

**Titre:** Caractérisation des propriétés physico-chimiques des siliciures de nickel sous forme de couches minces  
Title: nickel sous forme de couches minces

**Auteur:** Martin Tremblay  
Author:

**Date:** 2006

**Type:** Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

**Référence:** Tremblay, M. (2006). Caractérisation des propriétés physico-chimiques des siliciures de nickel sous forme de couches minces [Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie. <https://publications.polymtl.ca/7836/>  
Citation:

## Document en libre accès dans PolyPublie

Open Access document in PolyPublie

**URL de PolyPublie:** <https://publications.polymtl.ca/7836/>  
PolyPublie URL:

**Directeurs de recherche:** Patrick Desjardins, & Christian Lavoie  
Advisors:

**Programme:** Non spécifié  
Program:

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

CARACTÉRISATION DES PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES DES  
SILICIURES DE NICKEL SOUS FORME DE COUCHES MINCES

MARTIN TREMBLAY  
DÉPARTEMENT DE GÉNIE PHYSIQUE  
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION  
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES  
(GÉNIE PHYSIQUE)  
OCTOBRE 2006



Library and  
Archives Canada

Published Heritage  
Branch

395 Wellington Street  
Ottawa ON K1A 0N4  
Canada

Bibliothèque et  
Archives Canada

Direction du  
Patrimoine de l'édition

395, rue Wellington  
Ottawa ON K1A 0N4  
Canada

*Your file* *Votre référence*  
ISBN: 978-0-494-25580-3

*Our file* *Notre référence*  
ISBN: 978-0-494-25580-3

#### NOTICE:

The author has granted a non-exclusive license allowing Library and Archives Canada to reproduce, publish, archive, preserve, conserve, communicate to the public by telecommunication or on the Internet, loan, distribute and sell theses worldwide, for commercial or non-commercial purposes, in microform, paper, electronic and/or any other formats.

The author retains copyright ownership and moral rights in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms may have been removed from this thesis.

While these forms may be included in the document page count, their removal does not represent any loss of content from the thesis.

#### AVIS:

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque et Archives Canada de reproduire, publier, archiver, sauvegarder, conserver, transmettre au public par télécommunication ou par l'Internet, prêter, distribuer et vendre des thèses partout dans le monde, à des fins commerciales ou autres, sur support microforme, papier, électronique et/ou autres formats.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

Conformément à la loi canadienne sur la protection de la vie privée, quelques formulaires secondaires ont été enlevés de cette thèse.

Bien que ces formulaires aient inclus dans la pagination, il n'y aura aucun contenu manquant.

\*\*  
Canada

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé :

CARACTÉRISATION DES PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES DES  
SILICIURES DE NICKEL SOUS FORME DE COUCHES MINCES

Présenté par : TREMBLAY, Martin  
en vue de l'obtention du diplôme de : Maîtrise ès sciences appliquées  
a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

M. FRANCOEUR Sébastien, Ph.D. Président  
M. DESJARDINS Patrick, Ph.D. Membre et directeur de recherche  
M. LAVOIE Christian, Ph.D. Membre et co-directeur de recherche  
M. SACHER Edward, Membre

## REMERCIEMENTS

Avant toute chose, il est important de remercier tous ceux qui ont pris part, de près ou de loin, à la réalisation de ce projet et à l'obtention de ma maîtrise. Tout d'abord Mr Roy Carruthers, pour le dépôt de la totalité des échantillons utilisés. Ensuite, pour la réalisation des mesures SIRD, Dr Andrew J Kellock, pour les mesures de spectroscopie Raman, Dr Jochen Rinderknecht et Dr Guraï Tas pour les mesures de SUPRT. Bien que les résultats ne figurent pas dans ce mémoire, je tiens à remercier le professeur Sjoerd Roorda, pour m'avoir guidé pour l'élaboration des mesures de calorimétrie différentielle à balayage et Marie-France Pépin pour les mesures de SPX ainsi que ses nombreux conseils et aides diverses au cours de mon projet. Je remercie également Carla Aguirre et Richard Martel de m'avoir accordé du temps pour l'élaboration des expériences de gravure et Jean-Michel Lamarre pour les mesures d'ellipsométrie. Cette suite serait incomplète sans y inclure Christophe de Tavernier ainsi que Simon Gaudet, qui m'ont judicieusement conseillé et qui ont effectué un bon nombre de mesures DRX pour moi.

Mes remerciements les plus nombreux vont à Cedrik Coia, qui est à mes yeux un monument de patience pour avoir supporté mes innombrables questions, remises en questions, découragements sans broncher et pour m'avoir guidé tout au long de ce projet. Ce fut un plaisir de travailler à ses côtés.

Je suis très fier d'avoir pu travailler aux côtés de Christian Lavoie, mon codirecteur, et d'avoir pu bénéficier de sa rigueur scientifique, de son expertise et de sa généreuse hospitalité.

Je ne pourrais oublier de remercier mon directeur Patrick Desjardins, qui m'a accompagné depuis le début de ma formation universitaire en accordant sa confiance à un étudiant de première année qui n'avait que son intérêt et sa motivation à offrir. Sa passion pour la recherche a été grandement inspirante tout au long de ma formation.

Finalement, ma reconnaissance va à tous ceux qui m'ont supporté moralement au cours de ce périple, soit mes collègues de bureau et amis, ma compagne Sabine ainsi que mes parents.

## RÉSUMÉ

Dans ce projet, les six phases du système Ni-Si stables à température ambiante sont étudiées, soit  $\text{Ni}_3\text{Si}$ ,  $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ ,  $\text{Ni}_2\text{Si}$ ,  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$ ,  $\text{NiSi}$  et  $\text{NiSi}_2$ , afin d'en déterminer les propriétés physicochimiques en couches minces. Les propriétés étudiées sont : la résistivité et sa dépendance en température ; la vitesse acoustique ; les constantes optiques  $n$  et  $k$  ; le spectre Raman caractéristique ; et le taux de gravure dans les solutions Piranha, Aqua Regia, RCA2 et HF diluée. Les échantillons étalons utilisés pour la mesure de ces propriétés sont formés à partir d'un empilement de trois couches minces de Si, Ni et Si déposé par pulvérisation magnétron, dont les épaisseurs sont choisies afin de produire une couche de 200 nm d'un des siliciure de nickel après avoir effectué une rampe de recuit à un taux de 3°C/s et trempé à une température déterminée par des mesures préliminaires de diffraction des rayons X (DRX) *in situ* durant un recuit. Le support mécanique de ces couches est un substrat de Si oxydé thermiquement.

La microstructure des échantillons étalons a été déterminée à partir d'analyses de DRX, de microscopie électronique en transmission (MET), de spectrométrie des ions rétrodiffusés (SIRD) ainsi que de microscopie optique. Les grains constituant les couches de siliciures ont en moyenne une hauteur de 100 nm. Une couche centrale de Ni saturée en Si dans les échantillons de  $\text{Ni}_3\text{Si}$  a été observée à l'aide de mesures MET et SIRD.

Les courbes de résistivité en fonction de la température ont démontré le caractère métallique des siliciures de nickel puisque qu'elles présentaient toutes une dépendance linéaire en fonction de la température, avec un léger coefficient quadratique pour les phases  $\text{Ni}_3\text{Si}$ ,  $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ ,  $\text{Ni}_2\text{Si}$  et  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$ .

Les spectres des constantes optiques  $n$  et  $k$ , mesurés sur la plage 0,71 à 4,41 eV, ont également confirmé le caractère métallique des siliciures de nickel. Les indices  $k$  obtenus pour tous les siliciures de nickel démontrent que la longueur de pénétration du laser est toujours inférieure à l'épaisseur de la couche (200 nm) sur tout le spectre balayé. Les spectres mesurés avec le second angle d'incidence ont

démontré que les échantillons étalons ne présentent pas de couches d'oxyde et sont constitués d'un matériau unique et uniforme, excepté pour le standard de  $\text{Ni}_3\text{Si}$ .

Les valeurs des vitesses acoustiques mesurées par spectroscopie des ultrasons résolue en temps se situent toutes entre 6,08 et 7,70 km/s. Les pics Raman principaux caractéristiques des siliciures de nickel sont situés à des positions suffisamment distancées pour permettre une identification claire et non ambiguë des siliciures de nickel. Cette technique pourra éventuellement être exploitée comme outil de caractérisation *ex situ*, afin de fournir des informations complémentaires aux analyses des diagrammes DRX *in situ*. Le spectre Raman de l'échantillon étalon de  $\text{Ni}_3\text{Si}$  ne présente aucun pic caractéristique, de même que le Ni non réagi le constituant.

Finalement, les expériences de gravure chimique humide démontrent que les solutions Piranha et Aqua Regia sont de bonnes candidates pour effectuer une gravure sélective du métal par rapport au siliciure dans le procédé de fabrication des contacts entre les lignes d'interconnections et les transistors. Quant aux solutions RCA2 et HF diluée, le taux de gravure des siliciures de nickel est non nul et croît avec la proportion de nickel de la phase.

## ABSTRACT

In this project, six phases of the Ni-Si system, stable at room temperature, were studied:  $\text{Ni}_3\text{Si}$ ,  $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ ,  $\text{Ni}_2\text{Si}$ ,  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$ ,  $\text{NiSi}$  and  $\text{NiSi}_2$ . The main objective was to study their physicochemical properties as thin films. Properties studied were: resistivity and its dependence on temperature; acoustic velocity; optical constants  $n$  and  $k$ ; Raman spectra; and etch rate in Piranha, Aqua Regia, RCA2 diluted HF solutions. Standard samples used to measure these properties were formed by a Ni/Si/Ni thin film stack deposited by magnetron sputtering, where the layers thicknesses were chosen in order to produce a 200 nm thin film after annealing at a rate of 3°C/s and quenched at a specific temperature, determined by *in situ* X-ray diffraction (XRD) studies. Thin films are mechanically supported by a thermally oxidized Si substrate.

Standards microstructure was determined by means of XRD, transmission electrons microscopy (TEM), Rutherford backscattering spectrometry (RBS) and optical microscopy. Thin films grains have an average height of 100nm in every standard and a layer of Si-saturated Ni was observed by TEM and RBS in the  $\text{Ni}_3\text{Si}$  standard.

Metallic behavior of the nickel silicides was demonstrated using temperature dependent resistivity curves, where a linear dependence between resistivity and temperature was observed, with a small quadratic coefficient for  $\text{Ni}_3\text{Si}$ ,  $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ ,  $\text{Ni}_2\text{Si}$  and  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$ .

Optical constant spectra were measured over an energy range between 0,71 and 4,41 eV and have also confirmed the metallic behavior of the nickel silicides. 'k' constant spectral values show that the penetration length is always less than the thin film thickness over the whole spectrum. Measurements using a second incidence angle were used to validate the optical constant spectra and to confirm that the standards contained only one phase and did not have any contamination layer at the surface.

Acoustic velocities were measured by picosecond ultrasonics and ranged between 6,08 et 7,70 km/s. Principal characteristic Raman nickel silicide peak values

do not overlap and allow non-ambiguous identification of the phase, providing useful *ex situ* complementary information for XRD measurements. The Ni<sub>3</sub>Si standard was found not to be Raman active as was the central Ni layer within.

Finally, wet etch experiments have confirmed that Piranha and Aqua Regia solutions are good candidates to provide a selective etch of Ni with respect to NiSi. For diluted HF and RCA2 solutions, etch rate is proportional to the Ni fraction of the nickel silicide phase.

## TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS.....	iv
RÉSUMÉ .....	v
ABSTRACT.....	vii
TABLE DES MATIÈRES .....	ix
LISTE DES TABLEAUX.....	xiii
LISTE DES FIGURES .....	xv
LISTE DES ANNEXES .....	xix
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS .....	xx
Chapitre 1 Introduction.....	1
1.1    Contexte technologique .....	2
1.1.1    Contact avec le 1 <sup>er</sup> niveau de métallisation.....	2
1.1.2    Siliciures .....	4
1.2    Objectifs du projet et organisation du mémoire.....	8
Chapitre 2 Revue de littérature .....	10
2.1    Séquence de phases et mécanismes de croissance .....	10
2.2    Résistivité .....	12
2.3    Propriétés mécaniques .....	15
2.4    Constantes optiques.....	16
2.5    Modes vibratoires observés par spectroscopie Raman.....	20
2.6    Gravure chimique.....	22
2.7    Synthèse.....	25
Chapitre 3 Méthodologie expérimentale .....	27
3.1    Description des échantillons .....	27
3.2    Diffraction des Rayons X (DRX).....	28
3.2.1    Principes de base .....	28
3.2.2    Méthode d'analyse.....	31
3.2.3    Montages DRX <i>ex situ</i> .....	32
3.2.4    Système de caractérisation <i>in situ</i> .....	33
3.3    Spectrométrie des Ions RétroDiffusés (SIRD).....	38

3.3.1	Principes fondamentaux.....	38
3.3.2	Méthode d'analyse.....	40
3.3.3	Appareil .....	40
3.4	Spectroscopie des ultrasons photogénérés résolue en temps (SUPRT) .....	41
3.4.1	Principes fondamentaux.....	41
3.4.2	Méthode d'analyse.....	43
3.5	Microscopie électronique en transmission .....	44
3.5.1	METB .....	44
3.5.2	Spectroscopie des rayons X (SRX) .....	45
3.6	Mesure de résistivité quatre pointes .....	47
3.7	Ellipsométrie .....	49
3.7.1	Principes fondamentaux.....	49
3.7.2	Méthode d'analyse.....	50
3.7.3	Appareil .....	51
3.8	Spectroscopie Raman .....	52
3.8.1	Principes fondamentaux.....	52
3.8.2	Règles de sélection .....	53
3.8.3	Analyseur spectrométrique Raman.....	54
3.9	Gravure chimique en solution aqueuse .....	55
3.9.1	Méthodologie principale .....	55
3.9.2	Méthodologie secondaire .....	57
Chapitre 4	Conception, fabrication et caractérisation microstructurale des échantillons standards.....	59
4.1	Conception des standards .....	59
4.2	Recuit des échantillons .....	63
4.2.1	Formation de la couche mince de $\text{Ni}_3\text{Si}$ .....	64
4.2.2	Synthèse sur l'analyse des recuits des standards.....	72
4.3	Caractérisation microstructurale des standards.....	75
4.3.1	Analyse DRX à haute résolution .....	75
4.3.2	Analyse SIRD.....	81
4.3.3	Analyse par microscopie optique .....	83
4.3.4	Analyse MET, MEBT et SRX .....	86

4.4	Discussion et conclusions .....	88
4.4.1	Production de standards monophasés .....	88
4.4.2	Analyse microstructurale des échantillons.....	90
4.4.3	Conclusions.....	92
	Chapitre 5 Propriétés physico-chimiques .....	94
5.1	Résistivité .....	94
5.1.1	Comparaison avec la littérature.....	94
5.1.2	Évolution de la résistivité en fonction de la température.....	97
5.2	Propriétés acoustiques .....	102
5.3	Constantes optiques.....	106
5.4	Spectroscopie Raman .....	113
5.5	Gravure .....	118
5.5.1	Gravure simple déterminée par résistivité quatre pointes.....	118
5.5.2	Mesures par gravures multiples.....	119
5.5.3	Résultats SIRD de la gravure simple et discussion .....	125
5.5.4	Conclusions.....	129
	Chapitre 6 Discussion générale .....	130
6.1	Préparation et caractérisation des standards .....	130
6.2	Propriétés physico-chimiques .....	132
6.3	Potentiel pour la caractérisation in situ .....	133
	Chapitre 7 Conclusions et recommandations.....	136
7.1	Conclusions.....	136
7.1.1	Production et caractérisation des standards .....	136
7.1.2	Propriétés physicochimiques et techniques de caractérisation .....	137
7.2	Perspectives .....	139
7.2.1	Oxydation thermique des échantillons.....	139
7.2.2	Étude SPX de la surface des échantillons .....	140
7.2.3	Approfondissement des mesures de taux de gravure .....	140
7.2.4	Détermination du coefficient de Poisson par mesures de contraintes thermiques.....	141
7.2.5	Étude des propriétés physico-chimiques des siliciures de nickel formé sur substrat cristallin.....	141

BIBLIOGRAPHIE.....	143
ANNEXES .....	146

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1 Résistivité des siliciures de nickel à 298 K, sauf indication contraire ...	12
Tableau 2.2 Module d'Young des siliciures de nickel .....	15
Tableau 2.3 Valeurs expérimentales des paramètres optiques et électriques à	
T <sub>ambiant</sub> e obtenus par Amiotti <i>et al.</i> [3] .....	17
Tableau 2.4 Résumé des travaux effectués sur les constantes optiques .....	19
Tableau 2.5 Position des pics Raman caractéristiques recensés dans la littérature....	21
Tableau 2.6 Comportement de NiSi dans différentes solutions de gravure.....	22
Tableau 3.1 Concentration des produits utilisés dans les solutions .....	56
Tableau 3.2 Caractéristiques des solutions de gravure .....	56
Tableau 4.1 Densités utilisés pour le calcul du ratio des épaisseurs .....	61
Tableau 4.2 Épaisseurs de Ni et de Si visées pour les dépôts supplémentaires .....	61
Tableau 4.3 Résultats de l'analyse SIRD des dépôts.....	62
Tableau 4.4 Paramètres de la simulation du spectre SIRD de S2947 recuit à 350°C	
de la Figure 4.3.....	69
Tableau 4.5 Paramètre de la simulation du spectre SIRD de l'échantillon S2947	
recuit à 350°C de la Figure 4.5.....	71
Tableau 4.6 Résumé des séquences de phases .....	73
Tableau 4.7 Températures de recuit des échantillons standard.....	75
Tableau 4.8 Fiches JCPDS utilisées pour l'indexation des siliciures.....	76
Tableau 4.9 Comparaison des indexations selon les fiches JCPDS 03-0943 et	
73-2092 (Ni <sub>2</sub> Si) .....	78
Tableau 4.10 Résumé des mesures des épaisseurs des standards par SIRD après	
recuit .....	81
Tableau 4.11 Paramètre de la simulation du spectre SIRD de S2904 recuit à 450°C	
de la Figure 4.12.....	82
Tableau 4.12 Résumé des rugosités de surface des standards .....	85
Tableau 4.13 Caractéristiques morphologiques des standards déterminées par	
MEBT et SRX.....	86
Tableau 4.14 Règle des bras de levier avec un ajout de ±0,5% de Si à la	
composition stoechiométrique .....	89
Tableau 4.15 Résumé des caractéristiques des standards .....	92
Tableau 5.1 Résistivité des siliciures de nickel.....	95
Tableau 5.2 Paramètres de l'équation 5.1 pour les standards .....	101
Tableau 5.3 Vitesse du son des standards Ni-Si.....	104
Tableau 5.4 Paramètres de l'indice de réfraction n selon l'équation 5.1.....	112
Tableau 5.5 Paramètres du coefficient d'absorption k selon l'équation 5.2 .....	112
Tableau 5.6 Paramètres d'acquisition des spectres Raman .....	113
Tableau 5.7 Sommaire des pics caractéristiques Raman .....	115
Tableau 5.8 Résumé des taux de gravure calculés par résistance de feuille.....	119
Tableau 5.9 Résultats SIRD pour la gravure en solution RCA2 à 65°C.....	126
Tableau 5.10 Résultats SIRD pour la gravure en solution Piranha 1 :10 à 65°C.....	127
Tableau 5.11 Résultats SIRD pour la gravure en solution Aqua Regia à 40°C .....	127
Tableau 5.12 Résultats SIRD pour la gravure en solution HF à 40°C.....	128
Tableau 8.1 Échantillons supplémentaires pour la variation du % de nickel .....	149

