

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Ferhat Abbas - Sétif 1 - (Algérie)
Institut d'Optique et Mécanique de Précision



THESE

Présentée par :

RABIE MEZOUAR

En vue de l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

Spécialité: Optique et Mécanique de Précision

THEME

**Caractérisation physico-chimique et électrique des couches
nanométriques du Nickel déposés sur Silicium(100) par évaporation
thermique**

Soutenue le : 20/10/2021

Devant le jury composé de:

Président :	Mr. CHORFA Abdellah	Professeur	U. Ferhat Abbas Sétif 1
Rapporteur :	Mr. MEZACHE Zinelabiddine	MCA.	U. Ferhat Abbas Sétif 1
Examineurs :	Mr. BENOUDIA Mohamed Cherif	Professeur	ENS Mine Annaba
	Mr. BOUCHAMA Idris	Professeur	U. de M'sila
	Mr. DAOUD Salah	MCA.	U. de Bordj Bou Arreridj

Année 2020/ 2021

Dédicaces

Je dédie ce travail à :

La mémoire de mon père et mon oncle Tayeb

A ma mère

Ma petite famille (ma femme et mes filles : Rafif, Lodjain et Ratil)

Ma grande famille, mes sœurs et mes frères (Riadh ... et Faiza)

Tous mes amis.

Remerciements

Je tiens à remercier tout d'abord mon ex-directeur de thèse Monsieur Merabet Abdelali, Professeur à l'institut d'Optique et de Mécanique de Précision, pour la confiance qu'il m'a accordée et pour la justesse de ses avis.

Je remercie très sincèrement Mezache Zinelabiddine, Maître de conférences à l'Université de Sétif, d'avoir accepté d'être le rapporteur sur mes travaux de thèse et d'avoir par son relecture attentive permis d'améliorer le manuscrit.

Un grand merci à Boudissa Mokhtar, Professeur à l'université Ferhat Abbas Sétif 1 et directeur du laboratoire ENMC (Elaboration des nouveaux matériaux et caractérisation), pour sa gentillesse, son soutien et pour le matériel qu'il m'a fait parvenir. J'ai beaucoup apprécié l'ambiance sympathique et cosmopolite du laboratoire.

Je remercie également le Professeur Chorfa Abdellah de l'Université Ferhat Abbas de Sétif 1 de me faire l'honneur de présider le jury de cette thèse.

J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur Bouchama Idris , Professeur à l'Université de M'sila, et Daoud Salah, Maître de Conférences à l'Université de Bordj Bou Arreridj, d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Je veux aussi remercier Monsieur Benoudia Mohamed Cherif, Professeur à ENS Mine Annaba, d'accepter de faire partie du jury d'examen de cette thèse.

Je remercie également les personnes qui ont gravité autour de ce travail :

Tout d'abord, les Professeurs Bahloul Ahmed et Mohamed Redha khelladi à l'Université de Bordj Bou Arreridj, qui ont joué un grand rôle dans l'analyse des résultats obtenus.

Je remercie aussi Monsieur Hamadou Abdelouahab, Professeur à l'Université Bordj Bou Arreridj, pour son soutien scientifique et moral.

Enfin, je ne saurais oublier dans ces remerciements toutes les personnes ayant contribué à l'aboutissement de ce travail et particulièrement ma famille et mes amis.

Merci à vous tous.

Table des matières

Introduction générale	i
-----------------------------	---

Chapitre I : Généralités sur les Siliciures

I.1 Introduction.....	1
I.2 Matériaux solides.....	1
I.2.1 Les isolants.....	1
I.2.2 Semi-conducteur.....	2
I.2.3 Conducteurs.....	2
I.3 Définition des matériaux semi-conducteurs.....	3
I.4 Différents types du silicium	4
I.4.1 Silicium monocristallin.....	5
I.4.2 Silicium polycristallin	5
I.4.3 Silicium amorphe.....	6
I.5 Diagramme de bandes d'énergie du Silicium.....	7
I.6 Généralités sur la diffusion.....	10
I.7 La loi de Fick.....	11
I.7.1 Introduction.....	11
I.7.2 La diffusion du nickel dans le silicium.....	13
I.7.3 Couple de diffusion : cas des films minces.....	14
I.8 Généralité sur les siliciures.....	15
I.8.1 Introduction.....	15
I.8.2 But de la siliciurisation.....	15
I.8.3 Classification des siliciures.....	15
I.8.3.1 Les siliciures des métaux réfractaires.....	16
I.8.3.2 Les siliciures des métaux presque nobles.....	16
I.8.3.3 Les siliciures des métaux de terres rares.....	16
I.8.4 Diffusant dominant dans les systèmes M/Si.....	17
I.8.4.1 Les siliciures riches en métal.....	18
I.8.4.2 Les monosiliciures.....	18
I.8.4.3 Les disiliciures.....	18

I.8.5 Phénomène de formation des siliciures.....	18
I.8.6 Formation des composés cristallins du système Ni/Si.....	20
I.8.6.1 Diagramme de phase.....	20
I.8.6.2 La hauteur de barrière des siliciures des métaux presque nobles et de terres rares	22
I.8.6.3 Réaction d'un film de 15 nm de Ni déposé sur poly-Si dopé p.....	23
I.8.7 Formation du siliciure de nickel.....	25
I.8.8 Avantages du monosiliciure de nickel NiSi.....	25
1.9. Conclusion.....	26

Chapitre II : Les techniques de dépôt et de caractérisations physicochimiques et électriques des matériaux

II.1 Les techniques de dépôt.....	27
II.1.1 Généralités sur les couches minces.....	27
II.1.1.1 Application des couches minces.....	27
II.1.1.2 Formation d'une couche mince.....	29
II.1.2 Méthode de dépôt des couches minces.....	30
II.1.2.1 Définition de "dépôt".....	30
II.1.2.2 Techniques de dépôt.....	30
II.1.2.2.1 Principe de la méthode d'évaporation sous vide.....	31
II.1.2.2.2 Epaisseur déposée.....	35
II.1.2.2.3 Description d'un ensemble d'évaporation sous vide.....	39
II.1.2.2.4 Chambre à vide (Enceinte).....	40
II.1.2.2.5 Ablation laser.....	41
II.2 Outils de caractérisation physicochimiques et électriques des matériaux.....	43
II.2.1 Introduction.....	43
II.2.1.1 Analyse physique/structurelle.....	44
II.2.1.2 Analyse chimique / élémentaire.....	44
II.2.1.3 Mesure des propriétés électriques.....	45
II.2.2 Analyse physico-chimique (Caractérisation structurale).....	47
II.2.2.1 Diffraction par rayon X (XRD).....	47
II.2.2.1.1 Principe de la diffraction des rayons X.....	47
II.2.2.1.2 Diffraction rasante et réflectométrie X.....	48

Liste des figures

Chapitre I

I.1 : Diagramme des bandes d'énergie des trois types des matériaux (Isolant, semi conducteurs, Conducteurs)[14].....	3
I.2 : Structure cristallographique du silicium monocristallin (type diamant) [17].....	5
I.3 : Projection de la structure du silicium cristallin suivant le plan (110) [18].....	6
I.4 : Projection de la structure du silicium amorphe suivant le plan (110) [19].....	7
I.5 : Structure des bandes d'énergie dans le silicium massif [20].....	7
I.6 : Variation de la bande interdite du Silicium massif en fonction de la température.....	9
I.7 : Schéma de croissance de la phase M_xSi_y d'épaisseur $L(t)$ par réaction à l'état solide entre le métal (M) et le silicium (Si)[30].....	12
I.8 : Formation des siliciures.....	15
I.9 : Le diagramme de phase M/Si (a) permet de prédire le profil de concentration (b) du métal dans les différentes phases formées à la température T_0 [47].....	19
I.10 : Comparaison entre les diagrammes de phase des systèmes Co/Si et Ni/Si.....	20
I.11 : Principaux siliciures pouvant être formés à partir des éléments de la classification Périodique[48].....	22
I.12 : Hauteurs de barrière des différents siliciures répertoriés dans la littérature [49].....	23
I.13 : Rendu tridimensionnel de la diffraction des rayons X in situ mesures lors du recuit d'un film Ni de 15 nm déposé sur poly-Si dopé p ($3^\circ\text{C} / \text{s}$)[53].....	24

Chapitre II

II.1 : Exemple d'une couche mince déposée sur un substrat [60].....	27
II.2 : Application des couches minces des dépôts sous vide [61].....	29
II.3 : Représentation schématique d'un procédé typique de dépôt [65].....	30
II.4 : Les techniques de dépôt des couches minces [66].....	31
II.5 : Principe d'un système de chauffage par un faisceau d'électrons [69].....	33
II.6 : Géométrie de l'évaporation sous vide [70].....	35
II.7 : Méthodes générales de mesures d'épaisseur d'une couche mince.....	36
II.8 : Interféromètre utilisé pour mesurer l'épaisseur d'un film mince [75].....	38
II.9 : Schéma de principe du montage utilise pour obtenir les franges d'égal ordre chromatique [76].....	39
II.10 : Schéma descriptif de l'évaporateur [76].....	41
II.11 : Schéma d'un système de dépôt par ablation laser [80].....	42

II.12 : Outils populaires de caractérisation des matériaux, qui peuvent être catégorisé comme étant destiné aux analyses physiques / structurales, chimiques / élémentaires analyses et analyses électriques [81].....	45
II.13 : Description générale des techniques de caractérisation [84].....	45
II.14 : Représentation schématique de la loi de Bragg donnant les directions où les interférences sont constructives pour un matériau cristallin [73].....	47
II.15 : Diffraction et fluorescence X sous incidence rasante ; le rayonnement diffracté est forme de faisceaux parallèles [80].....	48
II.16 : Configuration du montage de diffraction des rayons X en incidence rasante [85].....	48
II.17 : Montage de diffraction X sous incidence rasante [80].....	49
II.18 : 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 [86]....	50
II.19 : Schéma de principe d'un montage RBS [87].....	50
II.20 : Schéma représentatif d'un spectre RBS avec la variation de FWHM en fonction l'épaisseur de la couche [92].....	52
II.21 : Bombardement de l'échantillon [93,94].....	53
II.22 : Principe de fonctionnement et de la mesure par l'AFM [99,100].....	55
II.23 : Deux façons de mesurer la résistivité électrique [101].....	58

Chapitre III

III.1 : Système de recuit sous vide [109].....	64
III.2 : Spectres de diffraction des rayons X (XRD) du système Ni(35nm)/Si après des températures de recuit de 350°C à 750°C à 30 minutes.....	65
III.3 : Spectres de diffraction des rayons X (XRD) du système Ni(56nm)/Si après des températures de recuit de 350°C à 750°C à 30 minutes.....	67
III.4 : Spectres de diffraction des rayons X (XRD) ($42^\circ < 2\theta < 50^\circ$) du film Ni (35nm)/Si après des températures de recuit de 350°C à 750°C à 30 minutes.....	68
III.5 : Spectres de diffraction des rayons X (XRD) ($42^\circ < 2\theta < 50^\circ$) du film Ni (56nm)/Si après des températures de recuit de 350°C à 750°C à 30 minutes.....	68
III.6 : Disposition des pointes de mesure sur l'échantillon.....	70
III.7 : Evolution de la résistance carrée R_s pour différents températures de recuits RCA des deux systèmes Ni(35nm)/Si et Ni(56nm)/Si pendant 30 minutes.....	71
III.8 : Evolution de la Resistance carré R_s pour différents températures et à différents temps du recuits des échantillons Ni(56nm)/Si.....	72
III.9 : Evolution de la Resistance carrée R_s pour différents températures et temps de recuits des échantillons Ni(35nm)/Si.....	73

III.10: Spectres de diffraction des rayons X (XRD) du système Ni(35nm)/Si après des températures de recuit de 350°C à 750°C pendant 45 minutes.....	74
III.11 : Evolution de la rugosité de surface en fonction de la température de recuit.....	75
III.12 : Images AFM: (a) de Ni(35nm)/Si non recuit, (b) de Ni(35nm)/Si recuit RCA à 650°C pendant 30 minutes.....	76

Liste des tableaux

Chapitre I

I.1: Extrait de la classification périodique des éléments pour un matériau donné [15].....	4
I.2 Coefficients de diffusion du nickel dans le silicium extraits de la littérature et extrapolation à 400°C[33,34].....	13
I.3. Classification et propriétés des siliciures [44].....	17
I.4. Les principales caractéristiques de quelques siliciures [49].....	21

Chapitre II

II.1: Techniques d'analyse, autre qu'électriques, pour la caractérisation des matériaux.....	46
---	----

Chapitre III

III.1 : Les différents traitements appliqués aux deux systèmes Ni(56nm)/Si(100) et Ni(35nm)/Si(100).....	61
---	----

Introduction générale

L'étude de l'interaction métal-silicium est d'une grande importance, particulièrement, dans les applications des siliciures comme barrière Schottky ou contact ohmique dans la technologie des circuits intégrés [1].

Lorsque deux matériaux sont en contact l'un avec l'autre et que l'on chauffe suffisamment, il y a une inter-diffusion entre leurs éléments et une région avec une nouvelle composition est créée.

La composition de cette zone peut favoriser la formation de nouvelles phases.

Le NiSi est actuellement le matériau de choix pour la formation des contacts sur les sources et les drains des transistors ayant des dimensions critiques inférieures à 50 nm. Les contacts sont formés par une réaction en phase solide impliquant une couche mince de Nickel et un substrat de Silicium. Lors de la réaction une inter-diffusion entre le Ni et le Si est observée et entraîne la formation de différentes phases.

Lors de la réaction de couches minces de Ni avec un substrat de Si sous l'effet d'un recuit, une première série d'articles montre en effet la formation séquentielle de Ni₂Si, NiSi et NiSi₂ [2-6]. Ces articles portent sur des échantillons dont les couches déposées sont d'épaisseurs variables (25 à 200 nm) et utilisent principalement des recuits sous forme d'isotherme variant de 30s à plusieurs heures..

On note toutefois, que plusieurs articles n'observent pas la même séquence de formation des phases (Ni₂Si → NiSi → NiSi₂) que les articles mentionnés précédemment. Ainsi, on montre la présence de NiSi₂, avant la formation du NiSi sur substrat de Si(001) [7,8]. On précise cependant que ce phénomène est probablement le résultat de la présence d'oxyde à l'interface avec le Si [9] ou de dopant (B, F) dans le Si [7,8]. D'autre part, des articles récents, permettent de montrer que plusieurs phases se forment lors du recuit d'une couche mince de Ni sur du Si(001) tout dépendant

de l'épaisseur déposée [10,11]. En fait, des six phases stables thermodynamiquement à basse température (Ni_3Si , $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$, Ni_2Si , Ni_3Si_2 , NiSi et NiSi_2) seul Ni_3Si n'est pas observé.

Au cours de cette thèse de doctorat, nous avons étudié la réaction entre les couches minces de Nickel déposés sur substrat de Silicium monocristallin Si(100).

Le contenu du manuscrit est organisé comme suit :

- ❖ Dans le premier chapitre, nous avons présenté un aperçu sur quelques notions sur les semi-conducteurs en particulier le Silicium pris comme substrat dans notre travail, la diffusion, les siliciures et leurs mécanismes de formations ainsi sur la réaction à l'état solide dans les systèmes Métal/Si.
- ❖ Le deuxième chapitre est consacré aux différentes techniques du dépôt des couches minces, telles que l'évaporation sous vide (PVD Dépôt physique en phase vapeur en anglais : Physical Vapor Deposition) et le procédé (CVD Dépôt chimique en phase vapeur (Chemical Vapor Deposition)), ainsi qu'à une partie sur les techniques du vide. A la fin de ce chapitre nous avons présenté un rappel général sur les techniques de caractérisation utilisées dans notre travail. Ce chapitre décrit les principes fondamentaux des outils d'analyse et de caractérisation utilisés dans ce travail de thèse. Le but est d'observer et de mettre en avant les corrélations entre les observations macroscopiques et microscopiques ou encore les propriétés électriques face aux propriétés morphologiques.
- ❖ Le dernier chapitre est réservé à la présentation des résultats obtenus et aux discussions sur les conditions d'élaboration de nos échantillons et aux études de l'influence de la température et du temps de recuit sur l'interface Ni/Si.

À la fin du manuscrit, nous avons fait un récapitulatif de l'essentiel de ces résultats sous forme d'une conclusion générale tout en dégagant des perspectives pour la poursuite de cette investigation.

En ce qui concerne la bibliographie nous nous sommes limités à indiquer les ouvrages et les articles les plus importants.

Généralités sur les Siliciures

I. Généralités sur les Siliciures

I.1 Introduction

La technologie de l'information et de communication est en évolution rapide grâce à l'industrie des semi-conducteurs. Ces derniers désignent les matériaux capables de relayer du courant électrique en ayant des propriétés physique mi-chemin entre le métal et l'isolant. Ce sont des éléments essentiels de l'électronique et de l'informatique modernes puisqu'ils permettent de contrôler à la fois la direction du courant et son intensité.

La famille des semi-conducteurs est très vaste puisqu'elle va des éléments de la colonne du tableau périodique IV (Si et Ge) aux composés de plusieurs colonnes tels que : binaires, ternaires et quaternaires.

L'objet de ce chapitre est une présentation aussi simple que des concepts de base permettant de comprendre les propriétés électriques et structurales des semi-conducteurs.

I.2 Matériaux solides

Par leurs propriétés électriques, les matériaux peuvent être classés en trois groupes: les conducteurs, les semi-conducteurs et les isolants [12].

I.2.1 Les isolants

Un isolant est un matériau qui ne conduit pas le courant électrique sous des conditions normales. La plupart des bons isolants sont des matériaux composés de plusieurs éléments, contrairement aux conducteurs. Les électrons de valence sont solidement rattachés aux atomes, laissant très peu d'électrons libres de se déplacer dans un isolant (Figure I.1 à gauche).

I.2.2 Semi-conducteur

Par son habilité à conduire le courant, un semi-conducteur est un matériau se situant entre le conducteur et l'isolant. Un semi-conducteur à l'état pur (intrinsèque) n'est pas un bon conducteur ni un bon isolant. Les éléments uniques les plus utilisés pour les semi-conducteurs sont le silicium, le germanium et le carbone. Des éléments composés tels l'arséniure de gallium sont aussi couramment utilisés pour les semi-conducteurs. Les semi-conducteurs à élément unique se caractérisent par des atomes à quatre électrons de valence.

Le matériau sera appelé semi-conducteur (Figure I.1. au milieu) si le gap (noté E_g), en d'autre terme si la distance énergétique entre le bas de la bande de conduction et le sommet de la bande de valence, est inférieur à 2eV. Le matériau est considéré comme un semi-conducteur grand gap pour des valeurs supérieures à 2eV [13].

I.2.3 Conducteurs

Un conducteur est un matériau qui conduit aisément le courant électrique. Les meilleurs conducteurs sont des matériaux constitués d'un seul élément comme le cuivre, l'argent, l'or et l'aluminium, ces éléments étant caractérisés par des atomes ayant un seul électron de valence faiblement lié à l'atome. Ces électrons de valence peu retenus peuvent facilement se détacher de leur atome respectif et devenir des électrons libres. Par conséquent, un matériau conducteur possède beaucoup d'électrons libres qui, lorsqu'ils se déplacent tous dans la même direction, engendrent le courant (Figure I.1.à droite) [14].

- Dans les isolants, la bande de conduction est habituellement vide, le fait d'apporter assez d'énergie pour y faire passer des porteurs en masse s'appelle le "claquage" et c'est un phénomène généralement destructif.
- Dans les conducteurs, la conductivité diminue avec la température puisque l'agitation thermique pénalise le mouvement organisé des porteurs libres.

- Dans les semi-conducteurs, le gap assez faible permet à des porteurs de passer dans la bande de conduction simplement grâce à leur énergie d'agitation thermique, ainsi le semi-conducteur "intrinsèque" en tant que mauvais conducteur ou mauvais isolant a lui une conductivité qui augmente avec la température.

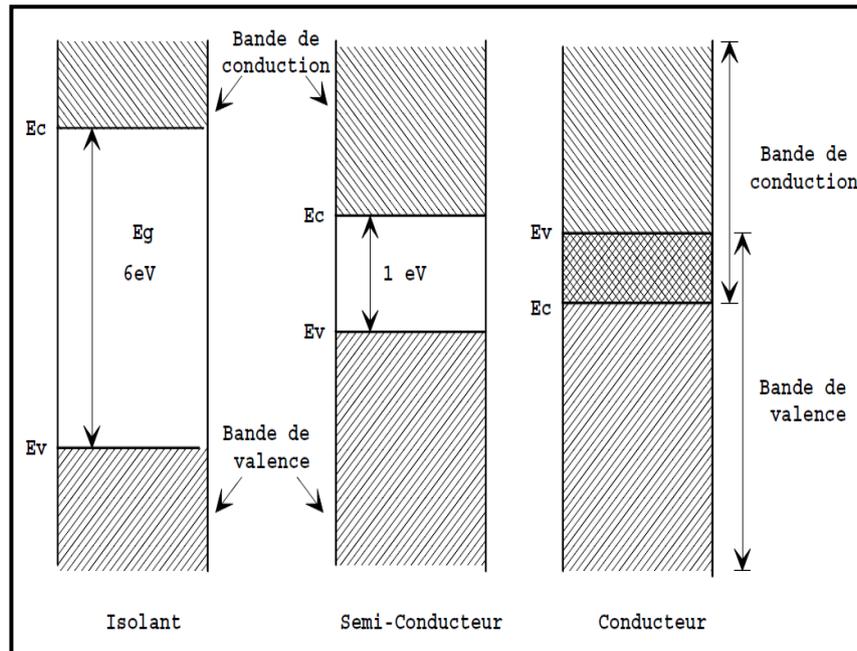


Figure I.1 : Diagramme des bandes d'énergie des trois types des matériaux (Isolant, Semi-conducteurs, Conducteurs) [14].

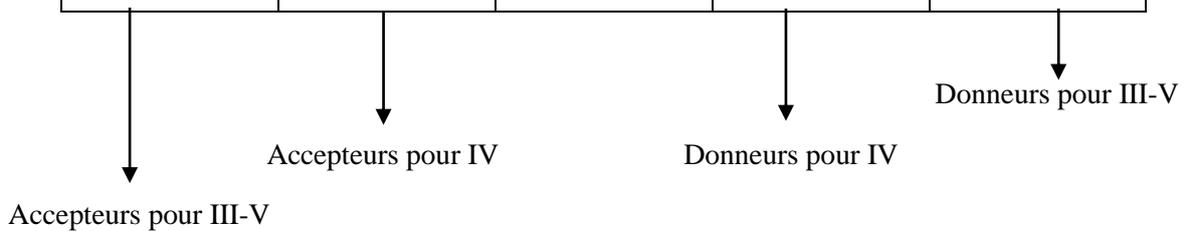
I.3 Définition des matériaux semi-conducteurs

Les semi-conducteurs sont les matériaux de base utilisés pour la fabrication des dispositifs électroniques et optoélectroniques. Parmi les différents types de ces derniers on précise ceux-ci de structure diamant qui se distinguent des autres semi-conducteurs, notamment le silicium, par sa capacité à supporter des environnements extrêmes en pression, température et puissance dissipée. La plus grande partie des composants électroniques (transistors, diodes et puce en général) sont réalisés en silicium. Le silicium est le matériau de base de 90% de l'industrie micro-électronique.

Les matériaux semi-conducteurs III-V sont des corps composés formés à partir d'un élément de la III colonne et d'un élément de la V colonne de la classification périodique de Mendeliev. Le tableau I.1 regroupe un extrait de cette classification (les chiffres en haut et bas représentent respectivement le nombre atomique et la masse atomique). Ainsi de nombreux composés binaires peuvent être réalisés.

Tableau I.1: Extrait de la classification périodique des éléments pour un matériau donné [15].

II	III	IV	V	VI
⁴ ₉ <i>Be</i>	⁵ _{10,81} <i>B</i>	⁶ _{12,01} <i>C</i>	⁷ _{14,01} <i>N</i>	⁸ _{15,99} <i>O</i>
¹² _{24,3} <i>Mg</i>	¹³ _{26,98} <i>Al</i>	¹⁴ _{28,09} <i>Si</i>	¹⁵ _{30,97} <i>P</i>	¹⁶ ₃₂ <i>S</i>
³⁰ _{65,39} <i>Zn</i>	³¹ _{69,74} <i>Ga</i>	³² _{72,59} <i>Ge</i>	³³ _{74,92} <i>As</i>	³⁴ _{78,99} <i>Se</i>
⁴⁸ _{112,43} <i>Cd</i>	⁴⁹ _{114,82} <i>In</i>	⁵⁰ _{118,69} <i>Sn</i>	⁵¹ _{121,75} <i>Sb</i>	⁵² _{127,6} <i>Te</i>



I.4 Différents types du silicium

La plus grande partie des composants électroniques (transistors, diodes et puce en général) sont réalisés en silicium qui est le matériau de base de 90% de l'industrie micro-électronique. Comme beaucoup d'autres éléments, le silicium peut exister à température ambiante sous différentes structures, dont les deux extrêmes sont respectivement l'état amorphe et l'état cristallin (monocristallin ou polycristallin).

