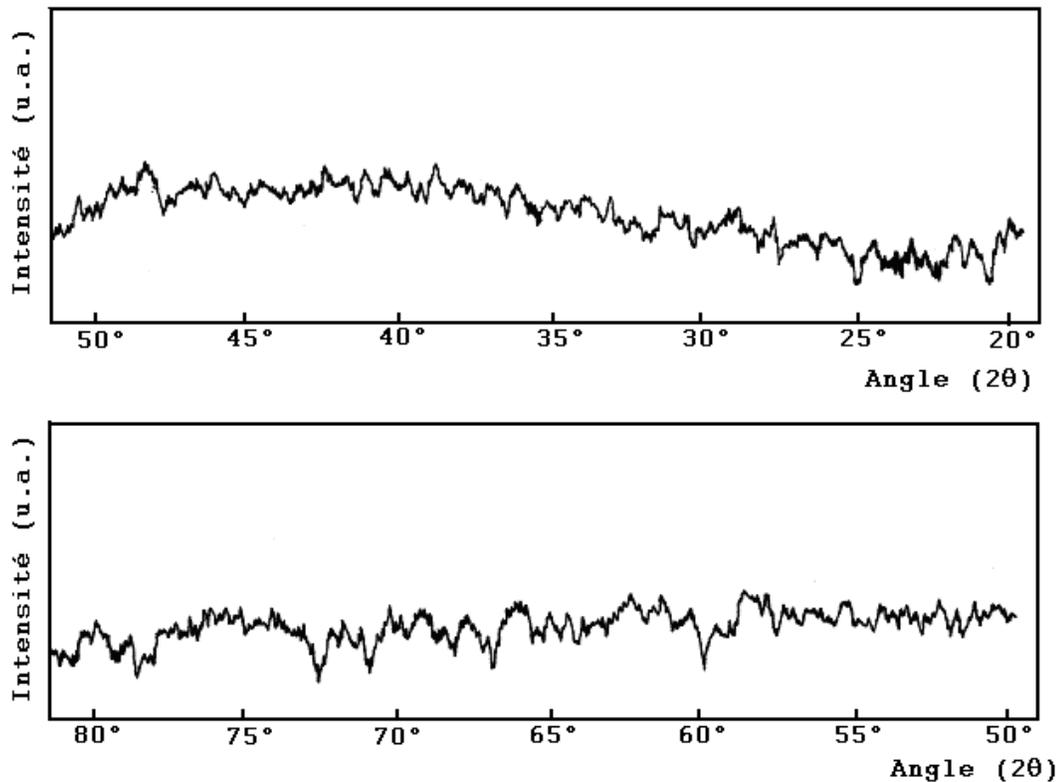
Les ions qui effusent de la chambre d'ionisation sont accélérés vers la cible qui se trouve en bas de l'enceinte de pulvérisation, et viennent ainsi la pulvériser .La cible de forme circulaire

a un diamètre de 60mm et une épaisseur de 6,35mm .Elle a été obtenue par pressage à chaud. On peut charger quatre cible différentes dans la chambre de pulvérisation mais on ne peut choisir qu'une cible à pulvériser à la fois. Ainsi ,il est possible de déposer des couches minces alternées , métal/silicium par exemple et qui vont être recuites par la suite .Une tension RF de fréquence 13,56 MHz est appliquée à la cible par rapport au plasma. Comme nous l'avons vu (I-2-3-3-2) une différence de potentiel continue se crée entre le plasma et la cible (qui est pratiquement au potentiel de la terre) , la cible étant portée au potentiel négatif. Les couches minces de siliciure de tungstène sont déposés sur des substrats de silicium monocristallin (orientation :110) légèrement dopé au phosphore .Les dimensions de ces morceaux de silicium sont 1×1,5 cm .Ces substrats ne subissent aucun traitement particulier , ce qui veut dire que la couche d'oxyde natif n'est pas éliminée avant l'opération de dépôt de la couche mince. L'épaisseur de cette couche d'oxyde est de l'ordre de 30 à 50Å .Les substrats sont disposés verticalement sur un carrousel .Un nettoyage de la surface de la cible de certaines impuretés (qui sont dues essentiellement à la pollution créée par le système de pompage décrit ci-dessus) par sa pulvérisation durant quelques minutes est fait avant chaque opération de dépôt .Un cache empêche les éléments pulvérisés de se déposer sur les substrats durant le nettoyage de la cible. Au cours de l'opération de pulvérisation le carrousel est mis en rotation afin que la vitesse de croissance des couches minces sur les substrats soit la même pour tous les substrats disposés sur ce carrousel. A la fin de cette opération , on doit attendre que les couches minces soient à la température ambiante avant de les retirer de l'enceinte de pulvérisation pour éviter tout risque d'oxydation de ces couches . En effet , nous avons mesuré à l'aide d'un thermocouple une température des substrats qui est d'environ 80°C à la fin de l'opération de pulvérisation .

IV-3-Résultats de l'analyse par diffraction X

L'étude de la structure cristallographique a été faite à l'aide d'un diffractomètre Bragg-Brentano. Les diagrammes de diffraction obtenus à partir des différentes couches minces de WSi_x n'ayant pas été recuites (aucun traitement thermique) ne montrent aucun pic de diffraction: elles sont de structure amorphe comme le montre la *figure IV-2*.

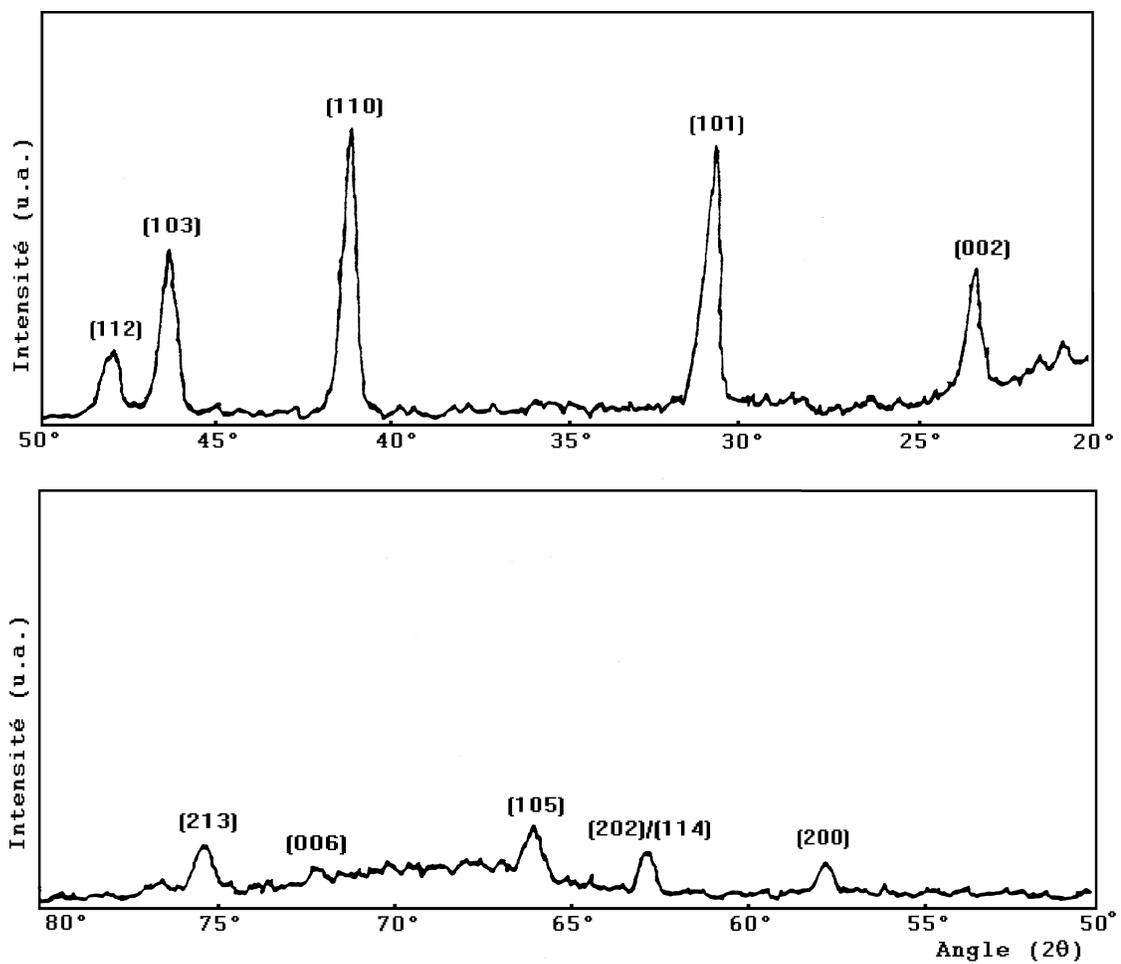
Par contre, comme on le voit à la *figure IV-3*, les diagrammes correspondant aux couches recuites présentent les pics de diffraction qui caractérisent la phase tétragonale [82,83].



figureIV-2 :diagramme de diffraction d'une couche de WSi_x avant recuit.

Les différents pics relevés sur la *figureIV-3* appartiennent au groupe dans lequel cristallise le WSi_x tétragonal.

Les hauteurs relatives des pics de diffraction sont légèrement différentes des valeurs données par les tables ASTM comme nous l'avons reporté dans la *tableIV-1*. Cette différence est le résultat d'une cristallisation incomplète du matériau après recuit.



figureIV-3 :diagramme de diffraction d'une couche de WSi_x après recuit.

hkl	d(Å)	I_0/I
100	3.91	50
101	2.97	100
102	2.27	70
110	2.02	85
111	1.96	50
003	1.6	25
200	1.485	20
112	1.482	25

Table IV-1: distances interréticulaires et intensité relative des pics du composé WSi_2

IV-4 Résultats de l'analyse par RBS

Pour faire ce type d'analyse , les couches minces ont été déposées sur des substrats en béryllium et sur la face polie de substrats en carbone .L'utilisation de ces substrats permet l'absorption d'une grande partie des ions incidents et ceci permet de mettre en évidence l'interface couche mince/substrat sur le spectre RBS.

L'énergie des ions He incidents est 2MeV et l'angle d'incidence est $\theta = 160^\circ$. Les résultats des analyses de ces couches minces sont résumés dans la *table IV-2*

Echantillon	Epaisseur mesurée au profilomètre	Epaisseur calculée (FMHW)	aire des pics	Composition atomique
n°1_ WSi _x /Carbone	1200Å	1140Å (fig.IV- 4)	S _{Si} = 58000 S _W = 1576000 S _{Ar} = 5000	50.32 % 47.11 % 2.57 %
n°2_ WSi _x /Carbone	700Å	600Å (fig.IV- 5)	S _{Si} = 9200 S _W = 1570000 S _{Ar} = 4300	61.90 % 36.39 % 1.71 %

Table IV-2: composition de différentes couches minces de WSi_x analysées par RBS.

Les *figures IV-4*, et *IV-5* donnent les spectres RBS obtenus après analyse de deux différentes couches minces élaborées à partir d'une cible de WSi₂. Par exemple la *figure IV-4* nous donne la composition suivante : Si :50,32% ; W:47,11% W et Ar :2,57%. Ceci conduit à un rapport (Si/W)= 1,1.

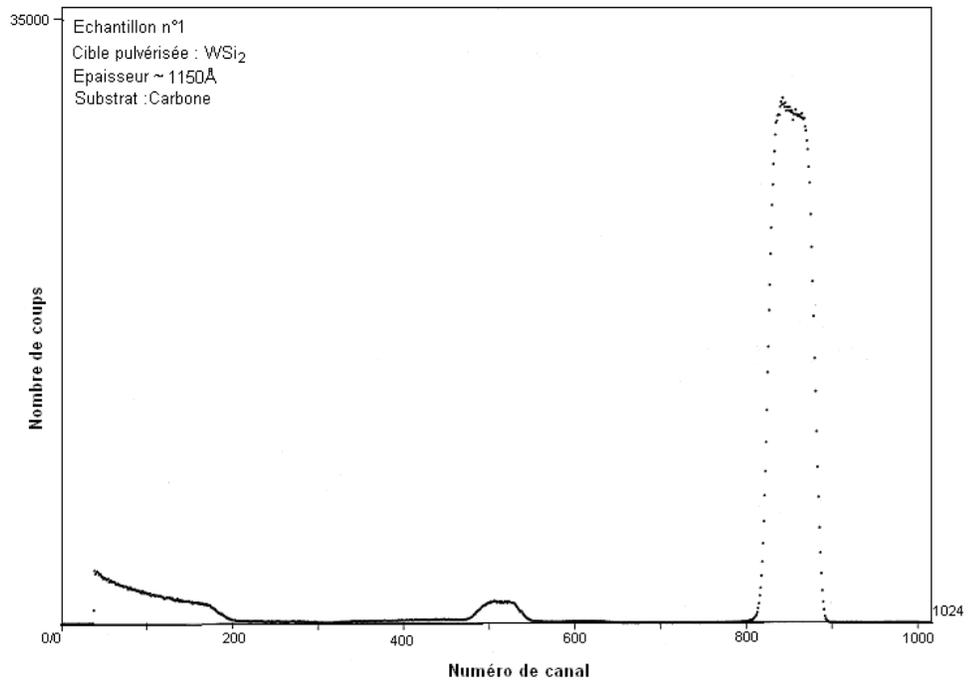


Figure IV-4 : Spectre RBS d'une couche mince de WSi_x d'une épaisseur égale à 1150Å déposée sur un substrat de carbone

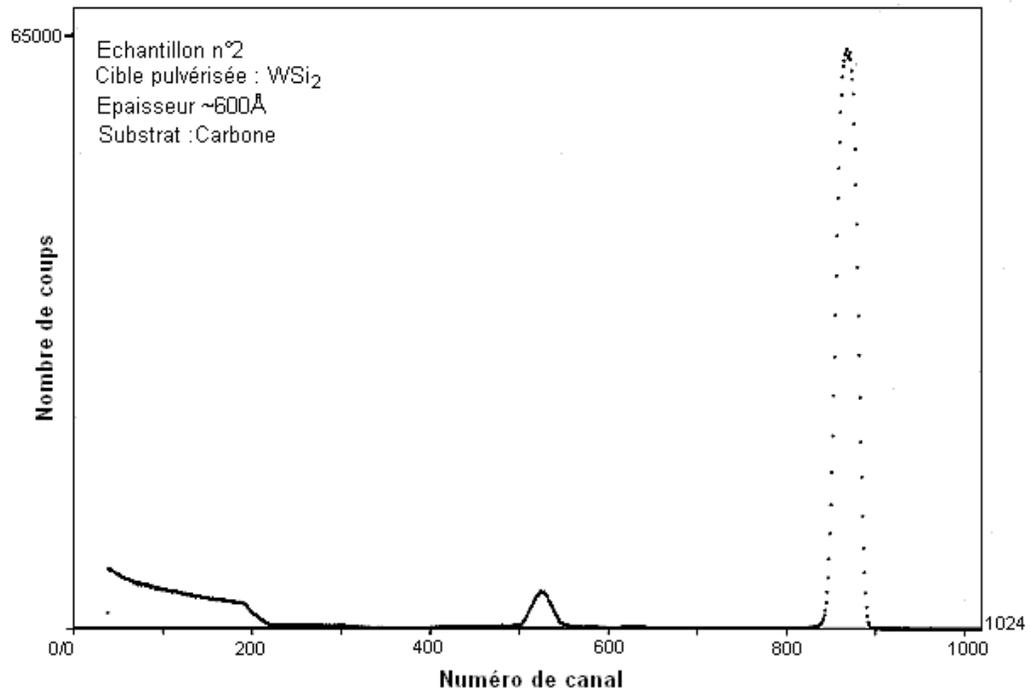


Figure IV -5: Spectre RBS d'une couche mince de WSi_x d'une épaisseur égale à 600Å déposée sur un substrat de carbone

Ces résultats montrent bien que les couches minces élaborées à partir d'une cible composée conduit à des couches minces qui n'ont pas la même stœchiométrie que la cible pulvérisée. Dans notre cas, les couches minces de siliciure de tungstène sont sous stœchiométriques c.à.d riches en tungstène. Pour augmenter ce rapport nous avons déposé des couches minces par pulvérisation cathodique rf réactive. Le gaz réactif utilisé est le silane SiH_4 . Le silane qui est très inflammable n'est pas utilisé pur mais il est dilué dans l'argon (5% SiH_4 + 95% Ar) pour écarter tout danger d'explosion. Mais l'augmentation du rapport Si/W n'a pas été notable certainement à cause de la trop faible pression partielle de silane utilisée lors de la pulvérisation réactive.

L'examen de ces premiers résultats nous indique deux choses : la stœchiométrie des couches minces déposées est différente de celle de la cible et ces mêmes couches renferment une certaine quantité d'argon. La présence d'argon dans ces couches minces, qui ne sont pas recuites, est due au plasma d'argon utilisée lors de la pulvérisation cathodique de la cible. La présence de cet argon ne semble pas avoir un effet important sur les propriétés des couches obtenues telles que la composition, la résistivité et les contraintes induites dans ces couches. Cet effet sera d'autant moins important après l'opération de recuit [84,85].

IV-5 Etude de la morphologie des couches minces **par microscopie électronique à balayage**

Cette étude nous permettra de connaître la morphologie de la surface des couches minces, recuites ou non, et de déterminer la taille des grains ou agrégats.

A l'œil nu, la surface des couches minces paraît lisse et uniforme. Les images suivantes ont été prises sur un microscope électronique à balayage de marque JEOL.

L'image donnée à la *figure IV-6* montre la surface d'une couche mince non recuite. On y distingue des espèces de grains de petite taille.

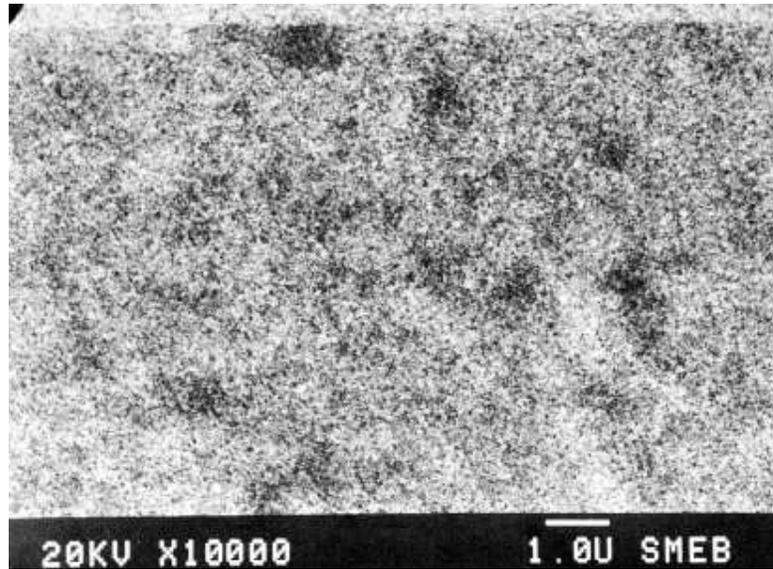


Figure IV-6: Aspect de la surface d'une couche mince non recuite.
On y distingue des grains de très petite taille.

Après recuit à 1000°C durant 30 minutes, la surface de la couche présente des motifs répartis de manière uniforme (*figureIV-7*). Si la couche est recuite à 1000°C durant 60 minutes l'aspect de la surface de la couche est différent, elle semble formée d'agrégats (*figureIV-8*).

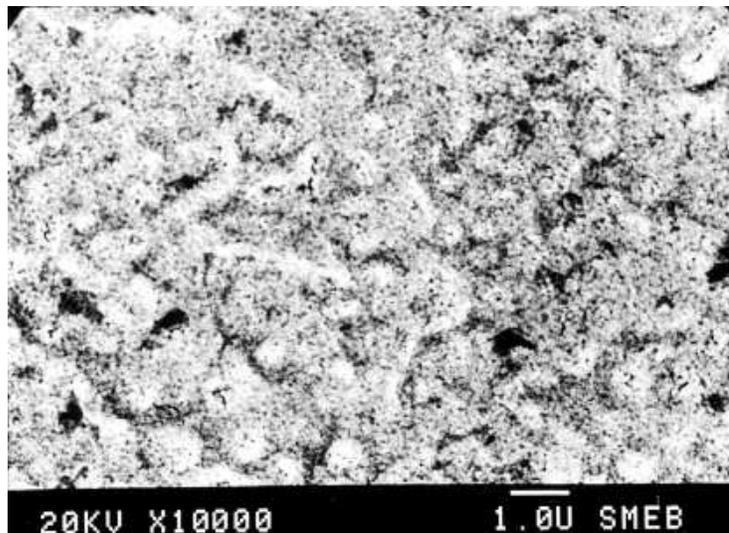


Figure IV-7 : Couche mince recuite sous flux d'azote à 1000°C durant 30 minutes.
On voit que la surface contient des motifs.