Tableau 8.2 Longueur d'onde et décalages des diagrammes DRX <i>in situ</i> calculés selon les équations 4.3, 4.4 et 4.5.....	150
Tableau 8.3 Position des pics à température ambiante et à $\lambda=1,797$ angströms.....	151
Tableau 8.4 Indexation des pics de diffraction dans le diagramme de DRX <i>in situ</i> de S2947 .....	159
Tableau 8.5 Indexation des pics de la Figure 8.10 .....	161
Tableau 8.6 Paramètres de simulation SIRD du standard de $\text{Ni}_3\text{Si}$ , s2947 recuit à 650°C.....	163
Tableau 8.7 Paramètres de simulation SIRD du standard de $\text{Ni}_3\text{Si}_2$ , s2907 recuit à 600°C.....	164
Tableau 8.8 Paramètres de simulation SIRD du standard de $\text{Ni}_2\text{Si}$ , s2904 recuit à 450°C.....	165
Tableau 8.9 Paramètres de simulation SIRD du standard de $\text{Ni}_3\text{Si}_2$ , s2907 recuit à 600°C.....	166
Tableau 8.10 Paramètres de simulation SIRD du standard de $\text{NiSi}$ , s2910 recuit à 600°C.....	167
Tableau 8.11 Paramètres de simulation SIRD du standard de $\text{NiSi}_2$ , s2904 recuit à 600°C.....	168

## LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 Schéma d'un transistor CMOS après la formation du contact ohmique de siliciure.....	2
Figure 1.2 Schéma du contact de la source ou du drain du transistor au premier niveau de métallisation.....	3
Figure 1.3 Schéma du procédé SALICIDE : a) transistor avant dépôt du siliciure; b) dépôt d'une couche métallique; c) recuit et formation du siliciure; d) gravure sélective du métal par rapport au siliciure. ....	4
Figure 1.4 Diagramme de phase du système Ni-Si [34].....	8
Figure 2.1 Constantes optiques de $\text{Ni}_3\text{Si}$ et de $\text{Ni}_2\text{Si}$ : Portions réelles $\epsilon_1$ et imaginaires $\epsilon_2$ des fonctions diélectriques a) de $\text{Ni}_3\text{Si}$ et c) de $\text{Ni}_2\text{Si}$ ; Indice de réfraction n et d'absorption k b) de $\text{Ni}_3\text{Si}$ et d) de $\text{Ni}_2\text{Si}$ <i>Selon Amiotti et al. [3]</i> .....	17
Figure 2.2 Constantes optiques de $\text{NiSi}$ et de $\text{NiSi}_2$ : Portions réelles $\epsilon_1$ et imaginaires $\epsilon_2$ des fonctions diélectriques a) de $\text{NiSi}$ et c) de $\text{NiSi}_2$ ; Indice de réfraction n et d'absorption k b) de $\text{NiSi}$ et d) de $\text{NiSi}_2$ . <i>Selon Amiotti et al. [3]</i> .....	18
Figure 2.3 Spectre Raman de a) $\text{NiSi}$ (500, 600, 700°C) et $\text{Ni}_2\text{Si}$ (300°C) et de b) $\text{NiSi}_2$ , avec temps d'acquisition de 30 sec et $1.0\text{cm}^{-1}$ de résolution spectrale, selon Lee et al. [28] .....	20
Figure 3.1 Schéma de la configuration de l'appareil de DRX pour les mesures 0-20 .....	29
Figure 3.2 Illustration de la diffraction d'une onde sur une série de plans d'atomes parallèles.....	30
Figure 3.3 Schéma de la configuration de l'appareil DRX pour une mesure à angle d'incidence rasant.....	31
Figure 3.4 Schéma du montage d'IBM pour les mesures <i>in situ</i> de DRX, de rugosité et de résistivité pendant des recuits thermiques rapides.....	33
Figure 3.5 Schéma de localisation de la source et des détecteurs synchronisés du montage de mesure de diffusion de la lumière situé au NSLS .....	37
Figure 3.6 a) Schéma du parcours des ions dans l'échantillon b) Schéma d'un spectre de SIRD.....	39
Figure 3.7 a) Génération et détection d'une onde acoustique par laser pulsé b) Schéma d'un spectre de SUPRT typique.....	42
Figure 3.8 Schéma de la relaxation d'un atome excité : processus a) <i>non-radiatif</i> (électron Auger) b) <i>radiatif</i> (rayon X).....	46
Figure 3.9 Schéma du montage de résistivité quatre pointes .....	47
Figure 3.10 Schéma de la polarisation de la lumière incidente et réfléchie lors d'une mesure d'ellipsométrie.....	49
Figure 3.11 Schéma d'un spectre Raman et des différentes régions .....	53
Figure 3.12 Graphique typique d'un mesure du taux de gravure avec la méthodologie secondaire .....	58
Figure 4.1 Schéma de l'empilement des couches minces déposées avant recuit pour former les standards.....	60

Figure 4.2 Résistance de feuille, diffusion de la lumière et diagramme DRX <i>in situ</i> du recuit de l'échantillon S2947 (Ni <sub>3</sub> Si) en fonction de T .....	66
Figure 4.3 Noir : Spectre expérimental SIRD de l'échantillon S2947 recuit à 350°C Rouge : simulation d'un empilement de couches Si 80Å/ Ni <sub>2</sub> Si 500Å / Ni 700Å / Ni <sub>2</sub> Si 500 Å / Si 80 Å /SiO <sub>2</sub> 14000Å / substrat.....	70
Figure 4.4 Noir : Spectre expérimental SIRD de l'échantillon S2947 recuit à 350°C Rouge : simulation d'un empilement de couches Si 8 nm/ Ni <sub>31</sub> Si <sub>12</sub> 40 nm / Ni 70 nm / Ni <sub>31</sub> Si <sub>12</sub> 50 nm / Si 8 nm /SiO <sub>2</sub> 700 nm / substrat.....	70
Figure 4.5 Spectre SIRD de S2947 recuit à 425°C et simulation d'un empilement de couches : Ni <sub>31</sub> Si <sub>12</sub> 72 nm / Ni 40nm / Ni <sub>31</sub> Si <sub>12</sub> 70 nm /SiO <sub>2</sub> 1400 nm / substrat.....	72
Figure 4.6 Diagramme DRX haute résolution θ-2θ de l'échantillon S2947 (Ni <sub>3</sub> Si) ..	77
Figure 4.7 Diagramme DRX haute résolution θ-2θ de l'échantillon S2903 (Ni <sub>31</sub> Si <sub>12</sub> ) .....	77
Figure 4.8 Diagramme DRX haute résolution θ-2θ de l'échantillon S2904 (Ni <sub>2</sub> Si) indexé avec la fiche 03-0943 .....	78
Figure 4.9 Diagramme DRX haute résolution θ-2θ de l'échantillon S2907 (Ni <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> )	79
Figure 4.10 Diagramme DRX haute résolution θ-2θ de l'échantillon S2910 (NiSi) ..	80
Figure 4.11 Diagramme DRX haute résolution θ-2θ de l'échantillon S2914 (NiSi <sub>2</sub> )	80
Figure 4.12 Spectre SIRD du standard de Ni <sub>2</sub> Si (noir) et simulation (Rouge) d'un empilement Ni <sub>2</sub> Si 900Å / Ni <sub>2</sub> Si 1000 Å/ SiO <sub>2</sub> .....	82
Figure 4.13 Microscopie optique de la surface de S2947_650 (Ni <sub>3</sub> Si) .....	83
Figure 4.14 Microscopie optique de la surface de S2903_475 (Ni <sub>31</sub> Si <sub>12</sub> ) grossie à 500X .....	83
Figure 4.15 Microscopie optique de la surface de S2904_450 (Ni <sub>2</sub> Si) .....	84
Figure 4.16 Microscopie optique de la surface de S2907_600 (Ni <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> ) .....	84
Figure 4.17 Microscopie optique de la surface de S2910_600 (NiSi).....	84
Figure 4.18 Microscopie optique de la surface de S2914_600 (NiSi <sub>2</sub> ) .....	85
Figure 4.19 Microscopie optique de la surface du dépôt S2947 recuit à a) 650°C b) 800°C.....	85
Figure 4.20 Image MET en fond clair de l'échantillon S2897 (Ni <sub>3</sub> Si) recuit à 800°C .....	87
Figure 4.21 Analyse chimique par SRX de S2897 (Ni <sub>3</sub> Si) recuit à 800°C de régions observées par MEBT .....	87
Figure 5.1 Résistivité des standards et comparaison avec la littérature à température ambiante .....	96
Figure 5.2 Résistance de feuille, diffusion de la lumière et diagramme XRD <i>in situ</i> d'un recuit à 3 C/s du standard Ni <sub>2</sub> Si.....	98
Figure 5.3 Évolution de la résistivité en fonction de la température des standards ..	100
Figure 5.4 Variation de l'indice de réfraction soustrait du bruit de fond en fonction du temps .....	103
Figure 5.5 Module d'Young des différents siliciures en fonction de différents coefficients de Poisson .....	105
Figure 5.6 Variation de l'indice de réfraction 'n' en fonction de l'énergie pour θ <sub>i</sub> =75° .....	108

Figure 5.7 Variation de l'indice d'absorption 'k' en fonction de l'énergie pour $\theta_i=75^\circ$ .....	108
Figure 5.8 Comparaison des spectres des constantes optiques n (ligne pleine) et k (ligne pointillée) mesurés des phases a) $\text{Ni}_3\text{Si}$ ; b) $\text{Ni}_2\text{Si}$ ; c) $\text{NiSi}$ et; d) $\text{NiSi}_2$ avec les spectres reportés de Amiotti <i>et al.</i> [3], qui sont présentés en trait plus larges. .....	109
Figure 5.9 Comparaison des spectres des constantes optiques $\epsilon_1$ (entre -20 et 10) et $\epsilon_2$ (entre 10 et 40) mesurés de la phases $\text{NiSi}_2$ avec les spectres reportés de Jimenez <i>et al</i> [22], qui sont présentés sous forme de lignes discontinues.....	110
Figure 5.10 Spectres Raman des standards.....	114
Figure 5.11 Évolution de l'épaisseur de $\text{NiSi}$ (S2910_800) en fonction des temps d'immersion dans une solution de HF : $\text{H}_2\text{O}$ (1 :10) à 20°C .....	121
Figure 5.12 Épaisseur gravée pour différents temps d'immersion dans une solution de HF : $\text{H}_2\text{O}$ (1 :10) à 20°C .....	123
Figure 5.13 Schéma du modèle proposé la de gravure multiple en solution HF .....	124
Figure 8.1 Schéma du montage de résistivité quatre pointes .....	146
Figure 8.2 Patron DRX <i>in situ</i> de S2897-98-99 et S2947 ( $\text{Ni}_3\text{Si}$ ).....	153
Figure 8.3 Patron DX <i>in situ</i> de S2900-02-03 ( $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ ) .....	154
Figure 8.4 Patron DRX <i>in situ</i> de S2904-05-06 ( $\text{Ni}_2\text{Si}$ ) en fonction de T .....	155
Figure 8.5 Patron de DRX <i>in situ</i> de S2907-08-09 ( $\text{Ni}_3\text{Si}_2$ ) en fonction de T .....	156
Figure 8.6 Patron de DRX de l'échantillon S2910 ( $\text{NiSi}$ ) en fonction de T .....	157
Figure 8.7 Patron DRX <i>in situ</i> de S2913-S2914-S2915 .....	158
Figure 8.8 Diagramme de DRX <i>in situ</i> de S2947 ( $\text{Ni}_3\text{Si}$ ) sur la plage 22 à 36° .....	160
Figure 8.9 Diagramme de DRX <i>in situ</i> de S2947 ( $\text{Ni}_3\text{Si}$ ) sur la plage 35 à 49° .....	160
Figure 8.10 Diagramme de DRX de l'échantillon S2898 recuit à 500°C.....	161
Figure 8.11 Spectre SIRD du standard de $\text{Ni}_3\text{Si}$ et simulation d'un empilement $\text{Ni}_3\text{Si}$ 925Å / Ni 70 Å / $\text{Ni}_3\text{Si}$ 925 Å / $\text{SiO}_2$ .....	163
Figure 8.12 Spectre SIRD du standard de $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ et simulation d'un empilement 0Å / 950 Å / $\text{SiO}_2$ / substrat.....	164
Figure 8.13 Spectre SIRD du standard de $\text{Ni}_2\text{Si}$ et simulation d'un empilement $\text{Ni}_2\text{Si}$ 900Å / $\text{Ni}_2\text{Si}$ 1000 Å / $\text{SiO}_2$ .....	165
Figure 8.14 Spectre SIRD du standard de $\text{Ni}_3\text{Si}_2$ et simulation d'un empilement $\text{Ni}_3\text{Si}_2$ 950Å / $\text{Ni}_3\text{Si}_2$ 950 Å / $\text{SiO}_2$ .....	166
Figure 8.15 Spectre SIRD du standard de $\text{NiSi}$ et simulation d'un empilement $\text{NiSi}$ 950Å / $\text{NiSi}$ 950Å / $\text{SiO}_2$ .....	167
Figure 8.16 Spectre SIRD du standard de $\text{Ni}_3\text{Si}$ et simulation d'un empilement $\text{NiSi}_2$ 950Å / $\text{NiSi}_2$ 950 Å / $\text{SiO}_2$ .....	168
Figure 8.17 Image MET en fond clair de S2902 recuit à 500°C- $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ .....	169
Figure 8.18 Analyse SRX de S2902 recuit à 500°C- $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ .....	169
Figure 8.19 Image MET en fond clair de S2905 recuit à 450°C $\text{Ni}_2\text{Si}$ .....	170
Figure 8.20 Analyse SRX de S2905 recuit à 450°C- $\text{Ni}_2\text{Si}$ .....	170
Figure 8.21 Image MET en fond clair de S2908 recuit à 600°C ( $\text{Ni}_3\text{Si}_2$ ) .....	171
Figure 8.22 Analyse SRX de S2908 recuit à 600°C- $\text{Ni}_3\text{Si}_2$ .....	171
Figure 8.23 Image MET en fond clair de S2913 recuit à 600°C ( $\text{NiSi}_2$ ) .....	172
Figure 8.24 Analyse SRX de S2913 recuit à 600°C- $\text{NiSi}_2$ .....	172

Figure 8.25 Échos avec bruit de fond soustrait pour S2897-98-99 et S2947 (Ni <sub>3</sub> Si) .....	173
Figure 8.26 Échos avec bruit de fond soustrait pour S2900-02-03 (Ni <sub>31</sub> Si <sub>12</sub> ) .....	174
Figure 8.27 Échos avec bruit de fond soustrait pour S2904-05-06 (Ni <sub>2</sub> Si) .....	174
Figure 8.28 Échos avec bruit de fond soustrait pour S2907-08-09 (Ni <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> ) .....	175
Figure 8.29 Échos avec bruit de fond soustrait pour S2910-11-12-49-50 (NiSi) ....	176
Figure 8.30 Échos avec bruit de fond soustrait pour S2913-14-15-51 (NiSi <sub>2</sub> ) .....	176
Figure 8.31 Spectre Raman de S2947_600 (Ni <sub>3</sub> Si) .....	177
Figure 8.32 Spectre Raman de S2903_475 (Ni <sub>31</sub> Si <sub>12</sub> ) .....	178
Figure 8.33 Spectre Raman de S2904_450 (Ni <sub>2</sub> Si) .....	178
Figure 8.34 Spectre Raman de S2907_600 (Ni <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> ) .....	179
Figure 8.35 Spectre Raman de S2910_600 (NiSi) .....	179
Figure 8.36 Spectre Raman de S2914_600 (NiSi <sub>2</sub> ) .....	180
Figure 8.37 Taux de gravure dans Piranha 1 :10 à 65°C calculé par RdF .....	181
Figure 8.38 Taux de gravure dans Piranha 1 :3 à 65°C calculé par RdF .....	182
Figure 8.39 Taux de gravure dans Piranha 3 :1 à 65°C calculé par RdF .....	182
Figure 8.40 Taux de gravure dans RCA2 à 65°C calculé par RdF .....	183
Figure 8.41 Taux de gravure dans Aqua Regia à 40°C calculé par RdF .....	183
Figure 8.42 Taux de gravure dans HF dilué 1 :10 à 40°C calculé par RdF .....	184

## **LISTE DES ANNEXES**

Annexe 1	Méthodologie expérimentale.....	146
I.1	Résistivité quatre pointes .....	146
Annexe II	Conception et caractérisation des échantillons.....	149
II.1	Conception des échantillons.....	149
II.2	Patron DRX <i>in situ</i> .....	149
II.3	Analyse complémentaires DRX de la séquence de phase de Ni <sub>3</sub> Si .	159
II.4	Analyse SIRD après recuit.....	162
II.5	Analyses MET, METB et SRX .....	169
Annexe III	Résultats .....	173
III.1	SUPRT .....	173
III.2	Spectroscopie Raman.....	177
III.3	Gravure .....	181

## LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

CCD	Charge Coupled Device
CMOS	Complementary Metal-Oxyde Semiconductor
DRX	Diffraction des Rayons X
MET	Microscopie électronique en transmission
RBS	Rutherford BackScattering (voir SIRD)
RF	Radio Fréquence
SIRD	Spectrométrie des Ions Rétrodiffusés
SUPRT	Spectroscopie des Ultrasons Photogénérés Résolue en Temps
SRX	Spectroscopie des Rayons X
TEM	Transmission Electron Microscopy (voir MET)

## Chapitre 1 Introduction

Depuis plus de quatre décennies, l'industrie de la microélectronique s'est distinguée par l'amélioration constante des performances de ses produits. Ceci est dû entre autres aux efforts qu'elle déploie pour réduire la taille des composantes des circuits intégrés et en particulier des transistors. Cette réduction d'échelle a un impact considérable sur la fabrication des contacts ohmiques entre les transistors et le premier niveau de métallisation, dont les dimensions latérales ainsi que leur épaisseur sont diminuées à un point tel que leur mise en forme devient un problème technologique de premier plan.