I.4.1 Silicium monocristallin

Le silicium monocristallin est le matériau qui présente les meilleures propriétés électroniques grâce à sa grande pureté et à sa structure composée d'un seul grain. La structure cristallographique du silicium monocristallin (Figure I.2) est une structure cubique diamant dans laquelle deux réseaux cubiques à faces centrées s'interpénètrent.

Chaque atome d'un des réseaux est entouré par 4 proches voisins équidistants de l'autre réseau formant un tétraèdre [16]. Les liaisons entre les atomes sont de type covalent avec une distance interatomique de 2.35 \AA et un paramètre de maille $a=5.43 \text{ \AA}$ [17]. La bande interdite (gap), séparant la bande de valence de la bande de conduction est égale à $E_g=1.12 \text{ eV}$ à température ambiante.

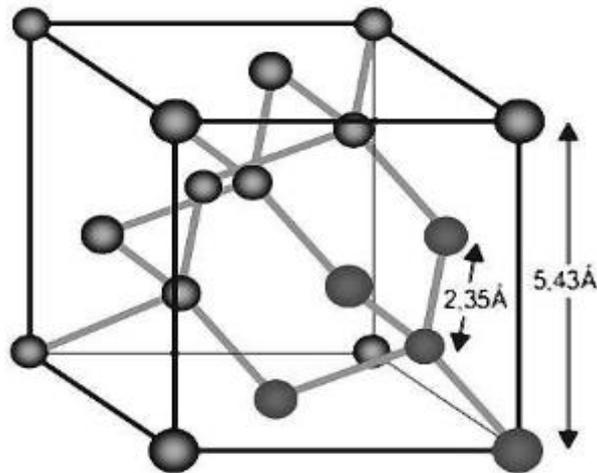


Figure I.2 : Structure cristallographique du silicium monocristallin (type diamant) [17].

I.4.2 Silicium polycristallin

La structure du silicium polycristallin se situe entre celle du silicium monocristallin et celle du silicium amorphe. Elle est constituée de grains dont la taille varie de quelques centaines de nanomètres à quelques millimètres suivant les conditions d'élaboration, séparés

entre eux par des joints de grains. Les joints de grains délimitant des grains d'orientations différentes constituent des zones désordonnées, souvent assimilées à du silicium amorphe.

Le silicium cristallin a une structure cubique diamant: un atome est lié à quatre proches voisins aux sommets d'un tétraèdre régulier par des liaisons covalentes. A deux dimensions, cette structure peut être représentée par l'association de couronnes régulières dont chacune est formée de six atomes. Une projection de la structure cristalline du silicium suivant le plan (110) est représenté sur la (Figure I.3). Ce matériau est moins homogène que le Silicium monocristallin.

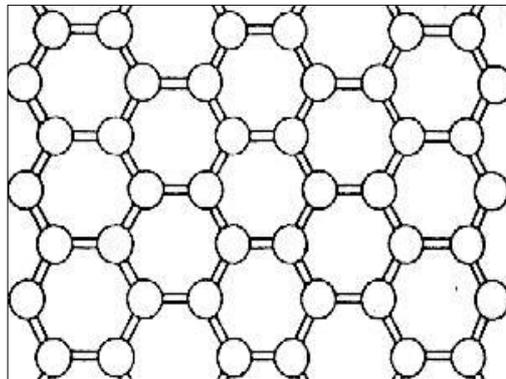


Figure I.3: Projection de la structure du silicium cristallin suivant le plan (110) [18].

I.4.3 Silicium amorphe

Le Silicium amorphe a une structure atomique désordonnée, non cristallisée, vitreuse, mais il possède un coefficient d'absorption de la lumière environ 1000 fois supérieur au Silicium cristallin.

Veprek et al [19] ont présenté un diagramme de diffraction des rayons X réalisé sur une structure du silicium amorphe, la comparaison des courbes permet de tirer les résultats suivants :

- Le Silicium amorphe garde l'ordre aux premiers proches voisins ; c'est à dire que les liaisons tétraédriques sont conservées mais avec de faibles fluctuations sur les angles et les longueurs des liaisons ;

- L'ordre aux 2^{ème} et 3^{ème} proches voisins n'est plus conservé ce qui signifie que les tétraèdres élémentaires ne sont plus déposés régulièrement. Une projection de la structure amorphe du silicium suivant le plan (110) est représenté sur la (Figure I. 4).

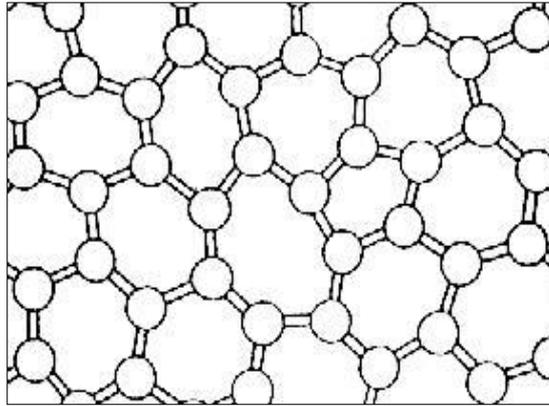


Figure I.4: Projection de la structure du silicium amorphe suivant le plan (110) [19].

I.5 Diagramme de bandes d'énergie du Silicium

Le silicium (Si) est un semi-conducteur qui présente une configuration de bandes d'énergie du type indirecte, ce qui signifie que le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction ne coïncident pas dans l'espace k du vecteur d'onde tel qu'il est illustré sur la Figure I.5.

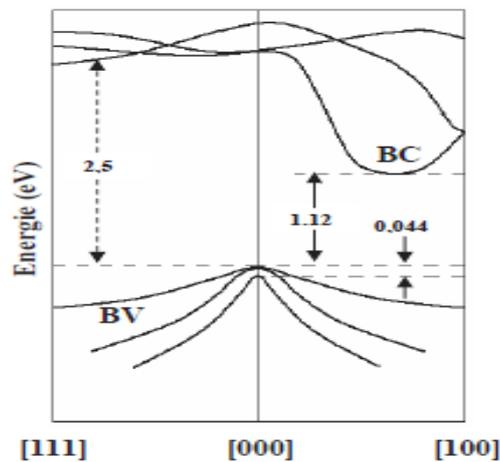


Figure I.5 : Structure des bandes d'énergie dans le silicium massif [20].

La dépendance en température des bandes interdites fondamentales des semi-conducteurs est généralement décrite par plusieurs relations semi-empiriques. Celles-ci sont données par:

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta}, \quad (I.1)$$

$$E_g(T) = E_g(0) - S \left(\coth \left(\frac{\hbar \omega}{2k_B T} \right) - 1 \right), \quad (I.2)$$

$$E_g(T) = E_B - a_B \left[1 + \frac{2}{\exp \left(\frac{\theta}{T} \right) - 1} \right], \quad (I.3)$$

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha \theta}{2} \left(\sqrt[p]{1 + \left(\frac{2T}{\theta} \right)^p} - 1 \right). \quad (I.4)$$

où T est la température en Kelvin et k_B est la constante de Boltzmann ($8,617 \cdot 10^{-5}$ eV/K). L'équation (I.1) est la relation semi-empirique de Varshni [21] où $E_g(0)=1.1697$ eV est la valeur du gap à T=0K, $\alpha = 4.73 \cdot 10^{-4}$ eV/K et $\beta = 636$ K [21] sont des constantes pour le silicium.

L'expression (I.2) a été utilisée par O'Donnell [22], où $E_g(0)=1.17$ eV, le paramètre $S=1.49$ représente la constante de couplage adimensionnée, $\hbar \omega = 25.5$ meV est l'énergie du phonon [22,23] et k_B est la constante de Boltzmann.

L'équation (I.3) de type Bose-Einstein a été proposée par Vina et al [24] où $E_B=1218.3$ meV, $a_B=49.3$ meV et la température moyenne du phonon $\theta=349.7$ K [24].

La relation semi-empirique (I.4) a été proposée par Pasler [25-26] où $E_B=1170.01$ meV, $\alpha=0.318$ meV/K, $\theta=406$ K et $p=2.33$.

Le changement de l'énergie du gap en fonction de la température est le résultat de deux mécanismes :

- a) Le premier mécanisme est dû à une dilation du réseau en fonction de la température qui est reliée à son tour au coefficient d'expansion thermique [27],
- b) La deuxième contribution est reliée à l'interaction électron-phonon. Cette dernière est dominante à haut température.

La Figure (I.6) montre une comparaison entre les relations semi-empiriques exposées dans la littérature sur le comportement du gap du silicium massif en fonction de la température.

Comme montré sur la figure, la variation de l'énergie du gap est faible à base température jusqu'à $T=77\text{K}$. Cette énergie diminue lorsque la température dépasse la température cryogénique. Les résultats obtenus montrent clairement un bon accord entre les différentes relations semi-empiriques. La différence essentielle entre les différentes relations se trouve pour des températures inférieures à 150 K.

A haute température, $KT \gg \hbar\omega$ l'équation (I.2) prend la forme suivante :

$$E_g(T) = E_g(0) - 2Sk_B T \quad (\text{I.5})$$

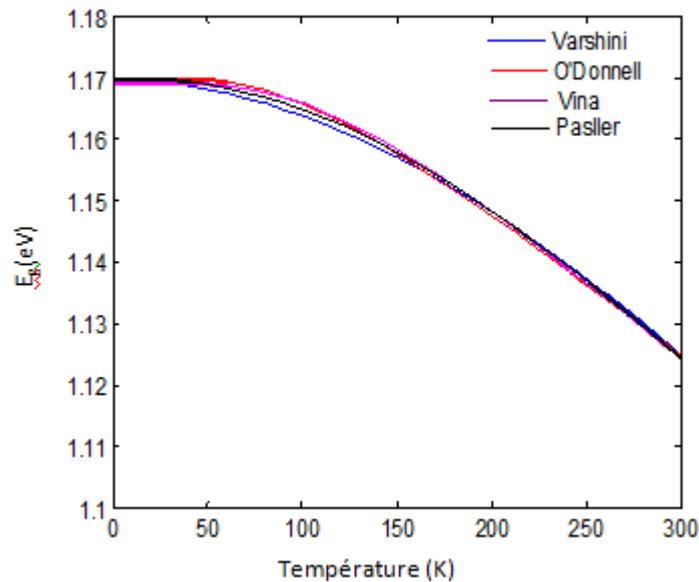


Figure I.6 : Variation de la bande interdite du Silicium massif en fonction de la température. Les quatre courbes sont obtenues en utilisant les équations (I.1), (I.2), (I.3) et (I.4).

I.6 Généralités sur la diffusion

L'intégration du siliciure de nickel dans des procédés de fabrication nécessite la compréhension de nombreux phénomènes. Cette partie s'attachera, dans un premier temps, à décrire sur le mécanisme de diffusion des atomes dans un matériau, la présence de défauts étendus tels que les joints de grains, modifie considérablement la diffusion des atomes, provoquant en général une accélération locale du transport de matière.

Les phénomènes de la diffusion atomique ont été décrits dans de nombreux ouvrages [28,29]. Le phénomène de diffusion est un processus thermiquement activé qui correspond à la migration des particules (atomes, ions, électrons libres) à l'intérieur d'un système. Le déplacement effectif de ces particules est dû à l'existence d'un gradient de potentiel qui peut être d'origine chimique (gradient de potentiel chimique), électrique (champ électrique), mécanique (gradient de contraintes), ou thermique (gradient de température). Ce gradient représente la force motrice de la diffusion.

Dans un réseau cristallin, la plupart des mécanismes de diffusion exigent la présence de défauts ponctuels (lacunes, sites interstitiels) ou étendus (dislocations, joint de grains). Les principaux mécanismes de la migration des atomes dans un matériau sont :

➤ **Mécanisme lacunaire**

Dans un matériau, il existe un certain nombre de sites non occupés par les atomes (ce sont des lacunes). Ces sites vacants vont permettre un déplacement plus au moins rapide selon la nature de l'atome qui migre et la concentration d'équilibre des lacunes. C'est le mécanisme le plus fréquent pour l'autodiffusion dans les métaux purs.

➤ **Mécanisme interstitiel direct**

L'atome migre dans le réseau en sautant d'un site interstitiel à un autre. Ce mécanisme concerne principalement les éléments de petite taille qui se dissolvent en

position interstitielle (H, C, N pour les métaux). Ce mécanisme de diffusion permet un déplacement très rapide des atomes puisqu'il n'est pas limité par un nombre de défauts utilisables.

➤ **Mécanisme auto-interstitiel indirect**

Ce mécanisme utilise alternativement une position interstitielle et une position substitutionnelle du réseau.

I.7 La loi de Fick

I.7.1 Introduction

Il y a deux principaux mécanismes de diffusion d'atomes à travers un solide qui sont préférentiellement mis en jeu suivant le site occupé par les atomes considérés. Les atomes en substitution diffusent préférentiellement par un mécanisme lacunaire, les atomes migrent par l'intermédiaire de sites vacants (ou lacunes). Les plus petits atomes présents dans les interstices de la maille cristalline doivent migrer d'un site interstitiel à un autre.

La diffusion est un phénomène de transfert atomique activé thermiquement qui, dans un solide, correspond à une succession de déplacements d'atomes. La migration de ces atomes est due à un gradient de potentiel qui peut être d'origine chimique, électrique, mécanique ou thermique. Ce gradient représente la force motrice de la diffusion.

Pour qu'un atome se déplace il faut qu'il ait une énergie suffisante pour changer de site. Un atome situé sur un site stable vibre autour de sa position d'équilibre avec une fréquence ν_0 (fréquence de Debye), l'amplitude de ces vibrations est fonction de la température (kT). Si la température est suffisante, l'atome aura alors une amplitude suffisante pour franchir la barrière d'énergie G_m (cette valeur représente l'enthalpie libre de migration d'un atome ou d'une lacune).

La probabilité de franchissement de la barrière (P_{Gm}) est donc proportionnelle à [30]:

$$P_{Gm} = e^{-G_m/kT} \quad (I.6)$$

La diffusion se fait aléatoirement, sans flux de matière, pour une concentration d'atomes ou de lacunes homogènes dans le solide. Si les concentrations sont inhomogènes dans le solide, il existe alors un gradient de concentration qui entraîne un flux de matière. Cette diffusion décrite par la loi de Fick (1855) n'est cependant utilisable que lorsque le flux de matière est proportionnel au gradient de la concentration

Considérons un système constitué par une phase intermédiaire (M_xSi_y) en croissance entre un métal M et du silicium (Si) schématisé par la Figure I.7. Faisons l'hypothèse que cette phase puisse croître par diffusions du métal et du silicium dans le siliciure. L'épaisseur de la phase M_xSi_y à un instant donné de la réaction est noté $L(t)$.

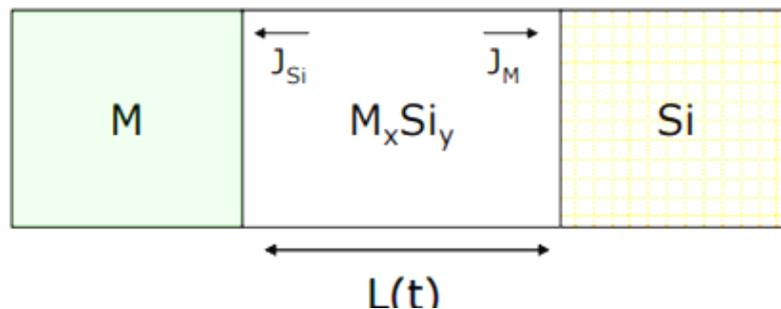


Figure I.7 : Schéma de croissance de la phase M_xSi_y d'épaisseur $L(t)$ par réaction à l'état solide entre le métal (M) et le silicium (Si)[30].

Pour une diffusion unidirectionnelle, en présence d'un gradient de concentration $\partial c/\partial x$, l'expression de la loi de Fick est la suivante [31]:

$$J_M = -D_M \frac{dC}{dx} \quad (I.7)$$

Où J_M et D_M représentent respectivement le flux et le coefficient de diffusion des atomes M dans la phase M_xSi_y . C est la concentration des atomes M dans la phase M_xSi_y .

La variation du coefficient de diffusion D_M peut suivre la loi d'Arrhenius lorsqu'un mécanisme de diffusion est majoritaire pour une gamme de température déterminée [32]:

$$D_M = D_0 e^{-E_a/RT} \quad (\text{I.8})$$

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

I.7.2 La diffusion du nickel dans le silicium

Le cas idéal de la formation du siliciure de nickel serait un siliciure, en l'occurrence le NiSi, dont le nickel ne diffuserait plus hors de la zone siliciurée après la formation de cette dernière. Or, le nickel possède un coefficient de diffusion très important dans le silicium.

La modélisation de la variation du coefficient de diffusion du nickel en fonction de la température a été établie sous la forme de l'équation d'Arrhenius suivante [32]:

$$D_{i,Ni} = D_0 e^{-E_a/k_B T} \quad (\text{I.9})$$

avec : D_{Ni} est le coefficient de diffusion du nickel par sites interstitiels du silicium (cm^2/s).

Le tableau I.2 résume les résultats des études sur la diffusion du nickel dans le silicium.

Tableau I.2 Coefficients de diffusion du nickel dans le silicium extraits de la littérature et extrapolation à 400°C.

Températures de l'étude (°C)	$D_0(\text{cm}^2/\text{s})$	$E_a(\text{eV})$	$\sqrt{D_0(T=400^\circ\text{C})}$ (μm)	Références
800-1300	2.10^{-3}	0,47	40	[33]
450-540	$6.3.10^{-4}$	0,76	2	[34]

En extrapolant cette formule dans les gammes de températures proches de celle utilisées dans la microélectronique (en dessous de 400°C) le nickel peut diffuser à des profondeurs de l'ordre du micron. Le nickel qui n'aurait pas réagi sous forme de siliciure peut diffuser très rapidement dans le substrat de silicium à cette température.

I.7.3 Couple de diffusion : cas des films minces

La mise en contact de deux matériaux purs A et B constitue un système thermodynamique hors équilibre appelé « couple de diffusion ». Une force motrice apparaît permettant le transport de l'élément A (et/ou B) suivant le gradient de potentiel chimique afin de stabiliser le système. Dans le couple de diffusion massif, on observe en général la croissance simultanée de toutes les phases d'équilibre. Une propriété remarquable des réactions des films minces métalliques avec un substrat de silicium est que les phases apparaissent le plus souvent séquentiellement [35]. Cela signifie que la réaction d'un film métallique avec un substrat de silicium soumis à un chauffage, conduira à la formation successive de plusieurs siliciures, allant du composé le plus riche en métal à celui le plus riche en silicium (voir I.8.3). Les réactions qui se produisent dans les films minces présentent des différences avec les réactions dans les matériaux massifs, différences qui sont essentiellement liées à l'épaisseur des films et à la présence de grandes surfaces [36,37]. Une revue des réactions à l'état solide entre un métal et le silicium est donnée dans les travaux de Gas et d'Heurle [38-39] et de Zhang et d'Heurle[40]. Dans la suite, nous allons nous focaliser sur les différents types de formation de siliciure nécessaires à la compréhension des résultats obtenus dans le cadre des films minces de Nickel déposé sur une plaque de Silicium.

I.8 Généralité sur les siliciures

I.8.1 Introduction

La croissance des siliciures est un phénomène qui a lieu à la suite de l'interaction entre deux phases solides en contact. C'est un mécanisme qui nécessite la présence d'une fine couche métallique (M) déposée sur un substrat de silicium généralement monocristallin qui, après traitement thermique, est partiellement consommée pour former une phase M_xSi_y [41].

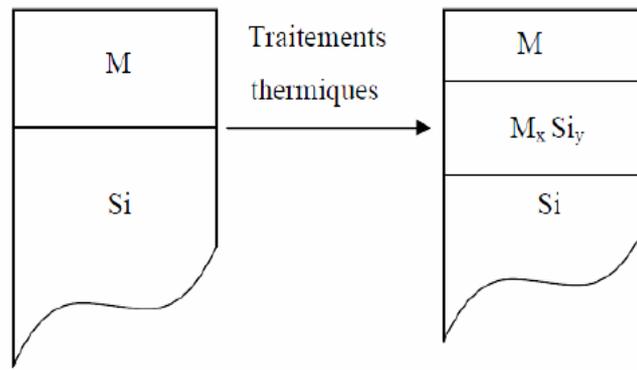


Figure I.8 : Formation des siliciures.

I.8.2 But de la siliciurisation

La première raison d'utiliser le siliciure c'est la réduction de la résistance des contacts au niveau de source et de drain. L'amélioration des performances des circuits intégrés, qui nécessite à la fois une diminution de la taille des CMOS et une augmentation de la densité d'intégration (scaling), conduit à l'augmentation du nombre d'interconnexions pour permettre de relier un nombre important des transistors. Pour se faire, le siliciure est le matériau le plus apte à utiliser pour ses propriétés thermodynamiques et électriques [30,42].

I.8.3 Classification des siliciures

Dans le cas des siliciures, la transformation des phases concerne la réaction entre deux phases solides en contact direct pour former des composés intermétalliques ordonnés à des

températures bien inférieures à la température de formation de n'importe quelle phase liquide. Cette réaction se produit entre un substrat de silicium monocristallin avec liaison covalentes et film mince métallique avec de grains fins.

On distingue généralement, trois catégories de siliciures (tableau I.3) :

- Siliciures des métaux presque nobles ;
- Siliciures de terre rares ;
- Siliciures de métaux réfractaires.

La majorité de ces siliciures sont métalliques et ont une faible résistivité électrique.

I.8.3.1 Les siliciures des métaux réfractaires

Ils correspondent aux groupes IVA, VA et VIA. Ils se forment à hautes températures à l'exception de CrSi_2 qui se forme à 450°C . Ces siliciures, caractérisés par une haute stabilité thermique [43], sont utilisés dans la métallisation des circuits microélectroniques.

I.8.3.2 Les siliciures des métaux presque nobles

Correspondant au groupe VIII et se forment à basses températures. Ils sont caractérisés par une faible réactivité chimique et ils sont adaptés pour les contacts ohmiques et Schottky [43].

I.8.3.3 Les siliciures des métaux de terres rares

Ils se forment aussi à basses températures et sont essentiellement utilisés pour leurs propriétés optiques [43] qui ont de très faibles barrières de potentiel avec le silicium de type n (0,38 eV) [29].

Tableau I.3. Classification et propriétés des siliciures [44].

Métal déposé Caractéristiques	Terre rare	Réfractaire	Presque noble
Siliciures (première phase formée)	MSi ₂	MSi ₂	M ₂ Si
Température de formation (°C)	≈ 350	≈ 600	≈ 200
Cinétique de formation	Parabolique(x ² α t)	Linéaire(x α t)	Parabolique(x ² α t)
Energie de formation (eV)	1.6-2.5	>2.5	1.1-1.5
Espèce diffusante	Si	Si	Métal
Résistivité (μΩ.cm)	100-300	13-1000	20-100

I.8.4 Diffusant dominant dans les systèmes M/Si

Quand deux solides sont mis en contact, ils diffusent l'un dans l'autre en formant un composé, et le changement dans la composition intervient initialement à l'interface métal-silicium [45].

Dans le diagramme de phase M/Si, en général, plus de trois siliciures sont présents, cependant une phase seulement croit en premier à l'interface [46].

- Siliciure riche en Métal(M₂Si) dans les systèmes métal proche noble/silicium, tels que : Mg, Co, Ni, Pb, Pt.
- Siliciure riche en Silicium (Disiliciures MSi₂) dans les systèmes métal réfractaire/Silicium, tels que : Ta, Ti, Cr, Mo, Fe, V, W, Nb....
- Monosiliciure (MSi) dans les systèmes tels que : Ti, Fe, Co, Ni, Pt, ...

I.8.4.1 Les siliciures riches en métal

Commence généralement aux alentours de 200°C, à l'exception du siliciure de cobalt Co_2Si qui se forme à partir de 350°C. Leur cinétique de croissance suit une loi parabolique avec une énergie d'activation de l'ordre de 1.5 eV.

I.8.4.2 Les monosiliciures

Se forment à partir de 350°C excepté PdSi qui n'apparaît qu'à 700°C. Leur cinétique de croissance suit une loi parabolique avec une énergie d'activation variant entre 1.6 et 2.5 eV.

I.8.4.3 Les disiliciures

Ils ont une énergie d'activation comprise entre 1.7 et 3.2 eV. La température de leur formation est assez élevée, soit 600°C à l'exception de CrSi_2 qui se forme à 450°C. Ces siliciures croissent linéairement avec le temps durant les premiers stades de la réaction. Leur cinétique de croissance est très sensible aux effets des impuretés, en particulier l'oxygène.

I.8.5 Phénomène de formation des siliciures

Ces dernières années, ce sont essentiellement les siliciures des métaux de transition (Ti, W, Pt, Co, Ni) qui ont été attractifs pour l'industrie microélectronique en raison de leur bonne compatibilité avec le procédé de fabrication des circuits intégrés. Ils ont une grande conductivité et peuvent former des contacts peu résistifs avec les électrodes de grilles, de source et de drain.