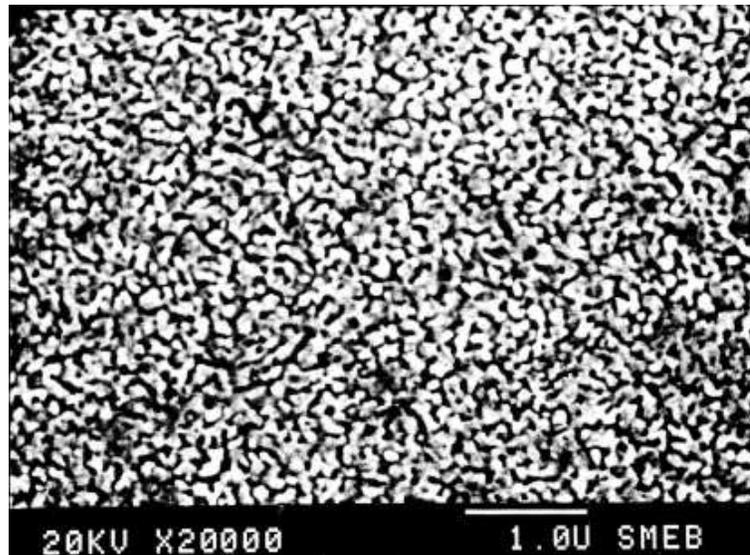


Figure IV-8 : Couche mince recuite sous flux d'azote à 1000°C durant 60 minutes.

La surface n'est pas uniforme , elle est formée d'agrégats.

A plus fort agrandissement , On observe que cette surface est formée de grains de taille variant de 1700 à 2000Å environ (*figure IV-9*). Enfin le recuit sous vide cause la dégradation de la surface de la couche mince .On voit sur l'image donnée à la *figure IV-10* qu'il y a décollement et fissuration de la couche mince.

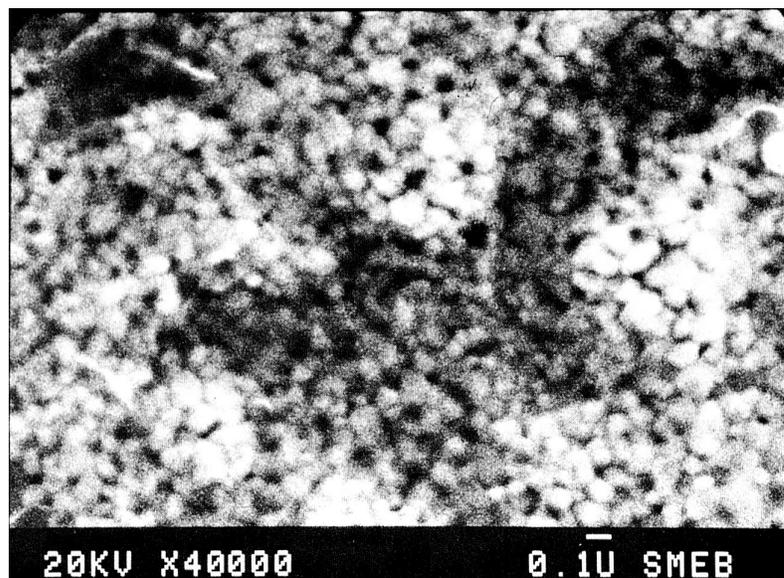


Figure IV-9 : Surface de la couche précédente à plus fort agrandissement .

On peut estimer la taille des grains entre 1700Å et 2000Å .

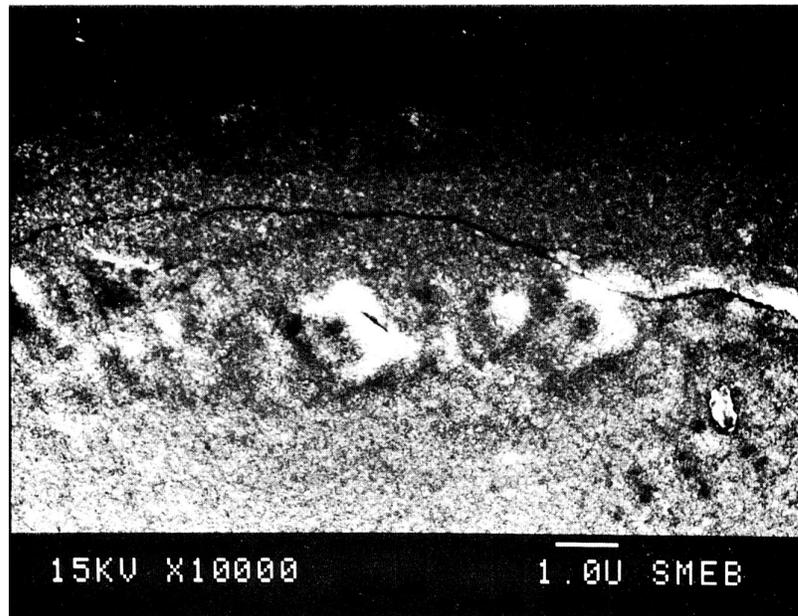


Figure IV-10 : Couche mince recuite sous vide à 1000°C durant 30 minutes.

La mauvaise qualité du vide est la cause du décollement et de la fissuration de la couche mince.

La taille des grains est en relation avec la température et la durée de recuit: elle augmente lorsque la température de recuit croît [86]. La taille des grains est en étroite corrélation avec la résistance de surface des couches minces [87-89].

IV-6-Mesure de l'épaisseur à l'aide du profilomètre

Avant l'opération de dépôt de la couche une fine lamelle de verre est fixée sur une petite région de la surface du substrat de silicium. A la fin de cette opération de dépôt, on retire cette lamelle et on obtient alors une marche qui correspond à l'épaisseur de la couche mince déposée.

La vitesse de croissance des couches est d'environ 36Å/min lors de la pulvérisation de la cible de composition WSi_2 . Dans le cas de la pulvérisation réactive, la vitesse de croissance ne varie pas beaucoup avec la pression de gaz réactif, comme le montre la *figure IV-11*. Durant la pulvérisation, le silane se décompose et le silicium s'incorpore dans les couches

minces en croissance. Ceci s'est traduit par une légère augmentation de la vitesse de croissance.

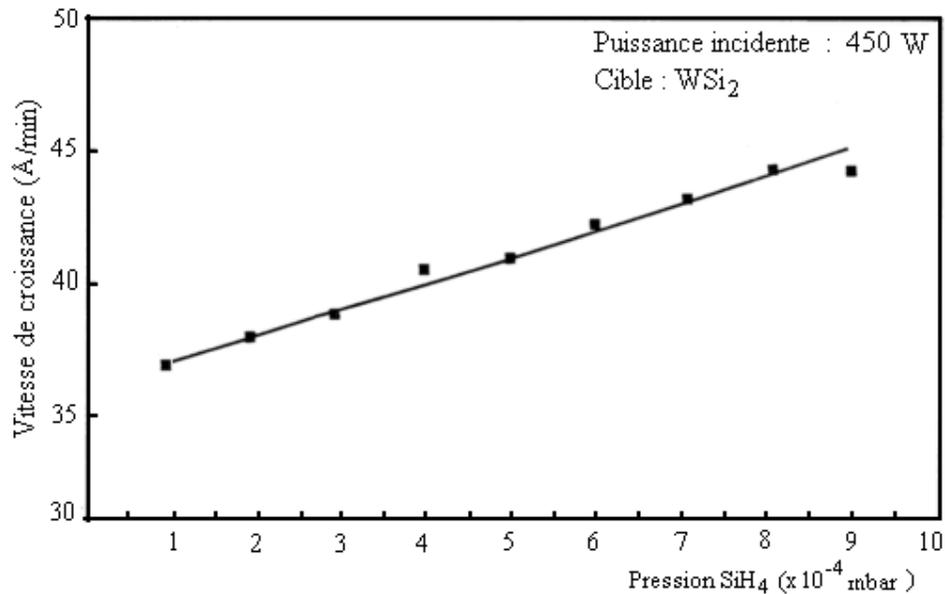


Figure IV- 11: Evolution de la vitesse de croissance des couches minces en fonction de la pression partielle de silane

6-1-Epaisseur des couches minces après recuit

Les spectres de diffraction de rayons X des couches obtenues ne présentant pas de pic de diffraction et la résistivité de ces couches étant élevée, un traitement thermique (recuit) de cristallisation s'est avéré nécessaire. Pour cela les couches minces sont placées dans un four constitué d'un tube en quartz qui est porté progressivement à une température de 1000°C (voir *figure IV-12*). Ce four est autorégulé en température. La durée du recuit varie de 30 à 40 minutes. Le recuit s'effectue soit sous flux d'azote, soit sous vide. Après recuit, on a constaté que l'épaisseur des couches minces augmente.

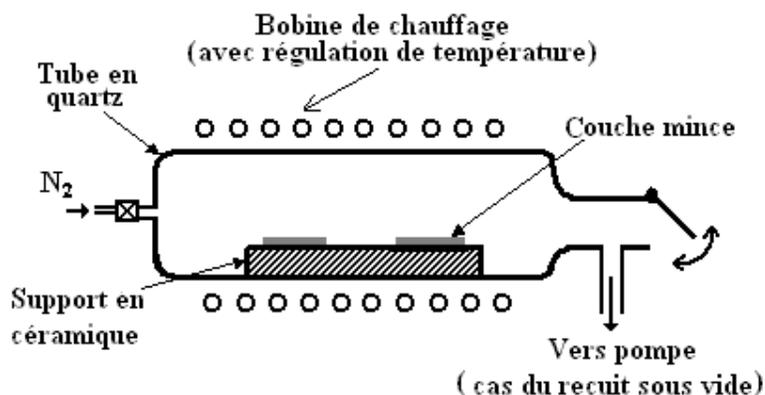


Figure IV-12: Four de recuit avec régulation de température

6-1-1-Recuit sous flux d'azote.

Au départ, l'azote utilisé était supposé sec. Les analyses AES et XPS des couches minces recuites montrent qu'il existe une couche d'oxyde de l'ordre de 100 Å à la surface de ces couches (40 Å dans le cas des couches non recuites). Ceci laisse penser que l'azote contient une faible quantité de vapeur d'eau et qu'il n'est pas parfaitement sec. Le tube en quartz est traversé constamment par un flux d'azote, jusqu'à ce que la température de ce tube revienne à la température ambiante. (Les couches minces chaudes exposées à l'atmosphère s'oxydent). En général, les couches minces recuites de cette façon gardent une surface lisse et leur aspect est métallique. Cependant, la surface de certaines couches minces ne garde plus le reflet métallique; la cause en est certainement l'azote qui n'est pas parfaitement sec comme on l'a vu plus haut.

Lorsque la cible utilisée est WSi_2 , l'épaisseur de la couche mince (de composition $WSi_{1,1}$ en RBS, avant recuit) varie de 1200Å avant recuit à 1400Å après recuit. Si la cible utilisée est $WSi_{2,7}$, alors l'épaisseur des couches minces (de composition $WSi_{1,7}$ en RBS, avant recuit) varie de 1200Å à 1300Å environ après recuit. Les couches minces de composition $WSi_{1,1}$ consomment plus de silicium que celles de composition $WSi_{1,7}$, lorsque ces couches sont recuites. Ceci explique l'épaisseur plus élevée des couches minces ($WSi_{1,1}$) élaborées à partir d'une cible WSi_2 .

Remarque :

L'épaisseur des couches minces est mesurée avant et après recuit par rapport à la même référence qui est la surface du substrat de silicium. L'augmentation de l'épaisseur des

couches après recuit ne peut être attribuée qu'à une diffusion du silicium du substrat vers la couche mince durant le recuit, c'est-à-dire qu'il ne se forme pas de WSi_x dans le substrat en silicium. Donc, l'épaisseur mesurée des couches recuites est l'épaisseur réelle de WSi_x .

6-1-2-Recuit sous vide

La pression résiduelle dans le tube de quartz est de 6×10^{-4} mbar, à 1000°C . Dans ce cas nous n'avons pu mesurer d'une façon précise l'épaisseur des couches minces après recuit. En effet, la surface de ces couches se dégrade et on observe des zones (assez petites) qui n'ont plus le reflet métallique: la couche mince s'est décollée en certains endroits du substrat (*figure IV-10*). Ceci est dû au mauvais vide dans le four et à la présence de vapeur d'eau.

Des essais de recuit de couches minces à l'air ambiant n'ont pas été concluants. Des couches minces de 1200 \AA d'épaisseur se transforment en poudre blanche après ce recuit. Cette poudre a le même aspect que la silice pulvérulente. On peut penser que cette poudre est de la silice. L'oxyde de tungstène WO_3 est volatil à cette température de recuit (1000°C).

IV-7-Résultats par microanalyse X

Les analyses X sur les couches minces de WSi_x ont été faites à l'aide d'une microsonde électronique TRACOR, installée sur un microscope JEOL et fonctionnant en mode EDX (Energy Dispersive X-Ray analysis).

Des premières analyses ont été effectuées sur des couches minces de WSi_x déposées sur des substrats en silicium. Les résultats de ces analyses se sont avérés inexploitable. En effet, les couches minces étudiées ont une épaisseur maximale de 1500 \AA , alors que l'information en microanalyse X provient d'une profondeur de l'ordre de $1 \mu\text{m}$. On mesure alors l'intensité du signal X du silicium dans la couche mince et dans le substrat (silicium). En fin de compte, la composition obtenue de cette façon n'est pas précise, que ce soit pour les couches recuites ou non. Pour éliminer la contribution au signal X du substrat (en silicium), ce dernier a été remplacé par un substrat en carbone. Les couches sont déposées sur la face polie de ces substrats en carbone; Malheureusement, ceci ne permet pas l'étude du changement de la composition des couches minces de WSi_x après recuit à haute température puisqu'il n'y a plus de silicium qui diffuserait du substrat vers la couche mince, lors de ce recuit. D'autre part, la *figure IV-13* montre que la raie K du silicium se superpose à la raie M du tungstène. Ces spectres ont été obtenus par l'analyse de couches de WSi_x , non recuites, déposées sur des substrats de carbone.

La composition des couches minces de WSi_x peut être en principe déterminée en utilisant des témoins purs. Nous avons utilisé des témoins purs de silicium, de tungstène et de WSi_2 . Cependant, les résultats obtenus sont incohérents en comparaison avec les résultats fournis par l'analyse RBS. Le résultat de l'analyse par RBS d'une couche mince fournit un rapport $Si/W = 1,7$ alors que cette même couche mince analysée par microanalyse X conduit à un rapport différent $Si/W = 1,2$.

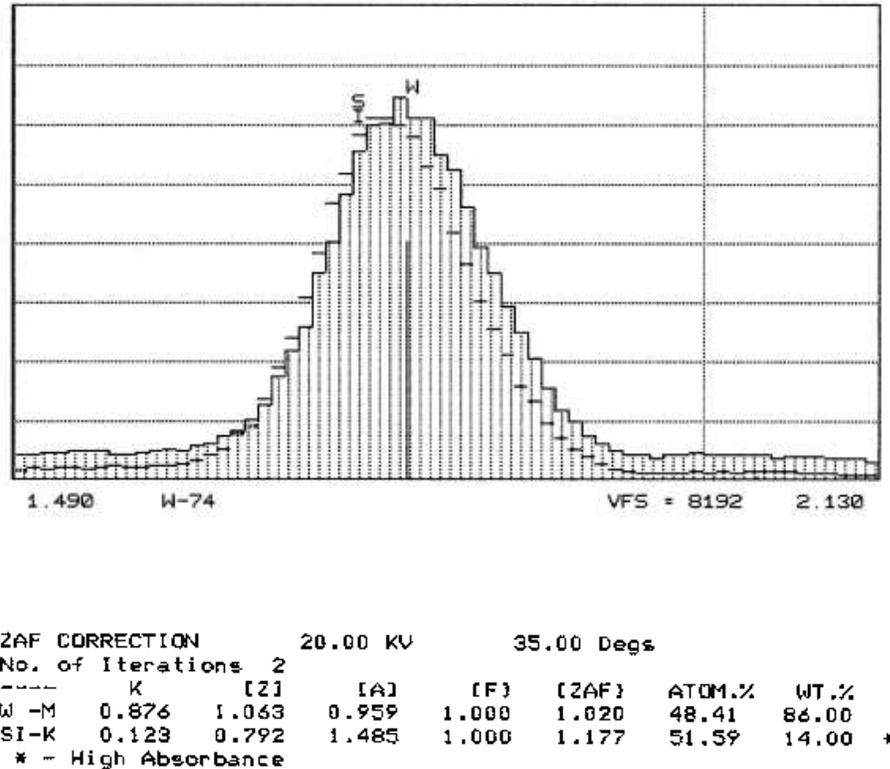


Figure IV-13 : Spectre montrant le recouvrement des pics Si-K et W-M . La courbe en pointillé correspond à un échantillon témoin de silicium.

Le programme de calcul (S.Q.) des concentrations n'arrive pas à déterminer les pourcentages atomiques corrects de tungstène et de silicium. Ceci s'explique par le type de détecteur utilisé (EDS) et aussi par les éléments recherchés dans l'échantillon analysé.

Le pouvoir de résolution en énergie est de l'ordre de 130 eV en EDS et de l'ordre de 5 eV en WDS (Wavelength Dispersive Spectrometer). Le premier type de détecteur est donc plus sensible aux effets de superposition de pics et il est nécessaire de procéder à une déconvolution des pics individuels qui peut introduire des biais si la forme et la position des raies ne sont pas parfaitement connues. La raie K du silicium et la raie M du tungstène sont

très proches en énergie et ne se distinguent que par leur forme en EDS. L'analyse qualitative des couches de siliciure de tungstène est difficile dans ce cas car les raies Si-K et W-M ne ressortent pas nettement du bruit de fond et ces raies se superposent. Finalement, le contrôle de la stœchiométrie de WSi_x avec un détecteur EDS est difficile. La déconvolution des raies individuelles nécessite l'utilisation d'échantillons de référence pour obtenir la forme de raie idéale de Si et W. Pour préciser les effets d'absorption, nous avons aussi utilisé un morceau d'une cible WSi_2 (donc de composition très précise). Un spectre d'analyse de cette cible est donnée à la *figure IV-14*.

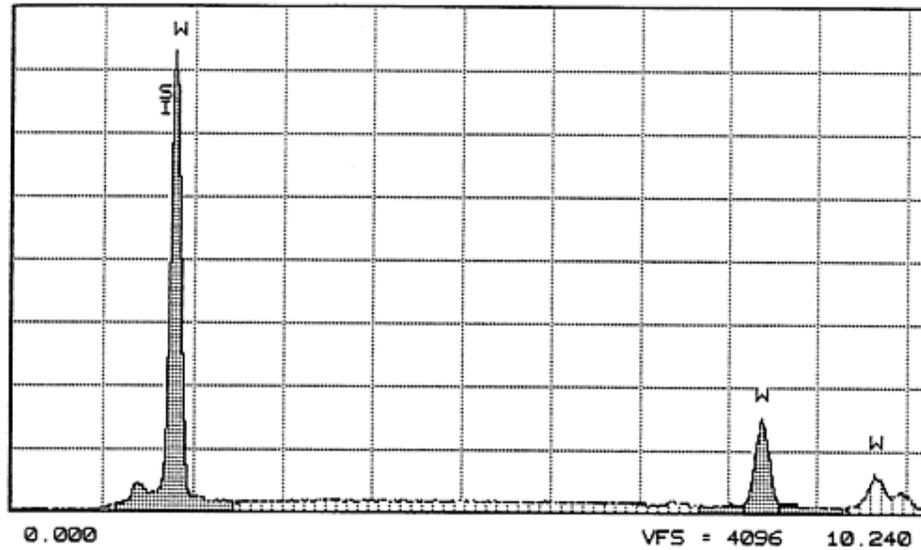


Figure IV-14 : Spectre obtenu après analyse d'une cible WSi_2 .

Par contre en WDS, les mêmes raies peuvent être parfaitement résolues et ni la précision de la quantification, ni la limite de détection ne sont affectées. Cependant, le temps d'acquisition est plus grand qu'en EDS.

Il semble donc que la microanalyse X en mode EDS ne soit pas un outil d'analyse adapté à l'étude de la composition des couches minces de WSi_x .

Cependant, la conception du MEB ne permet pas l'obtention de profils de profondeur de répartition des éléments dans ces couches. Cet autre inconvénient fait que la microanalyse X ne peut être utilisée comme une technique de routine lors de l'analyse de siliciure de métaux réfractaires. Dans la suite, la composition exacte retenue pour les couches minces sera celle obtenue par des analyses RBS.