Dans la technologie « complementary metal-oxide semiconductor - CMOS » de pointe, un siliciure de métal est utilisé pour faire contact avec la grille, la source et le drain du transistor tel qu'illustré à la Figure 1.1. Ces siliciures sont typiquement formés lors de la réaction d'un métal avec le silicium monocristallin du substrat ou polycristallin de la grille lors d'un recuit thermique. L'industrie introduit actuellement le monosiliciure de nickel (NiSi) en remplacement du CoSi<sub>2</sub> pour produire des contacts de dimensions latérales inférieures à 0,1 μm. L'intégration de ce nouveau composé en production requiert le développement de procédés de fabrication reproductibles et bien contrôlés. Tel que nous le détaillerons plus loin, le système Ni-Si comprend de très nombreuses phases thermodynamiquement stables à la température de la pièce. Étant donné que les siliciures sont formés par recuit thermique, il est clair que plusieurs transformations de phase peuvent avoir lieu pendant cette étape du procédé. Par conséquent, il importe d'étudier les propriétés physiques des différentes phases Ni<sub>x</sub>Si<sub>y</sub> afin de bien contrôler les paramètres du procédé de fabrication et d'être en mesure de faire des diagnostics rapides et efficaces lors de problèmes éventuels d'intégration.

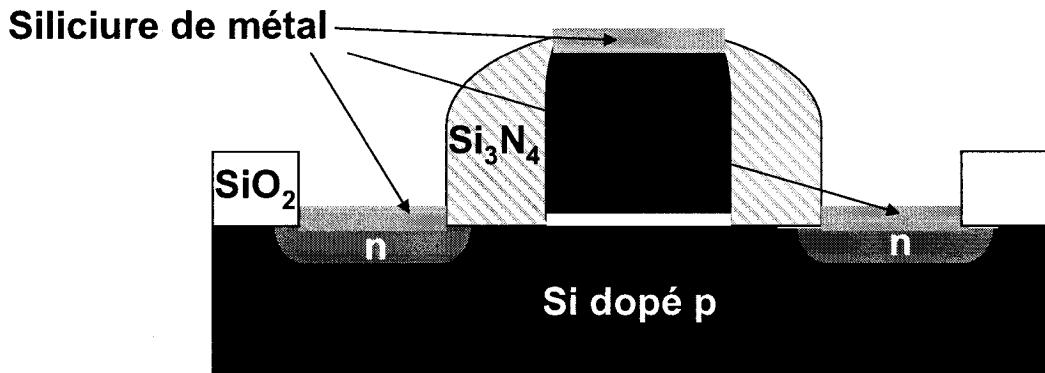


Figure 1.1 Schéma d'un transistor CMOS après la formation du contact ohmique de siliciure

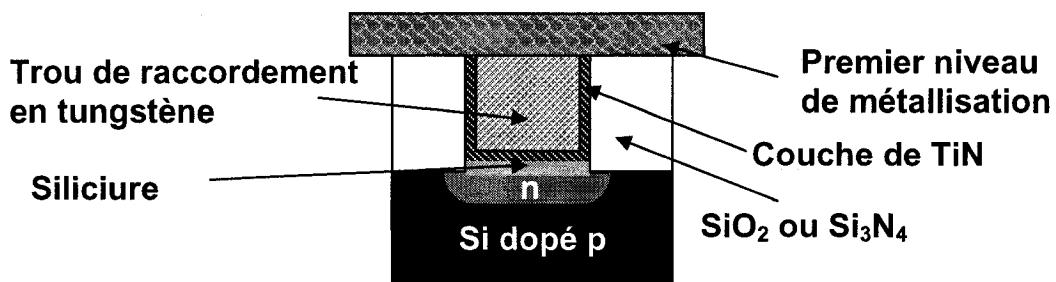
Les travaux récents [25] du groupe de Christian Lavoie à IBM Research portant sur le recuit de couches ultramince (5 à 15 nm) de Ni sur substrat de Si ont montré que plusieurs phases riches en métal sont successivement formées avant l'apparition de la phase NiSi désirée pour ses propriétés électriques. Afin de pouvoir bien contrôler les procédés de fabrication du contact de NiSi, il est primordial d'étudier en profondeur cette séquence de formation des phases et de se doter d'outils performants pour caractériser les phases en présence à chacune des étapes du procédé de fabrication. Ceci, d'autre part, exige une connaissance précise des propriétés physicochimiques des siliciures de nickel. Dans le cadre de ce projet, nous avons développé une méthodologie expérimentale permettant de fabriquer des échantillons monophasés de siliciures de nickel pour chacune des phases pertinentes et nous en avons déterminé les propriétés physiques.

## 1.1 Contexte technologique

### 1.1.1 Contact avec le 1<sup>er</sup> niveau de métallisation

Au cœur de la problématique présentée plus haut se trouve le contact permettant de relier le transistor au reste du circuit. Il est composé du siliciure, d'une couche mince de TaN et du trou de raccordement en tungstène. Les zones de contact se situent au niveau de la source et du drain, constitués de silicium monocristallin dopé n ou p, ainsi

que de la grille, constituée de silicium polycristallin. Le siliciure recouvre ces trois composantes et a pour fonction d'assurer un contact ohmique entre le silicium du transistor et les composés métalliques constituant le trou de raccordement. Une représentation schématique d'un contact de la jonction pn est présentée à la Figure 1.2.



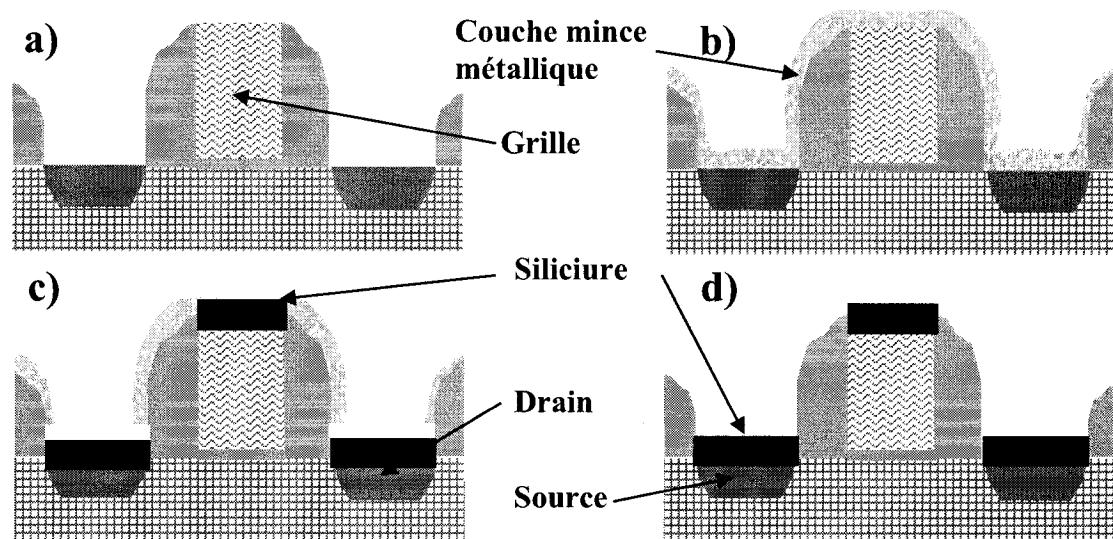
**Figure 1.2** Schéma du contact de la source ou du drain du transistor au premier niveau de métallisation

Une couche de TiN recouvre le siliciure et la région de  $\text{SiO}_2$  et de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  qui délimite le trou de raccordement. Ce matériau est utilisé, entre autres, pour bloquer la réaction des gaz de déposition avec le siliciure. Le tungstène est utilisé parce que le procédé de dépôt est bien contrôlé, tant en termes de qualité, d'uniformité, d'épaisseur que de conformité avec la topographie des composantes, et qu'il possède des propriétés acceptable en termes de résistivité. Les lignes métalliques reliant les transistors entre eux sont constituées de cuivre, un matériau possédant une basse résistivité ( $1,7 \times 10^{-6} \Omega \text{ cm}$ ).

Au cours des années, l'industrie de la microélectronique a développé un procédé auto-aligné pour la fabrication du siliciure en tirant avantage du fait que le métal réagit avec le Si pendant le recuit. Dans ce procédé nommé « self-aligned silicide – SALICIDE », le siliciure ainsi formé recouvre uniformément la région de contact et ne souffre pas des problèmes associés à l'utilisation de masques de lithographie. Les étapes du procédé SALICIDE sont illustrées à la Figure 1.3 où l'on présente : **a)** l'état du transistor avant la formation du siliciure; **b)** le dépôt uniforme d'une couche de métal sur la surface du transistor. **c)** le recuit permettant la réaction du métal avec le Si pour former un siliciure aux régions du drain, de la source et de la grille, le métal ne réagissant pas avec le  $\text{SiO}_2$  et le  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ; **d)** la gravure sélective du métal par rapport au

siliciure, permettant d'enlever le métal recouvrant le  $\text{SiO}_2$ . Cette dernière étape requiert l'utilisation d'une solution s'attaquant rapidement au métal sans toutefois dissoudre le siliciure.

Pour la formation de certains contacts de siliciures comme  $\text{TiSi}_2$  et  $\text{CoSi}_2$ , la température du recuit effectué en c) est sous la température de formation du siliciure désiré et un deuxième recuit est nécessaire pour former le disiliciure, après la gravure sélective du métal effectuée dans l'étape d).



### 1.1.2 Siliciures

Dans cette section, le contexte technologique du projet est présenté en décrivant tout d'abord les problématiques reliées aux siliciures  $\text{TiSi}_2$  et  $\text{CoSi}_2$ . Ces deux siliciures ont été employés comme contact ohmique dans les générations de transistors précédant l'utilisation du  $\text{NiSi}$ . Les avantages de l'emploi du  $\text{NiSi}$  sont ensuite décrits tout en explicitant les études nécessaires à l'intégration de celui-ci dans les procédés de fabrication actuels.

### 1.1.2.1 TiSi<sub>2</sub>

Le TiSi<sub>2</sub> est devenu la norme pour former le contact ohmique vers la fin des années 1980. Ce siliciure est caractérisé par: **a)** une basse valeur de la résistivité en couche mince, typiquement autour de 20  $\mu\Omega\text{cm}$ ; **b)** un niveau de Fermi situé près du centre de la bande interdite du silicium afin d'assurer un contact ohmique de valeur semblable pour les régions dopées n ou p; **c)** une bonne uniformité d'épaisseur et une faible rugosité de surface acceptable pour les dimensions des dispositifs de l'époque; **d)** sa compatibilité avec le procédé de fabrication SALICIDE. Ces caractéristiques définissent bien les qualités qui sont recherchées pour les matériaux utilisés pour les contacts ohmiques.

Le TiSi<sub>2</sub> a la particularité d'exister sous deux structures cristallines différentes : la phase métastable de haute résistivité C49 et la phase stable de basse résistivité C54, qui sont les avant-dernière et dernière phase se formant lors du recuit d'une couche mince de Ti sur Si. La transformation de la phase C49 à la phase C54 se produit au-dessus de 700°C et est limitée par la densité de sites de germination dans la phase C49 [14]. La réduction de la taille des contacts à des dimensions latérales de moins de 0,35 $\mu\text{m}$  a eu pour effet de diminuer la probabilité de trouver un site de germination dans le contact. Par conséquent, la transformation complète de la phase C49 à la C54 n'est pas assurée dans tous les sites de contact et cela peut résulter en un contact de haute résistivité.

L'introduction d'impuretés en faible quantité dans les couches minces de Ti [16] augmente le nombre de sites de germination, permettant ainsi de former la phase C54 à des dimensions latérales de 0,18 $\mu\text{m}$ . Toutefois, pour des contacts de plus faibles dimensions, il s'est avéré nécessaire de rechercher de nouveaux matériaux.

### 1.1.2.2 CoSi<sub>2</sub>

Le disilicide de cobalt ( $\text{CoSi}_2$ ) a remplacé le  $\text{TiSi}_2$  au milieu des années 90. Celui-ci offre de nombreux avantages par rapport à son prédecesseur : **a)** la phase de basse résistivité  $\text{CoSi}_2$  n'existe que sous une structure cristalline; **b)** la phase d'intérêt se forme à une température plus basse, entre 600 et 700°C; **c)** les dimensions latérales des contacts pouvant être formés peuvent atteindre 50 nm.

Le processus de formation du  $\text{CoSi}_2$  débute par la diffusion du Co dans le silicium pour former du  $\text{Co}_2\text{Si}$ , suivi de la formation de la phase  $\text{CoSi}$  par diffusion du Si dans  $\text{Co}_2\text{Si}$  [10]. La dernière phase à se former est le  $\text{CoSi}_2$ ; sa croissance est contrôlée par la diffusion mais également par un mécanisme de germination. Ce dernier facteur est toutefois moins important que dans le cas du  $\text{TiSi}_2$ .

L'amélioration des performances des transistors nécessite aujourd'hui un silicium ne présentant pas les différents inconvénients associés à l'utilisation de  $\text{CoSi}_2$ : **a)** le cobalt s'oxyde facilement, le métal doit être protégé par un revêtement de TiN pendant le recuit; **b)** la température relativement élevée de formation cause une désactivation partielle des dopants; **c)** considérant l'utilisation future de substrat de  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$  pour améliorer la mobilité des porteurs, la présence de Ge dans le substrat repousse la température de synthèse du  $\text{CoSi}_2$  à de plus hautes températures; **d)** la diffusion du Si dans  $\text{Co}_2\text{Si}$  pour former la phase  $\text{CoSi}$  entraîne la formation de lacunes dans le silicium, qui diffusent lors du recuit permettant la formation de  $\text{CoSi}_2$ . A petite échelle, l'agglomération de ces lacunes augmente la résistance de contact.

### 1.1.2.3 NiSi

Les problèmes associés au disilicide de cobalt  $\text{CoSi}_2$  ont amené l'industrie de la microélectronique à mettre au point de nouveaux matériaux pour former les contacts ohmiques du transistor. Le monosilicium de nickel, NiSi, est présentement en phase d'intégration dans les procédés de fabrication de la prochaine génération de circuits intégrés. Comparé à  $\text{CoSi}_2$ , ce matériau possède une plus basse température de formation et consomme moins de silicium pour une résistance de feuille équivalente. La consommation de Si lors de la formation du silicium devient critique avec la diminution de la taille des transistors, puisque la profondeur de la région dopée constituant la source

et le drain est également diminuée. Si elle consomme la totalité du Si de cette région, la formation du siliciure résulte en la destruction de la jonction pn. Un autre avantage par rapport à  $\text{CoSi}_2$  est que la formation de  $\text{NiSi}$  ne nécessite pas d'être protégée par une couche d'encapsulation. Le Ni est l'élément diffusant pour toutes les phases précédent et suivant la formation de  $\text{NiSi}$ , ce qui évite la formation de lacunes dans le silicium. Finalement, le  $\text{NiSi}$  est compatible avec la technologie utilisant les substrats Si-Ge, puisque le germaniure  $\text{GeSi}$  a une structure semblable à celle du  $\text{NiSi}$  et est donc miscible avec ce dernier, en plus de se former dans la même plage de température. Les composés  $\text{CoSi}_2$  et  $\text{GeSi}_2$  n'ont pas ces avantages.

Tel que mentionné précédemment, lors du recuit d'une couche métallique sur un substrat de silicium, on observe la formation successive de plusieurs phases. La séquence de phase généralement observée lors du recuit d'une couche mince de Ni sur substrat de Si consiste en la formation de  $\text{Ni}_2\text{Si}$ , suivie de  $\text{NiSi}$  et de  $\text{NiSi}_2$  [8]. Le diagramme de phase Ni-Si, présenté à la Figure 1.4, contient toutefois trois phases supplémentaires,  $\text{Ni}_3\text{Si}$ ,  $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$  et  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$ , qui sont stables à température ambiante.

Les travaux récents de Lavoie *et al.* [26] sur la réaction de films ultra minces de Ni sur substrat de Si observée par diffraction des rayons X (DRX) *in situ* ont démontré que les phases  $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$  et  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$  peuvent se former avant  $\text{NiSi}$  dans la séquence de phase. Ceci peut avoir un impact important sur le procédé de fabrication, particulièrement sur la température de formation et la morphologie du contact de  $\text{NiSi}$ . Une étude complémentaire démontre d'ailleurs que la phase  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$  est rugueuse à l'échelle microscopique, ce qui pourrait conséquemment altérer la qualité des films de  $\text{NiSi}$ . On note que la littérature actuelle contient plusieurs références sur les propriétés physico-chimiques et les mécanismes de formation des phases  $\text{Ni}_2\text{Si}$ ,  $\text{NiSi}$  et  $\text{NiSi}_2$ , mais peu sur les phases  $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$  et  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$ . Il est donc nécessaire de combler ce manque afin d'avoir tous les éléments en main pour l'étude de la séquence de formation des phases du système Ni-Si en couches ultra-minces.