Nous considérons le cas d'un film de métal (M), par exemple le nickel, déposé sur un substrat de silicium (Si). Si ces deux matériaux sont mis en contact et chauffés, une force motrice va se créer. Grace à cette force, responsable de la migration des atomes suivant le gradient de potentiel chimique, les atomes vont s'organiser de façon à minimiser l'énergie libre (G) de système.

Le métal et le silicium n'étant généralement pas miscibles en toute proportion, des phases intermédiaires vont apparaître dans la zone d'inter diffusion (Figure I.9.b). On obtiendra ainsi tous les composés prédits par le diagramme de phase à la température donnée (Figure I.9. a).

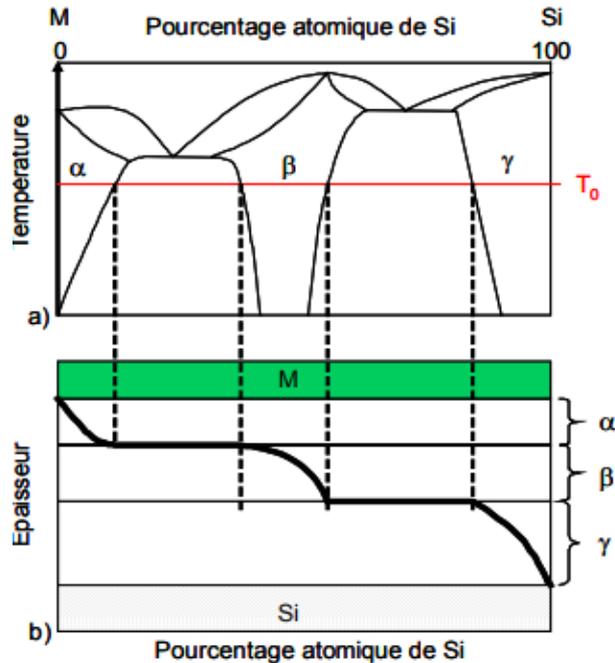


Figure I.9 : Le diagramme de phase M/Si (a) permet de prédire le profil de concentration (b) du métal dans les différentes phases formés à la température T_0 [47].

Formation de Ni_2Si : On étudie une diffusion unidirectionnelle de l'espèce nickel dans le silicium (phase α) pour former Ni_2Si (phase β). On se place d'abord dans le cas d'une source infinie de nickel.

Formation de $NiSi$: La formation de $NiSi$ (appelée phase δ) se situe à deux interfaces : la phase Ni_2Si s'appauvrit en libérant du nickel qui diffuse de l'interface $Ni_2Si/NiSi$ vers l'interface $NiSi/Si$.

Pour une température donnée, l'évolution au cours du temps indique la nature de la phase formée (siliciure) et sa cinétique de formation (linéaire, parabolique,...). En revanche,

l'évolution du système en fonction de la température donnera accès à l'énergie d'activation du procédé. Le tableau I.3 précise le type de phénomène contrôlant la cinétique de réaction de quelques siliciures.

I.8.6 Formation des composés cristallins du système Ni/Si

I.8.6.1 Diagramme de phase

Le diagramme de phase Ni/Si est beaucoup plus complexe que celui de Co/Si comme le montre la Figure I.10. Alors que seules trois phases sont représentées à température ambiante pour le système Co/Si (Co_2Si , CoSi et CoSi_2), nous pouvons compter jusqu'à onze phases pour le diagramme Ni/Si, dont six sont stables à température ambiante (Ni_3Si , $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ ou Ni_5Si_2 , Ni_2Si , Ni_3Si_2 , NiSi et NiSi_2) [48,49]. Cela augmente considérablement la complexité de la séquence de formation de phase et sa dépendance éventuelle aux paramètres de procédé et aux variations de substrats. (type et concentration de dopant, conditions de nettoyage, type du substrat). Dans le passé, la séquence de formation de phase du siliciure de nickel épais était considérée comme consistant en la formation d'une phase Ni_2Si initiale. Cette phase se transforme en phase NiSi qui à son tour transforme à la phase NiSi_2 [49-51].

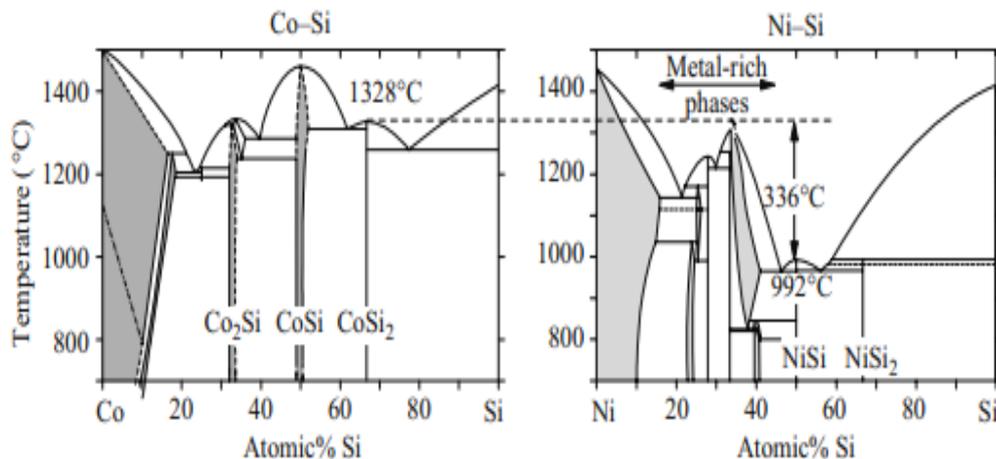


Figure I.10 : Comparaison entre les diagrammes de phase des systèmes Co/Si et Ni/Si.

Ayant des propriétés de conduction voisines de celles des métaux, les siliciures ont été largement étudiés, sur la Figure I.11 sont répertoriés la plupart des éléments pouvant se combiner avec le silicium pour former des siliciures [48].

Le tableau suivant résume les principales caractéristiques de quelques siliciures [49].

Tableau I.4. Les principales caractéristiques de quelques siliciures [49].

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

L'analyse de la réaction interfaciale en fonction du temps et de la température du recuit indique la nature de la phase formée (siliciures). Les cinétiques de croissance (linéaire, parabolique, ...) fournissent l'énergie d'activation du processus.

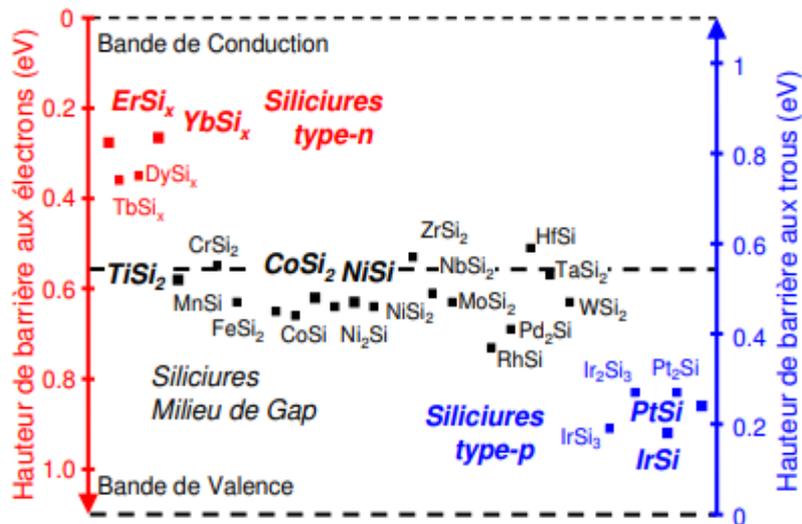


Figure I.12 : Hauteurs de barrière des différents siliciures répertoriés dans la littérature [49].

Deux groupes de matériaux se distinguent :

- les siliciures des métaux presque nobles, (Pt, Ir) montrent une faible barrière aux trous. Ces siliciures de types p sont donc intéressants dans le cadre de contact sur transistor pMOS pour l'injection de trous avec une faible hauteur de barrière.
- les siliciures de terres rares (Er, Yb), présentent une faible barrière aux électrons, et montrent donc un intérêt particulier pour des contacts sur transistors nMOS.

I.8.6.3 Réaction d'un film de 15 nm de Ni déposé sur poly-Si dopé p

Les résultats de la réaction d'un film de 15nm de Ni avec du Si polycristallin dopé p sont représentés sur la Figure I.13, mesurés en utilisant XRD résolue en temps pendant un recuit à 3°C/s dans de l'azote purifié [53].

Deux pics sont présents à basse température dans le 2θ (50–60°). Le premier près de 52° est le pic de diffraction 111 de Ni. La seconde, légèrement au-dessus de 55°, est la ligne de diffraction 220 à partir du substrat poly-Si. Lorsque la température augmente jusqu'à 300°C, le pic Ni commence à diminuer en intensité tandis qu'un autre pic apparaît à peu près à la même

position que le Si(220). Compte tenu de la phase riche en métal seule, cette position de pic correspond à l'espacement (350) de Ni_3Si_2 [53].

Lorsque la température atteint 400°C , le pic de la phase riche en métal a disparu et deux de faible intensité des pics de la phase monosilicide peuvent être observés: NiSi (103) juste en dessous de 60° et NiSi (112) à environ 53° . Notez qu'il y a une diminution nette de l'intensité du pic de Si(220): une conséquence de Si consommation pendant la formation du siliciure de Ni. À environ 800°C , les deux pics NiSi faibles disparaissent avec l'intensité du pic $\text{NiSi}_2(220)$ augmente. Cette phase se forme relativement rapidement et est stable sur une plage de températures inférieure à 200°C en tant que poly-Si et Les intensités de NiSi_2 diminuent considérablement en atteignant l'eutectique température de fusion de 966°C . La diminution de l'intensité NiSi_2 est une conséquence directe de la fusion. Cependant, la disparition du pic poly-Si est plus surprenante et pourrait être le résultat de texturation dans la couche de poly-Si en présence de l'eutectique liquide.

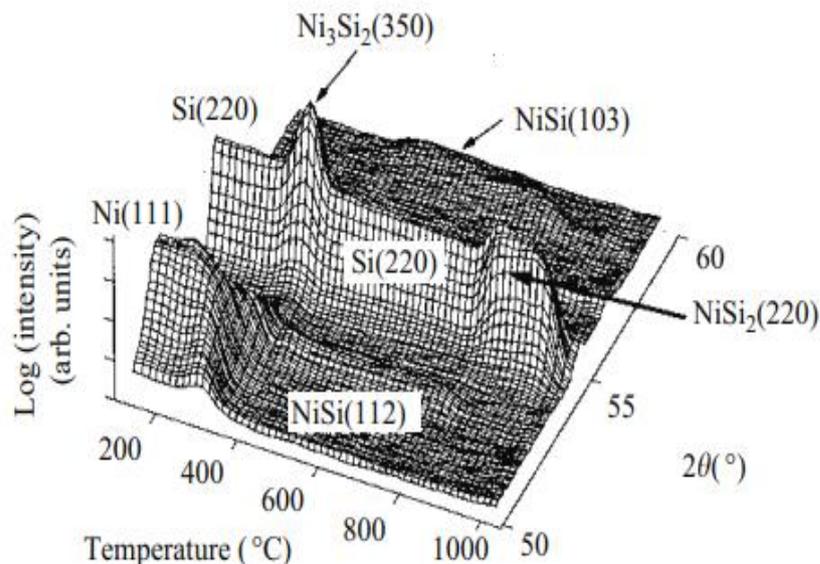
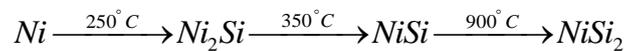


Figure I.13 : Rendu tridimensionnel de la diffraction des rayons X in situ mesurés lors du recuit d'un film Ni de 15 nm déposé sur poly-Si dopé p (3°C/s) [53].

I.8.7 Formation du siliciure de nickel

Il existe une vaste littérature sur la formation des siliciures de nickel. Traditionnellement les composés sont formés à partir d'un dépôt de nickel réalisé sur un substrat silicium préalablement nettoyé. Ensuite, le siliciure est formé grâce à un recuit sous gaz inerte ou sous vide. Dans la plupart des études des films relativement épais de siliciure sont formés à partir d'une épaisseur initiale de métal déposé de 50 à 100 nm. Pour ces gammes d'épaisseur il a été montré que la séquence de formation des phases du siliciure de nickel pour un budget thermique croissant est la suivante [54].



Ces phases apparaissent de manière séquentielle, c'est-à-dire que toute la phase considérée est consommée avant l'apparition de la suivante et par conséquent il n'y a coexistence que de deux phases au plus [55]. Plus récemment, sur films plus minces (une dizaine de nanomètres), il a été démontré sous conditions parfois spécifiques, la présence de différentes phases, dites riches en nickel, dont le Ni_3Si , $Ni_{31}Si_{12}$ [56], Ni_2Si et Ni_3Si_2 [57].

I.8.8 Avantages du monosiliciure de nickel NiSi

L'intérêt de la faible résistivité de NiSi a augmenté de façon significative en raison de l'utilisation prometteuse en tant que contact à la source, le drain et les grilles des dispositifs CMOS.

De récentes publications sur les contacts NiSi [58,59] indiquent à nouveau que les avantages du monosiliciure de nickel peuvent être classés dans les quatre catégories listées ci-dessous :

- Réduction du budget thermique.
- La formation à basse température.

- La faible résistivité
- Consommation réduite de Si.
- Possibilité de formation d'une phase peu résistive sur SiGe.

1.9 Conclusion

Le siliciure de nickel est utilisé dans les transistors CMOS depuis le nœud technologique 65 nm pour sa faible consommation en silicium, faible résistivité et faible température de formation. De nombreuses phases existent dans le système Ni/Si. Cependant, seule la phase NiSi est requise pour l'intégration dans les transistors CMOS.

**Les techniques de dépôt et de caractérisations
physicochimiques et électriques des matériaux**

II : Les techniques de dépôt et de caractérisations physicochimiques et électriques des matériaux

II.1 Les techniques de dépôt

II.1.1 Généralités sur les couches minces

Une couche mince se caractérise avant tout par sa faible épaisseur (Figure II.1). En réalité, celle-ci peut varier d'une monocouche atomique (ou moléculaire), soit moins d'un nanomètre à plusieurs millimètres. La principale particularité d'un matériau en couche mince est en fait de présenter des propriétés de surface différentes de celles du matériau massif correspondant.

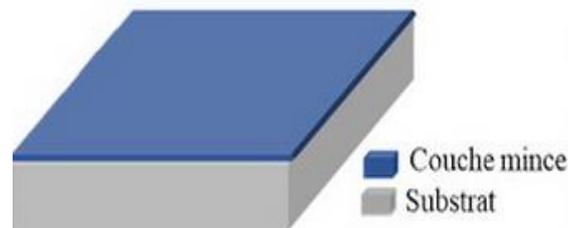


Figure II.1 : Exemple d'une couche mince déposée sur un substrat [60].

II.1.1.1 Application des couches minces

Une très grande variété de matériaux est utilisée pour produire des couches minces: métaux, alliages, semi-conducteurs, composés réfractaires, polymères.

La technologie de fabrication des couches minces a permis de trouver des applications dans un grand nombre de secteur de l'industrie (Figure (II.2)).

La structure des couches minces peut aussi varier très largement, ce qui explique la grande diversité de leurs applications [62] :

- Dans **la microélectronique** : Les exigences technologiques demandent une miniaturisation des équipements modernes. Cette filière a pu se développer à partir des années 1960 grâce à la mise en œuvre de couches de plus en plus minces conductrices

et isolantes et on peut les trouver sous types de couches passives (contact électronique), jonction PN, diode, transistor, matériau piézoélectrique, lampe LED; supraconducteur...etc. Par ailleurs, l'explosion des moyens de communication présente une aubaine pour les technologies couches minces. Les téléphones portables, Smartphones, tablettes, ordinateurs, disques durs, mémoires flash et autres écrans LCD sont des bijoux de technologie qui bénéficient tous de la miniaturisation.

- Dans **le domaine médical** : Les couches minces dans le milieu médical sont un élément clé dans la fabrication de certains implants. La tolérance du corps humain aux éléments extérieurs est limitée et demande une grande attention et un grand savoir-faire. Par exemple, le succès d'une greffe repose entre-autres sur la préparation d'implant permettant de le rendre biocompatible afin de réduire le risque de rejet. C'est pourquoi les couches minces biocompatibles rencontrent un succès grandissant.
- Dans **l'essai mécanique** : Fabrication des outils coupants ; propriété mécanique, de résistance à l'usure, à la corrosion, barrière thermique.
- Dans **la décoration** : Le dépôt de couches minces sur un support (métallique, plastique ou bien en verre) est une technologie propre jolie et attractive pour le grand public. Elles permettent de produire des: miroirs décoratifs, objets cosmétiques, réflecteurs pour éclairages, accessoires de robinetterie.
- Pour leur propriétés **optiques** ; revêtement décoratif ou antireflet.

En utilisant des couches sur un support en silicium, on associe toutes les technologies silicium (nanotechnologies) aux technologies couches minces. Le silicium va servir non seulement de support pour les couches minces, mais aussi de corps d'épreuve pour le capteur et de support pour les composants électroniques associés au capteur (conditionneur).

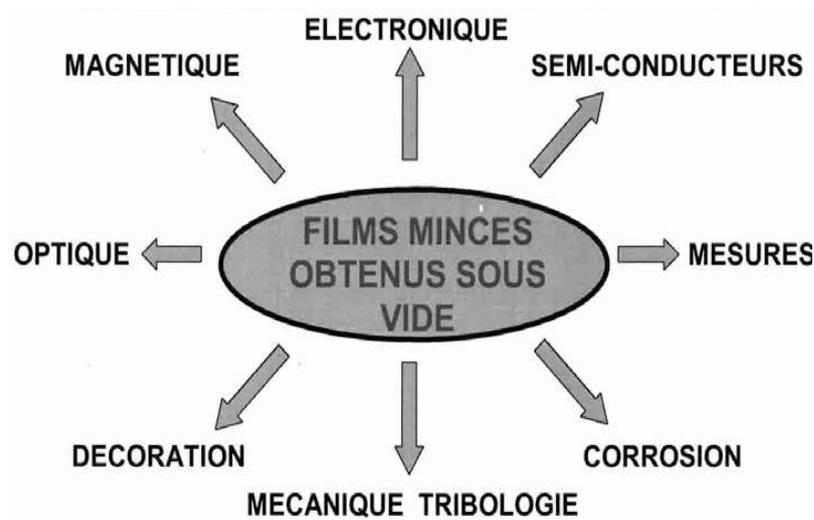


Figure II.2 : Applications des couches minces des dépôts sous vide [61].

Les couches minces pourront être en silicium (dépôt par épitaxie d'une couche de type P sur une couche N ou inversement), mais aussi de type monométalliques ou alliages (cas de divers capteurs de mesure physique : résistance, couche magnétique...etc). Il peut aussi s'agir de capteurs chimiques (couches d'oxydes métalliques).

Les couches minces ayant des propriétés électro-optiques (EO : interface qui convertit les informations électriques en informations lumineuses et vice versa) sont largement utilisées dans les systèmes informatiques et de communication avancés.

Plus précisément, elles remplissent différents rôles nommément de modulateur, d'interrupteurs et d'atténuateurs dans les dispositifs électro-optiques [63,64].

II.1.1.2 Formation d'une couche mince

On peut distinguer trois étapes dans la formation d'une couche mince :

1. Création de la ou des espèces à déposer,
2. Transport de ces espèces vers le substrat,
3. Dépôt sur le substrat et croissance de la couche.

Les deux premières étapes définissent la technique de dépôt. La troisième fait intervenir les phénomènes de germination et de croissance sur le substrat

II.1.2 Méthode de dépôt des couches minces

II.1.2.1 Définition de "dépôt"

Le terme général "dépôts" est rarement défini de façon rigoureuse. Il correspond à un procédé de dépôt, montré schématiquement sur la Figure II.3. Il vient du mécanisme de génération d'espèces constituantes (atomes, molécules, particules solides, particule liquides...) à partir de leur source et sont par la suite transportées vers un substrat au travers d'un milieu du type [65]:

- ✓ passif (vide ou basse pression, air à pression atmosphérique, atmosphère inerte...);
- ✓ actif (plasma, gaz réactif, liquide...).

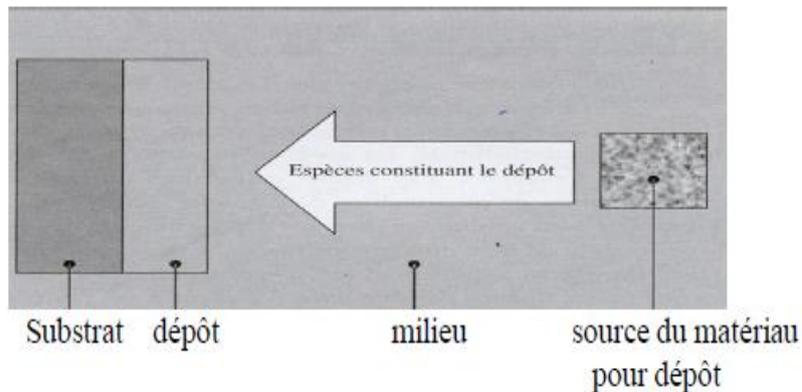
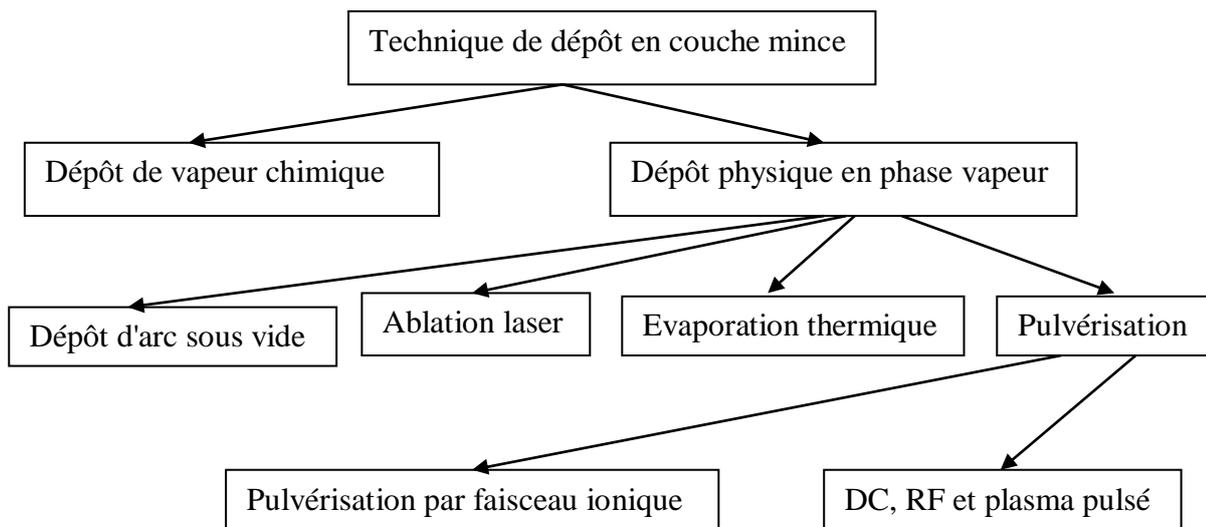


Figure II.3: Représentation schématique d'un procédé typique de dépôt [65].

II.1.2.2 Techniques de dépôt

La classification des méthodes de dépôt des couches minces est illustrée par la Figure II.4, et qui sont réparties en méthodes chimiques et méthodes physiques.



DC : Décharge DC basse pression

RF : Décharge RF basse pression

Figure II.4 : Les techniques de dépôt des couches minces [66].

Les principales techniques utilisées pour la fabrication des couches minces sous vide font appel aux techniques de dépôts en phase vapeur PVD (Physical Vapor Deposition) et CVD (Chemical Vapor Deposition). Dans notre travail on a utilisé le dépôt physique en phase vapeur (PVD), qu'on peut classer en deux catégories :

La pulvérisation et l'évaporation. Cette dernière technique est caractérisée par différents modes de chauffage du matériau (effet Joule, faisceau d'électron, faisceau laser, arc électrique).

L'évaporation sous vide à effet Joule est la méthode utilisée dans ce travail.

II.1.2.2.1 Principe de la méthode d'évaporation sous vide

Le vide est obtenu par l'évacuation des gaz et les molécules fixées sur les parois. Il y aura, à ce titre un transfert de ces particules de l'enceinte vers la pompe. Ainsi les différents types du vide sont:

1. Vide primaire: de 1 à 10^{-3} Torr (1 Torr = 1 mmHg),
2. Vide secondaire: 10^{-4} à 10^{-7} à 10^{-8} Torr,
3. Ultra vide: $< 10^{-8}$ Torr.
4. A chaque type du vide correspond un type de pompes d'extraction d'impuretés.