IV-8-Etude de la résistivité des couches minces

Un montage basé sur la méthode des quatre pointes nous a servi à la mesure de la résistivité des couches minces de WSi_x . Nous donnons les résultats de ces mesures dans le cas des couches minces avant recuit et après recuit

8-1-Couches non recuites

Les couches minces élaborées à partir d'une cible de WSi_2 ont une résistivité de l'ordre de $350 \mu\Omega\text{-cm}$ avant recuit. L'utilisation du silane comme gaz réactif a permis d'augmenter la quantité de silicium dans les couches minces et ceci entraîne une légère augmentation de la résistivité. La résistivité de ces couches atteint $380 \mu\Omega\text{-cm}$ (figure IV-15). Nous n'avons pas pu aller au-delà d'une pression de silane égale à 9×10^{-4} mbar qui correspond à une pression maximale dans la chambre de pulvérisation. (Au-delà de cette pression, le dispositif de pulvérisation ne fonctionne plus). Un résultat similaire a été obtenu par [90, 91] en utilisant une cible de $WSi_{2,7}$, une puissance de 2,4 KW en mode de pulvérisation magnétron DC. Les couches minces élaborées sont de composition $WSi_{2,1}$ et ont une résistivité de l'ordre de $600 \mu\Omega\text{-cm}$ avant recuit, la température des substrats étant égale à 450°C .

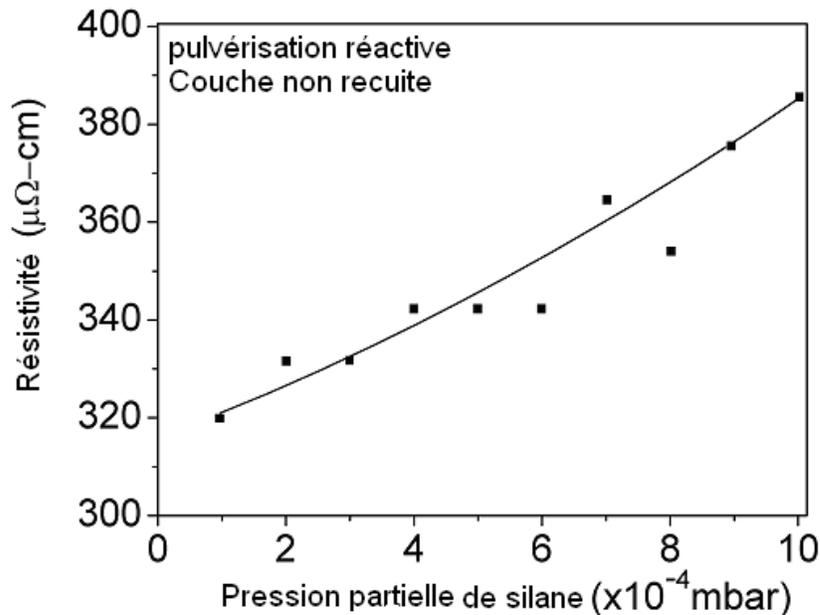


Figure IV-15: Résistivité des couches minces avant recuit en fonction de la pression de silane.

8-2-Résistivité après recuit

Après traitement thermique, la résistivité des couches minces diminue fortement.

Le recuit s'est effectué sous flux d'azote à une température de 1000°C , durant 30 minutes.

La *figure IV-16* représente les variations de la résistivité des couches déposées par pulvérisation cathodique réactive après recuit

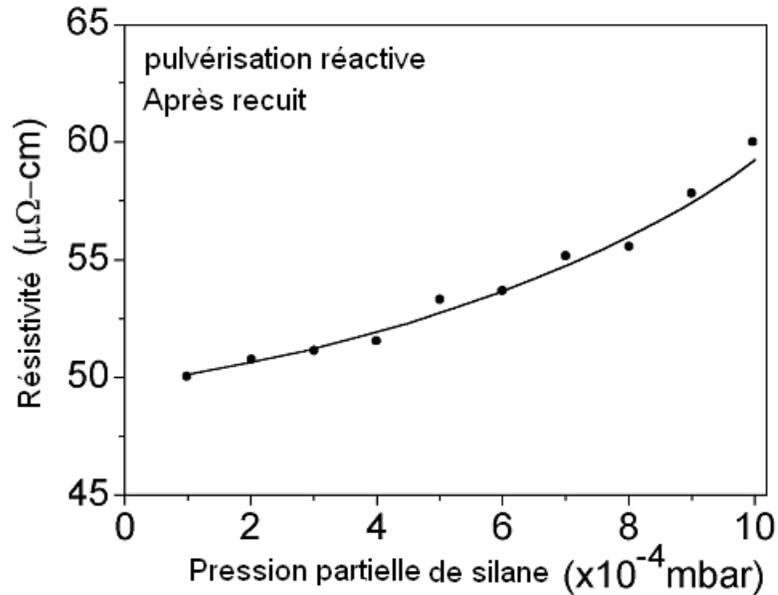


Figure IV-16 : Evolution de la résistivité après recuit

La résistivité après recuit varie entre 50 et 60 $\mu\Omega\text{-cm}$. Cette résistivité est plus élevée que celle des couches minces recuites obtenues à partir d'une cible WSi_2 (en absence du gaz réactif). Sur la *table IV-3* sont reportées les différentes valeurs de la résistivité des couches minces avant et après recuit

Méthode utilisée	Résistivité avant recuit $\mu\Omega\text{-cm}$	Résistivité après recuit $\mu\Omega\text{-cm}$
Cible $\text{WSi}_{2.7}$ (substrats froids)	480	50
Cible $\text{WSi}_2 + \text{SiH}_4$ (substrats froids)	480-520	50-60
Cible $\text{WSi}_{2.7}$ (substrats chauds)	520-640	60-65

Table IV-3 : Résistivité des différentes couches minces élaborées.

Les valeurs des résistivités reportées sur ce tableau sont celles des couches minces recuites sous azote, à une température de 1000°C , durant 30 minutes. La pulvérisation de la cible composée $\text{WSi}_{2.7}$ permet d'obtenir des couches minces recuites de résistivité acceptable (50

$\mu\Omega\text{-cm}$). La valeur de cette résistivité est donnée dans beaucoup de travaux, comme une bonne résistivité pour des couches minces de siliciure de tungstène. [92,93].

8-3-Cas des substrats chauds

La surface des substrats de silicium sur lesquels nous avons déposé les couches minces de siliciure de tungstène est contaminée par de la vapeur d'eau et des hydrocarbures.

Pour éliminer cette contamination les substrats ont été chauffés in-situ avant l'opération de dépôt. Nous avons constaté que la résistivité des couches minces déposées augmente avec la température de chauffage des substrats comme on peut le voir à la *figure IV-17*.

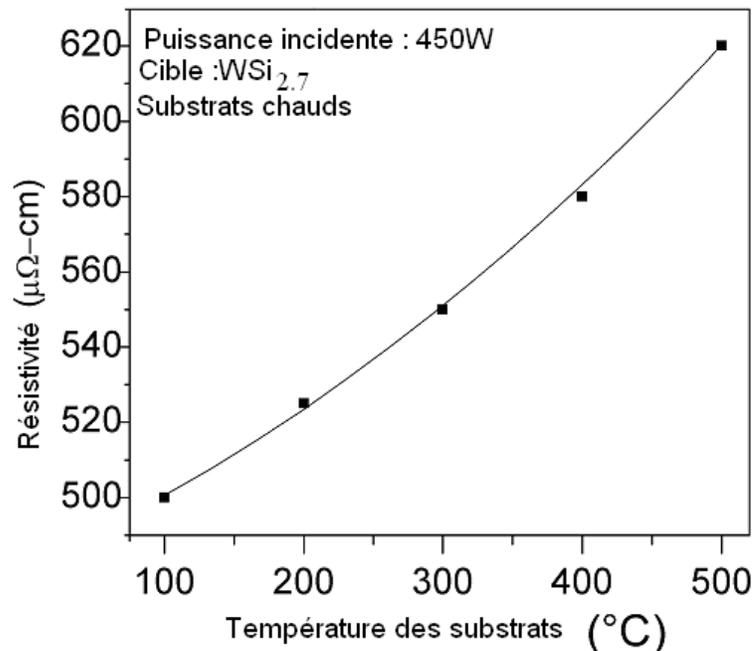


Figure IV-17 : Résistivité des couches minces en fonction de la température de chauffage des substrats

8-4-Résistivité et structure cristalline

L'augmentation de la résistivité des couches déposées sur des substrats chauds (non recuites) peut s'expliquer par l'étroite relation qui existe entre la résistivité et la structure cristallographique des couches en question.. Dans de nombreuses publications, on souligne la présence d'une phase hexagonale dans le cas des siliciures de tungstène. Les premiers pics de diffraction correspondant à la structure hexagonale apparaissent à partir d'une température de recuit supérieure à 400°C [94]. A partir d'une température de recuit égale à 600°C, on détecte la présence des deux structures hexagonale et tétragonale [95]. Dans le cas du WSi_2 la température de transition de la structure hexagonale à la structure tétragonale est estimée à 550°C [96-98] (*figure IV-18*).

L'étude de la résistivité des couches minces de siliciure de tungstène en fonction de la température de recuit montre que cette résistivité passe par un maximum correspondant à une température de recuit entre 500 et 600°C [99,100]. L'existence de ce maximum est attribué à la présence des structures hexagonale et tétragonale. Les couches minces non recuites ont une structure amorphe. Dans cette structure il existe des liaisons Si-Si, des liaisons Si-W et des liaisons W-W qui sont conductrices. Il peut exister aussi des percolations entre des agrégats. Dans le cas où les substrats sont chauffés, l'augmentation de la résistivité peut être attribuée à un changement du mécanisme de conduction des électrons [101,102].

Ce mécanisme n'est pas clair. On peut supposer que la disposition des atomes dans la structure amorphe est modifiée à cause de la température. Les atomes de tungstène et de silicium commencent à établir des liaisons de réseau de structure mal cristallisée comportant des joints de grains fortement résistifs pour une température allant jusqu'à 500°C.

Le réarrangement atomique est tel que les électrons deviennent moins mobiles que dans la structure amorphe, ce qui provoque une augmentation de la résistivité.

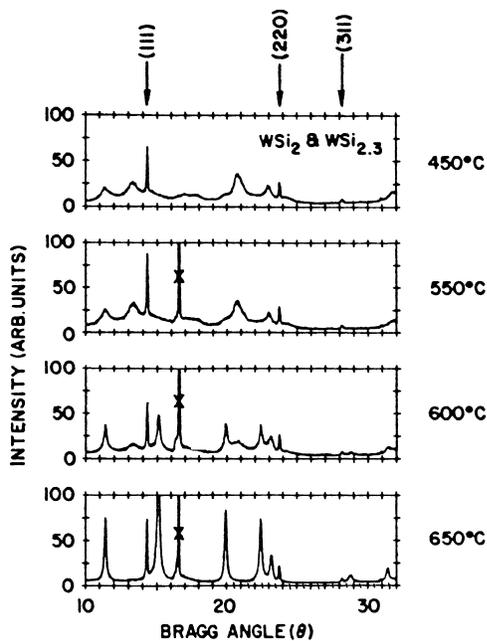


Figure IV-18 : diagramme de diffraction d'une couche de WSi_2 après recuit à différentes températures.

Il apparaît [103] que les impuretés dans les siliciures peuvent changer la résistivité des couches minces, leurs propriétés de gravure, les contraintes, l'adhérence au substrat et

d'autres paramètres tels que le coefficient d'expansion thermique ,la taille des grains, la vitesse d'oxydation... Ces impuretés peuvent aussi altérer le processus de croissance des couches .

Cependant, la présence d'éléments dopants est inévitable et ces dopants jouent un rôle important dans la cinétique des réactions .

Discussion

La surface des substrats de silicium utilisés n'a subi aucun traitement particulier. Cette surface est polluée par la présence de la vapeur d'eau, des hydrocarbures qui proviennent du système de pompage (pompe à diffusion d'huile...). Il existe aussi à la surface des substrats une couche d'oxyde natif qui est d'une épaisseur de l'ordre de 30Å [104]. La couche mince déposée sur ces substrats sera séparée du substrat (silicium) par une couche de SiO₂ , et d'impuretés. Lors du processus de recuit, le phénomène de diffusion qui a lieu entre le substrat et la couche mince dépend fortement de l'état de propreté de la surface du substrat et de son nettoyage. Les impuretés et l'oxyde peuvent être éliminés par un décapage ionique in-situ avant le dépôt de la couche mince. Cependant, un tel décapage engendre des contraintes, influant sur la réaction d'interdiffusion entre la couche mince et le substrat . La surface peut être nettoyée par certaines méthodes [105, 106] telles que le nettoyage par une solution HF diluée, l'exposition à un plasma in-situ, chauffage des substrats à haute température dans une enceinte en l'absence d'espèces volatiles...

Les couches minces que nous avons élaborées ont été déposées sur des substrats simplement dépoussiérés. Leur résistivité est peu élevée par rapport à celle qui est donnée dans la littérature (dans le cas de couches obtenues par pulvérisation cathodique). Ces couches ont une composition de la forme WSi_x, avec $x < 2$. Au cours du recuit, le silicium diffuse du substrat vers la couche mince. L'épaisseur des couches augmente après recuit; le silicium diffuse donc, dans la couche mince de WSi_x, malgré la présence de la couche d'oxyde à l'interface. La question est de savoir si l'oxygène et les impuretés ont diffusé dans les couches minces après recuit, en quelles proportions, et leur influence possible sur la résistivité. L'analyse de ces couches par SIMS nous aidera à répondre à cette question.

Conclusion

Les couches minces élaborées par pulvérisation cathodique rf sont de bonne qualité et leur surface ne se dégrade pas après recuit sous flux d'azote .

Ces couches cristallisent dans la structure tétragonale après recuit à 1000°C pendant 30 minutes . Les couches déposées sur des substrats chauds ont une résistivité (avant recuit) élevée dont l'origine n'est pas parfaitement déterminée, mais qu'on peut néanmoins attribuer

à un changement de la disposition des atomes par rapport à la structure amorphe qui est responsable d'un changement dans le mécanisme de la conduction électrique.

Les couches minces obtenues à partir de la cible $WSi_{2,7}$ ont :

-une résistivité de l'ordre de $50 \mu\Omega\text{-cm}$ après recuit,

-un rapport de concentrations atomiques Si/W égal à 1,7 avant recuit (résultat obtenu par RBS) et après recuit, ce rapport vaut environ 2,2 (résultat obtenu par AES).

IV-9 Etude des couches minces par AES

Les couches minces sont découpées en morceaux de forme rectangulaire, de dimensions 10×12 mm, qui sont fixés sur un porte-échantillon par des vis dorées. Le porte-échantillon est placé sur une canne (manipulateur) qui permet l'introduction des échantillons dans la chambre d'analyse. Une fois les échantillons introduits, il faut attendre que la pression dans la chambre d'analyse diminue au moins jusqu'à 10^{-9} mbar. Un détecteur d'électrons fournit une image en électrons secondaires de la surface de l'échantillon sur l'écran d'un oscilloscope. A l'aide d'un crayon optique, le faisceau d'électrons primaires est arrêté à l'endroit voulu de la surface de l'échantillon à analyser.

En réglant la position de l'analyseur, on optimise le signal Auger. Ceci se fait en contrôlant l'intensité d'un pic Auger donné (exemple: le silicium), pic qui par la suite sera utilisé comme pic Auger de référence d'intensité maximale pour les analyses des échantillons. Cette référence est nécessaire pour la comparaison de l'intensité des pics Auger d'un spectre à un autre (après érosion ionique par exemple). L'analyse est faite en mode $\Delta E/E = \text{constante}$. Dans ce mode, la résolution se dégrade quand l'énergie cinétique des électrons augmente, mais la transmission augmente [107]. Les pics à faible énergie cinétique peuvent être détectés sans grandes difficultés

Les conditions d'analyse (pression dans la chambre d'analyse, courant d'électrons primaires...) doivent être les mêmes. Une solution consiste à placer tous les échantillons à analyser sur un carrousel, placé lui-même dans la chambre d'analyse. L'analyse de ces échantillons se fera alors dans les mêmes conditions. Les électrons primaires ont une énergie cinétique de 5 keV et le courant d'électrons primaires est de l'ordre de $1 \mu\text{A}$. Le diamètre du faisceau d'électrons est environ $200 \mu\text{m}$. Les couches minces de WSi_x ne sont pas isolantes et ceci nous évite d'avoir le problème d'accumulation des charges électriques.

Le spectromètre utilisé est du type hémisphérique à double focalisation et dispersif. Son schéma est donné à la *figure IV-19* .

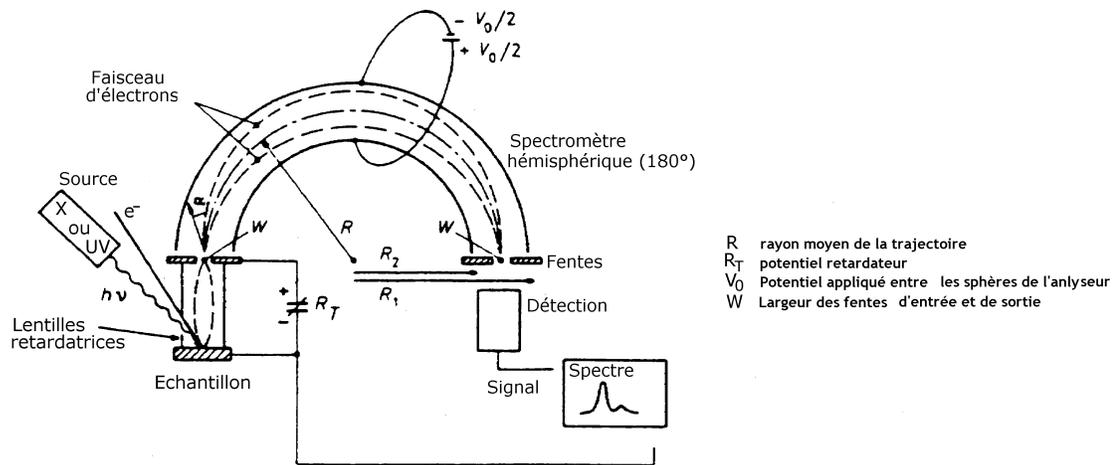


Figure IV-19 : Schéma de principe de l'analyseur de type hémisphérique

9-1-Analyse des couches minces de WSi_x avant érosion ionique

L'analyse des couches minces de WSi_x n'ayant subi aucun traitement (décapage ou érosion ionique) montre que la surface de ces couches minces est contaminée par la présence de carbone et d'oxygène. Le spectre Auger de la *figure IV-20* a été obtenu à partir de l'analyse d'une couche mince de WSi_x élaborée à partir d'une cible de $WSi_{2,7}$.

Le carbone détecté provient des hydrocarbures qui ont contaminé la couche mince lors de son exposition à l'atmosphère et de la chambre de pulvérisation du dispositif d'élaboration des couches minces. En effet, ce dispositif utilise une pompe à diffusion d'huile. Ces hydrocarbures ne peuvent pas provenir du système de pompage de la chambre d'analyse puisque ce système utilise une pompe ionique. Nous avons remarqué que l'intensité des pics de carbone et d'oxygène augmente avec la durée d'exposition à l'air ambiant.

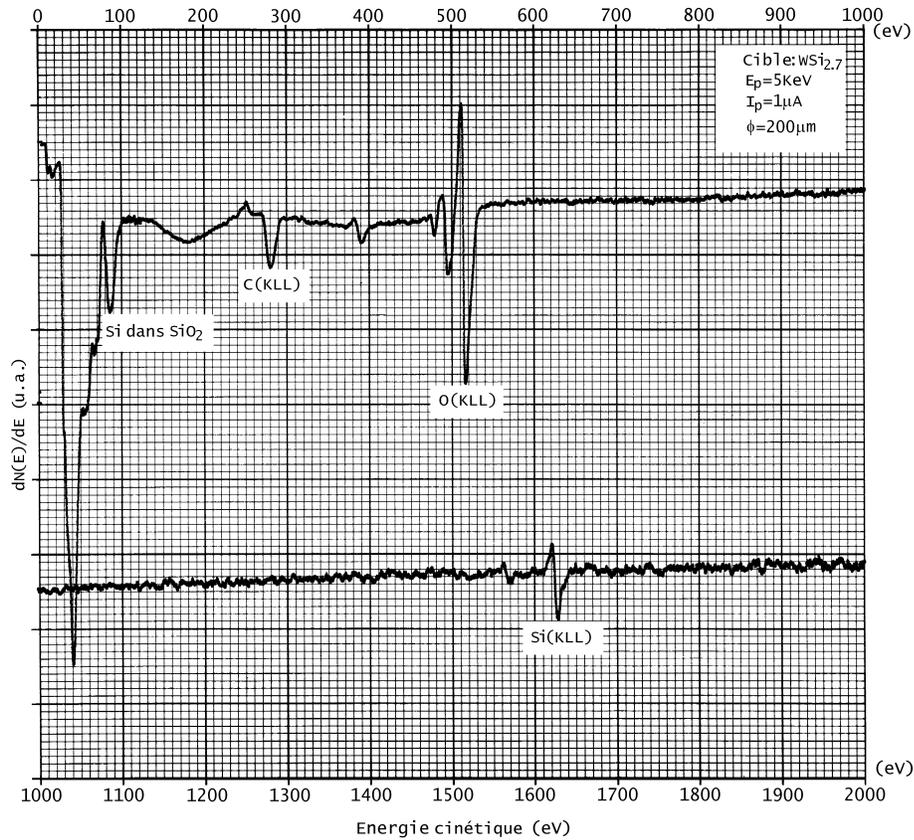


Figure IV -20 : Analyse par AES d'une couche mince de WSi_x non recuite. On constate la contamination de la surface de ces couches minces

Le pic relevé à 84 eV correspond à l'oxyde de silicium (SiO_2). Le pic de silicium à 92 eV n'apparaît pas. La surface des couches minces est donc recouverte d'une couche d'oxyde de silicium (SiO_2). L'oxyde de tungstène ne semble pas être présent à la surface de ces couches. En plus des pics de carbone à 276eV (KLL) et d'oxygène à 519 eV (KLL), on relève des pics d'intensité relativement faible de silicium à 1638 eV (Si:KLL) et de tungstène à 1758 eV (W: MNN).