Il est également important d'étudier la gravure des siliciures de nickel pour bien contrôler le procédé de fabrication SALICIDE. En effet, il est nécessaire de former le contact de  $\text{NiSi}$  à la plus basse température possible. Cette exigence accroît par conséquent les possibilités de retrouver des siliciures riches en nickel ( $\text{Ni}_2\text{Si}$ ,  $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$  et

$\text{Ni}_3\text{Si}_2$ ) dans celui-ci. Il est donc essentiel de connaître le comportement de ces dernières phases dans les solutions de gravure utilisées dans le procédé de fabrication.

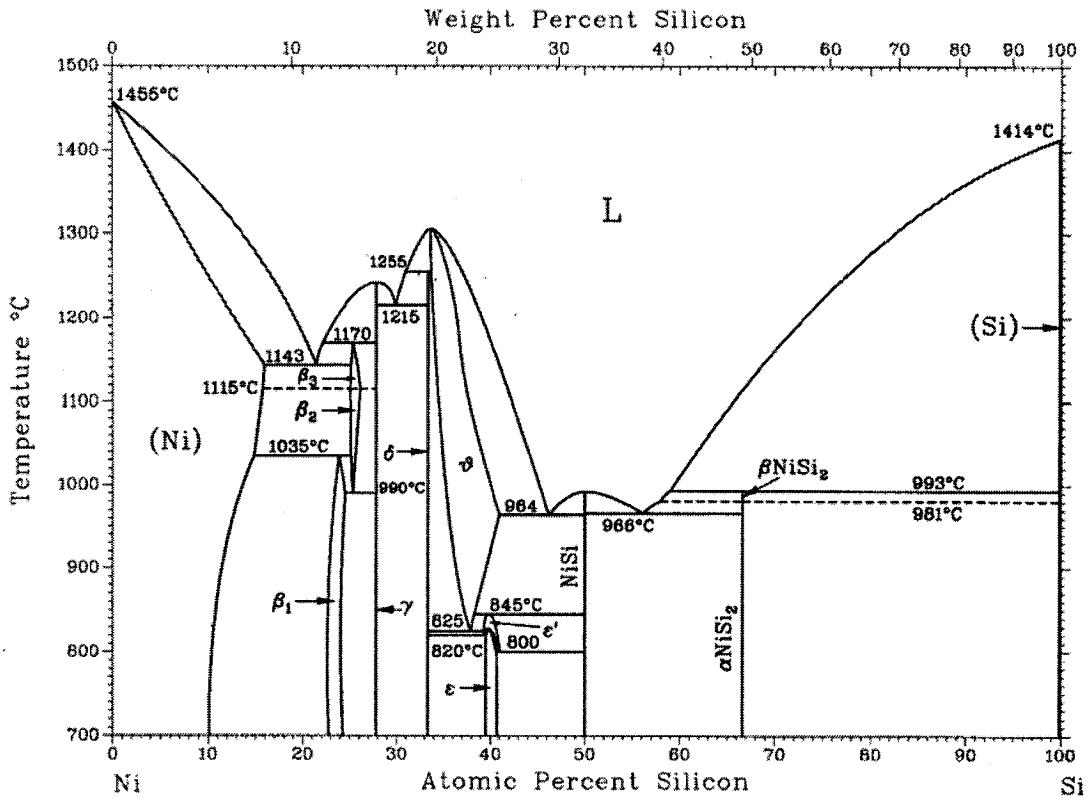


Figure 1.4 Diagramme de phase du système Ni-Si [34]

## 1.2 Objectifs du projet et organisation du mémoire

L'objectif principal du projet de maîtrise est de déterminer les propriétés physico-chimiques des différents siliciures de nickel stables à la température de la pièce. Pour ce faire, la méthodologie nécessaire afin de fabriquer des matériaux monophasés a été développée. Une fois cette étape réalisée, certaines des propriétés physiques des siliciures de nickel sont étudiées. Elles ont été choisies en fonction de leur lien direct avec le contexte technologique ou de leur potentiel pour fournir des outils efficaces pour la caractérisation de la séquence de formation des phases.

Le premier chapitre du mémoire introduit le contexte technologique relié à l'intégration de NiSi dans les contacts des transistors. Le chapitre 2 contient une revue critique de la littérature concernant les propriétés physicochimiques qui sont étudiées et identifie le manque d'études sur les phases  $\text{Ni}_3\text{Si}_{12}$  et  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$ . Les techniques de caractérisation utilisées sont décrites au chapitre 3. On y présente une brève description des principes fondamentaux de chacune des techniques et les méthodes d'analyse utilisées. La méthodologie employée pour déterminer les taux de gravure y figure également.

Au chapitre 4, la méthodologie de conception d'échantillons standards en couche mince pour toutes les phases stables à température ambiante est détaillée et nous présentons les résultats de la caractérisation microstructurale permettant d'établir la composition de ceux-ci.

Les propriétés physiques des échantillons standards sont ensuite présentées au chapitre 5 : **a)** la résistivité; **b)** les propriétés mécaniques; **c)** les constantes optiques; **d)** le spectre Raman; **e)** le comportement en gravure dans les solutions les plus utilisées dans l'industrie de la microélectronique.

Le chapitre 6 discute de l'ensemble des résultats obtenus et compare les différentes techniques de caractérisation utilisées entre elles. Les conclusions et perspectives du projet sont présentées au chapitre 7, suivi des références au chapitre 8. Finalement, le chapitre 9 contient les annexes.

## Chapitre 2 Revue de littérature

Les composés formés par la réaction en phase solide entre silicium et nickel ont fait l'objet de nombreuses études depuis plus de 30 ans. La littérature compte d'ailleurs plusieurs travaux présentant leurs propriétés et mécanismes de formation [7,13,30,31,38,45]. Toutefois, les différents siliciures de nickel n'ont pas tous été étudiés avec la même profondeur. Cette revue souligne le manque de valeurs fiables pour plusieurs propriétés physicochimiques des phases  $\text{Ni}_3\text{Si}$ ,  $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$  et  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$  qui existe dans la littérature et présente les propriétés physicochimiques déjà répertoriées.

Le premier sujet abordé concerne la séquence de phase et les mécanismes de croissance des siliciures de nickel. Chacune des sections suivantes est consacrée à une des propriétés physicochimiques étudiées dans le projet, soit : la résistivité; les propriétés mécaniques; les constantes optiques; le spectre Raman caractéristique et le comportement en gravure dans les solutions les plus utilisées dans l'industrie de la microélectronique. La dernière section résume l'ensemble des éléments dégagés et les met en relation avec les problématiques associées au projet.

### 2.1 Séquence de phases et mécanismes de croissance

La majorité des publications démontrent que lors du recuit d'une couche mince de nickel déposée sur un substrat de silicium, le premier siliciure à se former est  $\text{Ni}_2\text{Si}$ , suivi de  $\text{NiSi}$  et  $\text{NiSi}_2$  [4,8,9,24,35,39]. Conséquemment, les mécanismes de croissance de ces trois phases ont été largement étudiés, ainsi que leur propriétés physico-chimiques. Par contre, peu de groupes ont étudié les phases  $\text{Ni}_3\text{Si}$ ,  $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$  et  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$  puisqu'elles n'étaient pas observées lors du recuit. Certains groupes ont toutefois observé une séquence de phase différente de celle habituellement répertoriée.

Trois groupes ont observé la présence de  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$  dans la séquence de phase avant la formation de  $\text{NiSi}$ . L'observation de cette phase lors du recuit peut être expliquée par deux facteurs, soient l'observation du recuit par des techniques de caractérisation en temps réel et la très faible épaisseur des couches minces de  $\text{Ni}$  recuites. Leurs études ont été effectuées sur des recuits de couches ultramince de  $\text{Ni}$  sur  $\text{Si}$ . Aboelfotoh [2] a caractérisé des couches minces (0,5 à 3 nm) de nickel sur silicium amorphe recuit isothermiquement à 600°C par le biais d'observations MET *in situ*. Lavoie *et al.* [25] ont observé la présence de  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$  dans la séquence de phase à l'aide de diagrammes de DRX *in situ* acquis lors de rampes de recuit (*élévation graduelle de la température à un taux fixe*) de couches de nickel de moins de 15 nm sur  $\text{Si}$  (100). Leur étude démontre que la formation de cette phase a lieu près de l'interface et que la phase est présente uniquement sur une plage restreinte en température. Le même groupe a également observé la phase  $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$  dans la séquence de phase, mais seulement pour des couches de  $\text{Ni}$  de 100 nm et plus. Cette dernière observation souligne l'influence notable de l'épaisseur de la couche de  $\text{Ni}$  sur la possibilité de formation des différents siliciures durant le recuit. Finalement, Rivero *et al.* [6,40] ont également observé la phase  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$  dans la séquence de phase, à l'aide de mesures DRX *in situ*. Les résultats qu'ils obtiennent corroborent ceux de Lavoie *et al.* et fournissent des informations complémentaires à la DRX, soit la déformation du substrat en fonction du recuit.

Xu *et al.* [48] ont observé la présence de  $\text{Ni}_3\text{Si}$  lors de recuits à 300°C de couches de nickel de 7,5 à 125 nm sur  $\text{Si}(100)$ . Ces allégations sont basées sur l'acquisition de diagrammes de DRX qui ne sont pas présentés dans l'article. Aucune autre analyse complémentaire n'a été effectuée pour confirmer cette observation. De plus, aucune discussion n'a été amenée pour expliquer la présence de cette nouvelle phase. L'éventualité de retrouver la phase  $\text{Ni}_3\text{Si}$  dans la séquence de formation des phases est donc mise en doute, puisque c'est le seul article connu de l'auteur mentionnant cette phase.

## 2.2 Résistivité

La résistivité est une propriété physicochimique pertinente à étudier pour les siliciures de nickel puisque c'est un des éléments déterminant la fréquence d'opération des circuits. Il est également important de connaître la résistivité des autres phases, afin de pouvoir estimer l'impact de la présence d'une phase secondaire sur la résistance du contact de NiSi.

Les valeurs de résistivité des siliciures de nickel sont présentées dans le Tableau 2.1. La colonne "Notes" est utilisée pour donner les détails sur les caractéristiques des échantillons étudiés, soit l'épaisseur E de la couche du siliciure, la forme cristalline du silicium utilisé, son dopage, l'épaisseur de la couche de nickel déposée et la température de recuit pour former le siliciure, lorsque ceux-ci étaient mentionnés dans la référence. La température à laquelle la prise de mesure a été effectuée est également indiquée lorsque celle-ci diffère de la température ambiante (298 K).

Tableau 2.1 Résistivité des siliciures de nickel à 298 K, sauf indication contraire

Phase	Résistivité ( $\mu\Omega \text{ cm}$ )	Notes	Référence
Ni	7	www.webelements.com (26 juillet 2005)	
	6,844	E=40 nm	[18]
	18,4	E=22 nm	[20]
	24	E=10 nm	[5]
Ni <sub>3</sub> Si	94	E=190 nm	[3]
	180	Mesure à 273 K,	Réaction entre des poudres de silicium et de nickel, échantillon massif
	350	Mesure à 873 K	
	375	Mesure à 1073 K	
	270	Mesure à 1273 K	
	93±8		[41]
Ni <sub>31</sub> Si <sub>12</sub> ou Ni <sub>5</sub> Si <sub>2</sub>	100	Mesure à 273 K,	Réaction entre des poudres de silicium et de nickel, échantillon massif
	310	Mesure à 873 K	
	325	Mesure à 1235 K	
	149,5		[41]

Phase	Résistivité ( $\mu\Omega \text{ cm}$ )	Notes	Référence
Ni <sub>2</sub> Si	25	E=220 nm	[3]
	28,75	40 nm de Ni sur Si[100] ;taille de grains :30-70 nm	[18]
	25	Mesure à 273 K,	Réaction entre des poudres de silicium et de nickel, échantillon massif
	50	Mesure à 873 K	
	65	Mesure à 1073 K	
	20	Mesure à 1273 K	
	24		[41]
Ni <sub>3</sub> Si <sub>2</sub>	60	Mesure à 373 K,	Réaction entre des poudres de silicium et de nickel, échantillon massif
	110	Mesure à 973 K	
	10	Mesure à 1263 K	
	79±8		[41]
NiSi	18-20	Film entre 7,5 et 125 nm de Ni sur Poly-Si dopé p et n (max $1*10^{16}$ )	[48]
	12	Recuit entre 475 et 750°C d'un film de Ni sur Si-c	[37]
	13		[32]
	12	E=190 nm	[3]
	50	Mesure à 273 K,	Réaction entre des poudres de silicium et de nickel, échantillon massif
	170	Mesure à 873 K	
	210	Mesure à 1223 K	
	14		[41]
NiSi <sub>2</sub>	18	Recuit à 800°C d'un film de Ni sur c-Si	[37]
	34	E=200 nm	[3]
	35	30 nm Ni sur Si (100) non implanté	[23]
	50	30 nm Ni sur Si (100) dopé phosphore	[23]
	50	Film entre 7,5 et 125 nm de Ni sur Poly-Si dopé p et n (max $1*10^{16}$ )	[48]
	48,5	Épitaxial sur Si [100]	[18]
	125	Mesure à 273 K,	Réaction entre des poudres de silicium et de nickel, échantillon massif
	240	Mesure à 793 K	
	70	Mesure à 1273 K	

Dans le Tableau 2.1, on peut observer une relation directe de la résistivité du Ni avec l'épaisseur de la couche mince mesurée. Une diminution de l'épaisseur de la couche de Ni implique du même coup une diminution de la taille des grains de Ni. La densité de joints grains est donc augmentée et se traduit par une résistivité plus élevée pour les couches de Ni les plus minces. Cette variabilité des valeurs répertoriées pour le

nickel pur illustre bien l'influence de la microstructure de la couche sur les propriétés physico-chimiques des matériaux.

Les résistivités mesurées des phases  $\text{Ni}_2\text{Si}$ ,  $\text{NiSi}$  et  $\text{NiSi}_2$  sont également influencées par les différentes microstructures des échantillons standards utilisés. Toutefois, les valeurs de 25, 14 et 55  $\mu\Omega \text{ cm}$  sont généralement acceptées pour la résistivité des phases  $\text{Ni}_2\text{Si}$ ,  $\text{NiSi}$  et  $\text{NiSi}_2$ . La résistivité des phases  $\text{Ni}_3\text{Si}$ ,  $\text{Ni}_3\text{Si}_{12}$  (aussi appelée  $\text{Ni}_5\text{Si}_2$ ) et  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$  est beaucoup moins documentée et l'on retrouve uniquement une ou deux références pour les phases en couche mince.

La seule étude exhaustive présentant l'évolution de la résistivité en fonction de la température a été effectuée sur des échantillons massifs provenant d'un recuit isotherme de poudres de Si et de Ni broyées mécaniquement [36]. Une analyse spectrale y révèle la présence d'impuretés de Fe, Mn, Mg, Al, Cr, Co, Ti et Cu dans les poudres utilisées à des niveaux de concentration inconnus puisque ni la nature ni la sensibilité de la technique utilisée ne sont mentionnées. La porosité des échantillons atteint les 18,22% dans la plupart des cas, sauf pour le  $\text{Ni}_2\text{Si}$ . Les résultats sont accompagnés d'une discussion sommaire justifiant les chutes de résistivité à haute température et ne prennent pas en considération, entre autres, la transition de phase du composé  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$  à 845°C. Finalement, la méthodologie de la prise de mesures n'a pas été décrite. Par conséquent, la valeur des résultats présentés dans cette étude est incertaine.

### 2.3 Propriétés mécaniques

Peu de données sont disponibles dans la littérature concernant les propriétés mécaniques des siliciures de nickel. Le Tableau 2.2 présente les valeurs des modules de Young qui ont été publiés pour les siliciures de nickel.

Tableau 2.2 Module d'Young des siliciures de nickel

Phase	Module d'Young (GPa)	Notes	Référence
Ni <sub>3</sub> Si	139,30		[1]
Ni <sub>31</sub> Si <sub>12</sub>			
Ni <sub>2</sub> Si	160,88		[1]
Ni <sub>5</sub> Si <sub>2</sub> *	176,58		[1]
Ni <sub>3</sub> Si <sub>2</sub>	166,77		[1]
NiSi	132	50 nm de Ni déposé sur Si (100) recuit à 500°C	[32]
NiSi <sub>2</sub>			

\*La phase est notée Ni<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> dans la référence. Cette phase n'existe pas, la valeur a été associée à Ni<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>, l'ancienne nomenclature de Ni<sub>31</sub>Si<sub>12</sub>.

La valeur du module d'Young de NiSi a été déduite à partir de la comparaison de la déflexion d'une 'poutre' de NiSi de dimensions de l'ordre du micromètre avec une poutre d'un matériau dont le module d'Young était connu. Considérant que la déflexion est inversement proportionnelle au module d'Young, celui-ci a été obtenu en comparant les déflexions de la poutre constituée du matériau connu et celles de la poutre de NiSi.

## 2.4 Constantes optiques

Les constantes optiques des siliciures de nickel reportées dans la littérature ont été obtenues soit par mesures de réflectivité, d'ellipsométrie ou d'une combinaison des deux techniques de caractérisation. L'étude réalisée par Amiotti *et al.* [3] sur des couches minces de  $\text{Ni}_3\text{Si}$ ,  $\text{N}_2\text{Si}$ ,  $\text{NiSi}$  et  $\text{NiSi}_2$  est celle répertoriant des résultats sur le plus de siliciures de nickel ayant la même méthodologie de conception. Ceux-ci ont été obtenus par recuit de couches minces de Si amorphe et de Ni cristallin sur substrat de silicium oxydé. Le ratio des épaisseurs est choisi afin d'obtenir une couche de 200 nm avec la stoechiométrie du siliciure désiré. Les échantillons ont été caractérisés par mesure de résistivité quatre pointes ainsi que par DRX et les auteurs concluent que les couches minces étaient constituées d'un seul siliciure de nickel. Les spectres des constantes optiques  $n$  et  $k$  observé s'étend de 0,05 eV à 6 eV et ont été obtenus par une étude de réflectométrie (voir Figure 2.1 et Figure 2.2). Les auteurs ne présentent qu'une analyse qualitative de certaines caractéristiques des spectres  $n$  et  $k$ , puisqu'une analyse quantitative détaillée nécessite la connaissance simultanée de la structure de bande électronique, de la force d'oscillateurs et de la densité d'état conjointe, qui ne sont pas disponibles pour les siliciures de nickel. Il est démontré que le comportement des constantes optiques des siliciures de nickel est bien modélisé par le formalisme de Drude pour les énergies de porteurs inférieures à 0,3 eV. Ceci a permis la déduction de la fréquence plasmon  $\omega_p$  et de la masse effective sur cette plage d'énergie. Ces dernières valeurs, ainsi que les paramètres électriques mesurés à  $T_{\text{ambante}}$ , sont inclus dans le Tableau 2.3. Les valeurs de la résistivité  $\rho_{\text{opt}}$  ont été calculées à partir de la valeur  $\tau$ , le temps moyen avant une collision des porteurs, déduite du spectre des constantes optiques sur la plage d'énergie inférieure à 0,3 eV. Les paramètres déduits à l'aide de l'expérience de Hall, soit le coefficient de Hall  $R_H$  et le nombre et le type de porteurs  $N$  (trous  $e^+$  ou électrons  $e^-$ ) sont également présentés.