L'évaporation sous vide est une méthode relativement simple [67], on peut classer cette méthode parmi les méthodes classiques pour la fabrication des couches minces [68]. Elle consiste 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 (évaporation de matériau facile à fondre),
- à l'aide d'un faisceau d'électrons intense et énergétique typiquement 5 à 10 KeV (évaporation de matériaux réfractaires),
- ou à l'aide d'un laser.

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 $< 10^{-5}$ Torr.

Le schéma de principe est présenté sur la Figure. II.5.

Cette méthode exige de fournir une différence de potentiel de 220 V et un courant primaire réglable. L'évaporation est réalisée sous vide, d'une part pour minimiser tous les risques de contamination et d'autre part pour faciliter l'évaporation du matériau source.

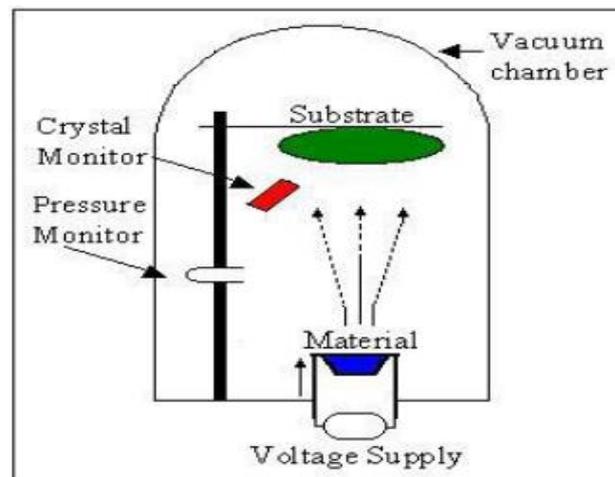


Figure II.5 : Principe d'un système de chauffage par un faisceau d'électrons [69].

Cette méthode ne nécessite pas de chauffer le substrat. On peut résumer la méthode d'évaporation par les quatre étapes essentielles suivantes :

- i. Le passage de la phase condensée (solide ou liquide) vers la phase gazeuse,
- ii. Le transfert des molécules à évaporer de la source vers le substrat,
- iii. La condensation de la vapeur sur les substrats,
- iv. La croissance de la couche sur les substrats.

Plusieurs paramètres expérimentaux influent sur la qualité du dépôt, ainsi que sur son uniformité et l'adhérence tels que :

- ✓ Le vide pratiqué : il doit être le plus poussé possible.
- ✓ La distance entre le creuset et le substrat : elle doit être la plus grande possible (permise par les dimensions de l'enceinte) pour assurer au mieux l'uniformité de l'épaisseur du dépôt sur le(s) substrat(s).
- ✓ La nature et la forme du creuset : chaque matériau à évaporer correspond à un creuset de nature spécifique. Sa forme influe aussi sur le flux de vapeur.

Chapitre II : Les techniques de dépôt et de caractérisations physicochimiques...

- ✓ La répartition symétrique des substrats sur le porte substrat. (Lorsqu'on fait le dépôt sur plusieurs substrats à la fois et on veut avoir la même épaisseur sur tous les échantillons).
- ✓ La température de fusion du matériau ne doit pas être trop élevée ou proche de celle du creuset.

Dans l'évaporation sous vide, le matériau à déposer est vaporisé sous un vide moléculaire (10^{-5} à 10^{-7} Torr), ce qui fait que les atomes (ou molécules) évaporés se déplacent en ligne droite (sans collision) de la source d'évaporation vers le (ou les) substrat(s).

Marche à suivre pour faire démarrer l'unité d'évaporation (Balzers) [62]:

La première opération à vérifier est le débit d'eau ainsi que l'air comprimé. Le vide et le chauffage des creusets se font par l'intermédiaire de deux commandes, dont on prendra connaissance sur place.

On procède comme suit:

- a) A l'aide de la pompe à palette, on effectue un vide primaire de 10^{-2} Torr dans la pompe à diffusion.
- b) Enclencher la pompe à diffusion en laissant la pompe à palette en fonctionnement pour le dégazage de l'huile. Au bout de 15 min, la pompe à diffusion atteint sa température de fonctionnement.
- c) Préparation des supports de dépositions (substrats):
 - utiliser des gants et des pincettes pour manipuler les substrats.
 - couper les substrats dans les dimensions étudiées.
 - nettoyage mécanique et chimique suivant une recette appropriée.
 - placer les substrats dans leurs endroits.
 - charger le matériau à évaporer dans la nacelle (creuset). On utilise souvent des creusets en tungstène.

Chapitre II : Les techniques de dépôt et de caractérisations physicochimiques...

d) Faire le vide dans l'enceinte de tirage jusque vers 10^{-2} Torr au moyen de la pompe à palette.

e) Vérifier, si la pression dans la pompe à diffusion est toujours de l'ordre de 10^{-2} Torr, puis ouvrir la vanne à plateau (celle qui sépare l'enceinte d'évaporation et la pompe à diffusion).

f) A partir de 10^{-2} Torr dans l'enceinte, enclencher la jauge PENNING pour suivre le vide.

g) Une fois que le vide dans l'enceinte, a atteint $2 \cdot 10^{-6}$ Torr; appliquer un courant continu entre les électrodes et le creuset contenant le matériau à évaporer.

Remarque: L'huile chaude d'une pompe à diffusion ne doit jamais être en contact avec une atmosphère à pression plus élevée que 10^{-2} Torr.

II.1.2.2 Epaisseur déposée

Pour une source ponctuelle, l'épaisseur de la couche est donnée par :

$$e = \frac{m \cos \theta}{4\pi\rho r^2} \quad (\text{II.1})$$

où m est la masse de produit évaporé, ρ c'est la densité du matériau évaporé, r est la distance entre la source et le substrat, θ est l'angle d'inclinaison du substrat par rapport à la direction d'arrivée de la vapeur.

La Figure II.6 montre la géométrie correspondant à l'évaporation sous vide avec une source ponctuelle.

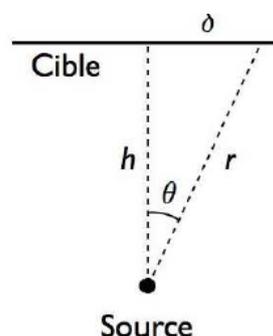


Figure II.6 : Géométrie de l'évaporation sous vide [70].

où r est la distance de la source au centre de la cible, h est la distance de la source au point considéré, δ est la distance du centre de la cible au point considéré, θ c'est l'angle d'inclinaison de la cible au point considéré.

En utilisant $\cos\theta = h/r$ et $r^2 = h^2 + \delta^2$ nous réécrivons l'équation (II.1) sous la forme:

$$e = \frac{mh}{4\pi\rho(h^2 + \delta^2)^{3/2}} \quad (\text{II.2})$$

Un des principaux problèmes de l'évaporation sous vide est la difficulté à obtenir un dépôt d'épaisseur uniforme. Pour que le dépôt ait une épaisseur homogène, il faut éloigner la cible de la source. Mais en agissant ainsi, on perd une grande quantité de produit.

Mesure de l'épaisseur des couches minces

Deux grandes familles de méthodes de mesure de l'épaisseur sont présentés sur le marché: celles qui permettent la mesure en temps réel au moment de la fabrication et celles qui font appel à des procédés en temps différé. Quelques méthodes de mesure d'épaisseur sont exposées par la Figure II.7.

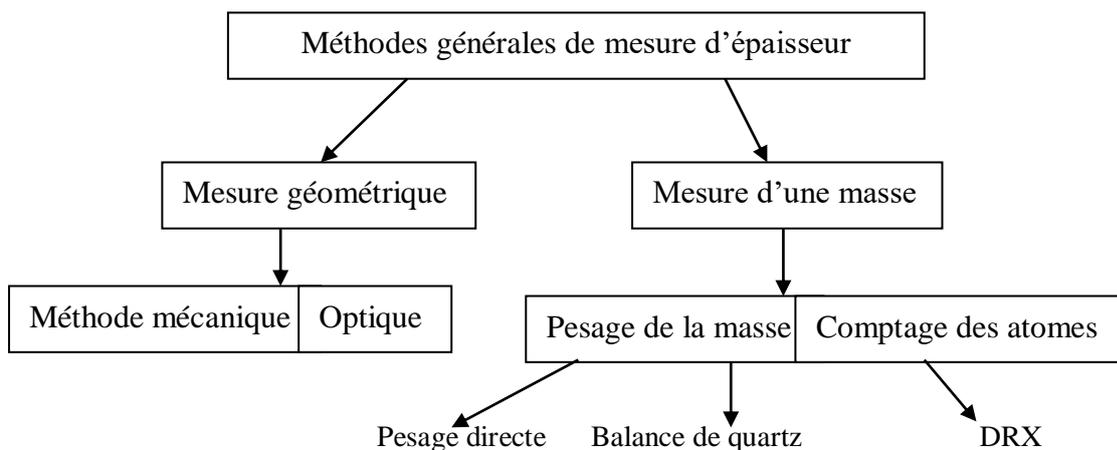


Figure II.7 : Méthodes générales de mesures d'épaisseur d'une couche mince.

1) Méthode de la pesée : Qui donne l'épaisseur e en fonction de la masse déposée m selon la relation:

$$e = \frac{m}{\rho S} \quad (\text{II.3})$$

Où S et ρ sont respectivement la surface et la masse volumique de la couche mince étudiée. On mesure la différence de masse entre le support nu et le support comportant la couche mince. Connaissant la surface et la masse du support utilisé, ainsi que la masse volumique de la couche mince, il est possible de connaître l'épaisseur de la couche mince appliquée sur le support. Il suffit de diviser la différence entre la masse mesurée après application de la couche mince et celle du support nu par le produit de la surface du support et de la masse volumique de la couche mince.

2) Méthode optique: Tolansky [71] a utilisé pour la première fois les franges d'égale ordre chromatique dans le but de déterminer l'épaisseur d'une couche mince.

Quant à la description du principe et de la méthode, nous renvoyons aux ouvrages de Tolansky [71,72].

Pour interpréter les interféro-grammes obtenus par réflexion, il utilise la formule simple :

$$n\lambda = 2d \quad (\text{II.4})$$

où n est un entier, λ la longueur d'onde et d l'épaisseur de l'interféromètre.

Si l'on ne tient pas compte des différents déphasages qui se produisent dans l'interféromètre, cette formule est valable pour tout interféromètre à lames à face parallèles éclairé par un faisceau de rayons parallèles tombant en incidence normale.

D'autres auteurs [73,74] ont interprété les franges F.E.C.0 (Fringes of Equal Chromatic Order) en introduisant dans la formule (II.4) un facteur correctif tenant compte de la variation, avec la longueur d'onde, des déphasages accompagnant les réflexions métalliques.

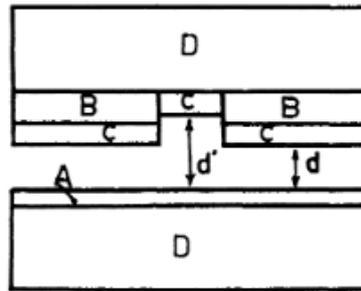


Figure II.8 : Interféromètre utilisé pour mesurer l'épaisseur d'un film mince [75].
A = semi-argenteure ; B = film mince ; C =métallisation ; D = lame de verre.

Technique expérimentale.

Un interféromètre identique à celui décrit par la Figure. II.8 est déposé sur la platine d'un microscope universel; la lumière sortant de l'objectif est envoyée sur la fente d'un spectroscopie à déviation constante de Pellin-Broca Figure II.9. On peut examiner les franges à l'œil ou les photographier à l'aide d'une chambre photographique adaptable sur le spectroscopie.

3) Méthode directe : La méthode la plus employée pour mesurer l'épaisseur et contrôler la vitesse de dépôt est la microbalance à quartz. Son principe est fondé sur le fait que la fréquence d'oscillation d'un cristal piézo-électrique de quartz varie avec sa masse.

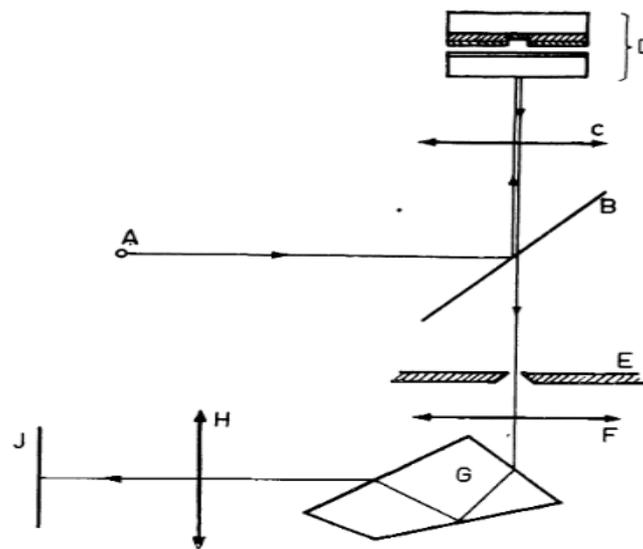


Figure II. 9 : Schéma de principe du montage utilisé pour obtenir les franges d'égale ordre chromatique [76].

A = source lumineuse polychromatique; B = miroir semi-transparent;
C=objectif du microscope ; D = interféromètre identique à celui de la figure II.8;
E = fente du spectroscope; F= objectif du spectroscope ; G = prisme de Pellin-Broca ;
H = objectif et oculaire ; J = plaque photographique.

II.1.2.2.3 Description d'un ensemble d'évaporation sous vide

Les matériaux à déposer sont chauffés par effet Joule, par bombardement électronique, par un faisceau laser ou par un arc électrique.

Un appareillage d'évaporation sous vide comprend les éléments suivants (voir la Figure II.10):

1. Une chambre à vide,
2. Un groupe de pompage,
3. Des jauges de mesure du vide,
4. Une source d'évaporation,
5. Un porte-substrats. Cet élément est souvent tournant de façon à uniformiser le dépôt,
6. Un appareil de mesure d'épaisseur de dépôts.

II.1.2.2.4 Chambre à vide (Enceinte)

L'enceinte d'évaporateur est une chambre à vide, de forme cylindrique en pyrex (verre résistant à haute température), de 29 cm de diamètre et 35 cm de hauteur. A l'intérieur de cette chambre on peut réaliser un vide de l'ordre de 10^{-7} mbar, assuré par un système de pompage simple. L'enceinte est isolée au niveau du toit et du support par deux joints de très bonne surface externe ce qui permet d'assurer la conservation du vide à l'intérieur de la chambre. Sur ces joints on étale une couche de graisse spéciale (graisse à vide), pour éviter l'apparition des micros fuites, ce qui permet de réaliser un excellent vide dans l'enceinte.

Les différentes composantes de l'enceinte :

- Un porte substrat en cuivre (Cu) monté sur un axe en cuivre fixé sur le toit.
- Un cache mobile : une plaque métallique, placée entre le porte substrat et le creuset et fixée sur une tige mobile à l'extérieur. Il permet de recouvrir le porte substrat avant et après l'évaporation, pour améliorer la qualité de la couche.
- Le porte source est constituée de deux bras métalliques, qui permettent de fixer le creuset et est terminé par deux électrodes en cuivre utilisées pour chauffer le creuset.
- le creuset : dans notre expérience on a utilisé un creuset de tungstène recouvert par une couche de céramique Al_2O_3 , ce qui permet d'éviter la contamination des couches de Nickel par les atomes tungstène (W) pendant l'évaporation.
- Un cache fixé au dessus de l'ouverture qui relie l'enceinte et le système de pompage. Il protège cette ouverture de tout corps étranger.

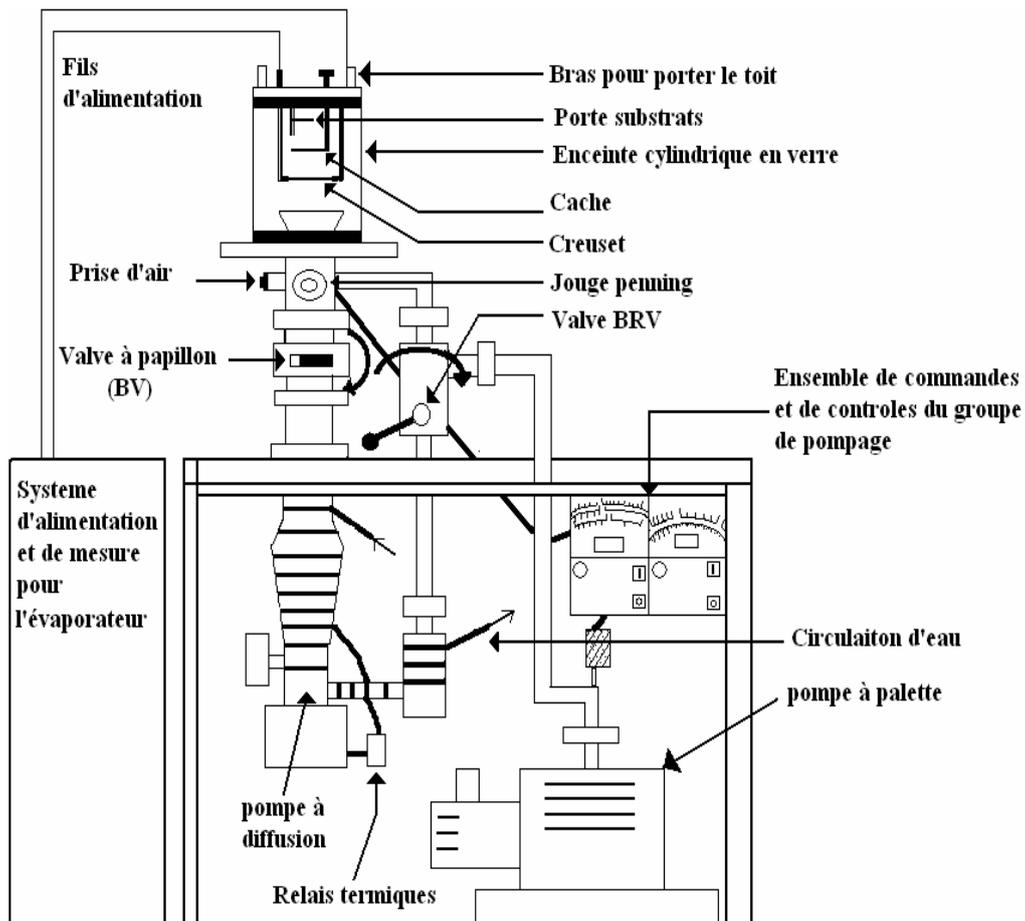


Figure II.10 : Schéma descriptif de l'évaporateur [76].

II.1.2.2.5 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 écimere [77] ou laser YAG.

Pour les mécaniciens, l'ablation laser correspond aux micro-usinages (micro perçage, usinage sélectif.. .) ; pour l'ingénieur des surfaces, l'ablation laser, connue sous le nom de **PLD** (*pulsed laser deposition*), consiste à vaporiser le matériau d'une cible au moyen d'un faisceau laser de grande puissance [78,79].

La Figure II.11 montre le schéma de principe de la méthode.

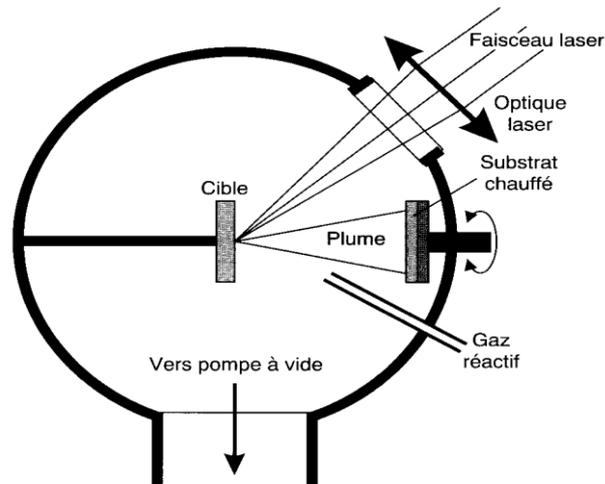


Figure II.11 : Schéma d'un système de dépôt par ablation laser [80].

Le faisceau laser est focalisé sur la cible au moyen d'une optique. Ainsi la source de vaporisation est externe au système, ce qui peut constituer un grand avantage, notamment lorsqu'on introduit dans l'enceinte de dépôt un gaz réactif qui permet d'obtenir une réaction chimique avec le matériau sous évaporation.

Enfin, le coût d'installation d'un système de PLD est largement moins onéreux qu'aux autres techniques. En revanche, faire des dépôts sur des substrats de grandes dimensions n'est pas facile en PLD en raison du caractère très directionnel de l'évaporation.

Par ailleurs, les mécanismes physiques qui régissent l'ablation laser ne sont pas simples et le pilotage de l'évaporation peut être complexe. Lorsque le rayonnement laser est absorbé par une surface solide, l'énergie est d'abord convertie en excitation électronique puis ensuite en énergie thermique, chimique ou mécanique. Il y a alors évaporation, ablation, formation d'un plasma ... Les espèces évaporées forment une << plume >> où on trouve des atomes, des molécules, des électrons, des ions, des agrégats et des particules de taille micronique.

Les propriétés des films minces peuvent être contrôlé par:

- Intensité du faisceau laser,

- température du support,
- pression de gaz tampon,
- angle d'incidence du revêtement plume.

Il existe plusieurs paramètres clés à prendre en compte pour l'ablation au laser:

- sélection d'une longueur d'onde avec une profondeur d'absorption minimale pour assurer un dépôt à haute énergie dans un petit volume pour une ablation rapide et complète,
- durée d'impulsion courte pour maximiser la puissance de crête et minimiser conduction vers le matériau de travail environnant,
- fréquence de répétition des impulsions - Si la fréquence est trop faible, toute l'énergie qui non utilisé pour l'ablation quittera la zone d'ablation permettant le refroidissement,
- qualité du faisceau, mesurée par la luminosité (énergie), la focalisation et l'homogénéité.

II.2 Outils de caractérisation physicochimiques et électriques des matériaux

II.2.1 Introduction

Le but de cette partie est de donner un aperçu des différentes techniques d'analyse que l'on peut être amené à utiliser dans le domaine de la microélectronique.

Les outils analytiques sont indispensables dans toutes sortes de recherches et les activités de développement. Sur la base des objectifs analytiques, les outils de caractérisation des matériaux peuvent être classés en trois domaines d'application majeurs - analyses physiques / structurales, analyses chimiques / élémentaires et analyses électriques, comme indiqué dans la Figure II. 12.

Les techniques les plus populaires sont répertoriées comme suit [81-83] :

II.2.1.1 Analyse physique/structurelle

Microscopie électronique à balayage (SEM),

Microscopie électronique à transmission (TEM),

Microscopie électronique à balayage en transmission (STEM),

Microscopie à faisceau ionique focalisé (FIB),

Microscopie à force atomique (AFM),

Microscopie capacitive à balayage (SCM),

Microscopie à force électrostatique (EFM),

Diffraction des rayons X (XRD),

Spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford (RBS),

Microscopie à effet tunnel (STM),

Diffraction d'électrons réfléchissante à haute énergie (RHEED),

Mesure de la dureté.

II.2.1.2 Analyse chimique / élémentaire

Spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) des rayons X,

Spectroscopie à dispersion de longueur d'onde (WDS) des rayons X,

Spectroscopie d'électrons Auger (AES),

Spectroscopie de masse des ions secondaires (SIMS),

Fluorescence X à réflexion totale (TXRF),

Spectroscopie électronique pour l'analyse chimique (ESCA), également appelée,

Spectroscopie de photo électrons sous rayons X (XPS),

Rayonnement synchrotron - spectroscopie de photoémission ultraviolette (SR-UPS).

II.2.1.3 Mesure des propriétés électriques

Sonde quatre points (résistance de la couche),

Mesure I – V (hauteur de barrière Schottky, SBH),

Profilage de résistance à l'étalement (SRP).

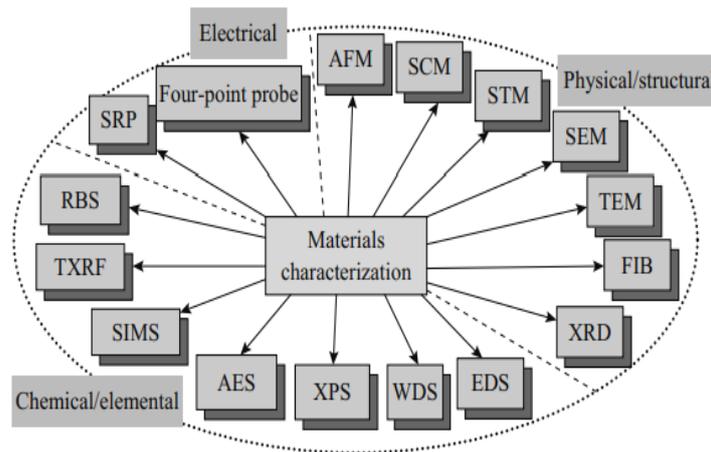


Figure II.12 : Outils populaires de caractérisation des matériaux, qui peuvent être catégorisé comme étant destiné aux analyses physiques / structurelles, chimiques / élémentaires analyses et analyses électriques [81].