9-2-Etude des couches minces de WSi_x après érosion ionique de la surface

La surface de la couche mince est nettoyée à l'aide d'un faisceau d'ions argon. Après érosion ionique de quelques minutes (2 à 3 minutes, et une zone érodée de dimensions 4x4 mm), les pics de carbone et d'oxygène diminuent fortement. Les pics de silicium à 92 eV et à 1738 eV deviennent plus intenses. Les différents pics tungstène (179 eV, 185 eV, 358 eV, 1758 eV, 1818 eV) n'ont pas une intensité élevée à ce stade (*figure IV-21*). Une fois la couche d'oxyde et les impuretés éliminées (on n'enregistre plus que de très faibles pics de carbone et

d'oxygène), les différents pics de silicium et de tungstène deviennent nets et plus intenses (figure IV -22).

Après érosion ionique, nous avons constaté que dans les 2 cas, couches minces recuites ou non, l'intensité du pic de tungstène n'augmente qu'après que celle du silicium ait augmenté. Ceci laisse penser qu'il y a une zone superficielle où le silicium est en excès. Ceci sera vérifié par l'étude des profils Auger en profondeur des couches minces. Notons aussi la présence d'un pic Auger de l'argon à 222 eV (LMM). L'argon détecté peut être attribué à l'implantation ionique de l'argon lors l'érosion ionique de la surface des couches minces. Cependant les analyses en RBS de couches minces (non recuites) ont montré que l'argon existe dans les couches minces. Cet argon provient donc aussi de la chambre de pulvérisation puisque c'est ce gaz qui est utilisé pour créer le plasma . Ce gaz s'incorpore dans les couches minces durant leur croissance

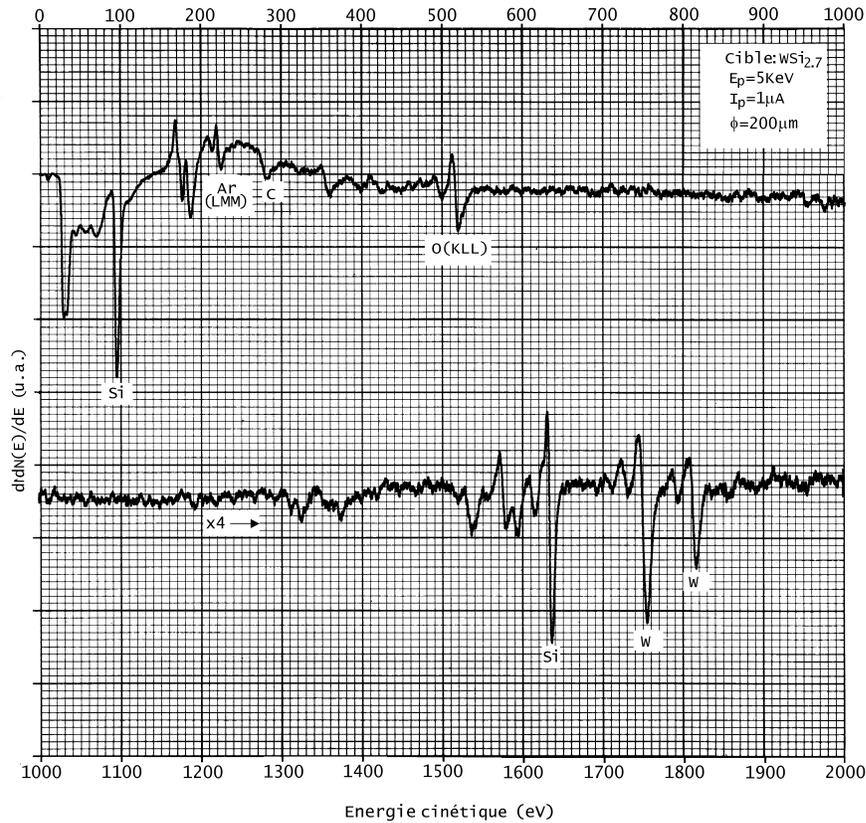


Figure IV -21 : Spectre Auger d'une couche mince de WSi_x après érosion ionique d'une durée de 4 minutes (l'épaisseur érodée est d'environ 20Å).

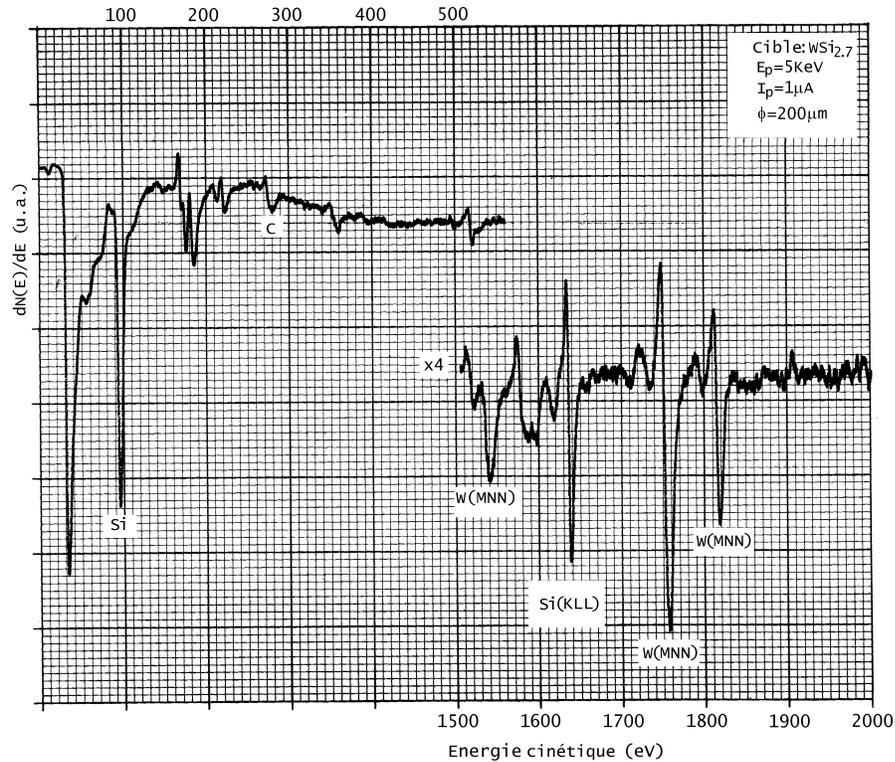


Figure IV-22 : Spectre Auger d'une couche mince de WSi_x après érosion ionique de 10 minutes (élimination totale de la couche de SiO_2).

9-3-Analyse quantitative par AES

Souvent, la détermination semi-quantitative de la composition élémentaire est suffisante dans les applications pratiques de la spectrométrie Auger. Ainsi, beaucoup d'études comparatives par AES de la composition des couches minces ont permis de rendre compte de la qualité des couches minces. Nous avons étudié comparativement la composition des couches minces de WSi_x élaborées en prenant comme échantillon standard un morceau d'une cible de composition WSi_2 pure à 99,95 %. Même si les résultats que nous avons obtenus sont approximatifs, ils nous permettent néanmoins de dire qu'il y a plus de silicium d'une couche à une autre. Nous avons pris les pics de Si et de W les plus proches en énergie (voir *figure IV-23*) afin de minimiser la variation de la sensibilité de l'analyseur avec l'énergie cinétique des électrons .



Figure IV-23 : Pic de Si et de W utilisés pour le calcul de la concentration relative des couches minces.

Par exemple, nous avons trouvé une composition $WSi_{1,3}$ ($WSi_{1,1}$ en RBS) dans le cas d'une couche élaborée à partir d'une cible WSi_2 et une composition $WSi_{1,8}$ ($WSi_{1,7}$ en RBS) dans le cas d'une couche élaborée à partir d'une cible $WSi_{2,7}$.

9-4-Profiles Auger des couches minces de WSi_x

Les couches minces de WSi_x ne sont pas isolantes. Ceci évite l'accumulation de charges à la surface des couches minces lors de l'érosion ionique. L'accumulation de charges a pour effet de ralentir ou de repousser les ions incidents (ions Ar^+) qui doivent venir pulvériser la surface des couches minces. Le faisceau d'ions incidents fait un angle de 30° avec la normale à la surface des couches minces. Les ions incidents ont une énergie égale à 5 keV. Le diamètre moyen du faisceau d'ions est 0,7mm. La trace laissée par l'impact du faisceau d'ions sur la surface de la couche mince est de forme plutôt elliptique. La forme du cratère, relevée à l'aide du profilomètre à stylet (Alpha-Step), est donnée à la *figureIV-24*. La pression d'argon dans la chambre d'analyse est 2×10^{-6} mbar.

La durée de l'érosion ionique est de 15 minutes et le courant ionique primaire vaut $1,4 \mu A$. Lorsqu'on désire acquérir des profils en profondeur rapidement, l'analyse se fait au centre du cratère creusé par le faisceau d'ions, et ce dernier est fixe (sans balayage). Comme la taille du faisceau d'électrons ($\sim 200 \mu m$) est beaucoup plus petite que le diamètre du cratère formé,

les effets de bords du cratère se trouvent éliminés lors de l'analyse par AES.

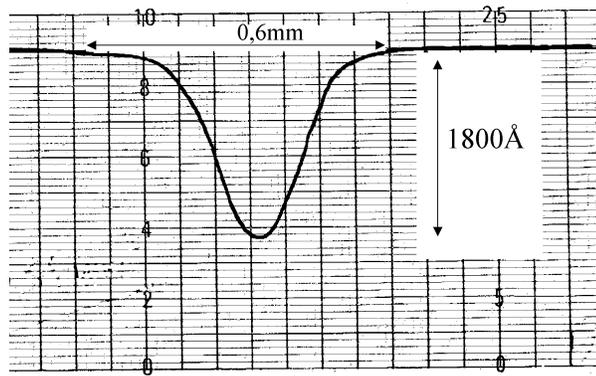


Figure IV-24 : Forme du cratère creusé par le faisceau d'ions incidents (sans balayage) relevée à l'aide du profilomètre.

Pour faire coïncider les faisceaux primaires d'électrons et d'ions, nous avons utilisé un écran fluorescent (ZnS). Quand il s'agit d'analyser la couche mince, l'image du cratère en électrons secondaires est utilisée: le faisceau d'électrons est positionné exactement au centre du cratère. La couche mince peut ensuite être déplacée dans son plan horizontal pour effectuer une nouvelle acquisition d'un profil Auger. Lorsque le faisceau d'ions est fixe, la vitesse d'érosion est très élevée. Dans les mêmes conditions que précédemment, on a estimé la vitesse d'érosion à $600 \text{ \AA}/\text{min}$, pour une densité de courant égale à $4 \times 10^{-4} \text{ A}/\text{cm}^2$ environ. Dans le but de limiter la vitesse d'érosion des couches minces dont l'épaisseur ne dépasse pas 1500 \AA , la surface est érodée sur une zone de $2 \times 2 \text{ mm}$. La vitesse d'érosion dans ce cas est d'environ $16 \text{ \AA}/\text{min}$, pour un courant primaire égal à $0,8 \text{ \mu A}$. La vitesse d'érosion est faible et permet ainsi une analyse plus précise de la région de l'interface couche mince/substrat. Dans un premier temps, les profils ont été obtenus en prenant l'amplitude pic à pic de l'élément considéré à partir du spectre différencié $dN(E)/dE$. Après chaque érosion ionique, une analyse Auger est réalisée sur la région érodée de la surface de la couche mince. Les profils obtenus de cette façon (c'est-à-dire manuellement) nécessitent un temps très long et, de plus, il faut toujours contrôler les paramètres expérimentaux, en particulier la pression d'argon dans le canon à ions, pression dont la valeur est en relation avec la pression d'argon dans la chambre d'analyse qui est contrôlée en permanence. D'autre part, la détermination de l'étendue de l'interface couche mince/substrat ne sera pas précise (peu de points de mesure). Un profil obtenu de cette manière sur une couche mince de WSi_x non recuite est donné à la *figure IV-25*.

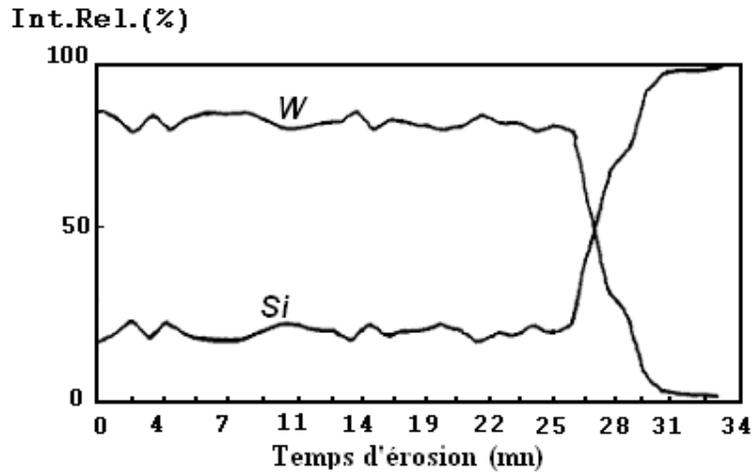


Figure IV-25: Profil Auger d'une couche de WSi_x de 1200\AA
(L'analyse AES est faite après chaque minute d'érosion).

L'utilisation de l'informatique permet un gain important sur le temps d'acquisition des profils et présente quelques avantages. Le programme permet d'adapter les conditions de l'érosion ionique. Par exemple, il permet de diminuer la vitesse ou la durée de la période d'érosion dès que l'on détecte une augmentation d'un élément (exemple: l'augmentation du signal Auger de l'oxygène à l'interface couche mince-substrat). Le programme mesure l'intensité Auger en calculant l'aire sous les pics Auger. La commande des différentes parties du système d'analyse est automatique.

La *figure IV-26* montre le profil obtenu par l'analyse d'une couche WSi_x . On remarque sur le profil que l'oxygène n'est plus détecté après 4 minutes d'érosion ionique: la couche d'oxyde de silicium (SiO_2) a été pulvérisée.

On remarque aussi une augmentation du signal Auger du tungstène et une diminution en même temps du signal Auger du silicium. Ces variations ne sont plus observées après l'élimination de la couche d'oxyde [108]. Il existe du silicium en excès à la surface de la couche mince de WSi_x . Les répartitions du silicium et du tungstène sont uniformes dans le volume des couches minces.

L'épaisseur de la couche analysée est égale à 1200\AA . La vitesse d'érosion est estimée à $11\text{\AA}/\text{min}$ environ et une surface érodée égale à $2 \times 2 \text{mm}$. L'énergie des ions incidents (Ar^+) est 5KeV et le courant primaire vaut $0,6 \mu\text{A}$. Le faisceau d'électrons est fixe au centre de la zone érodée. La pression dans la chambre d'analyse est égale à $2 \times 10^{-6} \text{mbar}$.

Les profils de répartition des éléments en fonction de la profondeur peuvent être transformés

en profils de concentration en profondeur. Cependant pour que ces profils de concentration soient proches des profils réels, il faut tenir compte des changements de la composition et de la rugosité de la surface de la couche mince. Ces changements sont induits par le processus de l'érosion ionique. D'autre part [109], il faut que le système de détection permette de mesurer une intensité du signal proportionnelle à la concentration, et que le processus d'érosion permette d'avoir une profondeur érodée proportionnelle au temps.

Remarque: Le profil donné à la *figure IV-26* est fonction du temps total, et non du temps d'érosion. Ce temps total tient compte du temps d'érosion, du temps d'analyse et du temps de commutation érosion / analyse.

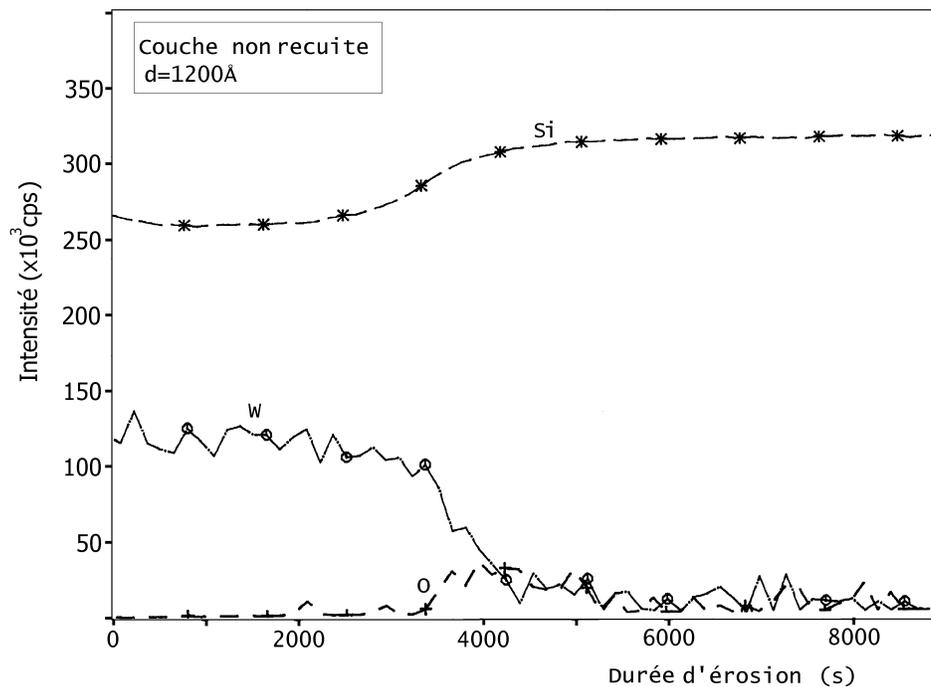


Figure IV-26 : Profil Auger d'une couche mince de WSi_x non recuite.

On remarquera la présence de l'oxygène à l'interface WSi_x/Si .

9-4-1-Après recuit

La *figure IV-27* montre le spectre Auger direct d'une couche recuite. Au niveau de l'interface, on peut observer que l'oxygène n'est pas présent comme c'était le cas pour les couches non recuites. Rappelons que la couche d'oxyde SiO_2 à la surface des substrats de Si est très mince (de l'ordre de 30 Å) et que l'opération de recuit a certainement conduit à la diffusion de l'oxygène dans la couche mince de siliciure. L'intensité du pic Auger de l'oxygène étant très faible, on ne peut pas dire si cet oxygène est resté piégé dans la couche

mince ou s'il a été évacué de cette couche suite à l'opération de recuit.

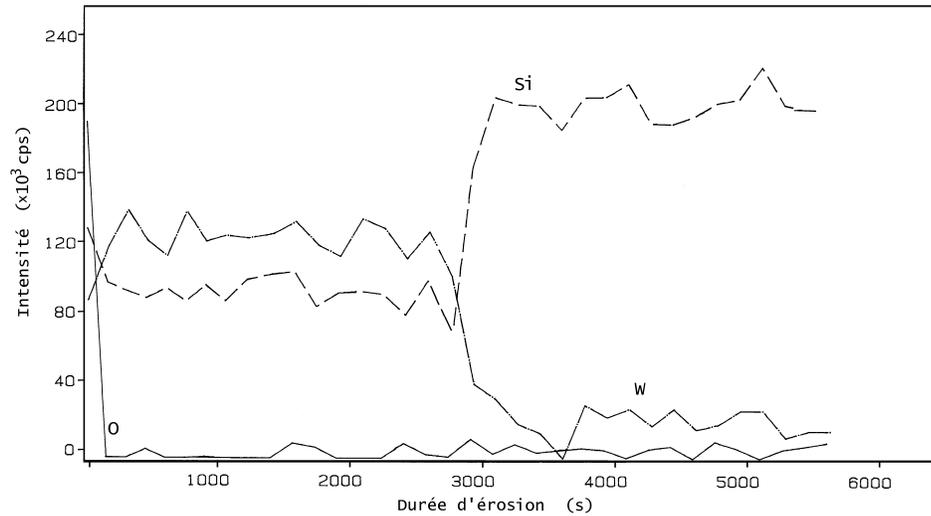


Figure IV-27 : Spectre Auger d'une couche mince recuite de WSi_x .

Il n'y a pas d'oxygène au niveau de l'interface couche mince/substrat

9-4-2-Largeur de l'interface WSi_x /substrat

La largeur de l'interface est considérée comme l'épaisseur de la couche Δz qu'il faut éroder de façon à ce que le signal mesuré change de 10% à 90% de sa valeur finale. En supposant que la vitesse d'érosion reste constante durant toute l'érosion, nous avons estimé d'après la *figure IV-28*, la largeur de l'interface couche mince /substrat à 10\AA .