Tableau 2.3 Valeurs expérimentales des paramètres optiques et électriques à  $T_{\text{ambiance}}$  obtenus par Amiotti *et al.* [3]

Siliciure	$\omega_p$ (eV)	$\tau$ ( $10^{-15}$ sec)	$\rho_{\text{opt}}$ ( $\mu\Omega \text{ cm}$ )	$\rho_{\text{DC}}$ ( $\mu\Omega \text{ cm}$ )	$R_H$ ( $10^{-4} \text{cm}^3 \text{C}^{-1}$ )	$N$ ( $10^{21} \text{cm}^{-3}$ )
Ni <sub>3</sub> Si	3,4	14,0	96,0	94	-9,5	6e <sup>-</sup>
Ni <sub>2</sub> Si	2,4	15,3	55,0	25	1,2	50e <sup>+</sup>
NiSi	3,8	18,8	18,5	12	-1,3	48 e <sup>-</sup>
NiSi <sub>2</sub>	4,6	4,4	55,0	34	3,2	19 e <sup>+</sup>

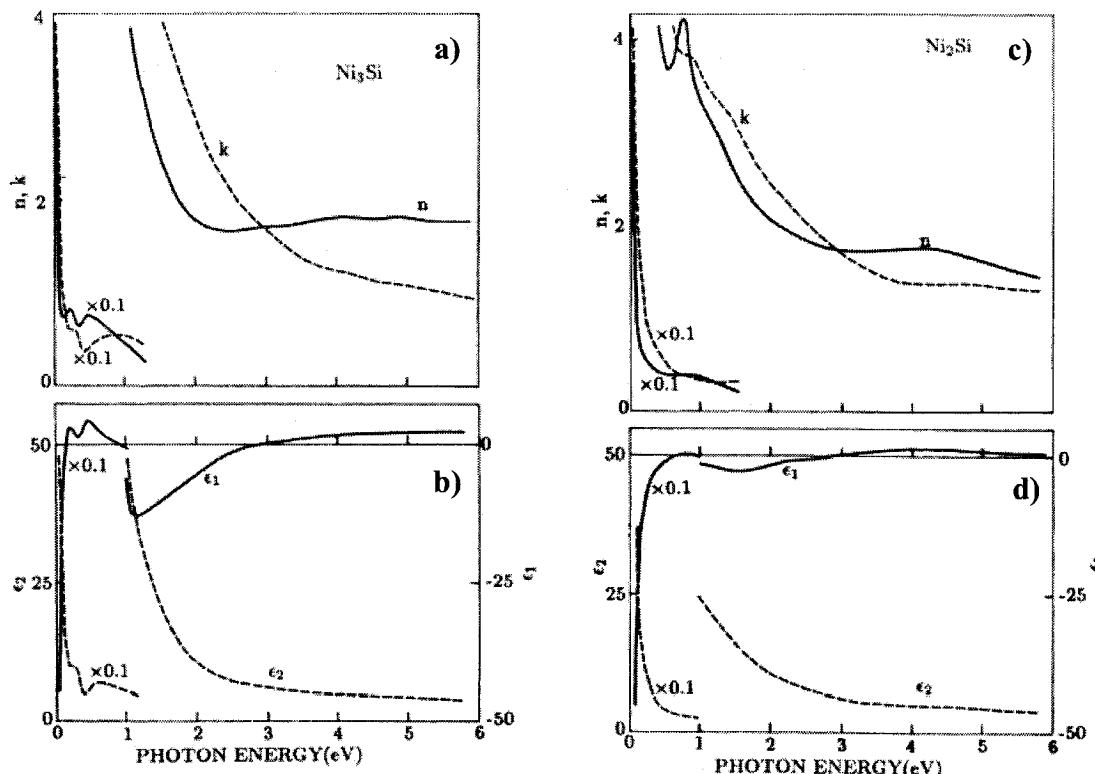


Figure 2.1 Constantes optiques de Ni<sub>3</sub>Si et de Ni<sub>2</sub>Si : Portions réelles  $\epsilon_1$  et imaginaires  $\epsilon_2$  des fonctions diélectriques a) de Ni<sub>3</sub>Si et c) de Ni<sub>2</sub>Si; Indice de réfraction  $n$  et d'absorption  $k$  b) de Ni<sub>3</sub>Si et d) de Ni<sub>2</sub>Si Selon Amiotti *et al.* [3]

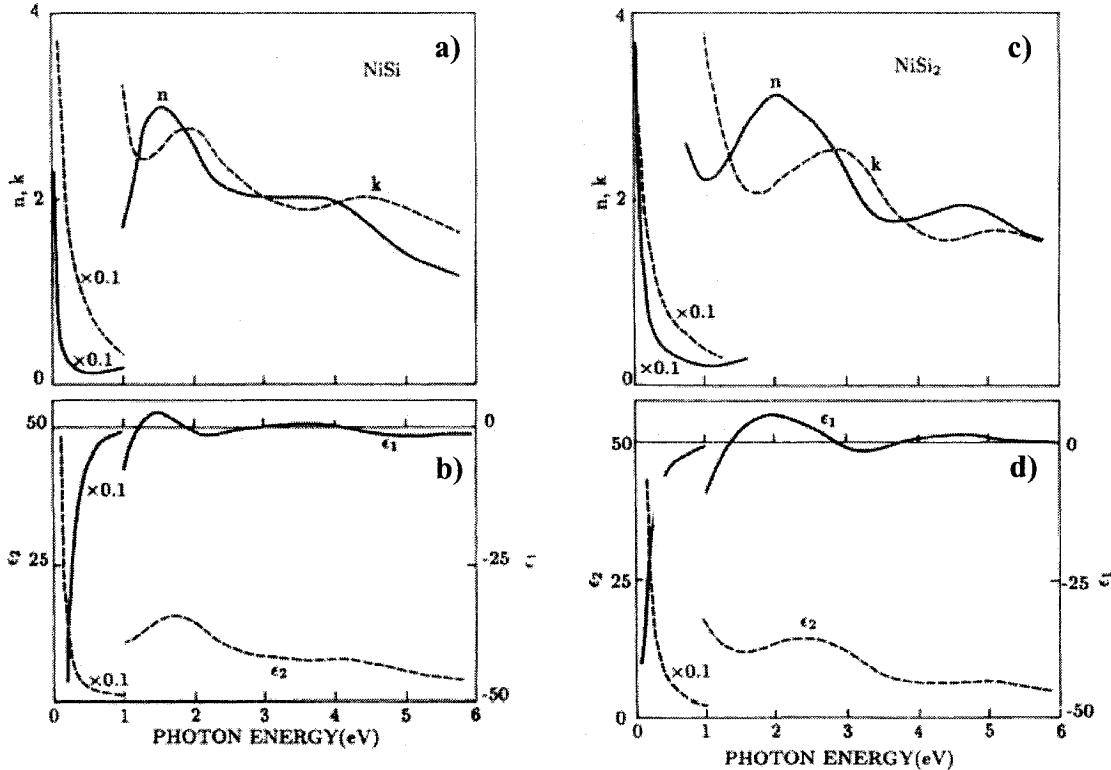


FIG. 4. (a) Real ( $\epsilon_1$ ) and imaginary ( $\epsilon_2$ ) parts of the dielectric function of NiSi. (b) Refractive index ( $n$ ) and extinction coefficient ( $k$ ) of NiSi.

FIG. 5. (a) Real ( $\epsilon_1$ ) and imaginary ( $\epsilon_2$ ) parts of the dielectric function of NiSi₂. (b) Refractive index ( $n$ ) and extinction coefficient ( $k$ ) of NiSi₂.

Figure 2.2 Constantes optiques de NiSi et de NiSi₂ : Portions réelles  $\epsilon_1$  et imaginaires  $\epsilon_2$  des fonctions diélectriques a) de NiSi et c) de NiSi₂; Indice de réfraction n et d'absorption k b) de NiSi et d) de NiSi₂. Selon Amiotti *et al.* [3]

Le Tableau 2.4 présente les références aux autres groupes ayant observé des spectres de dispersion qualitativement similaires à ceux d'Amiotti *et al.* [3], sur des plages d'énergie plus restreintes. La colonne *Mesure* spécifie si les spectres ont été obtenus à l'aide de mesure de réflectivité ou d'ellipsométrie et la colonne *Caractérisation* présente les techniques utilisées pour la caractérisation des standards ainsi que la plage d'énergie étudiée. Les standards proviennent tous de recuit de couches minces de Ni sur substrat de Si cristallin, contrairement à ceux de Amiotti *et al.* [3]. Les échantillons de NiSi₂ étudiés par Jimenez *et al.* [22] sont des couches minces entre 24 et 56 nm cuites épitaxialement sur substrat de Si (111).

**Tableau 2.4 Résumé des travaux effectués sur les constantes optiques**

Phases étudiées	Plage d'énergie	Mesure	Caractérisation	Réf.
$\text{Ni}_2\text{Si}$ , $\text{NiSi}$ $\text{NiSi}_2$	Visible	Ellipsométrie	MET, profils d'épaisseurs SIRD	[18]
$\text{Ni}_2\text{Si}$ , $\text{NiSi}$ $\text{NiSi}_2$	0,6 à 4,0 eV	Réflectivité	SIRD, DRX, SPX	[21]
$\text{NiSi}$	0,5 à 5,0 eV	Réflectivité	SIRD, DRX	[17]
$\text{NiSi}_2$	0,9 à 4,0 eV	Ellipsométrie	MET, SIRD	[22]

SPX : Spectroscopie des Photoélectrons générés par rayons  $X$

SIRD : Spectroscopie des Ions RétroDiffusés

Quant aux phases  $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$  et  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$ , leurs constantes optiques n'ont pas été étudiées. Finalement, les seules données disponibles pour le spectre de dispersion des constantes optiques du nickel pur ont été recueillies sur un cristal de nickel orienté selon la face (111) par Lynch *et al.* [29]. Il est attendu que le spectre de dispersion de Ni soit légèrement différent pour une couche polycristalline.

## 2.5 Modes vibratoires observés par spectroscopie Raman

Les modes vibratoires d'un cristal sont fonction de sa structure cristalline et de la force de ses liens interatomiques, qui varient considérablement pour les différents siliciures de nickel. La totalité des spectres Raman des siliciures de nickel ont été effectuées sur des échantillons constitués d'une couche mince de Ni recuit sur substrat de Si à différentes températures pour produire les phases  $\text{Ni}_2\text{Si}$ ,  $\text{NiSi}$  et  $\text{NiSi}_2$ . La Figure 2.3a et b présente les spectres Raman de  $\text{Ni}_2\text{Si}$ ,  $\text{NiSi}$  et  $\text{NiSi}_2$ , qui sont formées à partir d'un recuit de 60s à différentes températures d'une couche de 30 nm de Ni sur Si (100) par le groupe de Lee *et al.* [28]. Ces spectres sont semblables à ceux observés par les autres groupes référencés dans le Tableau 2.5.

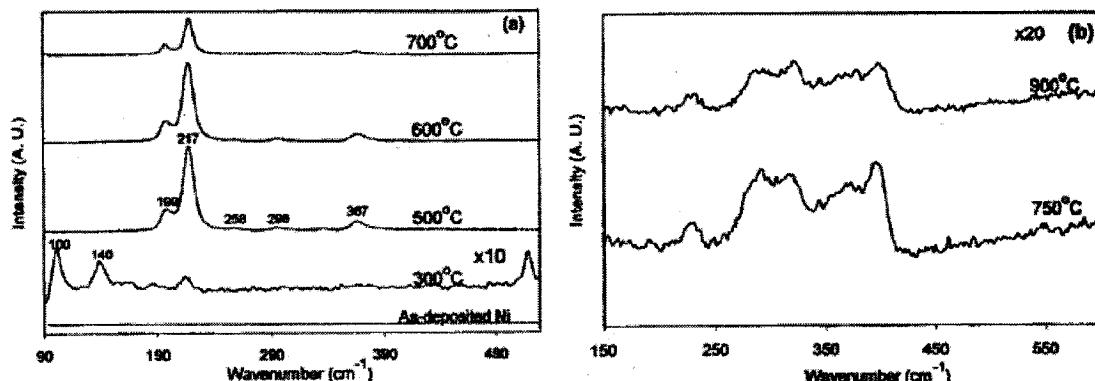


Figure 2.3 Spectre Raman de a)  $\text{NiSi}$  (500, 600, 700°C) et  $\text{Ni}_2\text{Si}$  (300°C) et de b)  $\text{NiSi}_2$ , avec temps d'acquisition de 30 sec et  $1.0\text{cm}^{-1}$  de résolution spectrale, selon Lee *et al.* [28]

La représentation des modes des phonons selon le groupe d'espace de  $\text{NiSi}$  ( $\text{P}_{\text{nma}}$ ,  $\text{D}^{16}_{2h}$ ) prédit 12 phonons optiques actifs pour l'étude Raman de cette phase [12]. On s'attend donc à pouvoir observer jusqu'à 12 pics sur le spectre de  $\text{NiSi}$ . Deux pics majeurs sont observés à 199 et  $217\text{ cm}^{-1}$  [28,49] et leur rapport d'intensité dépend de l'orientation des grains dans la couche de  $\text{NiSi}$ . Les autres pics sont de plus faible

intensité et leur position est présentée dans le Tableau 2.5, où est répertoriée également la position des pics des autres phases.

**Tableau 2.5 Position des pics Raman caractéristiques recensés dans la littérature**

Phase	Pics caractéristiques (cm <sup>-1</sup> )	Références
Ni <sub>3</sub> Si		Aucune
Ni <sub>31</sub> Si <sub>12</sub>		Aucune
Ni <sub>2</sub> Si	104, 140	[28]
Ni <sub>3</sub> Si <sub>2</sub>		Aucune
NiSi	Intense: 199, 217 Faible: 258, 296, 367	[28]
	Intense: 195, 214 Faible: 258, 294, 332, 362	[49]
NiSi poudre	Intense : 197, 214 Faible: 255, 267, 288, 314, 332, 360, 397	[12]
NiSi <sub>2</sub>	232, 284, 319, 400	[28]
	232, 297, 320, 402	[49]
Si	520	[28]

Pour la phase Ni<sub>2</sub>Si, seulement 2 pics (104 et 140 cm<sup>-1</sup>) sont répertoriés et l'analyse du nombre de pics possibles selon la théorie des groupes d'espace n'a pas été effectuée. Les spectres de NiSi<sub>2</sub> observés [28,49] possèdent un pic distinct à 232 cm<sup>-1</sup>. On retrouve également une série de pics larges et diffus entre 250 et 400 cm<sup>-1</sup>, illustrée à la Figure 2.3b. Quant aux phases Ni<sub>3</sub>Si, Ni<sub>31</sub>Si<sub>12</sub> et Ni<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>, elles n'ont pas été l'objet d'étude de spectroscopie Raman. Pour le silicium cristallin, un seul pic est attendu à 520 cm<sup>-1</sup> [28] et aucune activité Raman n'est observée pour le Ni pur. Outre l'identification de phase pour laquelle la spectroscopie Raman a été principalement utilisée, une étude de contrainte dans une couche mince de NiSi a également été réalisée en observant les décalages de la position des pics par rapport à un standard de poudre [12].

## 2.6 Gravure chimique

Les connaissances sur le comportement en gravure des siliciures de nickel revêtent une importance technologique considérable, puisqu'elles sont nécessaires au contrôle du procédé de fabrication SALICIDE. Les études sur la gravure des siliciures sont généralement consacrées uniquement à la gravure du nickel et du NiSi, puisque le procédé n'implique que ces deux phases dans une situation idéale. Le résumé des travaux sur la gravure de NiSi dans différentes solutions est présenté au Tableau 2.6.