D'un point de vue très général, les techniques de caractérisation peuvent être vues comme la réponse d'un matériau (ou d'un dispositif élémentaire) à une excitation (voir Figure. II. 13). On peut alors classer les techniques de caractérisation selon plusieurs critères. On peut par exemple les classer selon le phénomène physique mis en jeu (optique, électrique, magnétique.. ...) ou bien selon la localisation de l'analyse (en surface, en volume) ou encore selon la nature de l'élément détecté (électron, photon...).

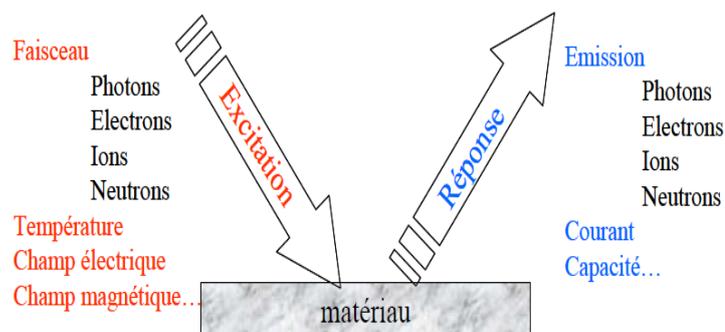


Figure II.13 : Description générale des techniques de caractérisation [84].

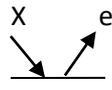
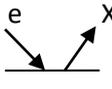
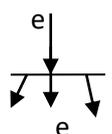
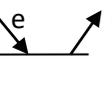
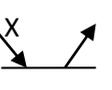
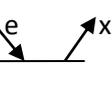
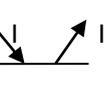
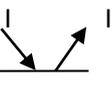
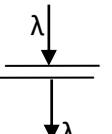
Chapitre II : Les techniques de dépôt et de caractérisations physicochimiques...

Le tableau indique les principales techniques d'analyse, autre qu'électriques. On indique à chaque fois le processus élémentaire d'interaction à la base de la technique.

($X \rightarrow e$, $e \rightarrow e$, $e \rightarrow X$, $e \rightarrow \lambda$, $I \rightarrow I$, $\lambda \rightarrow \lambda$).

Le type d'information obtenue et quelque indication sur ses potentialités (profil,...).

Tableau II.1: Techniques d'analyse, autre qu'électriques, pour la caractérisation des matériaux.

Méthodes	Faisceau primaire	Interaction	Information	Profondeur	Résolution de l'image	Profils
XPS	Rayon X ou Ultra violet		éléments stœchiométrie	5- 10Å°	0,2-1µm	Non
SEM	Electrons		éléments	>1µm	7-20Å°	Oui
TEM	Electrons		Défauts	50nm	1-2Å°	Non
AUGER ou AES	Electrons		éléments	0-5nm	>0,1µm	Oui
XRD	Rayon X		éléments stœchiométrie	>1µm	>1µm	Oui
WDS	Electrons		éléments	>1µm	>0,1µm	Non
RBS	Ions He ⁺		éléments désordre	<20µm	1-3µm	Oui
SIMS	Ions Cs ⁺ , O ₂ ⁻		éléments	<500Å°	>0,1µm	Oui
Absorption	Photon		défauts	Toute épaisseur		Non

II.2.2 Analyse physico-chimique (Caractérisation structurale)

II.2.2.1 Diffraction par rayon X (XRD)

II.2.2.1.1 Principe de la diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (X-Ray diffraction – XRD) est principalement utilisée pour identifier les phases cristallines présentes dans un matériau et leurs orientations cristallines. La diffraction est le résultat de l'interférence des ondes diffusées par chaque atome. Cette notion d'interférence prend toute son ampleur lorsque l'objet a une structure périodique. La méthode générale consiste à irradier l'échantillon avec des rayons X monochromatiques, et à mesurer l'intensité des rayons X diffusés élastiquement dans une direction donnée.

Les rayons X diffusés interfèrent entre eux, l'intensité présente donc des maxima dans certaines directions ; on parle de phénomène de «diffraction».

Le calcul des directions dans lesquelles un signal est émis permet d'obtenir une loi très simple. Des plans imaginaires parallèles d'indices (hkl) passant par les atomes et distants d'une valeur d_{hkl} (ou distance inter-réticulaire) peuvent être tracés. Les interférences sont constructrices si la loi de Bragg au premier ordre est satisfaite :

$$2d_{hkl} \sin \theta = \lambda \quad (\text{II.5})$$

Où θ est la moitié de la déviation et λ la longueur d'onde des rayons X.

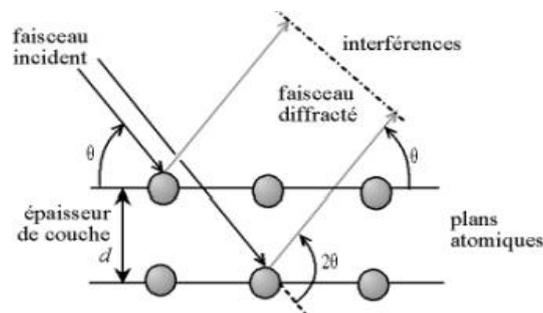


Figure II.14 : Représentation schématique de la loi de Bragg donnant les directions où les interférences sont constructrices pour un matériau cristallin [73].

II.2.2.1.2 Diffraction rasante et réflectométrie X

Il existe un angle critique de réflexion totale α_c pour lequel une grande partie du faisceau est réfléchi alors que le reste est absorbé dans une couche parallèle à la surface (α_c est de l'ordre de quelques dixièmes de degré).

Cette couche a une très faible épaisseur, inférieure à 10 nm (alors que la pénétration normale des rayons X usuels est de l'ordre d'une dizaine de μm) ; par diffraction et fluorescence, on obtient des informations précieuses sur cette couche.

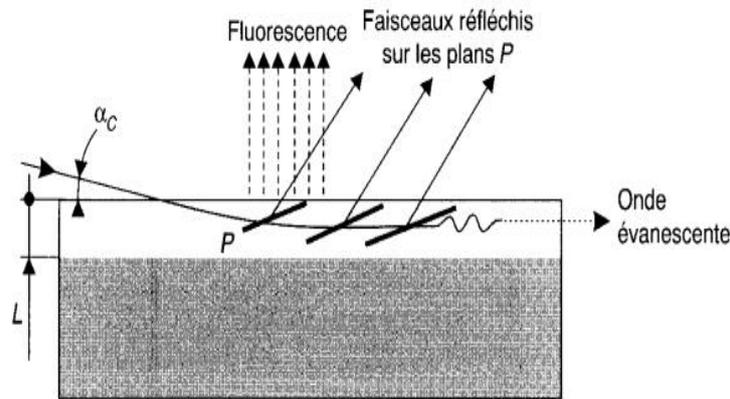


Figure II.15 : Diffraction et fluorescence X sous incidence rasante ; le rayonnement diffracté est forme de faisceaux parallèles [80].

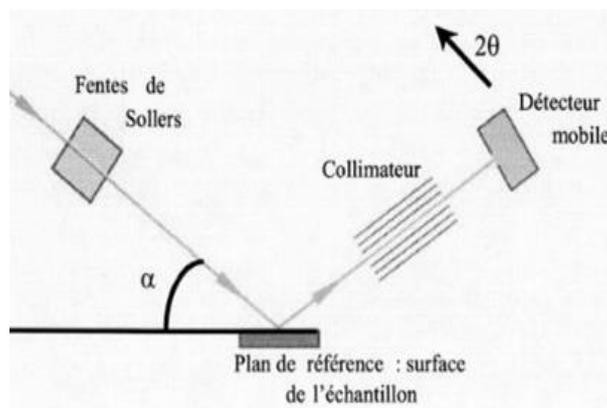


Figure II.16 : Configuration du montage de diffraction des rayons X en incidence rasante [85].

Dans l'analyse sous incidence rasante. L'échantillon reçoit un faisceau incident sous un angle α fixe égal à 0.5° , et le détecteur tourne sur un étendue de 10 à 100° dans l'échelle 2θ , elle permet aussi d'augmenter le volume diffractant et donc de mesurer des couches très minces, jusqu'à environ 10nm d'épaisseur [52].

L'incidence rasante peut être installée sur un goniomètre standard ; la Figure II.17 indique le schéma du montage.

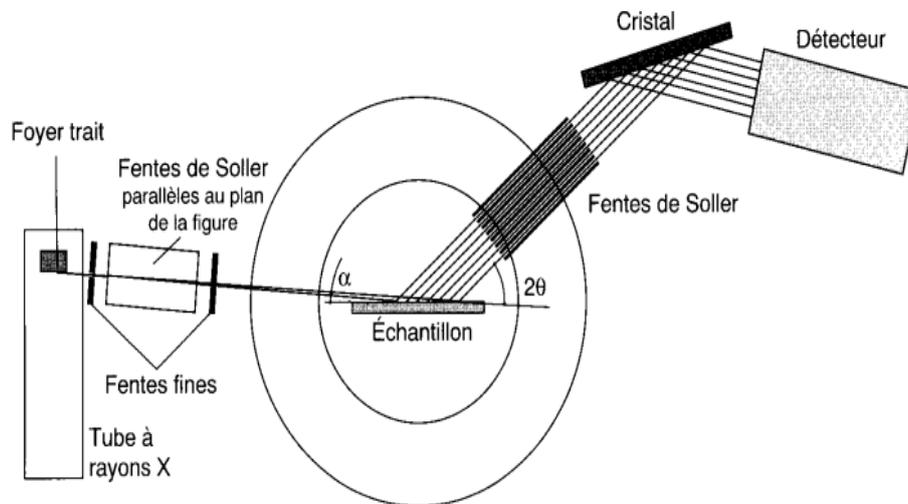


Figure II.17 : Montage de diffraction X sous incidence rasante [80].

II.2.2.2 La rétrodiffusion de Rutherford

II.2.2.2.1 Principe de la spectrométrie par rétrodiffusion d'ions légers (RBS)

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 II.18, 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 et une vitesse V_1 et l'atome cible est diffusé d'un angle avec une vitesse V_2 .

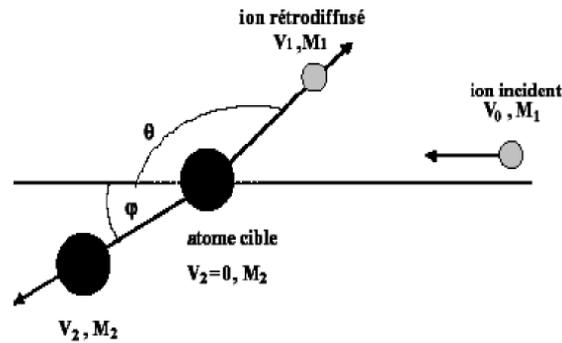


Figure II.18 : Schéma d'une collision élastique dans le système du laboratoire, entre un ion incident de masse M_1 et de vitesse V_0 arrivant sur un atome de la cible de masse M_2 au repos [86].

II.2.2.2 Montage de la méthode (RBS)

La rétro-diffusion 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. Un schéma de principe d'une expérience RBS est représenté sur la Figure II.19.

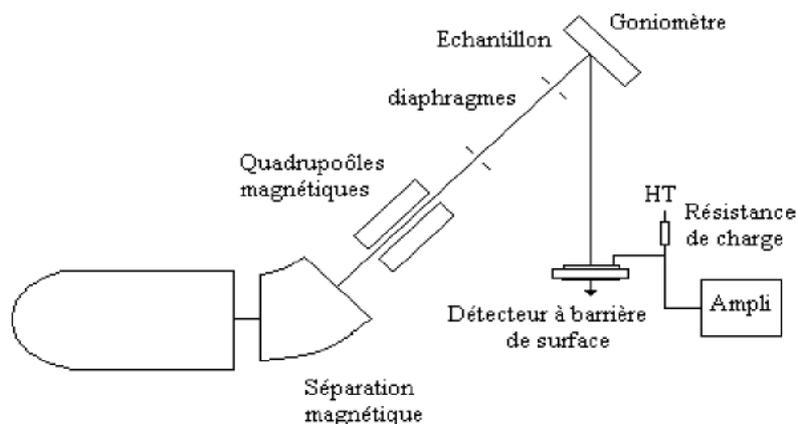


Figure. II.19 : Schéma de principe d'un montage RBS [87].

Chapitre II : Les techniques de dépôt et de caractérisations physicochimiques...

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 pour lequel les ions rétrodiffusés sont détectés avec une résolution de l'ordre de 10keV. Le RBS nous permet de [88,89] :

- Identifier les éléments et leurs concentrations de la cible,
- Mettre en évidence et localiser les impuretés dans l'échantillon,
- Fournir les profils de concentration des principaux constituants d'une cible par son épaisseur,
- Suivre la cinétique de croissance des phases intermédiaires,
- La détermination de l'épaisseur de la cible.

a. Analyse des couches minces

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

$$\Delta E = KE_0 - E_1' = \varepsilon Nt \quad (\text{II.6})$$

où : K : le facteur cinématique,

E_0 : énergie de projectile avant collision,

KE_0 : l'énergie rétrodiffusée à la surface du film,

E_1' : énergie de projectile après collision,

ε : pouvoir d'arrêt du matériau considéré donnée par des procédures empiriques en utilisant les tables de Ziegler et Chu [90],

N: la concentration atomique du matériau considéré ($N_{Ni}=9.13.10^{22}\text{at.cm}^{-3}$),

t : l'épaisseur de la cible.

À partir des spectres RBS, on fait déduire l'épaisseur de la couche, en évaluant la largeur à mi-hauteur FWHM (*Full Width at Half Maximum*) du pic de matériau dont on veut mesurer l'épaisseur.

FWHM est donnée par [91]:

$$FWHM = \Delta E = KE_0 - E'_1 = \varepsilon Nt \quad (II.7)$$

où FWHM est donnée en fonction de l'énergie des projectiles rétrodiffusés (voir la Figure II.20), E'_1 est l'énergie des projectiles chargés rétrodiffusés en profondeur d'épaisseur t avec E'_1 inférieure à $E_1 = KE_0$.

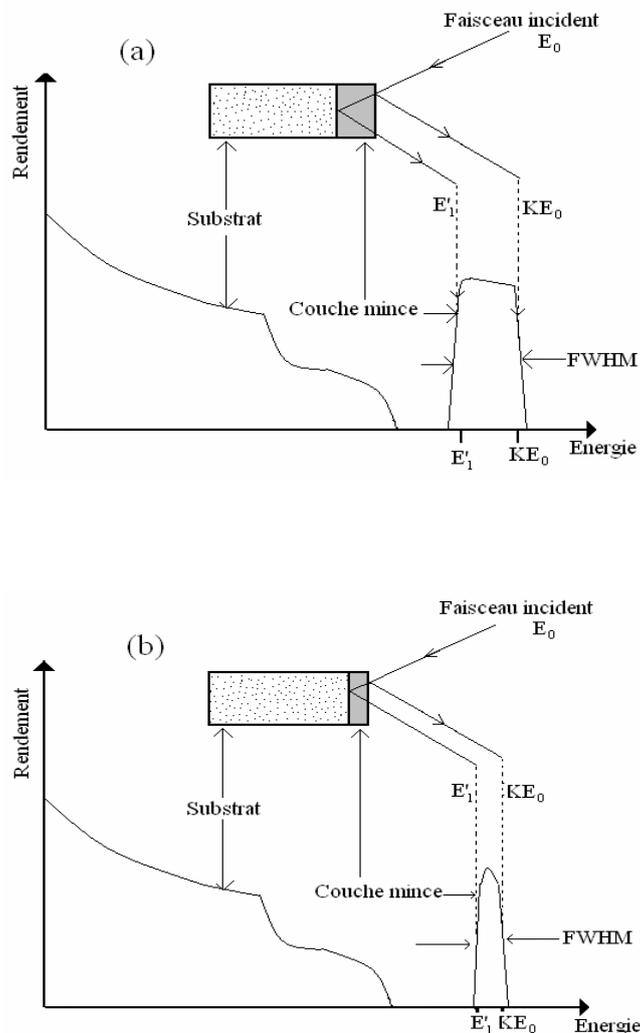


Figure II.20 : Schéma représentatif d'un spectre RBS avec la variation de FWHM en fonction l'épaisseur de la couche [92].

II.2.2.3 Spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS)

La spectroscopie de masse d'ions secondaires (Secondary Ion Mass Spectrometry – SIMS) repose sur l'analyse des ions secondaires obtenus par pulvérisation d'un échantillon (siliciure) par bombardement ionique. Cette technique permet de déterminer la concentration atomique des éléments présents dans la couche de siliciure durant la pulvérisation de celle-ci. La répartition des éléments selon la profondeur dans le film est ainsi estimée.

II.2.2.3.1 Principe de la mesure

Un faisceau d'ions primaires est utilisé pour pulvériser localement les couches analysées. Les ions primaires sont produits par une source « solide » produisant les ions Cs⁺.

Ce faisceau d'énergie d'ordre de 10 KeV interagit avec l'échantillon à analyser en pulvérisant la surface sur une épaisseur de l'ordre du quelque nanomètre, comme l'indique la Figure II.21 (à droite), des atomes et même des molécules sont arrachés à l'échantillon analysé qui seront séparés en fonction de leurs masse par un spectromètre de masse. Grâce à un spectromètre de masse, la composition des ions émis est déterminée de façon qualitative et quantitative en fonction de la profondeur de l'analyse. Le faisceau d'ions primaires balayé la surface de l'échantillon ainsi il forme un cratère. Nous obtenons un profil d'ions secondaires en fonction de temps d'analyse et la profondeur sondée.

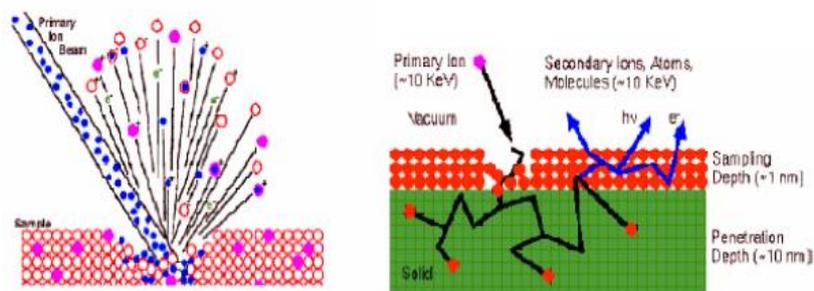


Figure II.21: Bombardement de l'échantillon [93,94].

II.2.2.3.2 Caractéristiques générales de l'analyse SIMS [95,96]

- la technique SIMS permet à détecter tous les éléments mêmes légers (H, B, Li...etc.) et de suivre les dopants dans les semi-conducteurs une analyse destructive puisqu'elle entraîne l'érosion de la surface à des profondeurs qui permet d'atteindre quelque micromètre.
- L'analyse SIMS est destructive puisqu'elle entraîne l'érosion de la surface à des profondeurs qui permet d'atteindre quelque micromètre.
- Il est possible d'étudier l'homogénéité de la surface ou de localiser des différentes phases.

II.2.2.4 Microscopie à force atomique (AFM)

II.2.2.4.1 Historique

C'est en 1986 que le premier microscope à force atomique voit le jour, G.Binnig et al.[97] ont mis au point cet appareil pour combler la lacune du microscope à effet tunnel inventé quatre ans plus tôt par le même G. Binnig et son compatriote H. Rohrer (prix Nobel de physique en 1986). Dans le cas du microscope à effet tunnel (STM), l'échantillon doit être conducteur alors que cette condition n'est pas limitante pour l'AFM.

II.2.2.4.2 Principe

Le principe de l'AFM consiste à déplacer une pointe située au bout d'un levier (cantilever en anglais) à la surface d'un échantillon (Figure II.22). Cet échantillon peut être conducteur ou non.

Les principaux composants de l'AFM sont le microscope, le laser, le cantilever avec la pointe appropriée, le miroir d'inclinaison, le cadran du photo-détecteurs, le capteur de force et les instruments de commande et d'enregistrement des signaux détectés.

Chapitre II : Les techniques de dépôt et de caractérisations physicochimiques...

L'étage du microscope comprend le scanner utilisé pour observer l'échantillon, la pointe et permet le placement de la pointe AFM par rapport à l'échantillon avant de commencer la mesure (Figure II.22). nous trouvons également, le porte échantillon et un capteur de force, pour maintenir et surveiller la pointe de l'AFM.

Signalons que vue la résolution nanométrique des mesures que permet une AFM, il est impératif de poser cet appareil sur une table anti-vibrations et ce, pour réduire le bruit et augmenter la résolution des images AFM obtenues.

Il existe trois familles de microscopie à force atomique actuellement [98] :

- **la microscopie en mode contact:** dans ce cas, la pointe est placée au contact de la surface étudiée.
- **la microscopie en mode non-contact ou résonnant:** la pointe est placée à quelques dizaines de nanomètres de la surface à analyser.
- **la microscopie en mode intermittent:** la pointe vient au contact de la surface de manière intermittente.

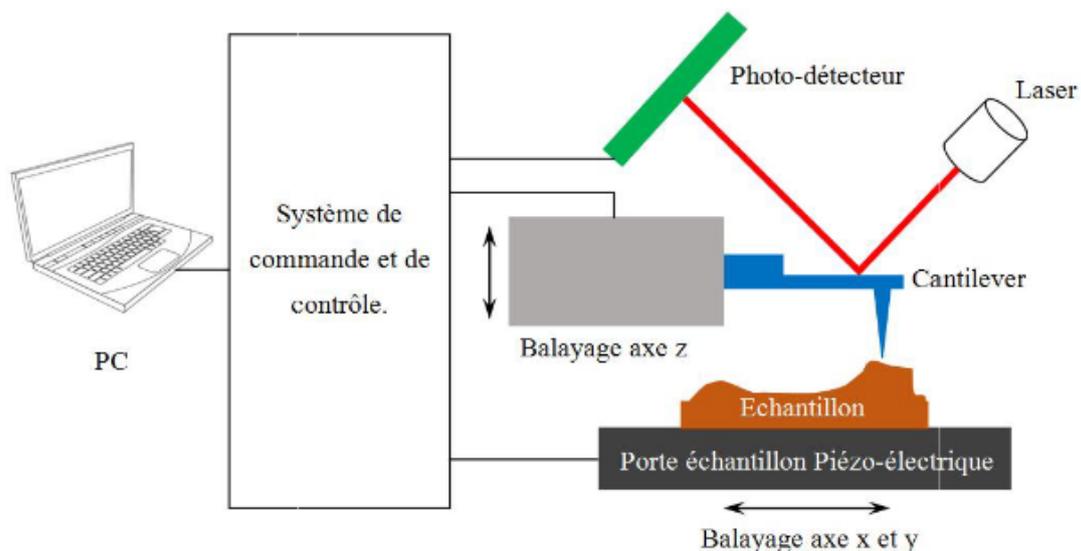


Figure II.22 : Principe de fonctionnement et de la mesure par l'AFM [99,100].

Chapitre II : Les techniques de dépôt et de caractérisations physicochimiques...

Le principe de cette analyse consiste à mesurer la force d'interaction entre l'atome du bout de la pointe et les atomes de la surface.

La pointe est solidaire d'un bras de levier et l'échantillon est déplacé devant la pointe. Quand deux atomes (celui de la pointe et celui de la surface) se font face, ils s'attirent par interaction de Van der Waals. En mesurant la déflexion du bras du levier, on obtient une mesure directe de la force pointe-substrat. La déflexion du bras du levier peut être mesurée par microscopie tunnel, interférométrie optique ou plus simplement par la déflexion d'un faisceau laser réfléchi par un miroir monté à l'arrière du bras de levier.

Le faisceau réfléchi tombe sur deux diodes électroluminescentes en opposition; une petite déviation du faisceau donnera un signal différentiel aisément mesurable. Des forces aussi faibles que 10^{-9} peuvent ainsi être détectées. L'AFM permet d'accéder à une mesure quantitative de la rugosité des films, ainsi qu'à la morphologie et à la taille des grains.

NB :

La microscopie à force atomique est utilisable sur des échantillons conducteurs ou non. Cette technique permet d'obtenir des résolutions verticales inférieures à 1 Å et une résolution latérale comprise entre 1 et 5 nm. Cette technique est non destructive et elle permet de visualiser des échantillons mous.

L'intérêt de cette technique est sa résolution élevée. Les résolutions latérales sont de l'ordre de quelques nanomètres tandis que les résolutions verticales sont inférieures au nanomètre.

Dans notre étude, l'AFM a été utilisé pour déterminer les propriétés morphologiques des films minces. Deux paramètres ont été caractérisés :

- l'excursion (Pic-to-Valley) représentant la différence entre le point le plus haut et le plus bas mesurés sur la surface ;

- la moyenne quadratique de la rugosité, nommée RMS (Root Mean Square), définie selon la relation [30] :

$$RMS = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (Z_i - \bar{Z})^2}{N}} \quad (II.8)$$

où Z_i , \bar{Z} et N définissent respectivement la hauteur locale, la hauteur moyenne de la surface caractérisée et le nombre de points mesurés. Cette technique permet de déterminer l'évolution de la topographie de surface des couches minces de siliciure en fonction de différents paramètres de formation (type de dopage du substrat, préparation de surface ou recuit).