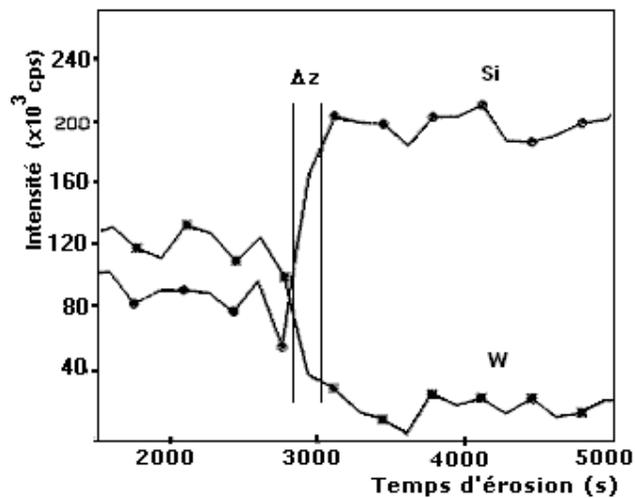


Figure IV-28 : Largeur de l'interface WSi_x /Si

IV-10 Analyse des couches minces de WSi_x par XPS

La radiation que nous avons utilisée pour le faisceau primaire de RX est la raie MgK_{α} , d'énergie $h\nu = 1253.6$ eV. L'analyseur est du type hémisphérique à double focalisation et dispersif comme dans le cas de l'analyse par AES.

10-1-Avant érosion ionique

L'analyse des couches minces de WSi_x n'ayant subi aucune érosion ionique de leur surface, qu'elles soient recuites ou non, met en évidence les éléments de pollution comme on peut le voir à la *figure IV-29*. On observe notamment le pic $C1s$ du carbone (*figure IV-30*) et le pic $O1s$ de l'oxygène (*figure IV-31*) ainsi que le pic Si (dans SiO_2). On n'observe pas de pics correspondant au silicium, ni au tungstène; la surface des couches minces est complètement oxydée et contaminée par des hydrocarbures. Des liaisons relatives à l'oxyde de tungstène n'ont pas été mises en évidence.

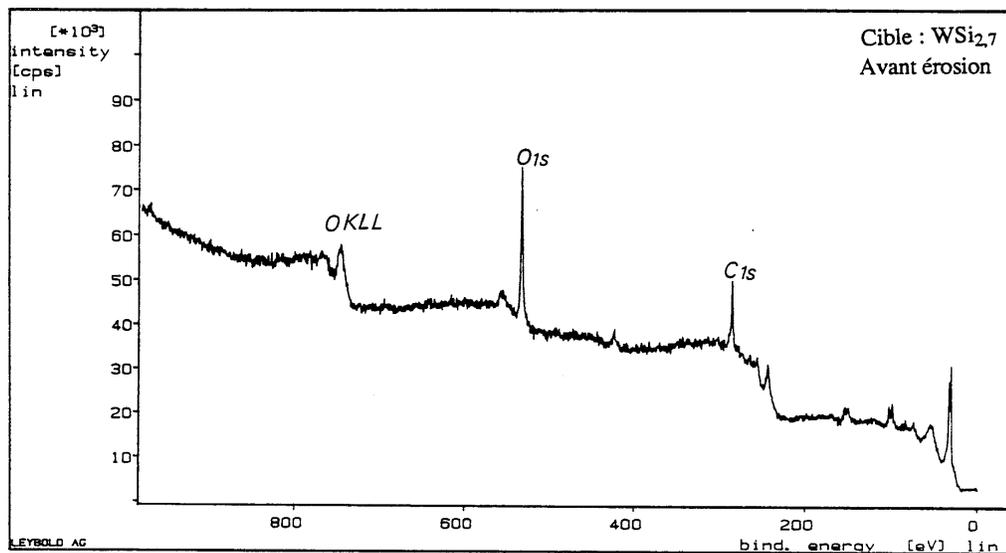


Figure IV-29 : Spectre XPS d'une couche mince de WSi_x non érodée

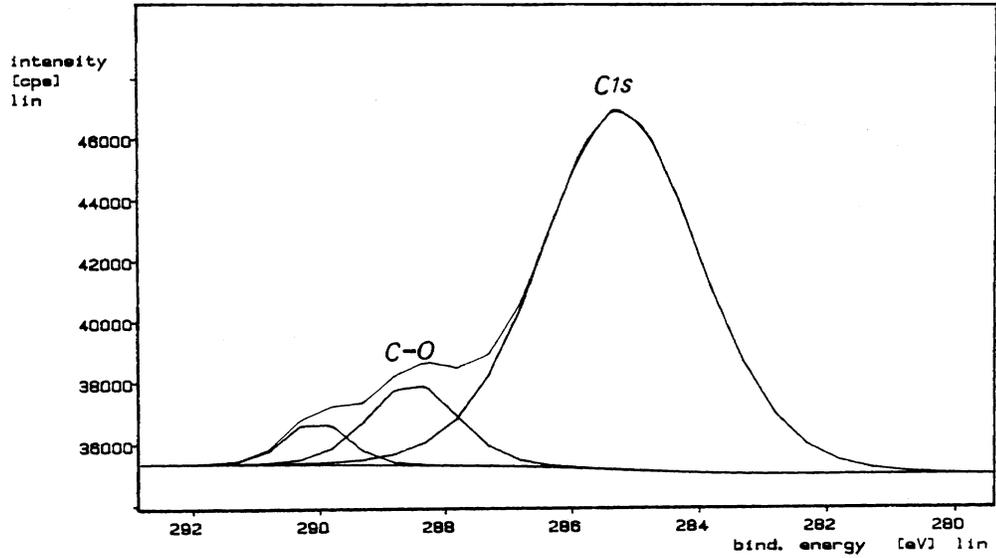


Figure IV-30 : Pic XPS du carbone provenant de la pollution atmosphérique

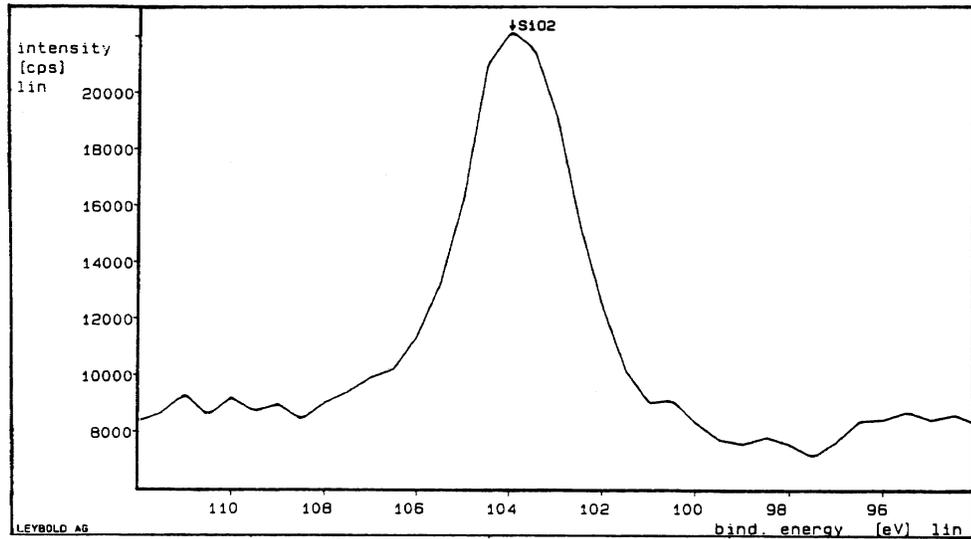


Figure IV-31 : On observe seulement le pic XPS du Si dans SiO_2 .

10-2-Le déplacement chimique du silicium

En comparant les pics de photoémission d'un même élément dans des environnements chimiques différents, un écart dans la position des pics est observé: cet écart d'énergie est

appelé déplacement chimique. L'écart d'énergie peut varier d'une dizaine d'eV autour de l'énergie de l'électron dans l'élément pur. Par exemple (voir *figure IV-32*), nous avons mesuré un déplacement chimique de l'ordre de 4eV dans le cas d'un substrat de silicium dont la surface est recouverte par un film d'oxyde. Cette valeur est proche de celle donnée dans l'ouvrage "*Handbook of ESCA*" [110].

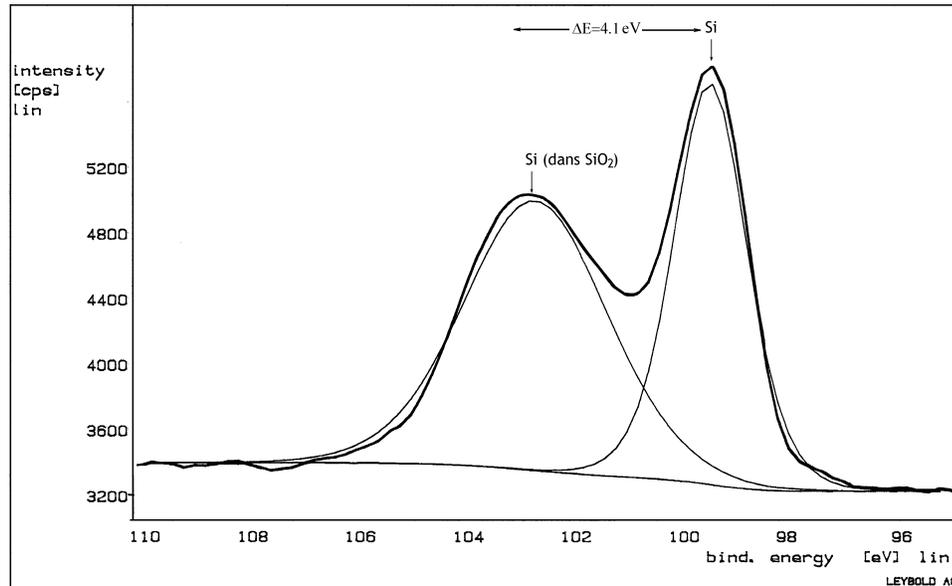


Figure IV-32 : Déplacement chimique du silicium / SiO₂
après quelques minutes d'érosion ionique .

10-3-Analyse après érosion ionique

Le décapage de la surface des couches minces est fait dans une chambre de préparation. Les ions d'un plasma d'argon viennent bombarder cette surface. La pression d'argon dans la chambre de préparation est 4×10^{-5} mbar. L'énergie des ions est égale à 2 KeV. Une fois la surface de la couche mince décapée, elle est introduite dans la chambre d'analyse.

10-3-1-Cas des couches minces non recuites

Après une durée d'érosion de quelques minutes, l'intensité des pics d'oxygène et de carbone diminue fortement. Les pics de tungstène et de silicium deviennent nets et plus intenses. Par exemple, à la *figure IV-33*, on voit le spectre correspondant à une couche de WSi_x non recuite.

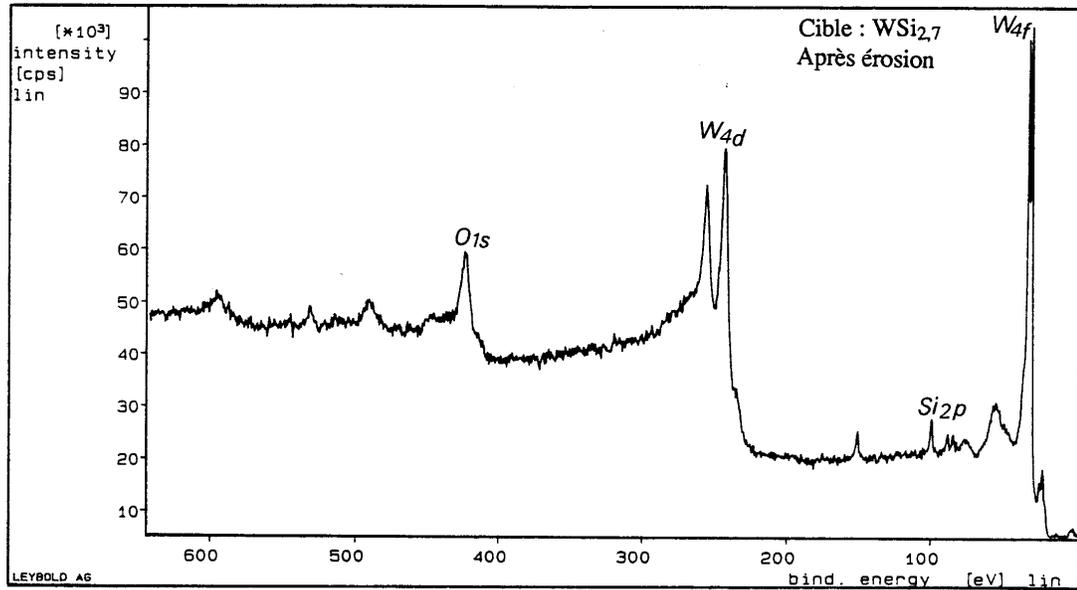


Figure IV-33 : Spectre XPS d'une couche non recuite de WSi_x propre (érodée).

10-3-2-Cas des couches recuites

Nous avons constaté que, dans ce cas, la couche d'oxyde à la surface des couches minces recuites est beaucoup plus importante que dans le cas des couches non recuites. En effet, la durée d'érosion ionique nécessaire à l'élimination de cette couche d'oxyde est environ 4 fois plus grande. Comme les couches ont été recuites sous flux d'azote qui n'est pas sec, la vapeur d'eau contenue dans cet azote provoque une oxydation importante de la surface des couches minces. L'oxyde formé est SiO_2 . L'oxyde de tungstène est volatil à ces températures de recuit ($>1000^\circ C$). L'évolution des pics de Si et de W avec la durée d'érosion est montrée à la *figure IV-34*.

Ni la forme du pic de silicium (*figure IV-35*), ni de celui du tungstène (*figure IV-36*) ne permettent de déterminer le type de liaisons qui existent entre le silicium et le tungstène dans les couches minces de WSi_x .

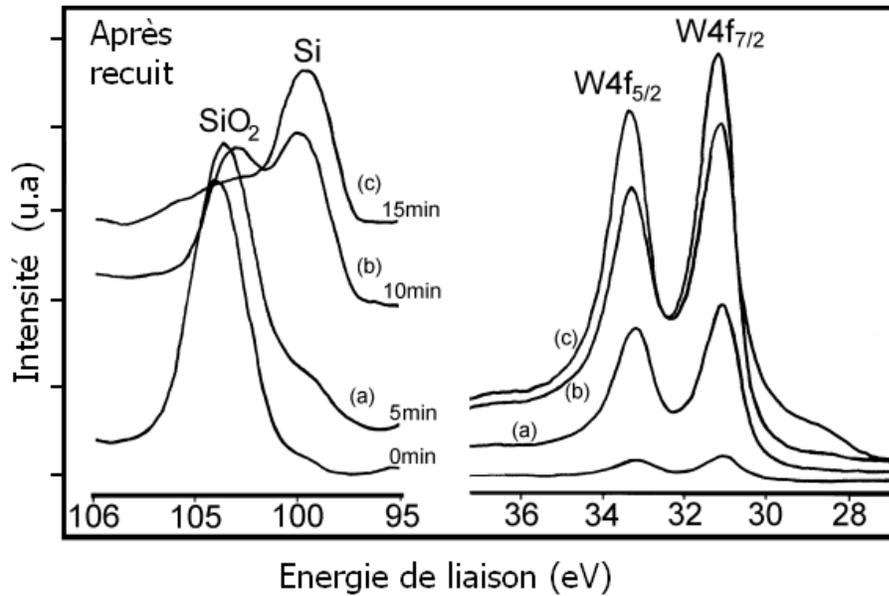


Figure IV -33 : Evolution du pic XPS du tungstène avec le temps d'érosion.

10-4-Analyse quantitative par XPS

En pratique, on se contente généralement d'une analyse semi-quantitative. Un facteur qui rend relativement rapide une analyse semi-quantitative est l'efficacité avec laquelle les rayons X sont absorbés par les atomes de l'échantillon.

Si la section efficace d'absorption des RX pour un niveau atomique particulier, duquel l'électron est émis, est élevé, alors la sensibilité pour cet élément sera élevée. L'expression approchée de l'intensité du signal de photoélectrons s'écrit : $I_p = I_0 N_A \sigma_{n,A} \lambda_A \tau_A$, avec :

I_0 : intensité des photons incidents,

N_A : concentration en atomes (cm^{-3}),

$\sigma_{n,A}$: section efficace du niveau considéré,

λ_A : profondeur d'échappement des électrons ,

τ_A : facteur de transmission du détecteur.

L'analyse semi-quantitative de la surface permet d'avoir accès aux rapports de concentrations entre 2 éléments A et B de numéro atomique voisins .Dans ce cas $Z_A \approx Z_B$,

$\lambda_A = \lambda_B$ et $\tau_A = \tau_B$. Le rapport de concentration des éléments A et B s'écrit : $\frac{N_A}{N_B} = \frac{I_A}{I_B} \frac{\sigma_B}{\sigma_A}$.

La précision d'une telle méthode varie de 10 à 30%.

La détermination de la composition des couches minces ne nécessite pas la connaissance des valeurs concentrations élémentaires mais seulement leur rapport. La soustraction du fond continu a été réalisé à l'aide du logiciel GaXPS. Ce logiciel nous a permis aussi de calculer

l'aire sous les pics de Si et de W. Nous avons tenu compte des sections efficaces de Scofield du silicium et du tungstène [111] dans le calcul de la concentration relative. Cependant les résultats obtenus sont différents de ceux fournis par les analyses RBS. Par exemple la composition d'une couche analysée par RBS est $(Si/W)=1,7$ alors que l'analyse par XPS nous donne un rapport $(Si/W)=1,5$. Si on admet que la précision moyenne de la technique XPS est de 20% environ, les compositions obtenues dans notre cas sont donc acceptables. Signalons que les profils de profondeur par XPS peuvent être obtenus de la même manière que les profils Auger.

Conclusion

Cette étude nous a permis de mettre en évidence les impuretés se trouvant à la surface des couches minces de WSi_x , telles que le carbone et l'oxygène.

La surface de ces couches est oxydée: il existe une couche d'oxyde de silicium SiO_2 , mais pas d'oxyde de tungstène. Les profils Auger permettent de constater que les répartitions du tungstène et du silicium sont uniformes dans les couches minces, qu'elles soient recuites ou non. L'argon est présent dans ces couches et son origine est vraisemblablement le système d'élaboration des couches minces.

La forme des pics de Si et de W obtenus à partir des couches recuites ne permet pas de conclure avec certitude à l'existence de liaison de type W-Si ou W-W et moins encore de type Si-W-Si. Les déplacements chimiques sont aussi très faibles et ne peuvent être pris en compte.

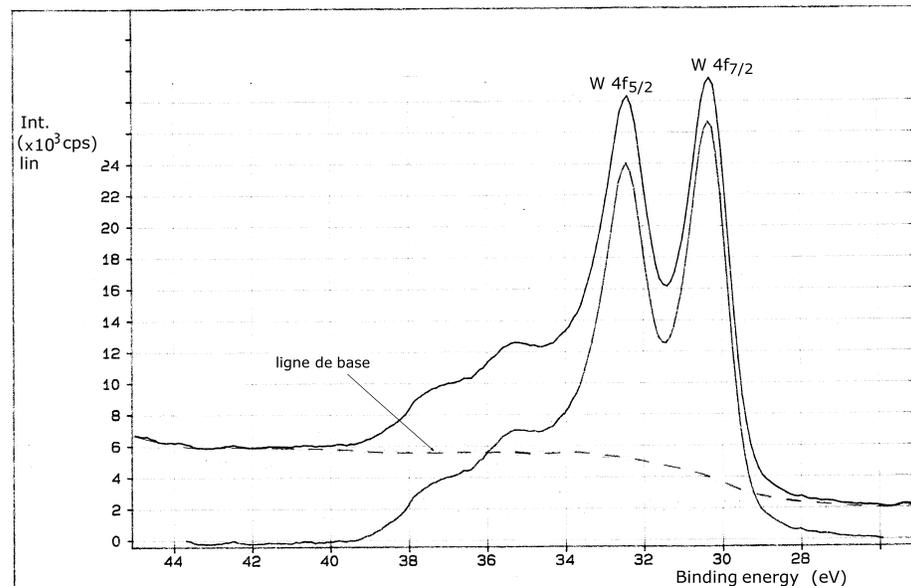


Figure IV-34 : Pic XPS du tungstène d'une couche recuite de WSi_x

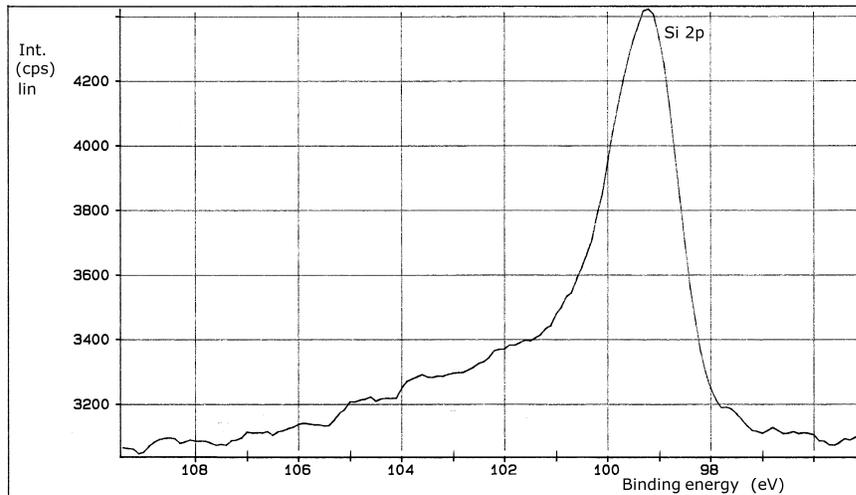


Figure IV-35 :Pic XPS du silicium d'une couche recuite de Wsix

IV-11-Analyse par spectrométrie de masse des ions secondaires

11-1-Introduction

Parmi les méthodes d'analyse de surface des couches minces, la spectrométrie de masse, d'ions secondaires tient une place importante. Cette technique d'analyse se distingue des autres méthodes d'analyse de surface (telles que l'AES. ou l'XPS), principalement par une haute sensibilité, la détection de l'hydrogène et une détection directe des composés et molécules complexes .