Tableau 2.6 Comportement de NiSi dans différentes solutions de gravure

Solution de gravure	Temps (min.)	Notes	Réf.
NH <sub>4</sub> OH :H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> O (1 :1 :5)	10	RdF inchangée	[19]
H <sub>2</sub> O:HF(20:1)	2+3	Augmentation RdF*2,3	[19]
	5	Augmentation RdF*1,5	
	2+3+5	Augmentation RdF*17	
	10	Augmentation RdF*1,8	
	0,5	Augmentation RdF*1,2	
HF(49%)	-	RdF inchangée	[32]
NH <sub>4</sub> F:HF(6:1)	,5+,5+1+2	Augmentation RdF*18,2	[19]
	4	Augmentation RdF*2,0	
HF:HNO <sub>3</sub> :H <sub>2</sub> O(1:50:20)	2	Film dissout	[19]
HNO <sub>3</sub> :HCl :H <sub>2</sub> O(1 :5 :10)	3	Gravure sélective de Ni p/r à NiSi	[27]
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> :CH <sub>3</sub> COOH:HNO <sub>3</sub> :H <sub>2</sub> O (16:1:1:2)	2 60°C	Faible élévation de la RdF	[19]
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> :H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> :CH <sub>3</sub> COOH :HNO <sub>3</sub> (1:1:5:3)	2	RdF inchangée	[19]
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> :H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (3:1)	5	RdF inchangée	[19]
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> :H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 4 :1		Gravure sélective de Ni p/r à NiSi	[37]
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> :H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> O(4 :1 :60)	3	Gravure sélective de Ni p/r à NiSi	[27]
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> :H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> O(?) :? :?)	?	Gravure sélective de Ni p/r à NiSi	[33]
HCl:H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (3:1)	5	RdF inchangée	[19]
HCl :H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> O(1 :1 :5) <b>RCA2</b>	10	Augmentation de moins de 4% de la RdF	[19]
	2	Augmentation de 40% de la RdF	
HCl :H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> O(1 :1 :6) <b>RCA2</b>		Gravure sélective de Ni p/r à NiSi	[23]

Solution de gravure	Temps (min.)	Notes	Réf.
HCl :H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> O(1 :1 :60)	3	Gravure sélective de Ni p/r à NiSi	[27]
Gravure sèche (SF <sub>6</sub> +O <sub>2</sub> )	-	Pas de gravure	[32]
Hydroxyde de Tetramethylammonium TMAH(25%)	-	Pas de gravure	
KOH(25%)	-	Taux de gravure de 0,75 nm/min	
Solution 'Freckle' (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> :CH <sub>3</sub> COOH :HNO <sub>3</sub> :HF :H <sub>2</sub> O) dans les proportions 65-75% :5-15%-1-5% :1-5% :le reste pour 100%	-	Taux de gravure de 38,0 nm/min	

RdF : Résistance de Feuille

p/r : par rapport

Un seul article, publié par Ming *et al.* [32], présente des taux de gravure de NiSi dont la valeur a été déterminée quantitativement pour différentes solutions. Les solutions KOH(25%) et 'freckle' (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> : CH<sub>3</sub>COOH :HNO<sub>3</sub> :HF :H<sub>2</sub>O dans les proportions 65-75% :5-15%-1-5% :1-5% :0-18%) gravent le NiSi avec des taux de 0,75 et 38,0 nm/min, respectivement. Par ailleurs, il a été observé que les taux de gravure de NiSi sont négligeables pour les solutions de HF (49%), TMAH (25%) ainsi que pour la gravure sèche (SF<sub>6</sub>+O<sub>2</sub>). Cependant, les auteurs ne fournissent aucune information sur la méthode utilisée pour recueillir ces données, ni ne présentent les erreurs expérimentales.

Lee *et al.* [27] ont étudié la gravure du nickel par les solutions H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> :H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> :H<sub>2</sub>O (4 :1 :60), HNO<sub>3</sub> :HCl :H<sub>2</sub>O (1 :5 :10) et HCl :H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> :H<sub>2</sub>O (1 :1 :60) en suivant l'augmentation de la résistance de feuille obtenue par mesure de résistivité quatre pointes, qui témoigne de la diminution de l'épaisseur de la couche mince. Les auteurs mentionnent la dissolution immédiate (aucune mention du temps d'immersion) de toutes les couches de nickel observées (45, 60, 90 et 110 nm) dans les trois solutions ainsi qu'une bonne sélectivité par rapport à NiSi. Par ailleurs, les couches de nickel ayant été recuites à 700°C présentent un comportement différent: la résistivité de feuille de ces couches demeure inchangée pour des immersions de 3 minutes à 50°C dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> :H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> :H<sub>2</sub>O (4 :1 :60), 1 minute dans HNO<sub>3</sub> :HCl :H<sub>2</sub>O (1 :5 :10) ou 1 minute

dans  $\text{HCl} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O}$  (1 : 1 : 60). La cause de cette résistance à la gravure est attribuée à la croissance des grains, observable par MET et par la diminution de la résistivité après recuit de 40 à 15  $\mu\Omega\text{cm}$ . Cette croissance de grains a pour effet de diminuer le nombre de joints de grains, laissant moins de sites favorables à la gravure.

Hatalis *et al.* [42] reportent que la solution  $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2$  (1 : 3) permet la gravure sélective du nickel et des phases riches en nickel par rapport au NiSi lorsqu'elles sont encore présentes après la formation de NiSi. Dans un article plus détaillé [19], le même groupe étudie le comportement de NiSi dans plusieurs solutions de gravure à l'aide de mesures de résistivité quatre pointes. Un taux de gravure non nul de la phase NiSi a été observé avec la solution RCA2 [19], alors que Juang *et al.* affirment avoir utilisé cette solution pour graver sélectivement Ni par rapport à NiSi [23].

Les solutions les plus communes utilisées pour la gravure sélective du nickel par rapport au NiSi sont Piranha [  $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2$  ] en différentes concentrations [27,33,37], Aqua Regia diluée [  $\text{HNO}_3 : \text{HCl} : \text{H}_2\text{O}$  (1 : 5 : 10) ] [27] et RCA2 [  $\text{HCl} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O}$  (1 : 1 : 6) ] [23].

L'inspection des données colligées dans le Tableau 2.6 permet aussi de constater qu'à première vue, les taux de gravure apparents ne semblent pas toujours consistants. Ce comportement est particulièrement remarquable dans les régions grisées du Tableau 2.6 où sont regroupés les résultats obtenus par Hatalis *et al.* [42] pour des gravures répétées, de courtes durées, séparées par des rinçages à l'eau et comparées à une gravure de temps équivalent sans rinçage. La gravure de la couche mince, proportionnelle à l'augmentation de la résistance de feuille (RdF), est fonction non seulement du temps de gravure mais également du nombre de fois où la couche mince est immergée dans la solution de gravure pour obtenir le temps total. Les mesures SPX effectuées sur ces échantillons démontrent qu'une couche de passivation limitant la gravure se forme à la surface après chaque rinçage à l'eau déionisée. Les auteurs concluent que la couche de surface serait un hydroxyde de nickel, créant une couche protectrice inhibant la gravure de la couche mince.

## 2.7 Synthèse

Les travaux discutés dans ce chapitre ont pour principal objet les phases  $\text{Ni}_2\text{Si}$ ,  $\text{NiSi}$  et  $\text{NiSi}_2$ , puisque ce sont les phases qui ont été généralement observées lors du recuit d'une couche mince de Ni sur Si. Les nombreuses études sur ces phases ont permis de recueillir des valeurs fiables sur plusieurs de leurs propriétés physico-chimiques et celles-ci seront utilisées à titre de références dans ce projet. Les phases  $\text{Ni}_3\text{Si}$ ,  $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$  et  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$ , qui ont fait l'objet de beaucoup moins d'études, ont peu de valeurs répertoriées sur leurs propriétés physico-chimiques. Il est souvent impossible de dégager une valeur d'une propriété physico-chimique qui a été reproduite par plusieurs groupes différents et par conséquent la fiabilité des valeurs publiées de la littérature est mise en doute.

Les groupes ayant porté attention aux réactions survenant à l'interface siliciure/substrat sur des couches ultra minces de quelques nanomètres d'épaisseur ont pu observé une séquence de phase autre que celle généralement acceptée. Ces études ont nécessité l'emploi de techniques de caractérisation permettant l'observation de couches minces de quelques nanomètres d'épaisseur, telles que la DRX avec une source intense ou la MET. Le caractère *in situ* des expériences menées par les groupes de Lavoie [25] et Rivero [6,40] a de plus grandement facilité l'observation de la phase  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$ , qui n'est stable que sur une plage restreinte en température lors d'une rampe de recuit.

Les études de gravure publiées ne se sont portées que sur  $\text{NiSi}$  et Ni, les deux matériaux impliqués lors du procédé SALICIDE. On connaît bien quelles sont les solutions qui n'attaquent pas le  $\text{NiSi}$  tout en dissolvant rapidement le nickel, mais très peu d'études mentionnent les autres siliciures de nickel. La gravure des siliciures riches en nickel (phases contenant plus de 50% de nickel) sera un défi important dans le procédé SALICIDE, alors que la fabrication des dispositifs nécessite de plus en plus d'effectuer les procédés de fabrication à basses températures afin d'éviter la désactivation des dopants et la dégradation de la qualité de surface des couches minces.

La nécessité de former la couche mince de NiSi à basse température augmente la probabilité d'une réaction incomplète et qu'un mélange de NiSi et de siliciures riches en nickel se retrouve à l'endroit du contact. On doit donc s'assurer que les solutions utilisées pour la gravure sélective du procédé SALICIDE n'attaquent pas les siliciures riches en nickel.

Finalement, les résultats obtenus par Hatalis et al. [19,42] et Lee et al. [27] sur la gravure de NiSi indiquent qu'il faut porter une attention particulière à la méthodologie employée ainsi qu'à la microstructure des échantillons lors de la mesure des taux de gravure.

## Chapitre 3 Méthodologie expérimentale

Plusieurs techniques de caractérisation ont été utilisées afin de déterminer la microstructure des échantillons et d'obtenir les principales propriétés physico-chimiques des siliciures de nickel qui sont d'intérêt pour l'industrie de la microélectronique : résistivité, constantes optiques, propriétés acoustiques, spectres Raman caractéristiques et taux de gravure. Ce chapitre comporte une brève description des principes de base ainsi que les méthodes d'analyse des données de chacune des techniques de caractérisation employées : Spectroscopie des Ions Rétrodiffusés (SIRD), Diffraction des Rayons X (DRX), Spectroscopie des Ultrasons Photogénérés Résolue en Temps (SUPRT), Microscopie Électronique en Transmission (MET), Spectroscopie des Rayons X (SRX), résistivité quatre pointes, ellipsométrie et spectroscopie Raman. Celles-ci sont précédées d'une description des échantillons étalons, afin de présenter le contexte dans lequel les techniques de caractérisation sont utilisées. La méthodologie employée pour déterminer les taux de gravure est présentée en dernier lieu.

### 3.1 *Description des échantillons*

Le design et la préparation d'échantillons étalons constituent une partie essentielle du projet et sont présentés en détail au chapitre 4. Tel que décrit précédemment, l'objectif est d'obtenir, pour chaque siliciure de nickel, des échantillons monophasés constitués d'une couche mince d'épaisseur uniforme sur un substrat de silicium oxydé. Une triple couche de Ni/Si/Ni a d'abord été déposée par pulvérisation magnétron sur la couche d'oxyde. Les épaisseurs de ces couches ont été choisies de façon à ce que le ratio Ni/Si corresponde à la stoechiométrie de chacun des six siliciures de nickel stable à température ambiante et que la couche de siliciure résultant du recuit ait 200 nm d'épaisseur. Les dépôts ont été recuits à un taux de 3°C/s jusqu'à une température établie

par l'analyse DRX *in situ* pour être ensuite trempés à température ambiante à un taux avoisinant les 17°C/s.

### **3.2 Diffraction des Rayons X (DRX)**

La DRX est une technique de caractérisation rapide et non destructive, qui est utilisée fréquemment en science des matériaux pour l'identification de phases. Elle est la principale technique utilisée dans ce projet pour caractériser la structure cristalline des échantillons. L'accès à une source synchrotron a permis d'obtenir des diagrammes DRX *in situ* qui ont été utilisés pour déterminer les températures idéales de trempe pour les recuits des échantillons standards. Les informations obtenues ont été complémentées par des mesures *ex situ* avec une source avec anode de Cu conventionnelle ainsi que par un autre montage utilisant une source synchrotron.

#### **3.2.1 Principes de base**

La méthode généralement utilisée pour la caractérisation par DRX est la prise de mesure  $\theta$ - $2\theta$ , illustrée à la Figure 3.1. Celle-ci consiste à recueillir au moyen d'un détecteur mobile le faisceau diffracté par un échantillon irradié à l'aide d'un faisceau de rayons X, tous deux localisés à un angle  $\theta$  par rapport à la surface de l'échantillon. Les données recueillies sont présentées selon un diagramme mettant en relation l'intensité rayons X mesurée en fonction de l'angle  $2\theta$  entre la source et le détecteur.

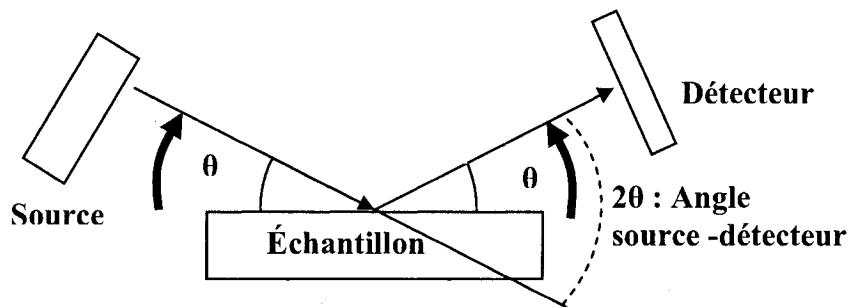


Figure 3.1 Schéma de la configuration de l'appareil de DRX pour les mesures  $\theta$ - $2\theta$

Dans ces conditions de mesures, un signal intense peut être observé à un angle particulier nommé angle de Bragg  $\theta_{hkl}$  si un ou plusieurs cristaux possédant une famille de plans atomiques d'indice de Miller  $hkl$  sont parallèles à la surface de l'échantillon. Si l'on définit  $d_{hkl}$  la distance entre ces plans, tel que schématisé à la Figure 3.2, alors les interférences sont constructives si :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin(\theta_{hkl}) \quad \text{Éq. 3.1}$$

Cette équation est bien connue sous le nom de loi de Bragg ;  $n$  est un nombre entier appelé «ordre de diffraction»,  $\theta$  est l'angle, dit de Bragg, définit plus haut, et  $\lambda$  est la longueur d'onde des rayons X. La valeur de la longueur d'onde  $\lambda$  est fixée par la source qui produit les rayons X, généralement une source de cuivre ( $\lambda_{K\alpha}=0,15403$  nm). La valeur unitaire est généralement attribuée à  $n$  car les ordres supérieurs de diffraction résultent en des signaux situés à des angles plus élevés qui sont souvent en dehors de la plage angulaire balayée.

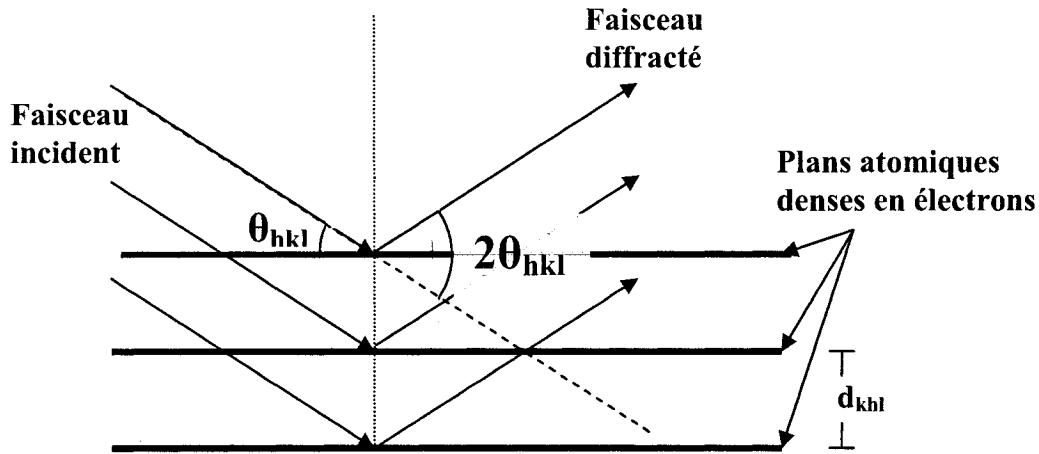
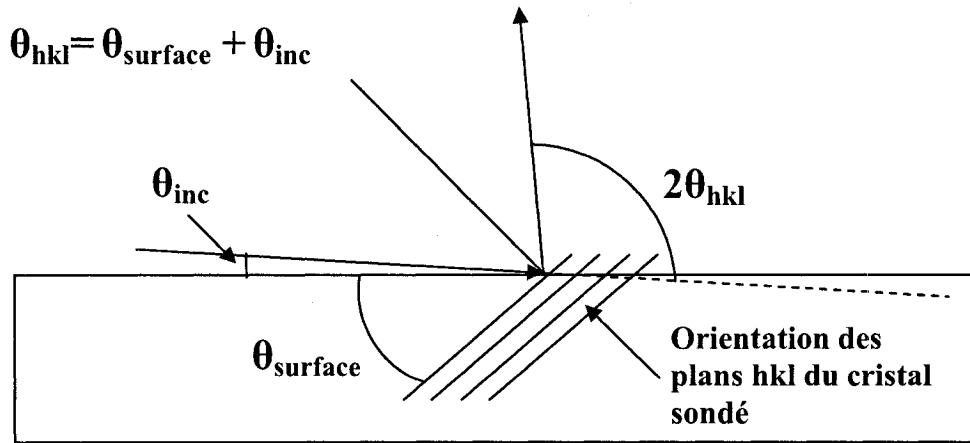


Figure 3.2 Illustration de la diffraction d'une onde sur une série de plans d'atomes parallèles.

Une technique alternative à la mesure  $\theta$ - $2\theta$  est la mesure à angle d'incidence rasant, illustrée à la Figure 3.3. Dans cette géométrie, la source est fixée à un faible angle par rapport à l'échantillon ( $\theta_{\text{inc}} \sim 0,5^\circ$ ) et le détecteur balaye une plage angulaire en  $2\theta$ . Il y a détection d'un signal diffracté lorsque : 1) un volume suffisant de grains ont une famille de plans spécifiques  $hkl$  orientés à leur angle de Bragg  $\theta_{hkl}$  moins la valeur de l'angle d'incidence du faisceau  $\theta_{\text{inc}}$  ; 2) le détecteur est situé à  $2\theta_{hkl}$  par rapport au faisceau incident. Cette particularité de la mesure fait en sorte que la couche doit être constituée de plusieurs cristaux dont les plans sont orientés aléatoirement, afin qu'un nombre significatif de grains se retrouvent positionné de façon à satisfaire la loi de Bragg. Les grains sondés par des mesures en angle d'incidence rasant ont donc une orientation différente par rapport à la surface de ceux sondés par une mesure  $\theta$ - $2\theta$ .



**Figure 3.3 Schéma de la configuration de l'appareil DRX pour une mesure à angle d'incidence rasant.**

La prise de mesure à angle d'incidence rasant permet de maximiser le signal provenant de la couche par rapport à celui du substrat en diminuant la profondeur de pénétration des rayons X par un facteur  $\sin(0,5^\circ)$  par rapport à une illumination perpendiculaire à la surface. Parallèlement, la surface irradiée par le faisceau est augmentée par un facteur  $\sim 100$ , correspondant à  $\text{cosec}(0,5^\circ)$ , par rapport au diamètre initial du faisceau, ce qui permet de sonder un nombre plus important de grains. Cette technique est particulièrement utile pour l'analyse de couches minces dont l'épaisseur est faible par rapport à la profondeur de pénétration des rayons X.