II.2.3 Analyse électrique (mesure de la résistivité)

La résistivité et la conductivité varient sur plusieurs ordres de grandeur. Pour les supraconducteurs $\rho = 0$ et pour les métaux communs $\rho \sim 10^{-6}$ – 10^{-8} Ωm . Pour de bons isolateurs $\rho \sim 10^{12}$ – 10^{16} Ωm .

Les semi-conducteurs comme Si et Ge se situent entre les deux, généralement dans la gamme 10^{-2} – 10^2 Ωm . La résistivité électrique est définie en fonction de la figure. II.23, où la résistivité ρ est donnée par:

$$\rho = \frac{VA}{IL} [\Omega.m] \quad (II.9)$$

et le courant I est mesuré en ampères, la chute de tension V en volts et les dimensions en mètres.

La technique la plus simple consiste à mesurer la chute de tension et le courant à travers l'échantillon. Si un voltmètre et un ampèremètre sont utilisés, cela s'appelle la mesure $I - V$ (Figure. II.23(a)).

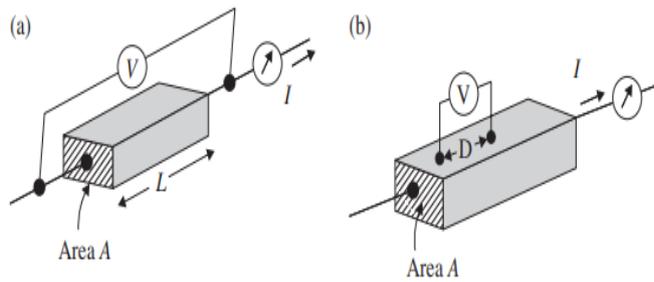


Figure II.23 : Deux façons de mesurer la résistivité électrique [101]

(a) La méthode I–V utilisant un voltmètre et un ampèremètre.

(b) La méthode de la sonde de potentiel utilisant deux contacts supplémentaires pour mesurer la chute de tension.

Lorsque les contacts aux extrémités de l'échantillon ont une résistance appréciable, comme dans de nombreuses expériences sur les métaux et les semi-conducteurs, la méthode I–V simple est sujette à de graves erreurs. La Figure. II.23(b) illustre la méthode de sonde de potentiel dont deux électrodes supplémentaires sont utilisées pour éliminer les erreurs associées à la résistance de contact.

Dans cette technique, la chute de tension est mesurée aux bornes des sondes, et la séparation des sondes D remplace la longueur d'échantillon L. Les chutes de potentiel utilisées sont la moyenne obtenue pour les deux sens du flux de courant. Cette procédure élimine certaines des erreurs causées par les effets thermoélectriques ou la rectification des limites. Une amélioration supplémentaire est obtenue en utilisant un potentiomètre qui consomme très peu de courant. Avec cette méthode, la résistivité est [101].

$$\rho = \frac{V_D A}{ID} [\Omega.m] \quad (II.10)$$

où V_D est la chute de potentiel à travers les sondes et D est la distance entre les sondes. La méthode de la sonde de potentiel peut être utilisée pour les mesures DC et AC. Une forme d'échantillon longue et mince définit la direction actuelle du flux. Ceci est particulièrement important dans les matériaux anisotropes où les directions de courant et de champ divergent souvent. Pour simplifier les schémas de champ, des mesures électriques sont prises le long des axes principaux chaque fois que possible.

L'objectif de l'expérience suivante est de mesurer les résistances des couches (Ni/Si) en fonction de la température et du temps de recuit. La résistance de la couche est mesurée par la méthode des quatre points. Cette technique sera présentée en détaille dans le troisième chapitre.

II.3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons parlé des différentes étapes de fabrication des couches minces: la description du système d'évaporation chauffé par effet Joule. Les différentes étapes de déposition de Ni poudre sur des substrats de Si (100) ainsi les méthodes de caractérisations de nos échantillons sont décrites.

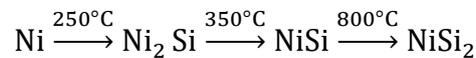
Résultats Expérimentaux et Discussions

III.1 Introduction

Les couches minces métalliques jouent un rôle très important dans presque tous les domaines de la technologie moderne, et plus particulièrement en microélectronique [102].

Par exemple, lors de l'élaboration des circuits intégrés à très large échelle d'intégration (ULSI), une intégration se produit à l'interface du film métallique et du substrat de silicium conduisant généralement à la formation d'une couche intermédiaire de siliciure [103]. Les phénomènes résultant de cette interaction conditionnent la qualité et la durée de vie des appareils électroniques.

Dans la plupart des études des films relativement épais de siliciure sont formés à partir d'une épaisseur initiale de métal déposé de 50 à 100 nm. Pour ces gammes d'épaisseur il a été montré que la séquence de formation des phases du siliciure de nickel pour un budget thermique croissant est la suivante [104-107] :



L'objectif de notre travail consiste à étudier l'effet de la température et du temps de recuit sous vide RCA sur le système binaire Ni/Si. Pour cela nous étudierons les structures Ni/Si élaborées en déposant deux couches minces de Nickel d'épaisseurs égal à 56nm et 35nm sur le substrat de silicium monocristallin Si (100) par PVD et par évaporation thermique par effet Joule.

Ces différents échantillons (Ni(56nm)/Si(100) et Ni(35nm)/Si(100)) ont été ensuite recuits sous vide à différents budgets thermique(différents temps et températures) comme il est mentionné dans le tableau III.1.

Tableau III.1 : les différents traitements appliqués aux deux systèmes Ni(56nm)/Si(100) et Ni(35nm)/Si(100)

T(°C)	30 minutes		45 minutes		60 minutes	
	Ni(35nm/Si)	Ni(56nm/Si)	Ni(35nm/Si)	Ni(56nm/Si)	Ni(35nm/Si)	Ni(56nm/Si)
350	+	+	+	+	+	+
500	+	+	+	+	+	+
650	+	+	+	+	+	+
750	+	+	-	-	-	-

La caractérisation de couches ainsi obtenues a été faite par les techniques suivantes :

- La diffraction des rayons X (DRX) pour la structure des films (propriétés structurales).
- La technique des quatre pointes pour La mesure de la résistivité électrique
- L'étude de rugosité de surfaces à été réalisée à l'aide de la microscopie à force atomique (Atomic Force Microscopy) ou AFM.

Ce chapitre décrit les principes fondamentaux des outils d'analyse et de caractérisation utilisés dans ce travail de thèse. Le but est d'observer spécifiquement le siliciure de nickel selon différentes « perspectives » afin de mettre en avant les corrélations entre les observations macroscopiques et microscopiques ou encore les propriétés électriques face aux propriétés morphologiques.

III.2 Réalisation de dépôt

Les couches minces de Ni/Si (100) ont été préparées par évaporation sous vide(PVD), avec chauffage par effet Joule. Les dépôts ont été fait au niveaux :

- Du laboratoire ENMC (Elaboration des nouveaux matériaux et caractérisation) à l'université F.Abbas de Sétif élaborés par évaporation sous vide, par effet Joule à l'aide d'un évaporateur de marque ALCATEL MECA 2000.
- Et laboratoire LEM ' Labo Electro.Chimie 'à l'université F.Abbas de Sétif.

Les substrats sont placés sur le port substrat à une distance de 22 cm au dessus des creusets en tungstène, qui porte le matériau que l'on désire à évaporer.

Le nickel massif pur (99.999%) est déposé sur les substrats du silicium jusqu'à une épaisseur de 560 Å indiquée par une microbalance à quartz, avec un courant de chauffage du creuset de 160 A et une vitesse de dépôt de 1 Å /s dans un intervalle de pression situé entre $6.04 \cdot 10^{-6}$ à $2.50 \cdot 10^{-5}$ mbar. La vitesse de dépôt atteint 0,1 Å /s à partir de 200 A, considérée comme étant le début d'évaporation du nickel.

NB : fusion du creuset à 230A.

III.2.1 Nature des échantillons

Sur des plaquettes de silicium monocristallin, de type p, Si(100) ayant une résistivité comprise entre 12 et 20Ω.cm et d'épaisseur 400μm et après une préparation de surface HF, deux couches de Nickel sont déposés d'épaisseurs égal à 56nm et 35nm par PVD (Physical Vapor Deposition) et par évaporation thermique par effet Joule.

Dans le but d'étudier la stabilité de l'interface des systèmes Ni(56nm)/Si et Ni(35nm)/Si en fonction de la température, nous avons fait subir des recuits thermiques classique sous vide RCA à nos échantillons, aux températures de 350, 500, 650 et 750°C pendant 30 minutes pour les deux systèmes.

III.2.2 Le matériau utilisé

Le matériau utilisé dans cette étude est le Nickel pur 99,99%. Les données ci-dessous résume des informations plus détaillées sur les propriétés physiques, mécaniques et chimiques du nickel pur peuvent être trouvées dans la littérature [108].

a. Propriétés physiques

- **Général.** Le nickel (symbole Ni) est le numéro 28 dans le tableau périodique des éléments. Les trois métaux - fer, nickel et cobalt - constituent le groupe de transition de la quatrième série du tableau périodique. Le poids atomique du nickel est de 58,6934, représentant un composite de cinq isotopes stables.
- **Structure en cristal.** La structure normale du nickel sur toute la plage de températures jusqu'au point de fusion est cubique face centrée (cfc). La constante de réseau de la forme cfc est: $a=0,35167$ nm à 20°C (68°F).
- **Densité.** La densité du nickel à 25°C (77°F) est de 8,902 g/cm³. La densité du nickel liquide à son point de fusion est de 7,9 g/cm³ et, avec l'augmentation de la température, tombe approximativement linéairement à 7,0 g/cm³ à 2500 K (-2227°C ou 4040°F).

b. Propriétés thermiques. Les points de fusion et d'ébullition du nickel sont respectivement de 1453°C (2647°F) et d'environ 2730°C (4946°F). Les autres propriétés thermiques importantes sont les suivantes:

- Coefficient de dilatation thermique linéaire: 13,3 $\mu\text{m}/\text{m.K}$ de 0 à 100°C ,
- Chaleur spécifique: 0,471 kJ/kg.K à 100°C (212°F) ,
- Température de recristallisation: 370°C (698°F) ,
- Conductivité thermique: 82,9 W/ m.K à 100°C (212°F).

c. Propriétés électriques. La résistivité électrique du nickel pur est négligeable à des températures extrêmement basses mais augmente avec l'augmentation de la température et l'augmentation des quantités d'impuretés. La résistivité du nickel à 20°C (68°F) est de 68,44 n Ω .m et la conductivité électrique est de 25,2% IACS.

Le recuit thermique de nos échantillons a été effectué au niveau du laboratoire ENMC (Elaboration des nouveaux matériaux et caractérisation) à l'université F.Abbas de Sétif, à l'aide d'un évaporateur de marque Edward dont le système de pompage (pompe à palette et pompe à diffusion à huile) assure un vide secondaire de 2.10^{-6} torr dans un tube de quartz, qui contient les échantillons que l'on veut traiter thermiquement sous vide. Ce tube est placé ensuite dans un four tubulaire (Figure III.1).

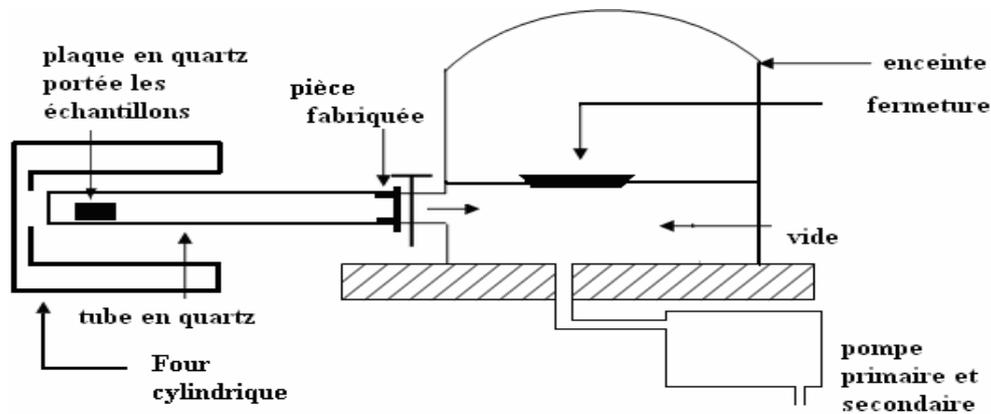


Figure III.1 : Système de recuit sous vide [109].

III.3 Méthodes expérimentales et matériaux utilisés

Nous avons élaboré 20 échantillons de différentes épaisseurs de Ni (différents temps de dépôt): 10 échantillons d'épaisseurs 35 nm et 10 autres d'épaisseurs 56nm sur Si (100).

Une fois les dépôts réalisés, il est indispensable de les caractériser à fin de connaître certaines propriétés: la structure cristalline et la résistivité électrique.

III.3.1 Techniques de caractérisations physico-chimique et électrique

Pour déterminer la structure cristalline et les différentes phases formées et la variation morphologique des microstructures au cours des traitements thermiques, on a employé les techniques de caractérisation suivantes :

III.3.1.1 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X [110-112] est principalement utilisée pour identifier les phases cristallines présentes dans un matériau et leurs textures (voir chapitre II).

Dans le diffractomètre, le faisceau incident est rasant et fixé à un angle donné (entre 0.5 et 2°) et le détecteur parcourt une large gamme angulaire pour rechercher les plans en condition de Bragg. Les rayons X ont été produits à partir d'une source de radiation $\text{CuK}\alpha$, ayant une longueur d'onde égale à 1,540593 Å. Nous avons basé sur la fiche JCPDS N° 47-1049, pour identifier les différents pics de diffraction mesurés de nos couches minces.

Le scan l'angle variait de 2θ de 25 ° à 80 ° avec un pas de 0,01 et à une vitesse de 1,57 min.

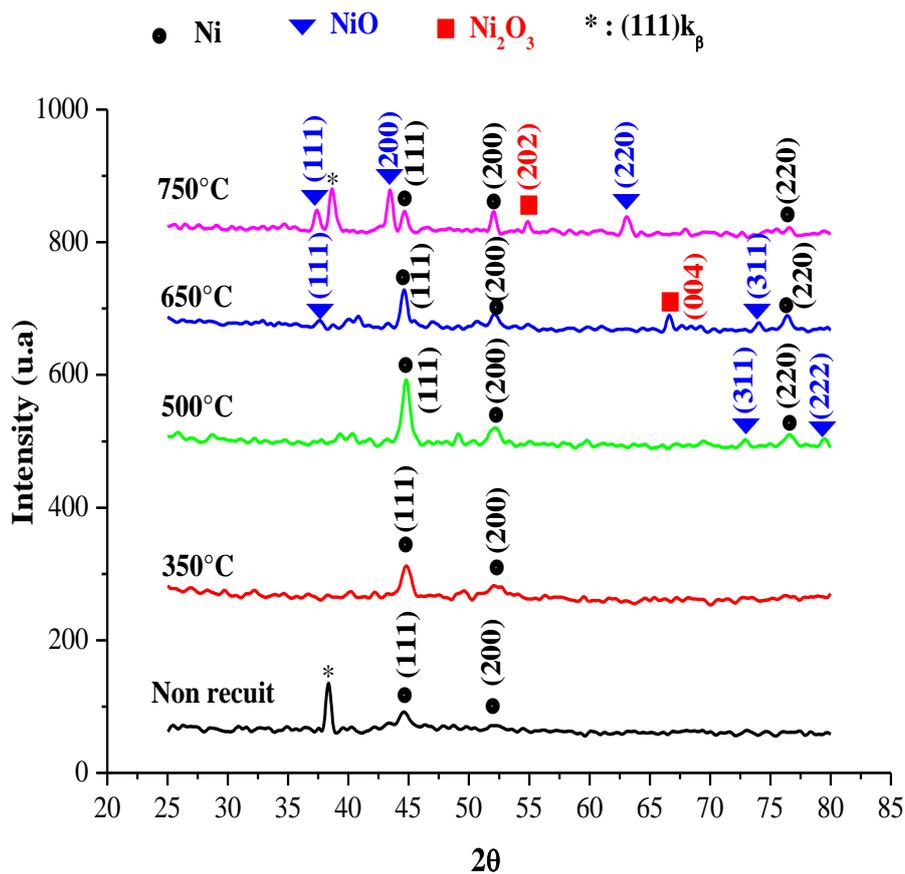


Figure III.2: Spectres de diffraction des rayons X (XRD) du système Ni(35nm)/Si après des températures de recuit de 350°C à 750°C à 30 minutes.

La Figure III.2 et la Figure III.3 montrent des motifs XRD d'échantillons Ni/Si recuit à différentes températures (350, 500, 650 et 750°C) pendant une durée de 30 min, les échantillons ont des épaisseurs de 35 et 56 nm.

Les données XRD montrent clairement des pics distincts à 2θ de 44.82, 51.95 et 76.47. Les pics ont été identifiés à partir de (carte JCPDS n°04-0850) sous forme de pics de particules de Ni avec différents plans de diffraction (111), (200) et (220).

Le modèle XRD a révélé la formation de la phase NiO à 37,47, 44,58, 63,09, 74,59 et 79,47° qui sont attribués aux plans de diffraction (111), (200), (220), (311) et (222) (carte JCPDS n° 47-1049).

Les autres pics, observés aux angles 2θ de 31,32, 54,95 et 66,59, ont été identifiés comme Ni₂O₃ correspondant aux plans (002), (202) et (004) respectivement.

Un pic à 2θ de 38,33 (*) est fréquemment observé qui correspond à (111)K_β du grand pic. Les résultats obtenus confirment la présence de Ni sur Si, mais le recuit des échantillons à plus de 350°C conduit à une formation assez homogène d'un film NiO contenant une petite quantité de Ni₂O₃ comme impuretés.

Les échantillons recuits avec 56 nm d'épaisseur font ne montre pas la présence d'impuretés Ni₂O₃.

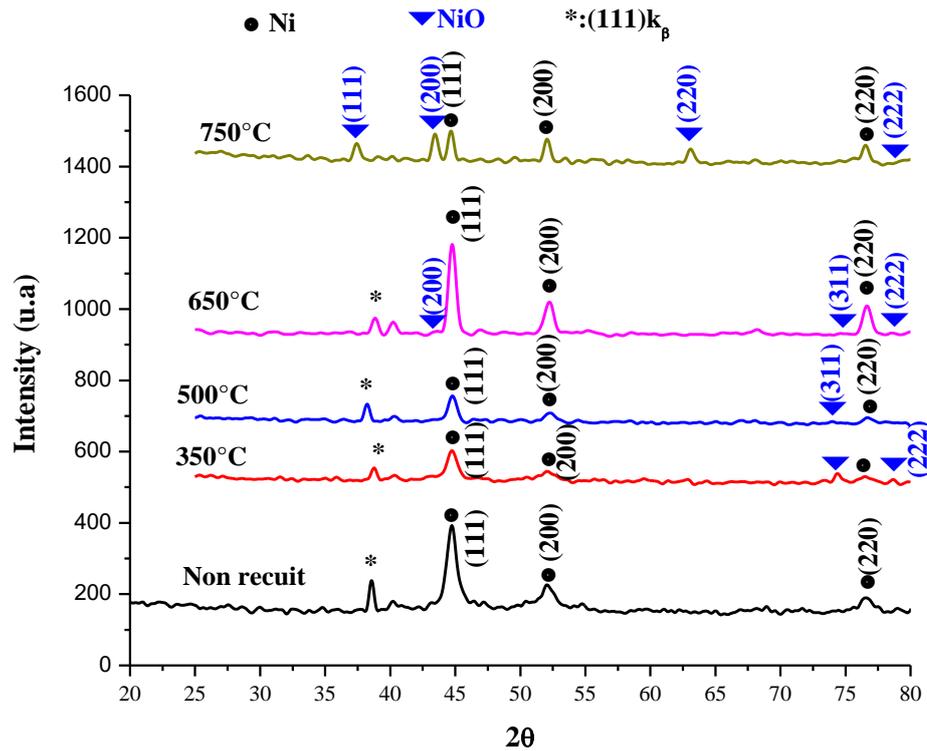


Figure III.3: Spectres de diffraction des rayons X (XRD) du système Ni(56nm)/Si après des températures de recuit de 350°C à 750°C à 30 minutes.

Des films minces de siliciure de nickel ont également été analysés en utilisant un angle de regard XRD. Les pics obtenus dans les diffractogrammes (Figure III.4 et Figure III.5) ont été comparés au fichier de diffraction sur poudre du Comité international pour les données de diffraction (JCPDS Card 85-0901) pour l'indexation.

Les diffractogrammes montrent les pics XRD obtenus alors que l'échantillon était chauffé de 350 à 750°C. Les pics de nickel et de siliciure sont concentrés dans la gamme 2 Thêta de 42 à 50°; le pic à 44,82° est celui du nickel, en raison de la dilatation thermique, décalage du pic. Lorsque l'échantillon atteint une température supérieure à 350°C, de nombreux petits pics apparaissent à 45,51°, 46,94° et 49,1° qui correspondent respectivement aux mono siliciures NiSi (211), NiSi (121) et NiSi (220). Ceci indique qu'un film mince de siliciure de nickel avec une orientation préférentielle (211) a été préparé.

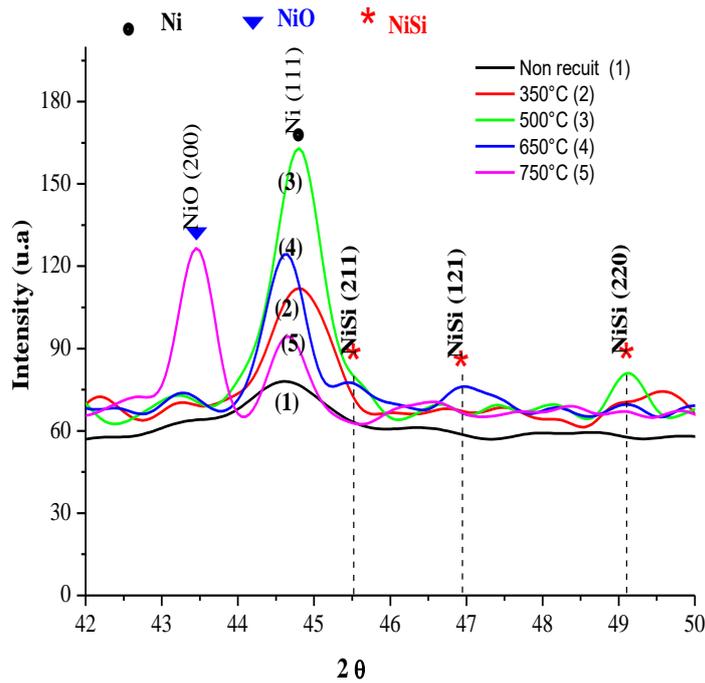


Figure III.4: Spectres de diffraction des rayons X (XRD) ($42^\circ < 2\theta < 50^\circ$) du film Ni (35nm)/Si après des températures de recuit de 350°C à 750°C à 30 minutes.

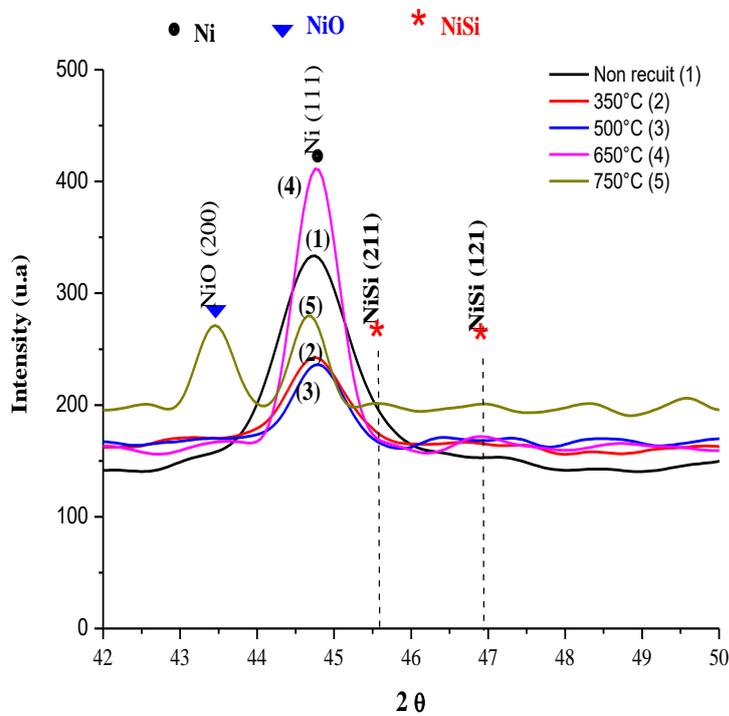


Figure III.5: Spectres de diffraction des rayons X (XRD) ($42^\circ < 2\theta < 50^\circ$) du film Ni (56nm)/Si après des températures de recuit de 350°C à 750°C à 30 minutes.