Rappelons qu'en SIMS, la surface d'un solide est bombardée par un faisceau d'ions de quelques KeV d'énergie. Différents processus complexes de transfert d'énergie et d'interaction électronique ont lieu au niveau de la surface du solide. D'un point de vue fondamental, la situation du SIMS est loin d'être satisfaisante. En dépit de théories diverses, une description adéquate du mécanisme de l'émission ionique secondaire est difficile . Une fraction du matériau de la surface est éjectée sous forme d'atomes et de molécules chargés positivement ou négativement. Ces particules, appelées ions secondaires (ions qui proviennent de l'échantillon lui-même), sont émises des toutes premières couches du solide. L'analyse par SIMS est une méthode destructive. Ceci implique que les ions pulvérisés ne peuvent être analysés qu'une seule fois. Par contre, la surface d'un solide peut être analysée autant de fois qu'on le désire par AES ou XPS, sauf dans de rares cas où il y a dégradation

ou altération de la surface du solide analysée.

L'analyse par SIMS des couches minces s'est faite dans 2 modes:

- le mode d'analyse statique,
- le mode d'analyse dynamique.

L'analyse est effectuée par la détection des ions positifs ou bien négatifs.

La présence d'éléments électronégatifs tels que l'oxygène modifie de manière importante les rendements de pulvérisation. On observe une augmentation de l'intensité ionique secondaire lorsque cet élément est oxydé ou lorsque l'érosion a lieu sous atmosphère d'oxygène (on dit qu'il se produit le phénomène *d'exaltation*).

L'expérience que nous avons fait, montre que l'érosion d'un substrat de silicium, dont la surface n'a subi aucun nettoyage, nous apprend que l'intensité du pic de silicium ($^{28}\text{Si}^+$) se stabilise après élimination de la couche d'oxyde natif (*Figure IV-37*). L'érosion est faite sous bombardement par des ions Argon de 3 KeV. L'intensité du pic de Si^+ est multiplié par un facteur 3 dans le cas de SiO_2 . Des travaux indiquent que ce facteur pouvait aller jusqu'à 1000 dans le cas du chrome par exemple.

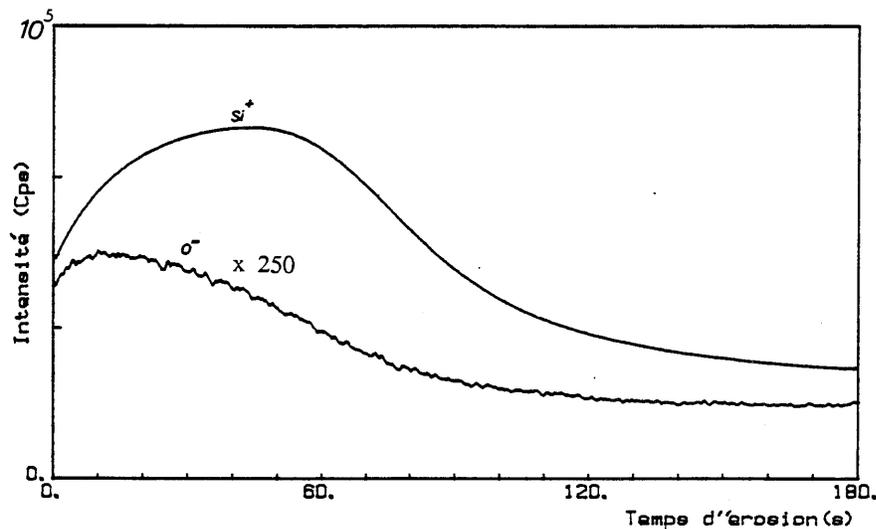
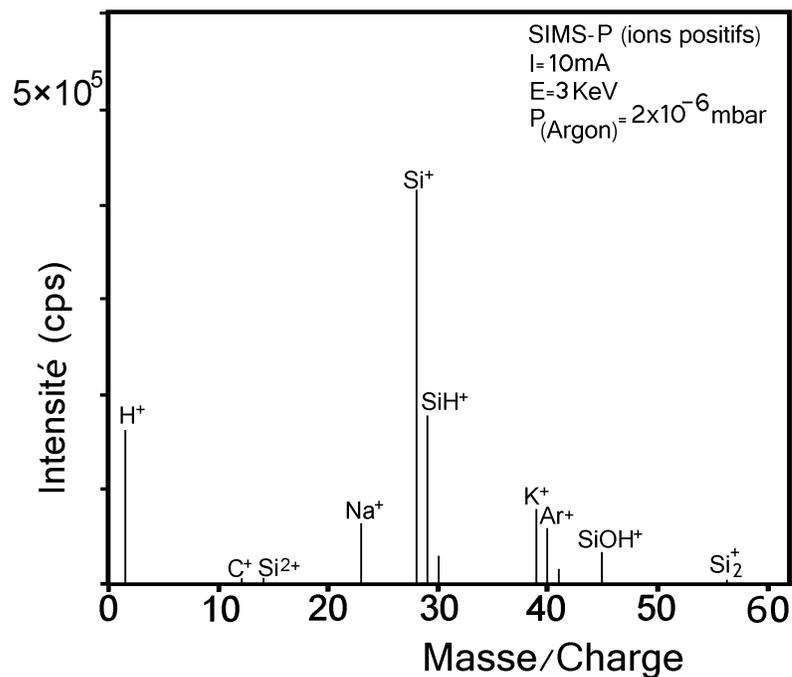


Figure IV-37 : Profil SIMS d'un substrat de silicium. On observe que l'intensité du pic Si^+ ne varie plus après élimination de la couche de SiO_2 .

11-2-Résultats de l'analyse de la surface des couches minces de WSi_x

L'analyse est effectuée en mode statique. Dans ce mode d'analyse la vitesse d'érosion est très faible et on peut considérer que l'état reste inchangé après analyse. Les ions argon incidents sont d'énergie égale à 5 keV et la pression d'argon dans la chambre d'analyse est

égale à 2×10^{-6} mbar. La taille moyenne du faisceau d'ions est d'environ 2 mm. La densité de courant sur la surface des couches minces est estimée à 7×10^{-8} A/cm². Pour avoir une idée des impuretés qui peuvent exister à la surface des couches de WSi_x, l'analyse est effectuée sans aucun décapage ionique de la surface. On relève toute sorte de pics tels que les pics d'hydrogène, de carbone, d'oxygène, de fluor, de chlore et une série de pics correspondant à des hydrocarbures et d'oxydes de silicium (*figure IV-38*). Lorsque les ions positifs sont détectés (SIMSP), on observe des pics de sodium et de potassium en plus des pics cités précédemment (*figure IV -39*).



Figures IV-38 : Spectre SIMSP (ions positifs détectés) de la surface d'une couche mince de WSi_x

Il est à noter que comme nous l'avons constaté lors des analyses par AES et par XPS , aucun pic correspondant au tungstène n'est observé et ceci dans le cas des couches minces recuites ou non recuites : l'oxyde de tungstène n'est pas présent à la surface de ces couches.

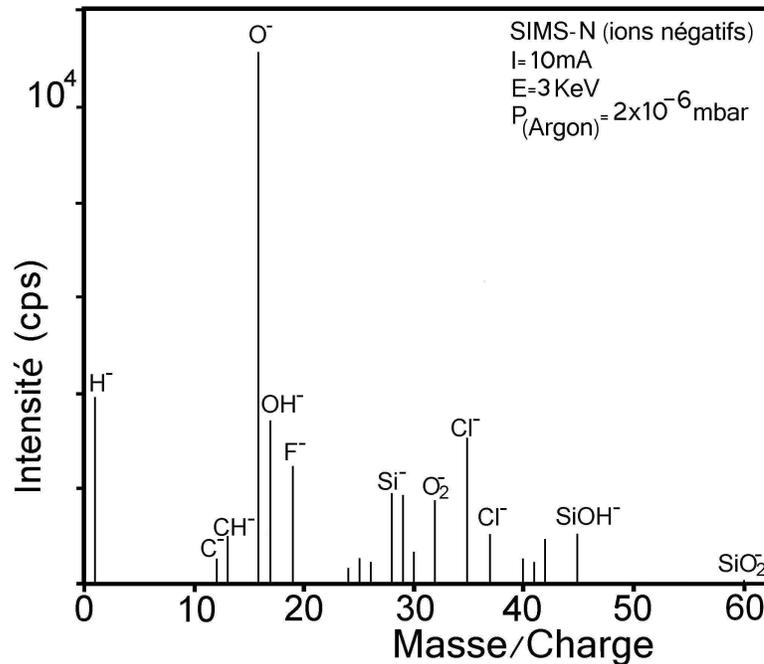


Figure IV-39 : Spectre SIMSN (ions négatifs détectés) de la surface de la même couche mince de WSi_x

L'oxyde et les impuretés qui sont à la surface des couches sont éliminés par une érosion de quelques minutes. La vitesse d'érosion dans ce cas est beaucoup plus grande (25Å/min) que lors de l'analyse. Les pics d'oxydes et d'hydrocarbures deviennent très petits. Ceux de l'oxygène (¹⁶O⁻), de l'hydrogène (¹H⁻), de sodium (²³Na⁺) et de chlore (³⁵Cl⁻ et ³⁷Cl⁻) diminuent mais ne disparaissent pas totalement, même après une longue durée d'érosion (>60 mn) Ces éléments se trouvent certainement dans les couches minces et proviendraient du système d'élaboration des couches ainsi que de la cible pulvérisée .

Il y a alors apparition de pics de tungstène (*Figure IV-40*) ainsi que des oxydes de tungstène (WO₂⁺, WO₃⁺) . Le pic de tungstène (¹⁸²W⁺, ¹⁸³W⁺, ¹⁸⁴W⁺, ¹⁸⁶W⁺) est beaucoup plus faible (~260 cps). Un autre isotope (¹⁸⁰W⁺) existe mais il est de très faible intensité. En général les pics aux masses élevées sont de faible intensité. Ceci est dû à la transmission du quadropôle qui est plus faible.

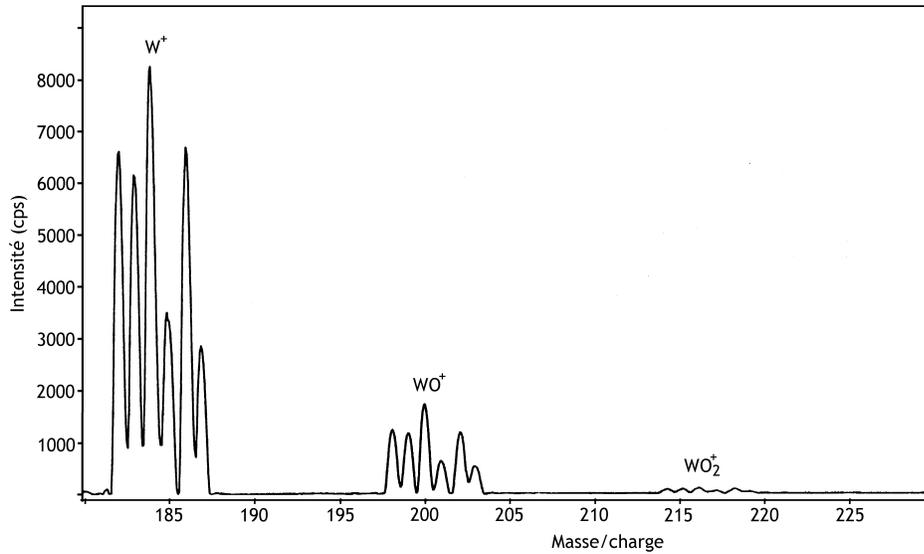


Figure IV-40 : Les composés de tungstène détectés

Remarque :

Le spectre SIMSp donné à la *figure IV-41* montre l'existence de 2 pics à 185 et 187. De plus, la proportion entre les différents isotopes n'est pas respectée. Cette proportion doit être la suivante [123] : $^{180}\text{W}^+$: 0,13 % ; $^{182}\text{W}^+$: 26,41 % ; $^{183}\text{W}^+$: 14,40 % ; $^{184}\text{W}^+$: 30,64 % ; et $^{186}\text{W}^+$: 28,41 % . Ces pics sont attribués à $^{184}\text{WH}^+$ et $^{186}\text{WH}^+$ respectivement. La proportion n'est pas respectée à cause de la superposition de pics WH^+ et de pics WH_2^+ aux pics de W.

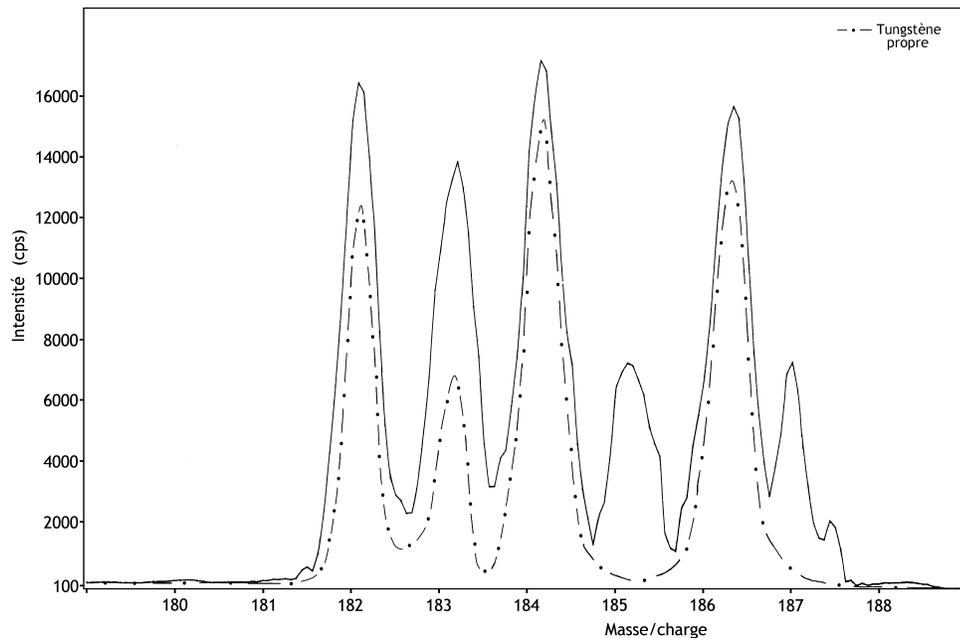


Figure IV-41 : Spectre montrant les pics détectés et les pics correspondant au tungstène propre

11-2-1-Recherche des composés WSi^+ et WSi_2^+

L'analyse par XPS n'a pas permis de mettre en évidence des liaisons W-Si ou Si-W-Si, nous avons alors essayé de rechercher ces composés par SIMS. Les pics observés sont faibles et il a fallu faire l'analyse sous atmosphère d'oxygène dans le but d'obtenir des taux d'émission secondaire plus élevés. La pression d'oxygène dans la chambre d'analyse correspondant à un rendement maximum est égale à 9×10^{-6} mbar.

Afin d'éviter d'avoir une pression d'oxygène élevée dans la chambre d'analyse, l'oxygène est envoyé au niveau de la surface des échantillons sous forme de jet moléculaire par un tube d'environ 1 mm de diamètre [112]. La vitesse d'érosion ionique ne doit pas être élevée. Il faut que le gaz injecté (oxygène) ait le temps de s'adsorber sur la surface à analyser. La *figure IV-42* donne le spectre globale des composés contenant du tungstène.

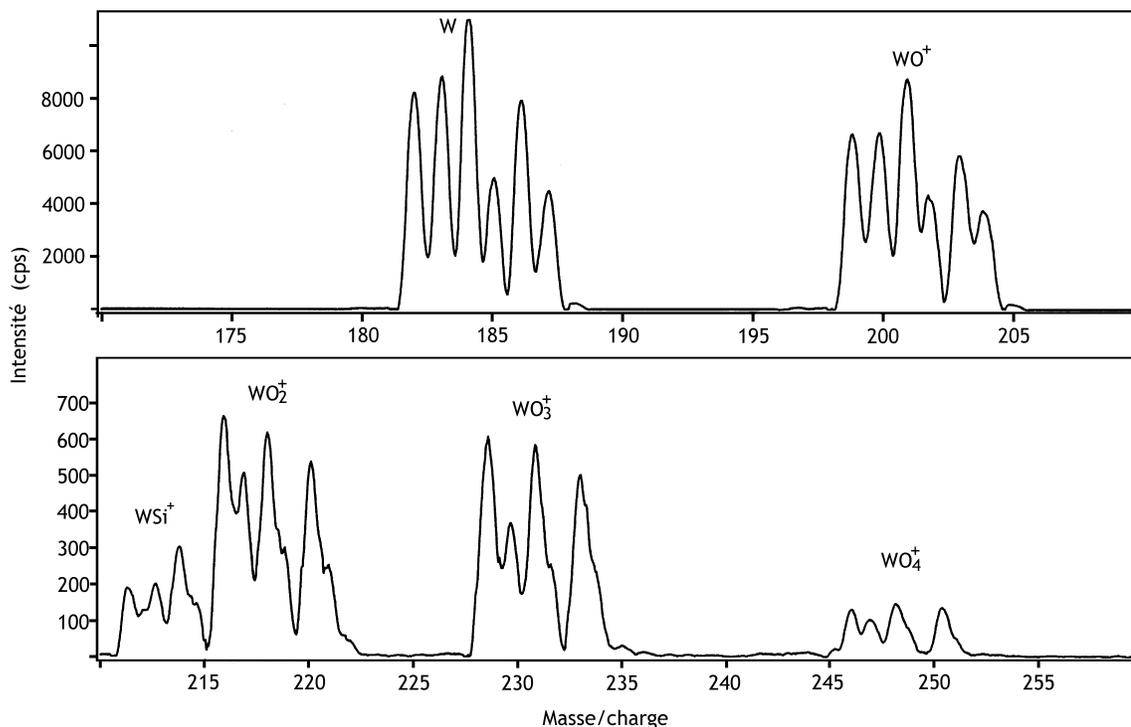


Figure IV-42 : Composés détectés par analyse SIMSP sous flux d'oxygène d'une couche mince de WSi_x .

L'analyse des couches minces recuites permet de mettre en évidence le composé WSi^+ . On observe des pics à 210 ($^{182}WSi^+$), 211 ($^{183}WSi^+$) et 212 ($^{184}WSi^+$). Le pic à 214

($^{186}\text{WSi}^+$) se superpose au pic d'oxyde de tungstène $^{182}(\text{WO}_2^+)$, comme le montre la *figure IV-43*, l'analyse est faite sous atmosphère d'oxygène. Les pics aux masses élevées sont nettement observés. Comme le montre la *figure IV-44*, aucun pic n'est présent.