### 3.2.2 Méthode d'analyse

L'analyse des diagrammes DRX nécessite la connaissance préalable de la structure cristalline des phases observées. On peut ainsi calculer les différentes distances inter planaires  $d_{hkl}$  de chaque famille de plan et prédire à l'aide de la loi de Bragg où les pics de diffraction devraient être observés sur le diagramme de DRX. L'analyse des diagrammes est effectuée en utilisant la base de données JCPDS (Joint Committee for

Powder Diffraction Studies)<sup>1</sup> de l'ICCD, qui contient des fiches listant les positions des pics associés aux différents plans des composés dont la structure est connue, observés lors de mesures DRX. La comparaison des pics observés dans les diagrammes DRX obtenus avec les positions des pics de diffraction répertoriés dans ces fiches permet d'identifier les phases en présence.

Il est important de mentionner que la DRX est une technique qui permet de confirmer la présence d'une phase, mais qui ne permet pas de conclure sur l'absence d'une phase dans l'échantillon observé. La géométrie, la disposition des grains dans l'échantillon ou leur positionnement par rapport au détecteur peut faire en sorte que les conditions satisfaisant la loi de Bragg ne soient pas remplies lors de la mesure ou que l'intensité diffractée soit trop faible pour être distinguée du bruit.

### 3.2.3 Montages DRX *ex situ*

Les mesures de DRX *ex situ*  $\theta$ - $2\theta$  et à angle d'incidence rasant ont été effectuées sur un diffractomètre Philips X-Pert MPD. Le rayonnement utilisé provient d'une source de cuivre à anode fixe ( $\lambda_{K\alpha} = 0,15409$  nm) et sa taille ainsi que sa dispersion angulaire peuvent être varié à l'aide d'un système de fentes horizontales et verticales. L'appareil est conçu de façon à ce que l'échantillon demeure fixe, alors que les bras soutenant la source et le détecteur peuvent être déplacés séparément. Les échantillons ont été déposés sur un support en lame de verre et maintenu en place par un morceau de gomme adhésive.

Des mesures  $\theta$ - $2\theta$  *ex situ* ont été effectuées sur le montage de IBM localisé sur la ligne X20B de la source synchrotron du National Synchrotron Light Source (NSLS) du Brookhaven National Laboratory, un laboratoire national relevant du Département de l'Énergie des Etats-Unis. Le monochromateur de silicium assure une dispersion en énergie  $dE/E$  de 0,0036 pour la longueur d'onde utilisée, soit  $\lambda = 0,15409$  nm. Avec cette

---

<sup>1</sup> PCPDFWIN, International Centre for Diffraction Data, 1998 release

dispersion en énergie, cela crée un  $\Delta\theta$  de 0,0018 au niveau du pic de nickel (111) à 43,43°.

### 3.2.4 Système de caractérisation *in situ*

Des mesures *in situ* ont été effectuées lors de certains recuits sur le montage de IBM localisé sur la ligne X20C de la source synchrotron du National Synchrotron Light Source (NSLS) du Brookhaven National Laboratory.

Le système de caractérisation *in situ* schématisé à la Figure 3.4 permet des mesures de DRX, de diffusion de la lumière et de résistivité *in situ* pendant le recuit des échantillons. Le système de chauffage peut atteindre des températures de 1100°C avec des taux de recuit allant jusqu'à 50°C/s. La température du substrat est mesurée à l'aide d'un thermocouple et calibrée avec une précision de  $\pm 3^\circ\text{C}$  en utilisant les points de fusion eutectiques de Si-Au, Si-Al et Si-Ag mesurés sur un substrat Si(001).

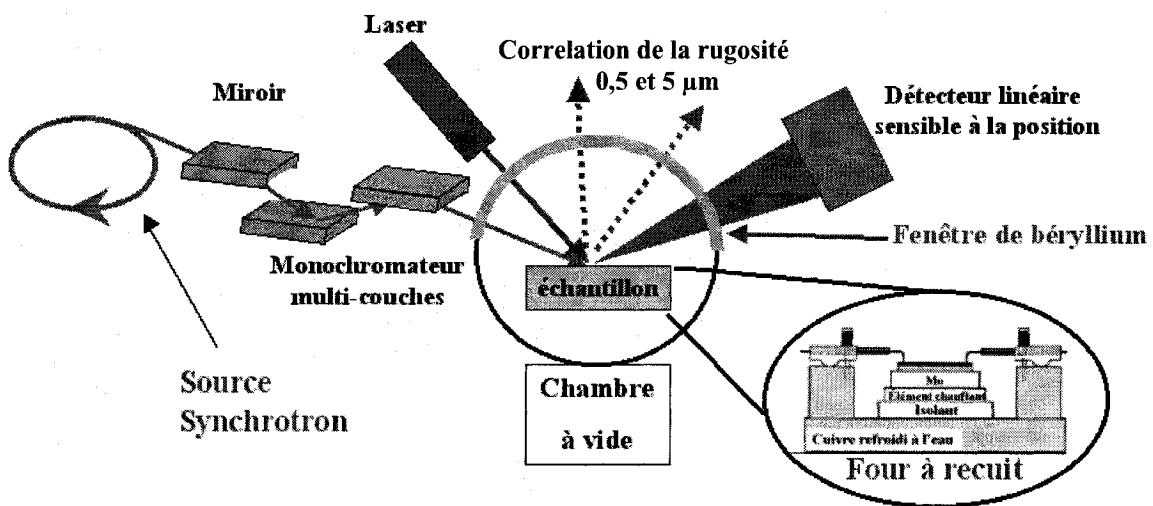


Figure 3.4 Schéma du montage d'IBM pour les mesures *in situ* de DRX, de rugosité et de résistivité pendant des recuits thermiques rapides.

Une fenêtre de beryllium de la chambre de recuit permet l'irradiation de l'échantillon par un faisceau de rayons X qui provient d'un rayonnement synchrotron.

L'intensité élevée de ce type de rayonnement permet d'atteindre un nombre de comptes de l'ordre de  $10^{13}$  photons/s après la monochromatisation du faisceau. Celle-ci est effectuée par la diffraction multiple du faisceau par un monochromateur multi-couches W-Si et la résolution sur l'énergie des photons  $\Delta E/E$  est de 1,5% à 6,9 keV ( $\lambda=0,1797$  nm et  $\Delta\theta=0,01^\circ$ ). La surface irradiée par le faisceau est de  $1\times 2$  mm<sup>2</sup>. Une deuxième fenêtre permet au faisceau diffracté d'être collecté par un détecteur linéaire sensible à la position. Ce type de détecteur ainsi que la configuration du montage permettent d'observer une plage angulaire de 14 degrés en  $2\theta$  sans déplacer l'échantillon, la source rayons X ou le détecteur. L'intensité élevée de la source permet d'obtenir un diagramme de DRX avec un bon niveau de signal sur bruit en 100 ms, rendant possible le suivi en temps réel de l'évolution du signal de diffraction durant un recuit.

La purge de la chambre une fois l'échantillon inséré est effectuée de la façon suivante : **a)** la chambre est pompée sous un vide de  $1,3\times 10^{-3}$  Pa après l'insertion de l'échantillon ; **b)** un mélange H<sub>2</sub>(5%)/N<sub>2</sub>(95%) est introduit dans la chambre jusqu'à l'obtention d'une pression de 1 atm ; **c)** la chambre est de nouveau pompée à un vide de  $1,3\times 10^{-4}$  Pa; **d)** les recuits et les mesures *in situ* ont lieu sous un flux de 0,7 L/min du mélange H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. Ce mélange gazeux a été utilisé afin de réduire la contamination par l'oxygène de l'échantillon durant le recuit.

### 3.2.4.1 Calibration des diagrammes de DRX *in situ*

Quatre facteurs influencent la position des pics de diffraction sur les diagrammes de DRX *in situ* : **1)** le positionnement de l'échantillon dans la chambre, qui peut induire un décalage angulaire pouvant approcher un degré; **2)** l'énergie des photons de la source; **3)** la dilatation thermique des structures cristallines. **4)** la contrainte dans les grains (aucune correction n'a été apportée au décalage induit par celle-ci). Afin de pouvoir comparer nos mesures avec les patrons DRX des fiches JCPDS<sup>2</sup>, une correction des positions mesurées a été effectuée en deux étapes.

---

<sup>2</sup> Fiche comprenant tous les  $d_{hkl}$  des plans observés par DRX sur un composé donné

Dans la première étape, on vise à connaître le décalage angulaire et la longueur d'onde exacte des rayons X lors de la mesure. À cette fin, on utilise les deux pics de diffraction présents à basses températures, entre 100°C et 350°C, qui sont indexés aux plans (111) à 51,4° et (200) à 61,3°<sup>3</sup> du nickel polycristallin. (La position angulaire est donnée à température ambiante pour  $\lambda=1,797$  Angströms). L'intensité de ces pics demeure constante jusqu'à ce que la première réaction avec le silicium se produise, consommant le nickel et le silicium pour former un siliciure. En utilisant la position des pics (111) et (200) à 100°C et 350°C ainsi que l'équation 4.3, la position angulaire de ces deux pics est interpolée à température ambiante (25°C). L'équation 4.3 exploite le fait que le décalage angulaire observé dans les diagrammes de DRX peut être considéré comme linéaire sur l'intervalle de température où le pic est observé.

$$\theta_{T_{\max}} - (T_{\max} - 25) * \frac{(\theta_{T_{\max}} - \theta_{T_{\min}})}{(T_{\max} - T_{\min})} = \theta_{25} \quad \text{Eq. 4.3}$$

Les positions obtenues à température ambiante sont comparées avec celles des fiches JCPDS et le décalage angulaire ainsi que la longueur d'onde exacte des rayons X utilisés sont déduits à l'aide des équations 4.4 et 4.5. Ces deux paramètres de correction sont répertoriés dans le Tableau 9.2 de l'annexe en page 149.

$$n\lambda = 2d_{111} \cdot \sin(\theta_{111} + \Delta) \quad \text{Eq. 4.4}$$

$$n\lambda = 2d_{200} \cdot \sin(\theta_{200} + \Delta) \quad \text{Eq. 4.5}$$

La deuxième étape consiste à corriger les positions des pics de diffractions des composés formés avec les paramètres de correction,  $\lambda$  et  $\Delta$ , tirées de la première étape. En addition à cette correction, la position du pic à température ambiante est interpolée à l'aide des positions aux températures extrêmes d'apparition et de disparition du pic et de l'équation 4.3, lorsque le pic de diffraction est présent sur une plage de température suffisamment grande.

---

<sup>3</sup> Fiche JCPDS du Ni 04-0850

### 3.2.4.2 Mesures complémentaires par diffusion de la lumière

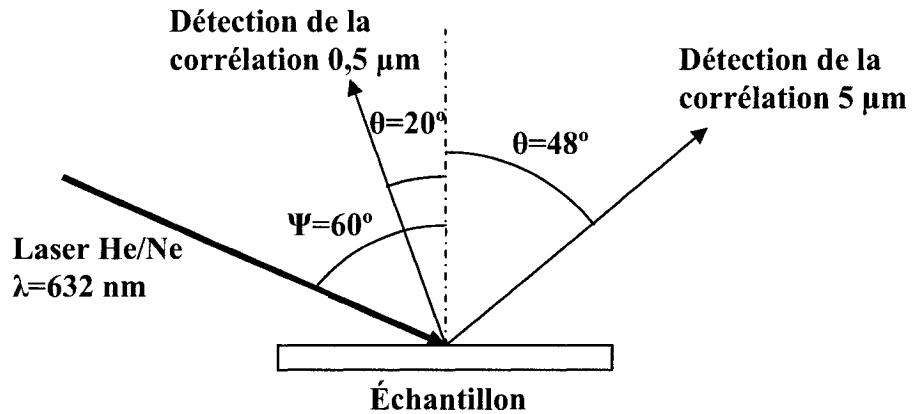
Le système de caractérisation *in situ* permet également de suivre l'évolution de la microstructure de l'échantillon pendant le recuit par une mesure de la diffusion de la lumière provenant de la radiation d'un laser He/Ne ( $\lambda=632\text{nm}$ ) dirigée sur l'échantillon par le biais d'une fibre optique orientée à  $60^\circ$  par rapport à la normale de la surface. La lumière diffusée est collectée par fibres optiques à deux angles différents, tel qu'illustré à la Figure 3.5. Cette configuration permet d'observer les caractéristiques de la surface, particulièrement la rugosité de surface, ayant un caractère périodique de l'ordre de 5 et de 0,5 microns.

L'interprétation de la mesure est dérivée de la théorie de la diffraction de Kirchoff. La rugosité de surface est modélisée par un réseau sinusoïdal de variation de hauteur  $z$ , qui varie en fonction de l'amplitude du sinus 'a' et de la longueur de corrélation 'δ' selon l'équation

$$z = a \sin(2\pi x/\delta) \quad \text{Éq. 3.2}$$

L'application de l'intégrale de Kirkoff sur le réseau défini par l'équation 3.2 résulte en l'équation 3.3, qui met en relation l'angle du faisceau incident  $\Psi$ , sa longueur d'onde  $\lambda$ , l'angle du faisceau réfléchi  $\theta_i$  et la longueur de corrélation correspondante  $\delta_i$ . Le paramètre  $q$  est un nombre entier qui exprime l'ordre de la diffusion de  $\theta$  et prend une valeur négative lorsque le faisceau réfléchi est rétrodiffusé. La géométrie du montage est représentée à la Figure 3.5.

$$\sin(\Psi) = \sin(\theta_i) + q\lambda/\delta_i \quad \text{Éq. 3.3}$$



**Figure 3.5 Schéma de localisation de la source et des détecteurs synchronisés du montage de mesure de diffusion de la lumière situé au NSLS**

L'échantillon pouvant être chauffé à des températures supérieures à 900°C, la radiation infrarouge émise par celui-ci est filtrée du signal détecté à l'aide d'un filtre interférentiel ne laissant passer que la longueur d'onde du laser. Ensuite, un système de verrouillage contrôle un obturateur bloquant le faisceau laser à une certaine fréquence et synchronise la détection du faisceau réfléchi sur cette fréquence, limitant ainsi la contribution aléatoire du spectre d'émission thermique infrarouge de l'échantillon à une seule fréquence.

### 3.2.4.3 Mesures complémentaires par résistivité quatre pointes

Les mesures de DRX et de diffusion de la lumière sont complétées par une mesure de résistivité à quatre pointes. Les quatre pointes disposées à chaque coin de l'échantillon maintiennent fermement l'échantillon en place et permettent d'effectuer des mesures de la résistance de feuille de l'échantillon. Cependant, la disposition des pointes n'est pas linéaire et le système ne permet pas de déterminer la valeur absolue de la résistance de feuille de l'échantillon. La théorie relative aux mesures de résistivité quatre pointes est expliquée de manière plus détaillée à la section 3.6.

### 3.3 Spectrométrie des Ions RétroDiffusés (SIRD)

La SIRD permet de quantifier la stœchiométrie d'un composé, la densité volumique des éléments le composant, l'épaisseur des différentes couches d'un l'échantillon et la distribution des impuretés dans celles-ci. La technique permet d'obtenir de l'information sur les premiers micromètres de profondeur de l'échantillon. Les échantillons étudiés doivent toutefois être homogènes latéralement afin que les spectres soient analysés correctement, puisque la zone sondée couvre une surface de l'ordre du millimètre.

#### 3.3.1 Principes fondamentaux

La Figure 3.6a illustre les principales interactions et composantes permettant la prise de mesures SIRD. Un nombre  $N$  d'ions incidents est accéléré avec une énergie  $E_0$ , située dans les MeV, vers l'échantillon avec un angle  $\theta_1$  par rapport à la normale de l'échantillon. Les ions pénètrent à une profondeur  $x$  dans la couche où ils sont ensuite rétrodiffusés élastiquement (diffusion Coulombienne) par les noyaux des atomes constituant la couche mince. Les ions sont ensuite captés par un détecteur permettant de dénombrer les ions selon leur énergie  $E_1$ . La perte d'énergie  $\Delta E = E_0 - E_1$  est causée par les diffusions inélastiques survenues lors du trajet dans la couche avant et après la rétrodiffusion et est fonction de l'épaisseur des couches minces sondées et de la nature des matériaux sondés.

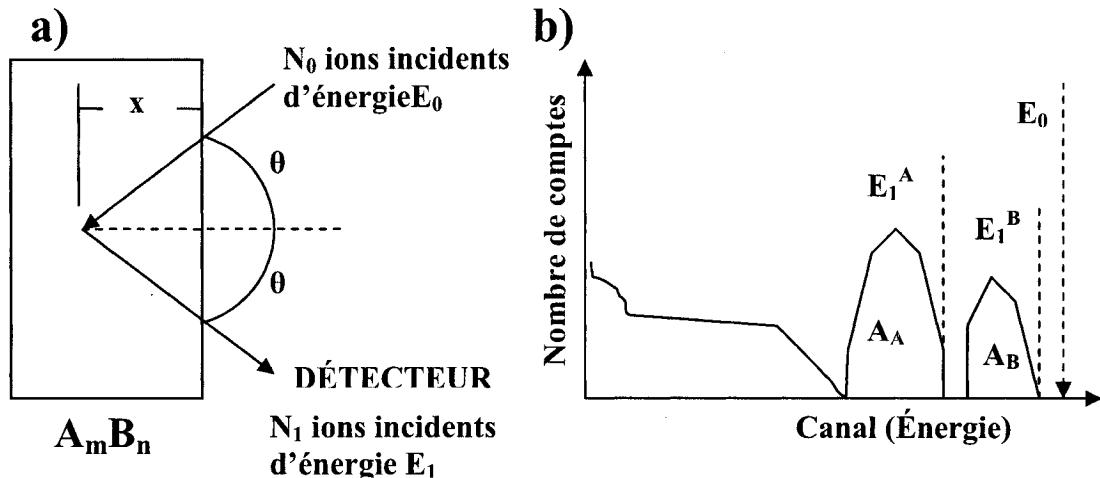


Figure 3.6 a) Schéma du parcours des ions dans l'échantillon b) Schéma d'un spectre de SIRD

La Figure 3.6b présente un spectre typique d'un composé binaire  $A_m B_n$ , qui met en relation le nombre d'ions détectés en fonction de leur énergie. Les régions identifiées  $A_A$  et  $A_B$  sont situées dans une plage d'énergie caractéristique et avec une aire sous la courbe permettant de déduire entre autres l'élément en présence ainsi que l'épaisseur des couches contenant cet élément. L'identification des éléments en présence est effectuée en calculant le facteur cinétique  $K_i$  de chaque élément  $i$ , où  $K_i = E_1^i / E_0$ . Le facteur  $K_i$  est relié à la masse  $M_i$  et l'énergie  $E_0$  de l'ion incident, à la masse de l'élément inconnu  $M_i$ , à l'énergie de l'ion rétrodiffusé par l'atome de l'élément inconnu  $i$ ,  $E_1^i$ , et à l'angle  $\theta$ . Puisque  $\theta$ ,  $E_0$ ,  $E_1$  et  $M_0$  sont connus, la masse de l'élément inconnu  $i$  peut être déduite.