III.3.1.2 Caractérisation électrique

L'objectif de l'expérience suivante est de mesurer des résistances de couches (Ni/Si) en fonction de la température et du temps de recuit.

1) Rappel sur la méthode des quatre pointes

La mesure de résistivité quatre pointes est une mesure de résistance de surface [113-115]. On l'utilise couramment dans l'industrie microélectronique lors des caractérisations électriques des dispositifs.

La résistance carrée est mesurée par la méthode des quatre pointes. Cette technique nécessite simplement une source de courant (on impose I) et un voltmètre (on mesure ΔV).

Il existe plusieurs configurations spatiales des pointes sur la surface. La Figure III.6 représente le montage en ligne et en carré des quatre pointes. La résistance de la couche est donnée par [116] :

$$R_S = K \left(\frac{\Delta V}{I} \right) \quad [\text{Ohm/Sq}] \quad (\text{III.1})$$

ΔV : Le potentiel entre les pointes 2 et 3 induit par le courant I passant entre les pointes 1 et 4

K : Une constante dépendant des paramètres géométriques de la disposition des pointes.

$$K = \left(\frac{\pi}{\log 2} \right) = 4,5234 \quad \text{pour les pointes alignées} \quad (\text{III.2})$$

$$K = 2 \left(\frac{\pi}{\log 2} \right) = 9,0468 \quad \text{pour la configuration en carré} \quad (\text{III.3})$$

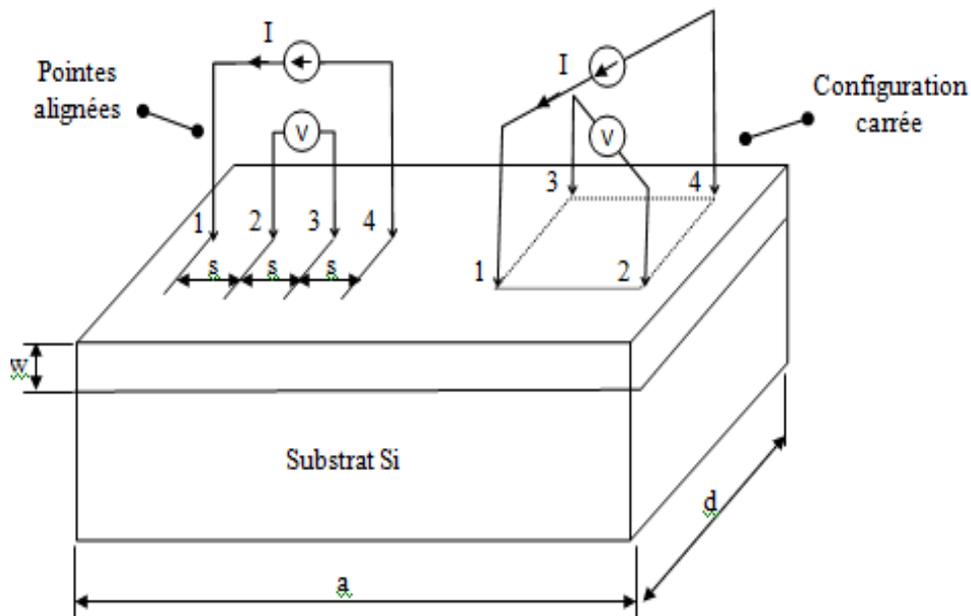


Figure III.6 : Disposition des pointes de mesure sur l'échantillon.

Connaissant l'épaisseur w de la couche mince déposée, on peut déduire la résistivité de la mesure de quatre points :

$$\rho = R_S \omega \quad (\text{III. 4})$$

1) Effet de la température de recuit sous vide RCA et de l'épaisseur de la couche sur la résistance carrée R_S .

Afin de suivre la stabilité à haute température du système Ni(35nm)/Si(100) et Ni(56nm)/Si(100), des mesures de résistances carrées ont été réalisées, après recuits RCA à différentes températures. Les résultats sont présentés sur la Figure III.7.

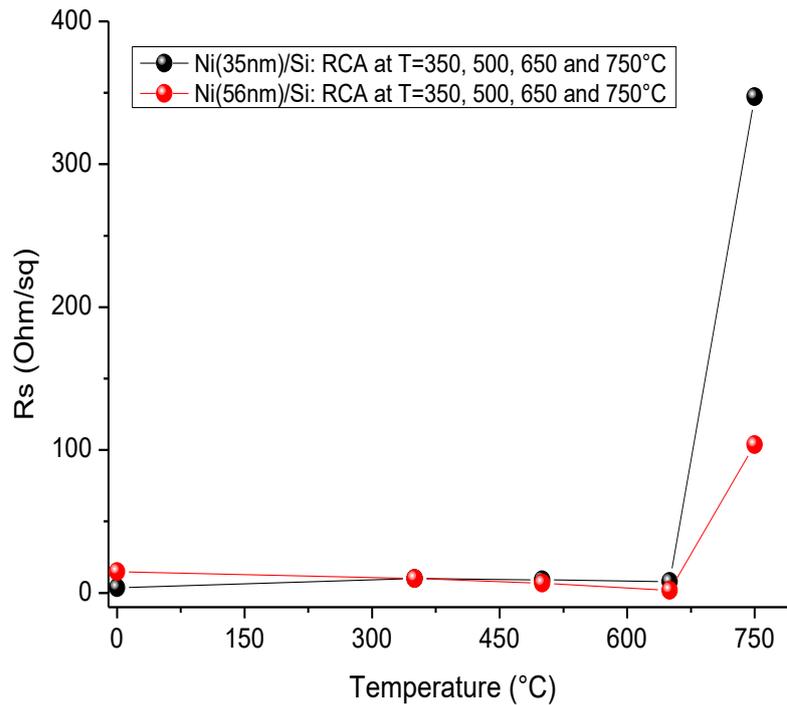


Figure III.7: Evolution de la résistance carrée R_s pour différents températures de recuits RCA des deux systèmes Ni(35nm)/Si et Ni(56nm)/Si pendant 30 minutes.

On peut constater que les films de (NiSi) sont stables entre 0°C et 650°C. La résistance carrée du film (NiSi) obtenue est de l'ordre de 7,6(Ω /sq), valeur tout à fait acceptable pour la réalisation de contact électrique [117-119]. En conséquence, cette faible résistance a été obtenue aussi par K.M. Lee et al [120] dans la plage de température 500~800°C.

La rampe utilisée n'a, en termes de R_s , que peu d'influence sur la dégradation du film : le seul point d'écart se situe à 750°C, où on constate que la résistance passe à une valeur maximale égale à 103 (Ω /sq) et 340(Ω /sq) respectivement des systèmes Ni(35nm)/Si et Ni(56nm)/Si.

La résistance carrée élevée à haute température correspond au Monoxyde de nickel NiO(111) et NiO(220) formées pour le substrat Ni(56nm)/Si et Trioxyde de dinickel Ni₂O₃(202) pour le substrat Ni(35nm)/Si .

Pour mieux voir l'effet de l'épaisseur de la couche de Nickel sur la résistance carré, nous avons préféré de représenter les courbes superposées. Nous constatons qu'il y a une différence significative à des températures supérieures à 650°C. Cela nous a permis aussi de conclure que plus l'épaisseur de la couche est faible plus la valeur de la résistance R_s est grande, et ce pour des températures supérieures à 650°C.

2) Effet du temps de recuit sous vide RCA sur la résistance carrée R_s

La Figure III.8 représente l'effet du temps du recuit sur la résistance carrée pour différents températures des échantillons Ni(56nm)/Si. La figure montre clairement que pour des temps du recuit inférieurs à 30min la résistance carrée décroît considérablement pour les trois valeurs de températures. Au delà de ce temps la résistance carrée se stabilise au tours de 10 , et 3 Ohm/sq pour des températures 350, 500 et 650°C respectivement. Cette résistance est plus importante lorsque la température est faible.

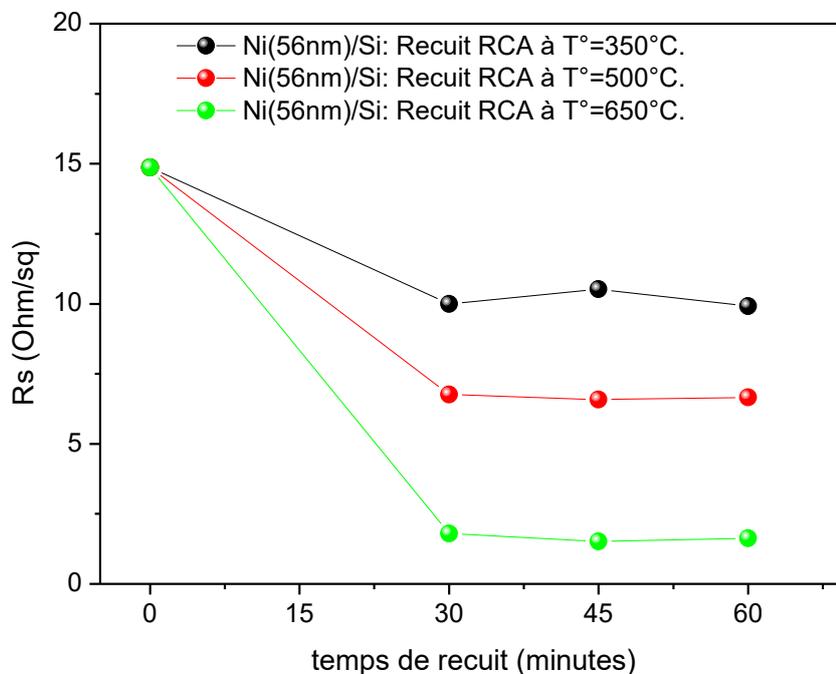


Figure III.8 : Evolution de la Resistance carré R_s pour différents températures et à différents temps du recuits des échantillons Ni(56nm)/Si.

D'après la Figure. III.9, on remarque que la résistance carrée est sensiblement constante pour les deux premières températures à savoir 350°C et 500°C pour différents temps (de 0 à 60min) et elle est de l'ordre de 9,9 (Ohm/sq). Mais pour la température 650°C, la valeur de R_s est stable pour les premiers temps de recuit jusqu'à 30minute puis elle change d'allure et passe par un maximale à 45 minute du temps de recuit puis elle décroît à 60 minute pour la même température.

Ce point maximal à 45 min peut être expliqué par la formation de Trioxyde de dinickel $Ni_2O_3(202)$ représenté sur la Figure. III.10, des spectres de diffraction des rayons X (XRD).

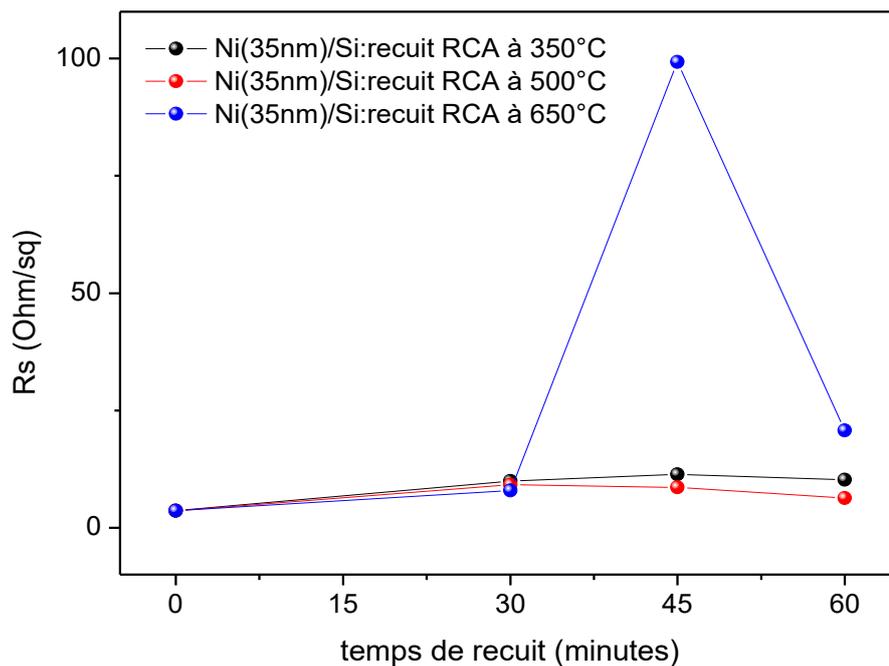


Figure III.9 : Evolution de la Résistance carrée R_s pour différents températures et temps de recuits des échantillons Ni(35nm)/Si.

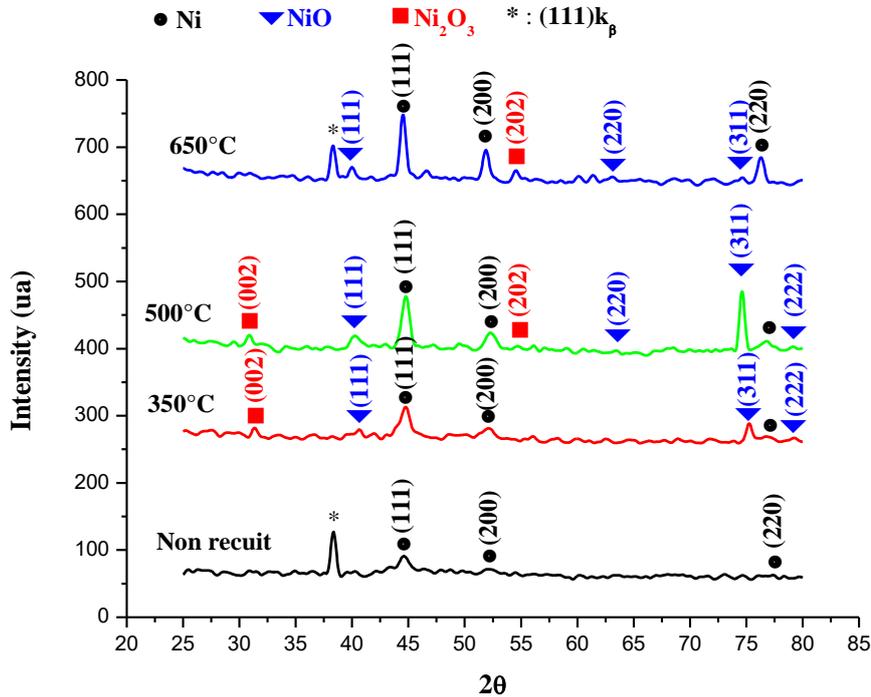


Figure III.10: Spectres de diffraction des rayons X (XRD) du système Ni(35nm)/Si après des températures de recuit de 350°C à 650°C pendant 45 minutes.

III.3.1.3 Microscopie à force atomique (AFM)

Dans notre étude, l'AFM a été utilisé pour déterminer les propriétés morphologiques des films minces pour caractérisés le paramètre RMS.

La moyenne quadratique de la rugosité, nommée RMS (Root Mean Square) définit dans le chapitre II.2.

La Figure III.11 illustre l'évolution de la rugosité moyenne de surface RMS en fonction de la température de recuit RCA du substrat Ni(35nm)/Si.

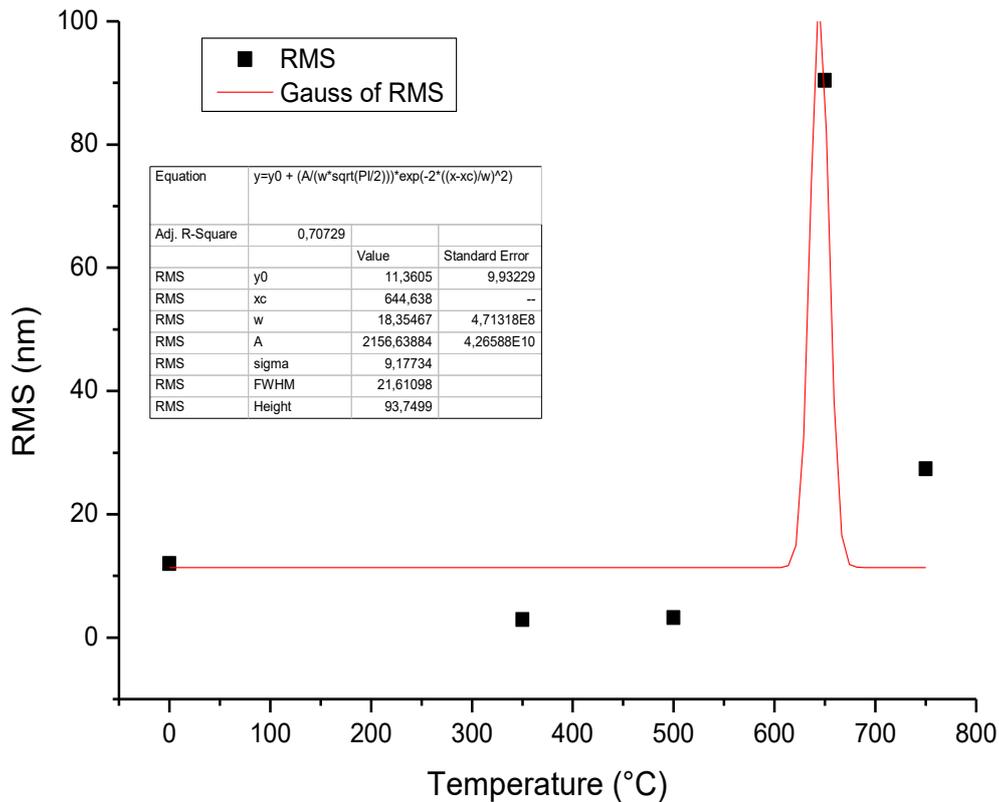


Figure III.11 : Evolution de la rugosité de surface en fonction de la température de recuit.

Nous observons sur cette figure une augmentation de la rugosité avec la température de recuit, ce qui peut être attribuée à un accroissement notable de la taille de grains se produit. Ces résultats confirment les interprétations des pics de diffraction.

A titre d'exemple comparatif, nous avons mesuré la rugosité moyenne de l'échantillon de référence (non recuit), il a été évalué à 11,2 nm. Les films déposés initialement amorphes ont une surface lisse (Figure III.12.a).

Après avoir été recuit à 650°C, une augmentation remarquable a été observée avec une rugosité de l'ordre de 90,41 nm causée par la formation d'un nouveau pic du trioxyde de dinickel $Ni_2O_3(004)$. De plus, l'épaisseur maximale augmente de 130 à 400 nm, soit environ 3 fois.

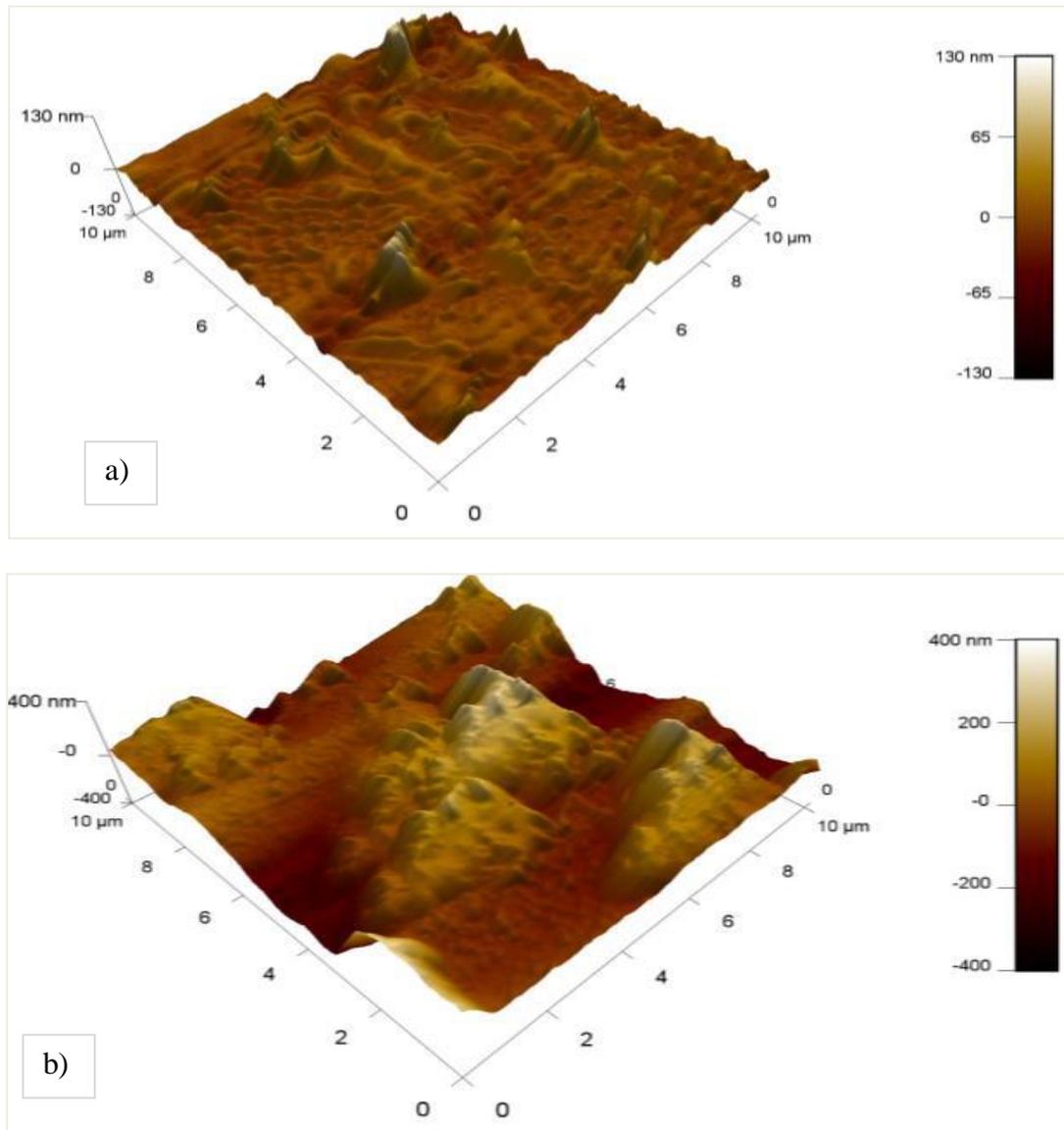


Figure III.12 : Images AFM: (a) de Ni(35nm)/Si non recuit, (b) de Ni(35nm)/Si recuit RCA à 650°C pendant 30 minute.

III.3.2 Conclusion

Ce travail a été consacré à l'étude de l'influence de la température et du temps du recuit sous vide RCA sur la stabilité du contact Ni/Si des deux systèmes : Ni(35nm)/Si et Ni(56nm)/Si.

D'après les résultats obtenus, on peut conclure ce qui suit :

- ✓ L'analyse par diffraction de rayons X a montré.

- 1- Pour l'échantillon non recuit, nous n'observons aucune réaction entre le silicium et le nickel dans les deux systèmes étudiés.
 - 2- Pour le système Ni(56nm)/Si : la seule couche présente est celle du monoxyde NiO qui apparaisse au début de recuit à 350°C.
 - 3- Pour le système Ni(35nm)/Si : formation des deux couche d'oxydes a savoir le monoxyde NiO qui apparaisse à partir de 500°C de recuit et le Trioxyde de dinickel Ni₂O₃ à 650°C. On remarque que le pic de NiO qui apparaisse au premier.
 - 4- Le temps de recuit a le même effet que la température sur les valeurs de la résistance carrée, sauf, pour l'échantillon Ni(35nm)/Si recuit à 650°C pendant 45 minute où il apparaît un grand pic en ce point.
 - 5- Deux petits pics apparaissent à 45,51° et 46,94° et qui correspondent respectivement aux mono siliciures NiSi (211), NiSi (121). Ceci indique qu'un film mince de siliciure de nickel a été préparé.
 - 6- Absence d'autres phase de siliciures (Ni₂Si et NiSi₂ par exemple) dans les deux systèmes étudiés, cela peut être expliqué par l'utilisation d'autre mode de chauffage (recuit thermique rapide RTA en anglais : 'Rapid Thermal Annealing').
- ✓ Il est aussi important à noter une bonne cohérence entre les résultats de diffraction X avec celles de la résistance carrée et de la rugosité de surface RMS, où on déduit qu'il y a une stabilité des valeurs de résistance Rs et de la rugosité RMS entre 0°C et 650°C causé par stabilité des couches formés.
- ✓ Epaisseur de la couche déposé influe inversement sur les valeurs de la résistance carrée Rs à haute température. Conduit donc que la résistance de Trioxyde de dinickel Ni₂O₃ est plus grande au Monoxyde de nickel NiO.

Conclusion générale

Plusieurs travaux, dans la littérature, ont porté sur l'élaboration et la caractérisation des couches minces d'oxydes métalliques par différentes techniques de déposition et modes de chauffage. La variation de leurs propriétés ont été étudiées en fonction des plusieurs paramètres et conditions de dépôt dans la perspective de son utilisation dans les nouveaux circuits ULSI et dans l'industrie de l'électronique et de l'optique.