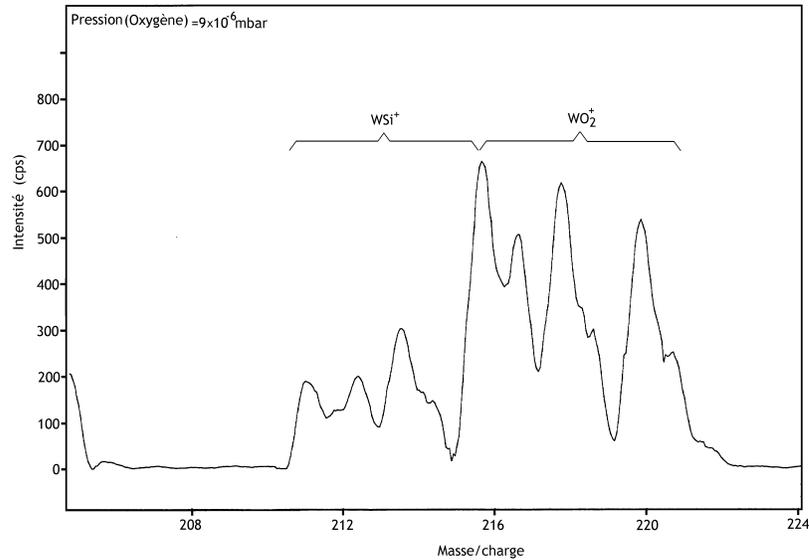


Figure IV-43 : Spectre SIMS obtenu par l'analyse d'une couche de WSi_x recuite. Ce spectre montre le composé WSi^+ détecté

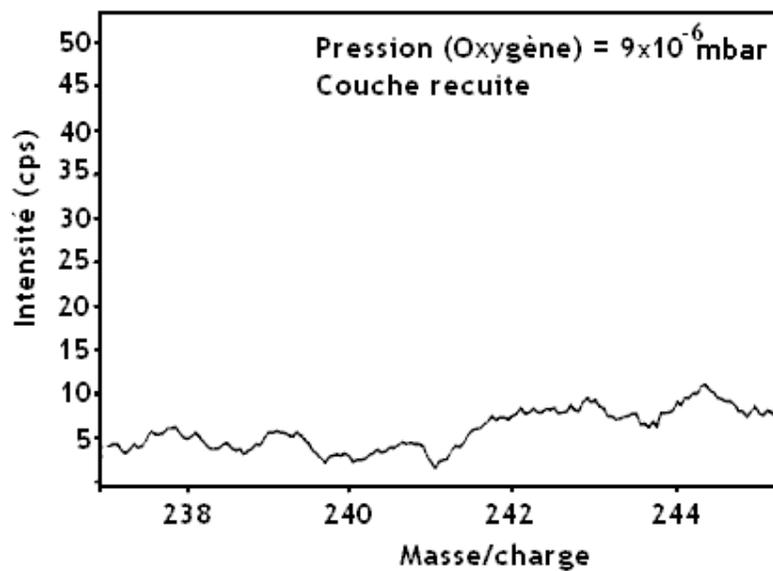


Figure IV-44 : Ce spectre SIMS obtenu en présence d'oxygène ne montre aucun pic WSi_2 .

L'absence des pics correspondants au composé WSi_2 , ne signifie pas que la couche mince recuite n'est pas cristallisée. Le phénomène de pulvérisation est certainement la cause de l'absence de ces pics car il conduit à l'émission d'éléments simples qui sont le silicium et le tungstène.

11-3-Profil de répartition en profondeur par SIMS

L'échantillon à analyser est bombardé par un faisceau d'ions qui pulvérisent la surface de l'échantillon. Les ions éjectés sont analysés par spectrométrie de masse. Durant le processus d'érosion de l'échantillon, l'intensité d'un (ou de plusieurs) pic de masse est enregistrée. Les ions analysés proviennent d'une profondeur de plus en plus grande par rapport à la surface originale de l'échantillon. On obtient un profil de répartition des éléments en fonction du temps d'érosion. Si la vitesse d'érosion ionique est connue, on peut en déduire alors un profil de répartition en fonction de la profondeur, et réciproquement. La réalisation de profils est devenue une application courante dans l'analyse par SIMS.

La précision avec laquelle les données enregistrées reflètent le profil de concentration original à l'intérieur de l'échantillon dépend de plusieurs paramètres physiques et expérimentaux. Parmi les facteurs instrumentaux dominants, on retiendra les effets des bords du cratère et l'effet de la repulvérisation du matériau qui retombe au fond du cratère. Un autre facteur est la variation de la pression d'argon dans le canon à ions qui entraîne une variation du courant ionique primaire, et donc une variation du courant ionique secondaire non négligeable. A cause de ces facteurs une étude, même semi-quantitative, n'a pu être menée à bien..

11-3-1-Effets des bords du cratère

Les ions qui sont éjectés des bords du cratère formé durant l'érosion ionique ne doivent pas être analysés car ils causent un élargissement du profil mesuré (*figure IV-45*) et une perte de résolution de profondeur. Cette figure représente le profil de répartition du tungstène dans une couche mince de WSi_x de 1200Å d'épaisseur. Le faisceau d'ions incidents érode une surface de 2x2mm. Le tungstène est toujours détecté alors que le faisceau d'ions érode le substrat qui est en silicium. Les effets des bords du cratère se traduisent par un excès de l'intensité mesurée du pic de tungstène d'environ 30%. L'expérience montre qu'il est souhaitable d'avoir des cratères à bords raides et à fond plat.

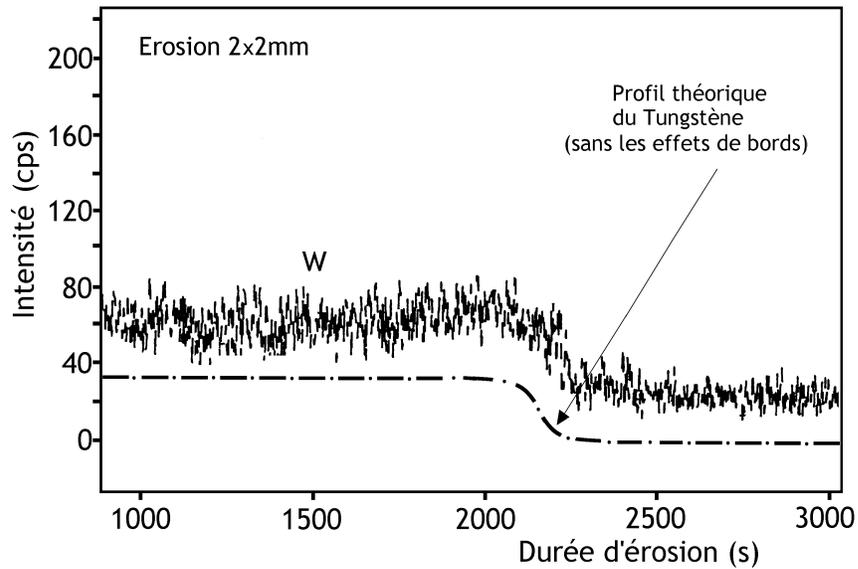


Figure IV-45: Profil SIMS du tungstène dans une couche mince de WSix
Le tungstène est détecté même lorsque le substrat est atteint.

11-3-2-Elimination des effets des bords du cratère

Pour remédier aux effets des bords du cratère, nous avons utilisé une "ouverture électronique". Le faisceau d'ions primaires balaie uniformément la surface de l'échantillon. Ce faisceau d'ions est très focalisé. Un système de commutation électronique permet de sélectionner une zone d'analyse au centre du cratère formé; cette zone d'analyse correspond à une "fenêtre temporelle" qu'on appelle "ouverture électronique".

Le courant ionique secondaire est mesuré seulement lorsque le faisceau d'ions balaie la zone d'analyse sélectionnée, et pas en dehors (*figure IV-46*).

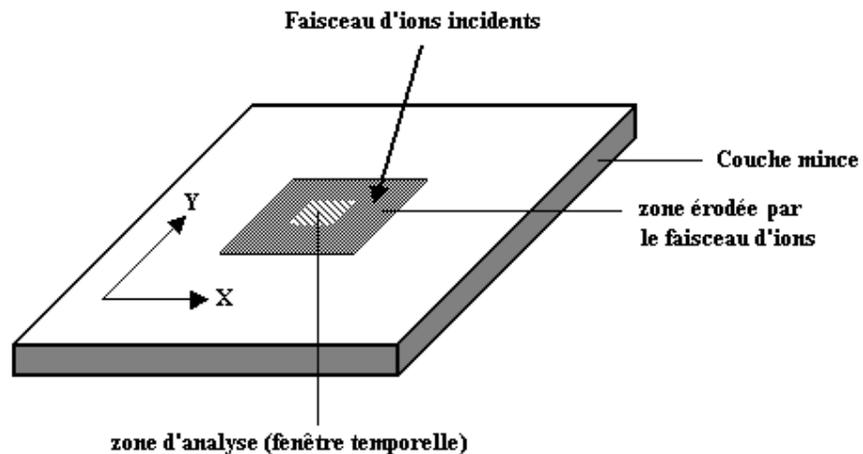


Figure IV-46 : Sélection de la zone d'analyse à l'aide d'une "fenêtre temporelle".

11-3-3-Profiles des impuretés dans les couches minces

Les profils SIMS de couches minces de WSi_x ont été obtenus en utilisant un tel système. Le faisceau d'ions primaires effectue un balayage suivant X de 1 KHz et un balayage suivant Y de 100Hz. Le système électronique permet de sélectionner une zone d'analyse allant de 0 à 100 % de la surface totale érodée réellement par le faisceau d'ions. Cette étude permet de déterminer la répartition des impuretés dans les couches minces de WSi_x . Toutes les analyses sont faites avec des ions incidents d'argon d'énergie égale à 5 KeV. La pression d'argon dans la chambre d'analyse est égale à 2×10^{-6} mbar. La surface érodée a pour dimensions 2x2mm. Afin de diminuer les effets du cratère, l'aire d'acceptance (c'est-à-dire la surface de l'échantillon vu par l'analyseur) du système est réduite à moins de 1 mm. La "fenêtre temporelle", c'est-à-dire la zone d'analyse, doit se trouver à l'intérieur de la zone d'acceptance du quadrupole. Cette zone d'analyse représente 25 à 30 % de la surface érodée (2x2 mm) par le faisceau d'ions incidents.

Lors de l'étude de la répartition du tungstène dans les couches minces, nous avons utilisé l'oxygène parce que le taux de comptage du tungstène ($^{182}W^+$) est trop bas (~ 260 cps) par rapport à celui du silicium qui est environ 600 fois plus élevé (~ 1500 cps) en absence d' O_2 . Ces valeurs correspondent à une ouverture électronique de 100% (pas de sélection de zone d'analyse). L'érosion des couches minces sous atmosphère d'oxygène entraîne une augmentation du taux de comptage du tungstène (~ 1600 cps) et celui du Si est environ 130 fois plus élevé (figure IV -47).

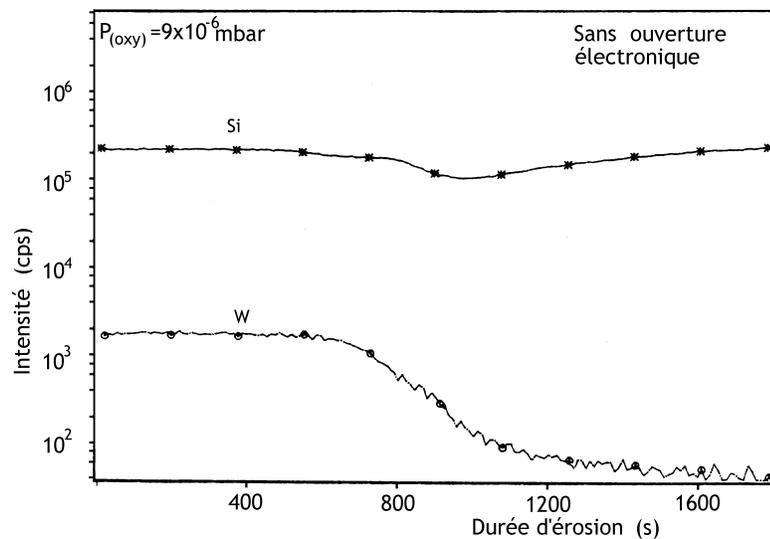


Figure IV-47 : Profil SIMSP sous atmosphère d'oxygène sans "ouverture électronique"

Un profil typique de répartition du silicium et du tungstène en utilisant "l'ouverture électronique" est donné sur la *figure IV-48*. La zone d'analyse est égale dans ce cas à 30 % de la zone totale balayée par le faisceau d'ions incident sans "ouverture électronique"

On peut remarquer une diminution plus rapide du signal de tungstène au niveau de l'interface WSi_x/Si dans le cas de l'utilisation de "l'ouverture électronique".

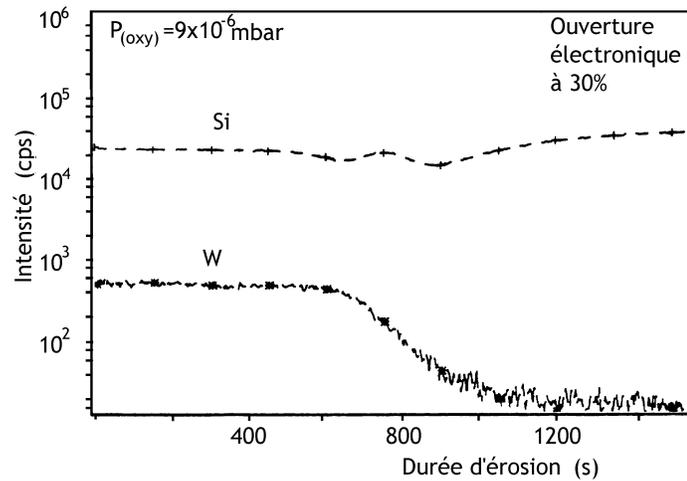


Figure IV-48: Profil SIMSP sous atmosphère d'oxygène avec "ouverture électronique".

11-4-Analyse des couches

a) Couches non recuites

Les résultats de cette analyse montrent que différentes impuretés existent à l'interface WSi_x/Si . Parmi ces impuretés (carbone, hydrogène, chlore, fluor, oxygène, sodium et potassium), certaines se trouvent dans les couches minces. Les *figures IV-49* et *IV-50* donnent les profils de répartition de l'hydrogène et de l'oxygène dans ces couches. Ces profils montrent bien que l'hydrogène et l'oxygène existent dans le volume des couches minces, ce qui doit être aussi le cas pour d'autres impuretés.

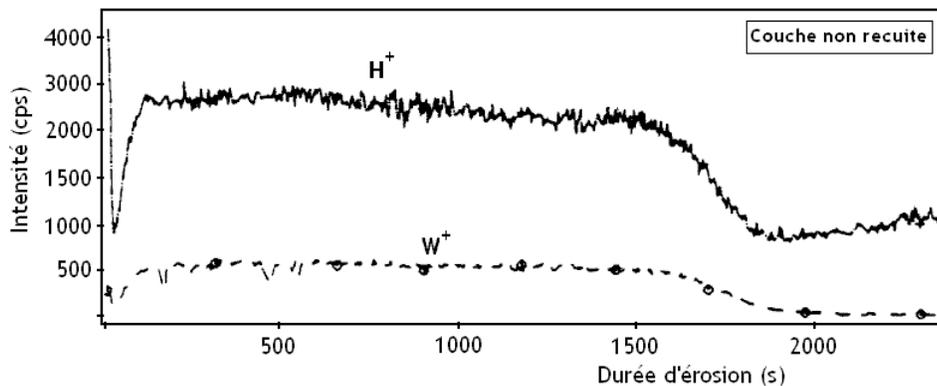


Figure IV-49 : Profil SIMS de l'hydrogène dans une couche non recuite.

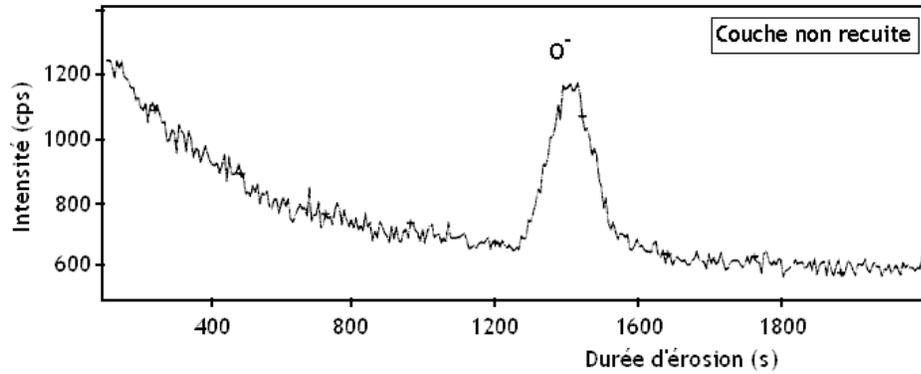


Figure IV-50 : Profil SIMS de l'oxygène dans une couche non recuite.

b) Couches recuites

Les profils SIMS obtenus ne permettent pas de conclure à l'existence des impuretés dans les couches minces. D'autre part, à l'interface couche mince-substrat, on ne remarque pas une augmentation nette de courant ionique secondaire de ces impuretés (*figure IV-51*). L'intensité chute à partir du niveau de la surface de la couche mince pour atteindre une valeur qui correspond à l'intensité des pics des impuretés dans la chambre d'analyse.

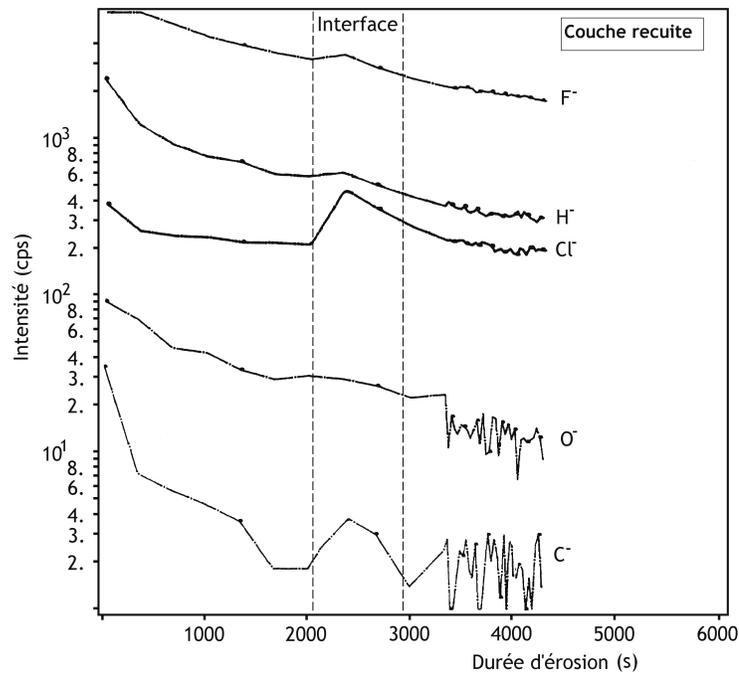


Figure IV-51 : Répartition des impuretés dans une couche de WSi_x recuite.

11-5-Cas des couches déposées sur des substrats chauds

Dans ce cas nous nous sommes intéressés à la répartition en profondeur de l'oxygène. La *figure IV-52* donne le profil SIMS (négatif) des couches minces du signal de l'oxygène quand l'interface est dépassée. On peut observer la présence dans ce cas aussi de l'oxygène au niveau de l'interface couche mince /substrat ce qui nous permet d'affirmer que l'oxygène ne diffuse pas dans les couches minces pour une température des substrats inférieure à 500°C .

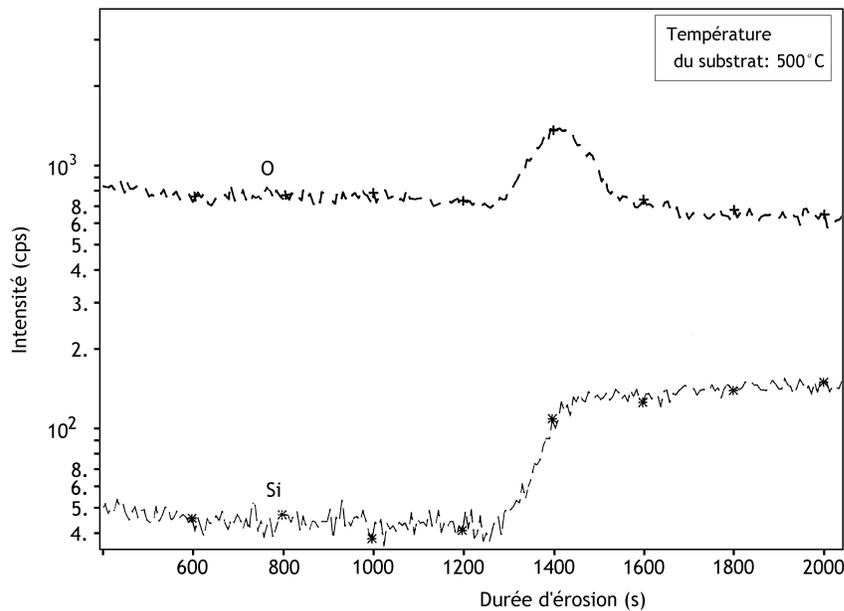


Figure IV-52 : Profil direct de l'oxygène d'une couche mince déposée sur un substrat chaud

Conclusion

L'analyse en SIMS statique met en évidence des impuretés à la surface des couches minces. Après décapage ionique de la surface, ces impuretés ne produisent que des pics de faible intensité. Le composé WSi a été détecté lors de l'analyse des couches minces recuites ou non. Par contre, le composé WSi₂ n'a pas été détecté. Ceci est peut être simplement du au phénomène de pulvérisation du matériau de la couches mince . L'utilisation de l'oxygène durant l'analyse des couches minces entraîne une augmentation du courant ionique secondaire des éléments. Les profils SIMS en profondeur montrent l'existence de l'oxygène et de l'hydrogène dans les couches minces non recuites. Dans le cas des couches minces

déposées sur des substrats chauffés à 500°C, l'oxygène est présent au niveau de l'interface couche mince /substrat : il n'y a pas de diffusion de l'oxygène dans la couche mince et le film de SiO₂ n'est pas détruit à cette température . Une étude quantitative (estimation des concentrations en impuretés) s'avère nécessaire.

Conclusion générale

La densité d'intégration dans la fabrication des circuits intégrés a fortement augmenté durant les trois dernières décennies ce qui a conduit à expérimenter de nouveaux matériaux qui doivent avoir des propriétés compatibles avec le processus de fabrication.

Parmi ces matériaux, les siliciures de métaux réfractaires tels que CoSi_2 , TiSi_2 ou WSi_2 occupent les premiers rangs.

Dans ce travail, nous avons fait différentes caractérisations sur l'un de ces siliciures en couches minces. Ces caractérisations nous ont permis de déterminer certaines propriétés de ce siliciure.

Des couches minces de siliciure de tungstène ont été déposées par la pulvérisation cathodique rf d'une cible composée. Les premières analyses par RBS ont montré que ces couches minces sont de stœchiométrie différente de celle la cible pulvérisée : elles sont riches en tungstène. Un rapport de concentrations atomiques $(\text{Si}/\text{W})=1,3$ a été trouvé au lieu de 2. Ce phénomène a été constaté dans le cas d'autres siliciures de métaux réfractaires. Ceci peut s'expliquer par la différence des coefficients de collage du silicium et du métal. Ces résultats montrent aussi que ces mêmes couches renferment une faible quantité d'argon (moins de 2%) qui provient de la chambre de pulvérisation.

La pulvérisation cathodique rf d'une cible riche en silicium ($\text{WSi}_{2,7}$) nous a permis de se rapprocher de la composition recherchée. Le rapport des concentrations atomiques dans ce cas est $(\text{Si}/\text{W})= 1,7$.

L'analyse par diffraction de rayons X a montré que ces couches minces avaient une structure amorphe et aucun pic de diffraction n'a été détecté. Un recuit à 1000°C durant 30 minutes sous flux d'azote a été effectué afin de permettre au siliciure amorphe de se transformer en une phase cristallisée. Les pics de diffraction relevés correspondent à la forme cristalline tétragonale du WSi_2 .

Une propriété importante des matériaux qui seront utilisés est la résistivité électrique.

La résistivité mesurée des couches déposées est de l'ordre de $480\mu\Omega\text{-cm}$ avant recuit et $50\mu\Omega\text{-cm}$ environ après recuit. Cette dernière valeur est assez proche de celle qu'on trouve dans la littérature.

Des couches minces déposées sur des substrats de Si chauffés jusqu'à 500°C ont une résistivité anormalement élevée (520 à $640\mu\Omega\text{-cm}$). Cette valeur élevée de la résistivité est due à un changement dans le mécanisme de conduction des électrons car il existe à cette température une phase hexagonale du WSi_2 .

Les analyses par AES et XPS de la surface des couches minces a révélé l'existence d'une couche d'oxyde de silicium , couche qui est plus importante dans le cas des couches recuites. L'oxyde de tungstène n'est pas présent.

Les profils de profondeur obtenus montrent une répartition uniforme du silicium et du tungstène dans les couches minces. Nous n'avons pas noté la présence d'impuretés au niveau l'interface WSi_x/Si telles que le carbone ou l'oxygène par ces méthodes d'analyse surface.

Nous avons alors mis en œuvre une autre méthode d'analyse beaucoup plus sensible, l'analyse par SIMS. Différentes impuretés ont été détectées dans les couches recuites : le fluor , l'hydrogène ,le chlore ,l'oxygène et le carbone .L'intensité des pics de ces éléments diminue fortement lorsqu'on s'éloigne de la surface , ce qui laisse penser que ces impuretés diffusent vers la surface durant l'opération de recuit. Ces impuretés proviennent de la cible pulvérisée et de la chambre de pulvérisation elle-même.

L'utilisation du SIMS a mis en évidence l'existence d'impuretés dans les couches minces . Ceci ne signifie nullement que les couches obtenues sont de mauvaise qualité car la cible utilisée est d'une très grande pureté. La technique SIMS est une méthode d'analyse très sensible mais il est très difficile de faire une étude quantitative par cette technique. Un contrôle parfait certains paramètres expérimentaux permettra de faire cette quantification.

Une étude relativement complète des siliciures de métaux réfractaires nécessite de vérifier la bonne cristallisation des couches minces recuites par XRD, de mesurer leur résistivité ,de relever les profils de répartition des éléments par AES (ou XPS) et par SIMS et enfin la détermination de la composition atomique relative par RBS.

Un modèle théorique décrivant le phénomène de diffusion des impuretés , du silicium et du métal réfractaire du substrat vers la couche mince ou l'effet inverse est souhaitable.

Bibliographie

- 1-D.L. Brors, J.A. Fair, K.A. Moning, K.C. Saraswat
Proc. Electrochem. Soc., (1984), Vol. 84-6, p. 275-86.
- 2-A. A. Naem and L. Y. Chee
J. Appl. Phys. 79 (12), (1996)
- 3-Y. Shioya and M. Maeda
J. Appl. Phys. 60 (1), (1986)
- 4- A. Guldán, V. Schiller, A. Steffer, P. Balk
Thin Solid Films, 100 (1983), p. 1-7
- 5-S. Inoue, N. Toyokura, T. Nakamura, M. Maeda, M. Takagi
J. Electrochem. Soc. : Solid State Science and Technology, (1983), p. 1604.
- 6-T .L. Martin, V. Malhotra, J.E. Mahan
Journal of Electronics Materials, Vol.13, no2, (1984), p. 309.
- 7 -S.E. Clark, J.K. Tsang, J. W .Marolf
SolidState Technology ,April(1984),p. 235.
- 8-M.C. Poon, C.H. Ho, F. Deng, S.S. Lau, H. Wong
Microelectronics Reliability 38 (1998) 1495-1498
- 9-M. Ishikawa , I. Muramoto , H. Machida , S. Imai , A. Ogura , Y. Ohshita
Thin Solid Films 515 (2007) 4980–4982
- 10-Carlinae RT, Nayar V, Robbins DJ, Stanaway MB.
IEEE Photonics Technol. Lett. (1998);10(12):1775.
- 11-C.H. Hoa, Y.H.C. Cha, S. Prakasha, G. Potwina, H.J. Doerr, C.V. Deshpandey,
R.F. Bunshah, M. Zellerb
Thin Solid Films 260 (1995) 232-238
- 12-T.G.I. Ling, L. Montelius
Sensors and Actuators B 70 (2000)83–86
- 13-H. S. Lee and G. J. Wolga
J. Electrochem. Soc., Vol. 137; No. 8, (1990)
- 14-J. Y. Chen, L.B. Roth
Solid State Technology / August (1984), p. 145.
- 15- J.A. Kittl , Q.Z. Hong
Thin Solid Films 320(1998)110–121
- 16-Ling Liu , Hao Gong , Yue Wang , Jianping Wang , A.T.S. Wee , Rong Liu
Materials Science and Engineering C 16(2001).85–89
- 17 -K. Guguro, Y. Nakasaki, T. Inoue, S. Shima, M. Kashiwagi
Thin Solid Films, 153 (1987), p. 287-301.
- 18- T. Kikkawa and N. Endo
J. Appl. Phys. 70 (4), 15 (1991)
- 19- S.P. Murarka
Silicides for VLSI applications, AcademicPress (1983).
- 20-M. P. Siegal and W. R. Graham
J. Appl. Phys.,66(12),(1989), p.6076
- 21- G. Srinivas and V. D. Vankar
Semicond. Sci. Technol. 12 (1997) 419–426.
- 22- C. C. Tan and L. Lu ,C. W. Lai, A. See, and L. H. Chan

- J. Vac. Sci. Technol. B, Vol. 21, No. 2, Mar/Apr (2003)
- 23 -N. Kumer, M.G. Fissel
Thin Solid Films, 153 (1987), p. 287-301.
- 24- Y. Nakasaki, K. Suguro, S. Shima, M. Kashiwagi,
J. Appl. Phys. 64 (6), (1988), p. 3263.
- 25- S. P. Murarka
J. Vac. Sci. Technol., 17, 775 (1980).
- 26-H. S. Lee 1 and G. J. Wolga
J. Electrochem. Soc., Vol. 137; No. 8, August (1990)
- 27-R. Byers, R. Sinclair, and M. E. Thomas
J. Vac. Sci. Technol. B, 2, 781 (1984).
- 28-K.M. Yin, L. Chang, F.R. Chen, J.J. Kai
Thin Solid Films 388(2001)15-21
- 29-M. Heintze, A. Catana, P. E Schmid, F. Levy, P. Stadelmann and P. Weiss
J. Phys. D: Appl. Phys. 23 1076-1081 (1990)
- 30-H. S. Lee and G. J. Wolga
J. Electrochem. Soc., Vol. 137, No. 8, August (1990)
- 31-J.P.W.B. Duchteau, A.E.T. Kuiper, E.G.C. Lathouwers and A. H. Reader
J. Vac. Sci. Technol. A, 11(1), (1993)
- 32-W. L. Tan and K. L. Pey
J. Appl. Phys. 91(5), (2002), pp. 2901-2909
- 33- Hugh O. Pierson
Handbook of Chemical Vapor Deposition (CVD) Noyes Publications(1999)
- 34-K.S. Sree Harsha,
"Principles of vapor deposition of thin films", Elsevier publication , dec-2005
- 35-Donald M. Mattox
Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing ,Noyes Publications(1998)
- 36-Wen Luh Yang
VLSI Technology (II) , course Feb. (2006).
- 37- B. Cros, E. Gat, J. Durand et L. Cot
J. Phys. III France 3 (1993) 729-744
- 38-J. E. Crowell
J. Vac. Sci. Technol A: 21(5),(2003), p. S88-S95
- 39- J. S. Maa, D. J. Howard S. S. He, D. J. Tweet, L. Stecker, G. Stecker, and S. T. Hsu
J. Vac. Sci. Technol. B 17(5), (1999)
- 40- K. Maeda and S. Fisher
Solid State Technol. 36,83-88 (1993)
- 41-Y. H. Lee
Vacuum, Vol.51, 4, (1998), p. 503-509
- 42- A. C. Fong , E.Chen
"Chemical Vapor Deposit" CIMS REU Final Report Harvard University,
Cambridge,Massachusetts ,Summer 2003.
- 43-Y. S. Diamand
Journal of Electronic Materials, Vol. 30, No. 4, (2001)
- 44-C. Rusu, H. Jansen, R. Gunn and A. Witvrouw
Microsystem Technologies xo (2004) 364-371
- 45- Yang, C.S.; Read, W.W.; Arthur, C.; Srinivasan, A.E.; Parsons, G.N.
Volume 19, Issue 6, (1998) 180 – 182
- 46- S. Yu, E. Gulari, and J. Kanicki
Appl. Phys. Lett. May 6, (1996) , Vol. 68, 19, p. 2681-2683

- 47- T. Spalvins
J.Vac.Sci. and Technol. (1980) Vol.17, 1, pp.315-321
- 48- Z. Mingfei, F. Zhengwen, Y. Haijun, Z. Zhuangjian, and Q. Qizong
Appl. Surf. Sci. 108, 399 (1997) .
- 49-S. Luby , E. Majkova , M. Jergel , G. Leo , S. Tundo , L. Vasanelli , E. D'Anna ,
A. Luches , M. Martino.
Materials Science and Engineering C 15 (2001) 187–189
- 50- Z. Mingfei, F. Zhengwen, Y. Haijun, Z. Zhuangjian, and Q. Qizong
Appl. Surf. Sci. 108, 399 (1997) .
- 51-C.J. Backhouse , G. Este , J.C. Sit , S.K. Dew , M.J. Brett
Thin Solid Films 311 (1997) ,pp.299–303
- 52-Milton Ohring
"The Materials Science of Thin Films" Academic Press,(1992)
- 53- P. Sigmund
Topics in Applied Physics, Vol. 47, p. 147.Springer-Verlag (1981).
- 54- S. Wolf, R.N. Tauber
Silicon Processing for the VLSI ERA, Vol. 1, p. 341
(Lattice Press, 1987)
- 55-S. Swann
Physics in Technology 19,(1988),6775
- 56-H.O. Blom, S.Berg,M. Ostling,C.S. Petersson,V.Deline and F.M. d'Heurle
J. Vac. Sci. Technol. B 3(4), (1985)
- 57-S. Mader
"Determination of structures in films"
- 58-S. Hoffman
SIMS III, p. 186, *Chemicals Physics, Vol.19*
Springer Verlag (1982).
Handbook of Thin Film Technology , Mc Graw-Hill (1970).
- 59- M. F. Chung and J. H. Jenkins
Surface Science, 22, pp.479–485 (1970)
- 60- Handbook of AES
Perkin-Elmer(1978)
- 61-P.M. Hall, J.R. Morabito
Surface Science, 83, pp.391-408 (1979)
- 62-Jordan, R. G., Muñoz, W., and Raley, E. A.
Physics Letters A, Volume 264 (2000)
- 63-Baraldi A., Lizzit S., and Paolucci G.
Surface Science Volume 457 (2000)
- 64-D.Shirley
Phys.Rev.,B5 ,pp.4709
- 65-S. Tougaard
Surf. Interface Anal., 25 137 (1997)
- 66-D. Briggs et M. P. Seah, Practical Surface Analysis volume I : Auger and X-ray
Photoelectron Spectroscopy (John Wiley and Sons, New York, 1990).
- 67- Briggs and Grant
"Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron
Spectroscopy" IMPublication UK ,2003
- 68- J.F. Kirchoff , SM. Baumann, Christopher Evans, I. Ward, P. Coveney
Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 99 (1995) ,pp.476-478
- 69-A. Benninghoven
Surface Science 53 (1975), pp.596-625

- 70-E. Zinner
J. Electrochem. Soc. : Reviews and News (1983), p.199 C.
- 71-S. Hofmann ,A. Rar ,D.W. Moon ,K.Yoshihara
J. Vac. Sci. Technol. A.: 19(4), pp.1111-1115 (2001)
- 72-S. Hoffman
Depth Profiling, p. 141
Practical Surface Analysis by AES and XPS.
J. Wiley and Sons (1983)
- 73-S Hofmann
Rep. Prog. Phys. 61, pp.827-888 (1998)
- 74-D.K.Schroder
Semiconductor material and device characterization ,
(John Wiley & Sons, 3th edition) p. 1-60
- 75-C.G. Sridhar, D. T. Hodul and R. Chow
Appl. Surf. Sci. (1986),pp.26-431
- 76-S. J. Lee, D. Y. Kim
Journal of materials science 39(2004) ,pp.3203-3205
- 77-Y. Murakami and T. Shingyoji
J. Vac. Sci. Technol. A. 8(2), (1990)
- 78-K. K.Ho and G.P. Carman
Thin Solid Films 370,(2000), pp.18-29
- 79-H.H. Andersen and H..L. Bay
Topics in applied physics ,Vol.47, pp.144 (Springer-Verlag 1981)
- 80- H. Karmel and A. Khellaf
Asian J. Infor. Tech. (2006) pp.1383
- 81-Documentation Balzers.
- 82- M. Amiotti, E. Bellandi, A. Borghesi, A. Piaggi, G. Guizzetti, F. Nava and G. Queirolo
Applied Physics A: Materials Science & Processing ,Vol. 54, No. 2 (1992)
- 83- Y.H. Joung, K.W. Kim, S. J. Kang
Materials Science in Semiconductor Processing 6 (2003) pp.185–191
- 84- T. Hara and S. Takahashi
J. Electrochem. Soc., 136 (4),pp.1174-1177 (Avril 1989)
- 85- A. Patelli , V. Rigato ,G. Salmaso , N.J.M. Carvalho , J.Th.M. De Hosson ,
E. Bontempi , L.E. Depero
Surface & Coatings Technology 201 (2006) , pp.143–147
- 86-J.H. Liang, D.S. Chao
Surface and Coatings Technology ,140, (2001), pp.116-121
- 87-M.F. Bain, B.M. Armstrong, H.S. Gamble
Vacuum 64 (2002), pp.227–232
- 88-J.H. Liang , C.T. Tsai
Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 242 (2006), pp.598–601
- 89- F. La Via, A. Alberti, V. Raineri, S. Ravesi, and E. Rimini,
J. Vac. Sci. Technol. B 16, p.1129 (1998).
- 90-C.G. Sridhar, D.J. Hodul, R. Chow
Applied Surface Science 26 (1986),pp. 431-444
- 91- C.G. Sridhar, R. Chow, G. Nocerino
Thin Solid Films, 140 (1986), pp. 51-57
- 92- S. Santucci, L. Lozzi, M. Passacantando, P. Picozzi P. Petricola, G. Moccia,
R. Alfonsetti, and R. Diamanti
J. Vac. Sci. Technol. A 16(3),(1998)

- 93-S. P0. Murarka
Intermetallics 3 (1995) 173-186
- 94- J.S. Lin, R.C. Budhani, G. Pollock, C. V. Deshpandey
J. Vac. Sci. Technol. A4(6), (1986), p. 3117.
- 95- S.W. Park, D.J. Kim, C.D. Dong, N.Y. Kwak, Y.T. Kong, C.H. Lee, S.C. Lee,
and S.H. Park , J. Vac. Sci. Technol. B, Vol. 19, No. 4,(2001)
- 96-F. M. d'Heurle, C. S. Petterson, and M. Y. Tsai
J. Appl. Phys. 51, 5976(1980).
- 97-M. Y. Tsai, F. M. d'Heurle, C. S. Petterson, and R. W. Johnson,
J. Appl.Phys. 52, 5350 (1981)
- 98-F. Nava, B.Z. Weiss, K.Y. Ahn, D.A. Smith, K.N. Tu,
J. Appl. Phys. 64 (1) ,(1988) ,p.354.
- 99- Y. Shioya, I. Itah, E. Kobayashi, M. Maeda
J. Electrochem. Soc. : Solid State and Technology, (1986), p. 1475.
- 100-J.H. Liang, D.S. Chao
Surface and Coatings Technology ,140 (2001) 116-121
- 101- Y. Shioya, M. Maeda
J. Appl. Phys. 60(1),(1986), p. 327.
- 102-Y .K. Fang, L. Hsu
J. Appl. Phys. 57(8), (1985), p. 2980.
- 103- C. D. Lien, and M.A. Nicolet
J. Vat. Sci. Technol, B2(1984) 738
- 104-S. P. Murarka,M.H. Read,C.J. Doherty and D. Fraser
J. Electrochem. Soc., 129, (1982) 293
- 105- J. T. Hillman, W. M. Triggs and M. Aruga
J. Electrochem. Soc., Vol. 139, No. 12, (1992).
- 106- K. Saito, T. Amazawa, and Y. Arita
J. Electrochem. Soc., Vol. 140, No. 2, (1993)
- 107-G. Hollinger
(Spectroscopies de photoélectrons : XPS ou ESCA et UPS)
Techniques de l'Ingénieur. Tome P3, p. 2625-1.
- 108 -H. Karmed , A. Khellaf
Asian J. Infor. Tech. 6 (4) (2007) p.506-510
- 109-S. Hoffman
Appl. Phys. 9,59-66 (1976)
- 110-Handbook of XPS
Perkin-Elmer(1978)
- 111- J.H. Scofield
J. Electron. Spectrosc. Rel.Phenomena ,8, (1976), p.129-137
- 112- B. Blanchard
Analyse par émission ionique secondaire (SIMS).
Techniques de l'Ingénieur. Tome 3, p.2618-1.

Abstract

The search for materials for electronics led to the use of refractory metal silicides as MOSFETs transistors gate and interconnect material. These materials are characterized by a low electrical resistance. WSi_x thin films were deposited by rf cathodic sputtering of a composite target. The thin films and target compositions were found different. The impurities within this films which can affect their properties were studied by various methods of surface analysis. The results showed the non-stoichiometry of the obtained thin films and the presence of some impurities in these films. The thin films resistivity after annealing is about $50 \mu\Omega\text{-cm}$.

Key words: resistivity , characterization , annealing , WSi_x , impurities .

خلاصة:

البحث عن المواد المستعملة في الالكترونيك أدى الى إستخدام سليسير المعادن المقاومة للحرارة كمادة ربط و بوابة الترانزستور MOSFET . تتميز هذه المواد بمقاومة كهربائية ضعيفة. لقد تم إعداد شرائح رقيقة من نوع WSi_x بالتبخير المهبطي لمادة مركبة. لقد تمت كذلك دراسة مكونات الشرائح المحصل عليها. ومن جهة اخرى الشوائب المتواجدة في هذه الشرائح والتي لها تأثير على خواص هذه الشرائح تمت دراستها بمختلف طرق التحليل السطحي. لقد اظهرت النتائج أن تركيب هذه الشرائح غير تام و وجود بعض الشوائب فيها. قيمة مقاومة الشرائح الرقيقة بعد حميها قدرت بحوالي $50 \mu\Omega\text{-cm}$.

الكلمات المفتاحية: المقاومة ، التوصيف ، الحمي ، WSi_x ، الشوائب.