Ce travail de thèse avait pour objectif de réaliser des couches minces de Nickel (d'ordres 35 et 56nm) déposés sur substrat de Silicium monocristallin Si(100), en vue de l'utilisation dans les dispositifs microélectronique.

Pour la fabrication des couches minces, nous avons choisi la méthode l'évaporation sous vide PVD par effet Joule. Cette méthode nous permet d'obtenir des couches ayant différentes propriétés et qui dépendent des paramètres de dépôt.

Dans le premier chapitre, nous avons entrepris une étude sur les semi conducteurs en particulier le Silicium pris comme substrat dans notre travail, puis des généralités sur les siliciures et leurs mécanismes de formations.

Le deuxième chapitre est consacré aux différentes techniques du dépôt des couches minces (dépôt sous vide), et une grande partie décrit les principes fondamentaux des outils d'analyse et de caractérisation utilisés dans ce travail de thèse dans le but est d'observer et de mettre en avant les corrélations entre les observations macroscopiques et microscopiques ou encore les propriétés électriques face aux propriétés morphologiques.

Dans le troisième chapitre, nous avons étudié l'influence de la température et du temps du recuit sous vide RCA sur les différentes propriétés (structurale, morphologique et électrique) des deux systèmes : Ni(35nm)/Si et Ni(56nm)/Si.

En conclusion à cette étude publiée dans [121]:

- ✓ L'analyse par diffraction de rayons X a montré que :
 1. Pour l'échantillon non recuit, nous n'observons aucune réaction entre le silicium et le nickel dans les deux systèmes étudiés.
 2. Pour le système Ni(56nm)/Si : la seule couche présente est celle du monoxyde NiO qui apparaît au début de recuit à 350°C.
 3. Pour le système Ni(35nm)/Si : formation des deux couches d'oxydes à savoir le monoxyde NiO qui apparaît à partir de 500°C de recuit et le trioxyde dinickel Ni₂O₃ à 650°C. On remarque que le pic de NiO apparaît au premier.
 4. Le temps de recuit a le même effet que la température sur les valeurs de résistance carrée, sauf, pour l'échantillon Ni(35nm)/Si recuit à 650°C pendant 45 minutes où il apparaît un grand pic à ce point.
 5. Deux petits pics apparaissent à 45,51° et 46,94° et qui correspondent respectivement aux mono siliciures NiSi (211), NiSi (121). Ceci indique qu'un film mince de siliciure de nickel a été préparé.
 6. Absence d'autre phase de siliciures (Ni₂Si et NiSi₂ par exemple) dans les deux systèmes étudiés, cela peut être expliqué par l'utilisation d'un autre mode de chauffage (recuit thermique rapide RTA en anglais : 'Rapid Thermal Annealing').
- ✓ Il est aussi important de noter une bonne cohérence entre les résultats de diffraction X avec celles de la résistance carrée et de la rugosité de surface RMS, où on déduit qu'il y a une stabilité des valeurs de résistance Rs et rugosité RMS entre 0°C et 650°C causé par la stabilité des couches formées.

- ✓ L'épaisseur de la couche déposée influe inversement sur les valeurs de la résistance carrée R_s à haute température. Conduit donc que la résistance de trioxyde de dinickel Ni_2O_3 est plus grande au monoxyde de nickel NiO .
- ✓ En outre, il serait intéressant de pouvoir compléter cette étude par des observations au microscope électronique à transmission (MET) afin de mieux comprendre l'évolution de la croissance des grains vers la surface du substrat.

Bibliographie

- [1] J-P. Eberhart, Analyse structurale et chimique des matériaux, Dunod, Paris (1997) chp.20.
- [2] F.M. d'Heurle, C. S. Peterson, J.E.E. Baglin, S.J. La Placa, C.Y. Wong, J. Appl. Phys. 55, 4208 (1984).
- [3] M. Tinani, A. Mueller, Y. Gao, E.A. Irene, Y. Z. Hu, S.P. Tay, J. Vac. Sci. Technol. B. 19, 376 (2001).
- [4] E.G. Colgan, F.M. d'Heurle, J. Appl. Phys. 79, 4087 (1996).
- [5] T. Isshiki, K. Nishio, T. Sasaki, H. Harima, M. Yoshimoto, T. Fukada, W.S. Yoo, 14th IEEE International conference on advanced thermal processing of semiconductors, RTP, Kyoto, 121, (2006).
- [6] L.A.Clevenger, R.W.Mann, Formation of epitaxial TM Silicides, in: Properties of Metal Silicides, edited by: K.Maex, M.VanRossun, IMEC, Belgium (1995).
- [7] L.J. Chen, C.M. Doland, I.W. Wu, J.J. Chu, S.W. Lu, J. Appl. Phys. 62, 2789 (1987).
- [8] A. Lauwers, A. Steegen, M. de Potter, R. Lindsay, A. Satta, H. Bender, K. Maex, J. Vac. Sci. Technol. B 19, 2026 (2001).
- [9] V. Teodorescu, L. Nistor, H. Bender, A. Steegen, A. Lauwers, K. Maex, J. Van Landuyt, J. Appl. Phys. 90, 167 (2001).
- [10] C. Coia, Microstructure and growth kinetics of nickel silicide ultra thin films synthesized by solid state reaction, Thèse de doctorat, École Polytechnique de Montréal (Canada), (2009) p317.
- [11] C. Rivero, P. Gergaud, M. Gailhanou, O. Thomas, B. Froment, H. Jaouen, V. Carron, Appl. Phys. Lett. 87, 041904 (2005).
- [12] R.P. Feynmann, Phys. Rev. 56, 340 (1939).
- [13] N. Ghalichechian, Silicon carbide overview of physical properties and thin film deposition, ENEE 793, Solid State Electronics, Fall (2002).
- [14] I. Darolles, Nanostructures et électrochimie : préparation et propriétés de structures Silicium /Platine, Thèse de doctorat, Université Paris VI, (2006) p8.
- [15] P.N. Favennic, L'implantation ionique pour la microelectronique et l'optique, ed Masson, Paris, (1993).
- [16] M. Gerl, J.P. Issi, Traité des matériaux : Physique des matériaux, Vol. 8, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, (1997).
- [17] M. Sze, Physics of semiconductors devices, 3rd edition, New York, Wiley, (2007).
- [18] W. Fuchs, Endeavour, New series, 8, 3 (1984).
- [19] S. Veprek, Z. Iqbal, F.A. Sarott, Phy. Mag, 45B, 137 (1982).

- [20] F. Demami, Synthèse de nanofils de silicium par la méthode des espaceurs, Thèse de doctorat, Université de Rennes, (2011).
- [21] Y.P. Varshni, *Physica* 34, 149 (1967).
- [22] K.P. O'Donnell, X. Chen, *Appl. Phys. Lett.* 58, 2924 (1991).
- [23] W. Bludau, A. Onton, W. Heinke, *J. Appl. Phys.* 45, 1846 (1974).
- [24] L. Vina, S. Logothetidis, M. Cardona, *Phys. Rev. B* 30, 1979 (1984).
- [25] R. Passler, *Solid State Electron.* 39, 1311 (1996).
- [26] R. Passler, *Phys. Stat. Sol. (b)*. 216, 975 (1999).
- [27] M. L. Cohen, D. J. Chandi, Temperature dependence of semiconductor band states, edited by M Balkanski in *Handbook on semiconductor*, North-Holland, Amsterdam (1980), vol 2. Chapter 4B.
- [28] Y. Adda, J. Philibert, *La diffusion dans les solides*, Presses Universitaires de France, Paris (1966).
- [29] J. Philibert, *Diffusion et transport dans les solides*, Editions de physique, (1985).
- [30] B. Imbert, Etude de la formation du siliciure de nickel-platine intégré dans la fabrication de transistors CMOS pour les technologies 65 et 45 nm, Thèse de doctorat, Institut polytechnique de Grenoble (2009).
- [31] J. D. Patterson, B. C. Bailey, *Solid-state physics, introduction to the theory*, Springer Berlin Heidelberg New York, (2007) p599.
- [32] R.J. Borg, G.J. Dienes, *An introduction to solid state diffusion*, Academic Press, San Diego, (1988).
- [33] M.K. Bakhadyrkhanov, S. Zainoabidinov, A. Khanidov, *Sov. Phys. Semicond.* 14, 243 (1980).
- [34] R. D. Thompson, D. Gupta, K. N. Tu, *Phys. Rev. B* 33, 2636 (1985).
- [35] F. M. d'Heurle, P. Gas, *J. Mater. Res.* 1, 205 (1986).
- [36] C. Canali, G. Madji and G. Ottavoani, *J. Appl. Phys.* 50, 255 (1979).
- [37] J. Philibert, *Appl. Surf. Sci.* 53, 74 (1991).
- [38] P. Gas, F.M. d'Heurle, *Appl. Surf. Sci.* 73, 153 (1993).
- [39] P. Gas, F.M. D'Heurle, *Numerical data and functional relationships in science and technology*, volume III 33A. Landolt-Börnstein, Berlin, (1998).
- [40] S.L. Zhang, F.M. d'Heurle, *Mater. Sci. Forum.* 155-156, 59 (1994).
- [41] R. M. Walser, R. W. Bene, *Appl. Phys. Lett.* 28, 624 (1996).
- [42] M. Jang, Y. Kim. M. Jun, S. Lee, *J. Semicond. Technol. Sci.* 5(2), 69 (2005).

- [43] K.N. Tu, J.W. Mayer, J.M. Poate, Thin films inter-diffusion and reactions, Wiley. Inter-Science, New York (1978).
- [44] R. D. Thompson, K. N. Tu, J. Appl. Phys 53, 4372 (1982).
- [45] M. D'heurle, P. Gas, Kinematics of formation of silicides, ed by I.B.M Research Center, New York, (1986) Chap2.
- [46] H. Lüth, Surface and interface of solid materials, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (1995).
- [47] T. Barge, P. Gas, F. M. D'heurle, J. Mater. Res. 10(5), 1134 (1995).
- [48] T. B. Massalski, J. L Murray, L. H Bennett, H. Baker, Binary alloy phase diagrams, American Society for Metals (ASM), Ohio (1986).
- [49] K. Maex, M. Von Rossum, Properties of Metal Silicides, EMIS datareviews series, no. 14, Stevenage : INSPEC, (1995).
- [50] K. N. Tu, J. Appl. Phys. 48(8), 3379 (1977).
- [51] F. d'Heurle, C.S. Petersson, J.E.E. Baglin, S.J. La Placa, C.Y. Wong, J. Appl. Phys. 55(12), 4208 (1984).
- [52] M. Nicolas Breil, Contribution à l'étude de techniques de siliciuration avancées pour les technologies CMOS décanométrique, Thèse de doctorat, Université de lille1(2009).
- [53] R. Anderson, J. Baglin, J. Dempsey, *et al.* Appl. Phys. Lett. 35, 285 (1979).
- [54] J.O. Olowolafe, M.A. Nicolet, J.W. Mayer, Thin Solid Film 38, 143 (1976).
- [55] F. M. d'Heurle, J. Mater. Res. 3, 167 (1988).
- [56] J.A. Kittl, A. Lauwers, C. Demeurisse, C. Vrancken, S. Kubicek, P. Absil, S. Biesemans, Appl. Phys. Lett. 90, 032103 (2007).
- [57] C. Lavoie, F.M. d'Heurle, C. Detavernier, C. Cabral, Microelec. Eng. 70, 144 (2003).
- [58] C. Lavoie, R. Purtell, C. Coïa, Electrochem. Soc. Symp. Proc. 11, 455 (2002).
- [59] J.P. Lu, D. Miles, J. Zhao, IEEE International Electron Devices Meeting, (2002) p371.
- [60] <https://substance.etsmtl.ca/couche-minces-images-terahertz>.
- [61] L. Tomasini, Les traitements de surface sous vide, (SOLLAC, Groupe Usinor), La Revue de Métallurgie - CIT Avril (2001).
- [62] BENSLIM, Etude expérimentale sur l'élaboration des couches minces par la technique d'évaporation sous vide BENSLIM.pdf. (https://elearning.univ-annaba.dz/pluginfile.php/64166/mod_resource/content/1).
- [63] E.L. Wooten, K.M. Kissa, A. Yi-Yan, *et al.*, IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron. 6, 69 (2000).
- [64] S. Datta, B. Das, Appl. Phys. Lett. 56, 665 (1990).

- [65] L. Pawlowski, Dépôts physiques, Presse Polytechnique et Universitaire Romande, (2003). ISBN: 2-88074-529-2
- [66] W. Gulbiński, Physical vapour deposition of thin film coatings (Part I), European Summer School PPST 2008, Koszalin, August 18-29, (2008).
- [67] H. O. Pierson, Handbook of refractory carbides and nitrides, Westwood, New Jersey, USA (1996).
- [68] H. Lüth, Solid surfaces, interfaces and thin films, Springer Study Edition (2001).
- [69] R. Sharma Dulal, Electrical spin injection into p-type silicon using SiO₂- cobalt tunnel devices: The role of Schottky barrier, Thesis for Erasmus Mundus Master of Science in Nanoscience and Nanotechnology, Chalmers University, Sweden, (2012) p32.
- [70] A. Richardt, A.-M. Durand, H. Le Gall, Le vide, les couches minces, les couches dures, Editions in Fine, Paris (1994).
- [71] S. Tolansky, Multiple beam inter-ferometry on surfaces and films, Oxford University Press, New York (1948).
- [72] S. Tolansky, Surface Micro topography, Longmens Green and Ltd, London (1960).
- [73] W. F. Koelher, J. Op. Soc. Amer. 43, 738 (1953).
- [74] G. J. Koester, J. Opt. Soc. Amer. 48, 255 (1958).
- [75] D. Bariaux, A. Ponslet, Journal de Physique. 4, 1035 (1964).
- [76] M. Hemmous, Étude des propriétés structurales et électriques des couches minces de Ni/Si (100) et de Ni/verre déposées par évaporation sous vide, Thèse de Magister, Université de Sétif, Algérie (2007).
- [77] Z. Mingfei, F. Zhengwen, Y. Haijun, Z. Zhuangjian, Q. Qizong, Appl. Surf. Sci. 108, 399 (1997).
- [78] D.B. Chrysey, G.K. Hubler, Pulsed laser deposition of thin films, John Wiley and Sons, New York, (1994).
- [79] I. N. Mihailescu, N. Chitica, V. S. Teodorescu *et al.*, J. Vac. Sci. Technol. A 11, 2577 (1993).
- [80] J.-P. Cornet, Deville, Physique et ingénierie des surfaces, EDP science, France (1998).
- [81] P.E.J. Flewitt, R.K. Wild, Physical methods for materials characterisation, Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia (1994).
- [82] D.K. Schroder, Semiconductor material and device characterisation, Wiley-Interscience, New York (1990).
- [83] A.H. Landzberg, Microelectronics Manufacturing Diagnostics Handbook, Van Nostrand Reinhold, Amsterdam (1993).
- [84] P. Lévêque, Caractérisation des matériaux et composants, CNRS, Cours à l'Université Louis Pasteur, UFR Sciences Physiques, (2010).

- [85] D. Hélarly, E. D.Ceretti, A. Bouquillon, M. Aucouturier et G.Monge, Contribution de la diffraction de rayons X sous incidence rasante à l'étude de céramiques lustrées, In Revue d'Archéométrie, N°27, 2003. pp. 115-122.
- [86] H. Karmed, Caractérisation de couches minces de siliciures de métaux réfractaire, Thèse de doctorat, UFA Sétif, (2007) pages 59, 60.
- [87] J.F. Kirchoff, S. M. Baumann, C. Evans, I. Ward, P. Coveney, Nucl. Instr. and Meth. B 99, 476 (1995).
- [88] M. H. Breese, D. N. Jamieson, P. J. C.King, Materials analysis using a nuclear microprobe, John Wiley et Sons (1996).
- [89] W. Jitschin, R. Stotzel, T. Papp, M. Sarkar, G. D. Doolen, Phys. Rev. A 52, 977 (1995).
- [90] J.F. Ziegler, W.K. Chu, Atomic data and nuclear data tables, 13, 463 (1974).
- [91] R. W. Cahn, P. Haasen, E. J. Kramer, Materials Science and Technology, Volume 2A, Part I, New York; Basel; Cambridge, VCH (1992).
- [92] C. Sedrati, Etude de barrières de diffusion en vue d'application entre le Nickel et le Silicium, Thèse de magister, Université de Constantine (2010).
- [93] P. Holliger, F. Laugier, J.C. Dupuy, Surf. Inter. Anal. 34, 472 (2002).
- [94] B. Mohadjeri, Ion beam modification and characterisation of metal-silicon structure, Stockholm, (1995).
- [95] S. Sarkar, P. Chakraborty, Nucl. Instr. and Meth. B 212, 364 (2003).
- [96] P. Philipp, Analyses quantitatives par SIMS dans le mode secondaire négatif, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, France (2005).
- [97] G. Binnig, C.F. Quate, C. Gerber, Phys. Rev. Lett. 12, 930 (1986).
- [98] A. Roemer, Croissance par ablation laser de films minces d'oxyde pour la réalisation de structures optiquement guidantes, Thèse de doctorat, Université de Metz, France (2004), p102.
- [99] J. Drelich, K. Mittal, Atomic force microscopy in adhesion studies, CRC Press (2005). ISBN 906764434.
- [100] L. Laperrière, G. Reinhart, CIRP Encyclopedia of Production Engineering, Springer Publishing Company, Incorporated (2014). ISBN 978-3-642-20616-0.
- [101] R. E. Newnham, Properties of materials: Anisotropy, Symmetry, Structure, Oxford University Press (2005).
- [102] K.N. Tu, J.W. Mayer, J.m. Poate, Thin film interdiffusion and reactions, Willy. Inter. Science, New York (1978).
- [103] S.P. Murarka, Silicide for VLSI applications, Academic Press (1983). ISBN 978-0-12-511220-8
- [104] K.N. Tu, G. Ottaviani, U. Gosele, H. Foil, J. Appl. Phys. 54, 758 (1983).

- [105] P.S. Lee, D. Mangelinck, K.L. Pey, J. Ding, D.Z. Chi, J.Y. Dai, A. See, J. Electron Mater. 30(12), 1554 (2001).
- [106] K. Maex, M. Rossum, Properties of metal silicides, Datareviews Series No. 4, INPSEC, London, United Kingdom, (1995).
- [107] B. Froment, M. Muller, H. Brut, *et al.*, Nickel vs. cobalt silicide integration for Sub-50nm CMOS, ESSDERC '03. 33rd Conference on European Solid-State Device Research, (2003) pp 215-218.
- [108] J.R. Davis, Associates, nickel, cobalt, and their alloys, ASM International Handbook Committee (2000). SBN: 978-0-87170-685-0
- [109] R. Boudissa, Etude du système Ni-Si sous forme de couches minces formées par évaporation par effet Joule, Mémoire de Magister, Université de Constantine (2011) p38.
- [110] C. Kittel, Physique de l'état solide, Dunod, Paris (1998).
- [111] J.-P. Eberhart, Analyse structurale et chimique des matériaux, Bordas, Paris, (1989).
- [112] F. Nemouchi, Réactivité de films nanométriques de nickel sur substrats silicium-germanium, PhD thesis, Université d'Aix-Marseille III (2005).
- [113] P.S Lee, Enhanced stability of nickel silicide for advanced CMOS silicon technologies, PhD thesis, National university of Singapore (2001).
- [114] D. R. Zrudsky, H. D. Bush, J. R. Fasset, Rev. Sci. Instrum. 37, 885 (1966).
- [115] D. K. Schroder, Semiconductor material and device characterization, Wiley-Interscience (1998).
- [116] F.M. Smits, Measurements of sheet resistivity with the four point probe, Bell. Syst. Tech J-37, 711 (1958).
- [117] M.C. Poon, F. Deng, M. Chan, W.Y. Chan, S.S. Lau, Appl. Surf. Sci. 157, 29 (2000).
- [118] A. Lauwers, J.A. Kittl, M. J.H. Van Dal *et al*, Mater. Sci. Eng. B 114-115, 29 (2004).
- [119] H. Iwai, T. Ohguro, S. Ohmi, Microelectron. Eng. 60, 157 (2002).
- [120] K.M. Lee, C. Y. Kim, C. K. Choi *et al*, Journal of the Korean Physical Society, Vol. 55, No. 3, September 2009, pp. 1154.
- [121] R.Mezouar, A.Merabet *et al*, Effect of Vacuum Annealing Temperature on the Binary System Ni/Si(100), J. Nano- Electron. Phys, Vol 12,6005(2020).

Résumé :

La plupart des éléments réagissent avec le silicium pour former des siliciures, obtenu par dépôt d'une fine couche de métal sur un substrat en silicium, puis recuit à différents budgets thermiques. Le métal réagit avec le silicium pour former la couche de siliciure, présentant un intérêt technologique pour la nanoélectronique.

Dans ce domaine, sur le substrat de silicium monocristallin Si(100) naturellement oxydé et après une préparation de surface HF, deux couches de nickel sont déposées, à savoir (56nm et 35nm) par évaporation thermique par effet joule. Ces différents échantillons (Ni (56nm)/Si(100) et Ni (35nm)/Si(100)) ont ensuite été recuits sous vide à différents budgets thermiques. Ainsi, nous avons couplé des techniques de caractérisation originales : Diffraction des Rayons X (DRX), Microscopie à Force Atomique (AFM) et la méthode électrique de quatre pointes. Ces différentes techniques ont confirmé que la température et le temps de recuit sous vide ont un effet très important sur la croissance de la couche de Ni sur Si, la phase monosiliciure NiSi apparaît à partir de 650°C. L'analyse morphologique de l'interface a révélé la présence de différentes phases NiSi, NiO et Ni₂O₃ qui est confirmée par l'analyse structurale. De plus, une bonne cohérence a été observée entre les résultats de DRX avec ceux de la résistance de la couche et de la mesures de rugosité de surface R_s.

Mots-clés: Siliciure, évaporation par effet Joule, RCA, XRD, AFM, RMS, R_s

Abstract:

Most of the elements react with silicon to form silicides, obtained by depositing a thin layer of metal on a silicon substrate, then annealing at different thermal budgets. The metal reacts with the silicon to form the silicide layer, which is of technological interest for nanoelectronics.

In this field, on the naturally oxidized monocrystalline silicon Si (100) substrate and after an HF surface preparation, two layers of nickel are deposited, namely (56nm and 35nm) by thermal evaporation by the Joule effect. These different samples (Ni(56nm) / Si(100) and Ni(35nm) / Si(100)) were then annealed under vacuum at different thermal budgets. Thus, we have coupled original characterization techniques: X-ray diffraction (XRD), Atomic Force Microscopy (AFM) and the four point electrical method. These different techniques have confirmed that the temperature and the vacuum annealing time have a very important effect on the growth of the Ni on Si layer, the NiSi monosilicide phase appears from 650°C. Morphological analysis of the interface revealed the presence of different phases NiSi, NiO and Ni₂O₃ which is confirmed by structural analysis. In addition, good consistency was observed between the results of DRX with those of the resistance of the layer and the measurements of surface roughness R_s.

Keywords: Silicide, evaporation by Joule effect, RCA, XRD, AFM, RMS, R_s

ملخص :

تتفاعل معظم العناصر مع السيليكون لتكوين مبيدات سليكونية ، يتم الحصول عليها عن طريق ترسيب طبقة رقيقة من المعدن على ركيزة من السيليكون ، ثم التلدين بميزانيات حرارية مختلفة. يتفاعل المعدن مع السيليكون لتشكيل طبقة السيليسيد ، وهو أمر ذو أهمية تكنولوجية للإلكترونيات النانوية .

في هذا المجال ، على ركيزة السيليكون أحادي البلورية المؤكسدة بشكل طبيعي Si (100) وبعد تحضير سطح HF ، يتم ترسيب طبقتين من النيكل ، وهما (56 نانومتر و 35 نانومتر) عن طريق التبخر الحراري بتأثير جول. تم بعد ذلك تلدين هذه العينات المختلفة Ni(56nm)/Si(100) و Ni(35nm)/Si(100) في الفراغ بميزانيات حرارية مختلفة. وهكذا ، قمنا بربط تقنيات التوصيف الأصلية: حيود الأشعة السينية (XRD) ، ومجهر القوة الذرية (AFM) والطريقة الكهربائية ذات النقاط الأربع. أكدت هذه التقنيات المختلفة أن درجة الحرارة ووقت التلدين بالفراغ لهما تأثير مهم للغاية على نمو طبقة Ni على طبقة Si ، ويظهر طور NiSi monosilicide من 650 درجة مئوية. أظهر التحليل المورفولوجي للواجهة وجود مراحل مختلفة من NiSi و NiO و Ni₂O₃ والتي أكدها التحليل الإنشائي. بالإضافة إلى ذلك ، لوحظ وجود توافق جيد بين نتائج DRX ونتائج مقاومة الطبقة وقياسات خشونة السطح R_s.

مفاتيح الكلمات : RCA ، XRD ، AFM ، RMS ، R_s ، السيليسيد ، التبخر بتأثير جول ،