La connaissance de l'angle solide du détecteur  $\Omega$ , de l'aire sous la courbe  $A_i$  du pic associé à l'élément  $i$  ainsi que la section efficace  $\sigma_i$  de l'élément  $i$  à une énergie  $E = E_0 - (dE/dx) \cdot x$  permet de calculer la densité surfacique  $(Dt)_i$  d'un élément à une profondeur donnée  $x$ , qui est le produit de la densité volumique  $D$  de l'élément  $i$  par l'épaisseur de la couche mince  $t$ . La quantité  $dE/dx$  exprime le taux de perte d'énergie en première approximation.

$$(Dt)_i = \frac{A_i \cos \theta_i}{N \Omega \sigma_i(E, \theta)} \quad \text{Éq. 3.4}$$

### 3.3.2 Méthode d'analyse

Les résultats SIRD présentés dans ce projet ont tous été analysés à l'aide de simulations effectuées à l'aide du logiciel RUMP<sup>4</sup>. Le logiciel permet de définir un empilement de couches minces où l'on détermine leur épaisseur, les éléments en présence, leur densité ainsi que les gradients d'impuretés. La courbe simulée est ensuite comparée au spectre mesuré et les différents paramètres sont ajustés afin d'obtenir la meilleure concordance entre les deux spectres. Deux fonctions spécifiques du logiciel RUMP ont été utilisés pour la simulation des spectres SIRD : EQUATION et FUZZ. Lorsque ces fonctions ne sont pas employées, on considère qu'il n'y a pas d'impuretés dans les couches et que l'interface entre celles-ci abrupte et planaire.

La fonction EQUATION simule les gradients d'impuretés dans la couche en faisant varier le % atomique d'un élément selon une fonction spécifique. La fonction FUZZ simule l'interdiffusion des éléments de la couche adjacente en moyennant la contribution de plusieurs structures ayant chacune une épaisseur et une composition légèrement différente à l'interface de deux couches.

### 3.3.3 Appareil

Les mesures SIRD ont été effectuées par Andrew J. Kellock au Ion Beams Lab, Almaden Research Center, à l'aide d'un faisceau d'ions d' $\text{He}^+$  accéléré à 2,28 MeV à un angle d'incidence de 7° par rapport à la normale des échantillons afin de déterminer expérimentalement les épaisseurs déposées.

---

<sup>4</sup> Logiciel disponible gratuitement sur Internet. Site web <http://www.genplot.com/doc/RUMP/TopLevel.htm>, 26 oct. 2005

### **3.4 Spectroscopie des ultrasons photogénérés résolue en temps (SUPRT)**

La Spectroscopie des ultrasons photogénérés résolue en temps (SUPRT) est utilisée dans le cadre de ce projet afin de déterminer la vitesse acoustique ainsi que le spectre d'atténuation en fréquence des ondes acoustiques des phases du système Ni-Si. Les mesures ont été effectuées par Dr. Guray Tas dans les laboratoires de Rudolph Technologies

#### **3.4.1 Principes fondamentaux**

Le principe de base de la SUPRT est de générer une onde acoustique à la surface de l'échantillon et de mesurer l'intervalle de temps entre sa génération et son retour à la surface après avoir été réfléchie à l'interface couche mince/substrat. Cette section présente un résumé de la technique qui est détaillée dans deux articles de Grahn [15,43].

##### **3.4.1.1 Génération de l'impulsion acoustique**

La contrainte est générée à partir d'une impulsion laser de quelques picosecondes dirigée sur la surface de l'échantillon. Une augmentation de la température s'en suit, produisant une contrainte localisée dans la région illuminée ainsi qu'un changement dans la réflectivité du matériau. Comme la contrainte est inhomogène dans le matériau, celui-ci relaxe immédiatement en générant une onde acoustique. Le traitement présenté ici considère que l'onde acoustique se propage dans une dimension, perpendiculaire à la surface de l'échantillon.

##### **3.4.1.2 Détection du signal**

La Figure 3.7a présente un schéma de la génération, de la propagation et de la détection de l'onde acoustique. Après avoir été générée, l'onde acoustique se propage dans le matériau et est partiellement réfléchie dès qu'elle rencontre une interface telle que celle entre le substrat et la couche mince. Cette onde retourne ensuite vers la surface, causant à nouveau une déformation locale du réseau cristallin suite aux contraintes véhiculées par l'impulsion. Ceci se traduit par un changement dans la réflectivité du matériau, qui est observée à l'aide d'une sonde laser.

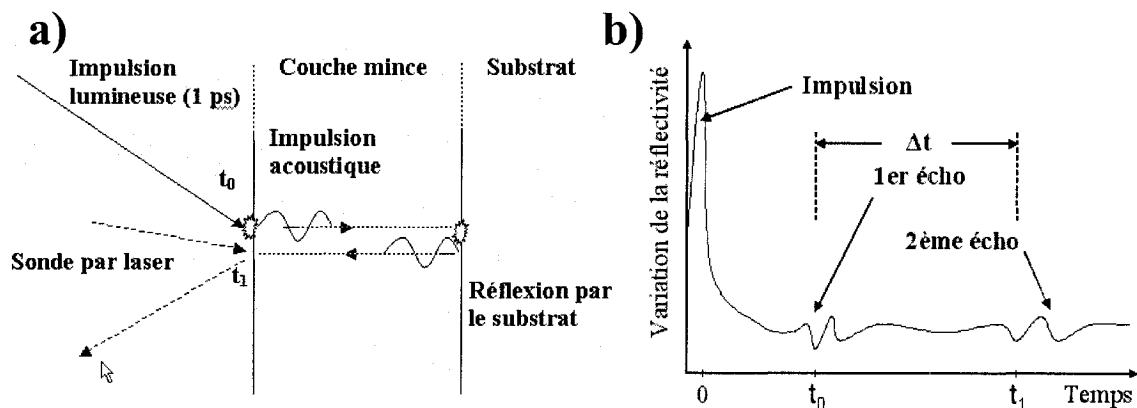


Figure 3.7 a) Génération et détection d'une onde acoustique par laser pulsé b) Schéma d'un spectre de SUPRT typique

La Figure 3.7b présente un diagramme de SUPRT typique, où on exprime la variation de la réflectivité mesurée en fonction du délai suivant la génération de l'impulsion acoustique. Il y a tout d'abord un changement important à  $t=0$  à la suite de l'irradiation par le laser pulsé, qui est dû à l'excitation massive du système électronique. On peut ensuite observer les échos qui sont dus au retour de l'onde acoustique après avoir subi de multiples réflexions partielles aux différentes interfaces.

### 3.4.2 Méthode d'analyse

La première propriété pouvant être déduite des mesures de SUPRT est la vitesse des ondes acoustiques dans le matériau. Connaissant l'épaisseur de la couche mince par le biais de techniques complémentaires, on peut déduire la vitesse du son  $V_{son}$  dans le matériau avec l'équation 3.5. L'intervalle  $\Delta t$  entre deux échos est le temps pendant lequel l'onde acoustique a fait un aller-retour, de la surface à l'interface couche mince/substrat et de cette interface à la surface, soit un parcours égal à deux fois l'épaisseur de la couche.

$$V_{son} = 2 \cdot \text{Épaisseur} / \Delta t \quad \text{Éq. 3.5}$$

La vitesse du son dans les matériaux n'est pas une valeur généralement répertoriée dans la littérature. Cependant, il est possible de relier celle-ci au module de Young  $E$  et au coefficient de Poisson  $\nu$ . La relation entre ces deux paramètres et la vitesse acoustique s'exprime selon:

$$E = \frac{(1 - 2\nu)(1 + \nu)\rho V^2}{(1 - \nu)} \quad \text{Éq. 3.6}$$

Le module de Young 'E' est généralement exprimé en unité de GPa, la vitesse acoustique  $V_{Son}$  en m/s et la densité du solide  $\rho$  en g/cm<sup>3</sup>.

### **3.5 Microscopie électronique en transmission**

Deux techniques de caractérisation associées à la microscopie électronique en transmission (MET) ont été utilisées dans ce projet pour observer la microstructure des échantillons, soit le mode Balayage de la MET (METB) et la spectroscopie des Rayons X (SRX). La METB permet d'obtenir des images à des grossissements de l'ordre de 120 000 X avec un contraste chimique ou de diffraction. Elle est généralement utilisée conjointement avec la SRX, qui permet de déterminer la nature des éléments de l'échantillon observé et de quantifier leur teneur dans les zones sondées. Ces deux techniques sont toutefois destructives car elles nécessitent d'amincir l'échantillon à des épaisseurs de l'ordre d'une centaine de nanomètres. Cette préparation d'échantillon est délicate et fastidieuse, ce qui limite généralement l'utilisation de ces techniques. Les résultats présentées dans ce mémoire ont été effectuées à Dresden dans les laboratoires d'AMD

#### **3.5.1 METB**

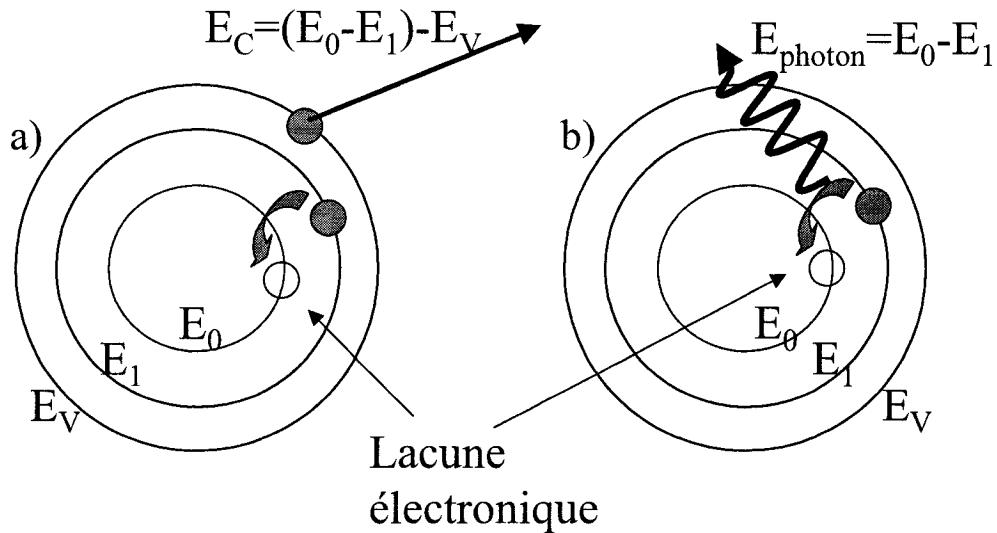
La METB (de l'anglais Scanning Transmission Electron Microscopy / STEM) utilise le même parcours optique que la MET, soit une colonne sous vide où des électrons sont accélérés à des énergies d'une centaine de kV et les dirigeant à l'aide de lentilles électromagnétiques. Un système supplémentaire de lentilles est utilisé pour balayer la région avec le faisceau d'électrons focalisé à un diamètre de quelques nanomètres. Lorsque le faisceau électronique est dirigé sur un point particulier de la région balayée, il est dévié de sa trajectoire initiale par la force répulsive du nuage électronique des atomes présents en ce point. La déviation est d'autant plus grande que le numéro atomique moyen des éléments en présence est élevé. Après avoir été déviés lors de leur passage dans l'échantillon, les électrons sont collectés par un détecteur de forme annulaire. Cette forme particulière du détecteur fait en sorte que seuls les

électrons fortement déviés sont collectés. Le contraste de l'image formée par le balayage de la région d'intérêt est donc d'origine chimique, où les zones claires représentent les zones contenant des éléments avec un numéro atomique élevé. Certains électrons ayant été diffractés à grand angle par les cristaux présents contribuent également au signal.

### 3.5.2 Spectroscopie des rayons X (SRX)

La spectroscopie des rayons X (de l'anglais Energy Dispersive X-ray Spectrometry / EDS) est une technique de caractérisation permettant d'analyser la composition chimique d'une région illuminée par un faisceau d'électrons en collectant les rayons X qui sont émis. Les mesures sont généralement effectuées en utilisant le faisceau électronique d'un MET ou d'un microscope électronique à balayage.

Les processus impliqués dans ce type de mesure sont illustrés à la Figure 3.8. La diffusion inélastique des électrons du faisceau entraîne l'éjection d'électrons des couches électroniques des atomes, d'énergie  $E_0$ , qui sont aussitôt remplacés par le déplacement d'électrons des couches externes et d'énergie  $E_1$  vers celles contenant les lacunes électroniques. Ce déplacement électronique est accompagné d'un relâchement d'énergie sous forme radiative ou non. Le processus non radiatif émet un électron de la couche de valence, appelé électron Auger, dont l'énergie cinétique est égale à la différence d'énergie entre les deux orbitales impliquées, moins l'énergie nécessaire pour libérer l'électron de l'atome  $E_v$ . Le processus radiatif, générant le signal utilisé en SRX, implique l'émission d'un photon dont l'énergie est égale à la différence d'énergie entre les deux orbitales impliquées.



**Figure 3.8 Schéma de la relaxation d'un atome excité : processus a) non-radiatif (électron Auger) b) radiatif (rayon X)**

Les rayons X produits par ce dernier processus possèdent une énergie caractéristique de l'atome qui les a générés et sont recueillis par un détecteur pouvant les dénombrer en fonction de leur énergie. Le résultat de la mesure est présenté sous la forme d'un diagramme représentant le nombre de rayons X détectés en fonction de leur énergie et les pics situés à différentes énergies permettent d'identifier les éléments en présence. Le pourcentage de chaque élément dans la région irradiée est déduit du rapport des aires sous la courbe de ces pics et en comparant les rapports avec ceux obtenus pour des échantillons standards contenant les mêmes éléments dans une concentration connue.

### 3.6 Mesure de résistivité quatre pointes

De l'anglais Four points probe resistivity measurement

Les mesures de résistivité quatre pointes permettent de déterminer la résistance de feuille d'une couche mince et la connaissance préalable de l'épaisseur de celle-ci permet de déduire sa résistivité. Le montage permettant ce type de mesures consiste en quatre pointes fines disposées linéairement à égale distance. Un courant  $I$  est injecté dans les pointes aux extrémités et la tension  $V$  est mesurée entre les deux pointes centrales. La Figure 3.9 présente un schéma du montage. Le montage utilisé est situé dans les laboratoires du centre de recherche d'IBM à Yorktown sur un appareil commercial.

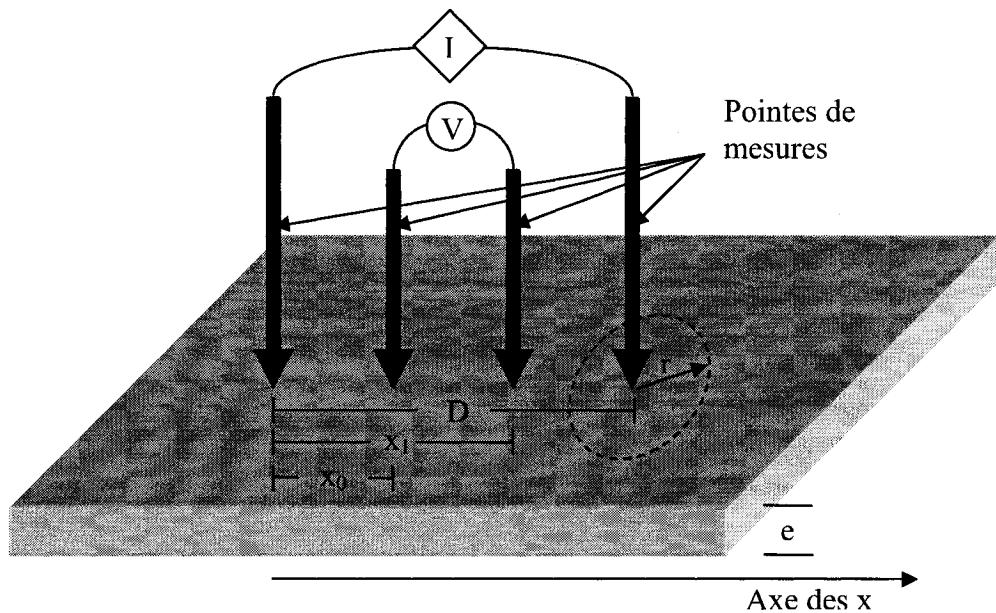


Figure 3.9 Schéma du montage de résistivité quatre pointes

La résistance de feuille est déduite de l'équation 3.7 :

$$R(\Omega/\square) = \frac{\pi V}{-I \left[ \ln\left(\frac{x_0}{x_1}\right) - \ln\left(\frac{D-x_0}{D-x_1}\right) \right]} \quad \text{Éq. 3.7}$$

La notion de  $\Omega/\square$  provient de  $R = \frac{\rho L}{e \cdot l}$  où la longueur 'L' est égale à la largeur 'l', ce qui nous donne une valeur indépendante de la dimension du carré que l'on prend sur la surface étudiée et qui n'est fonction que de la résistivité et de l'épaisseur de la couche mince.

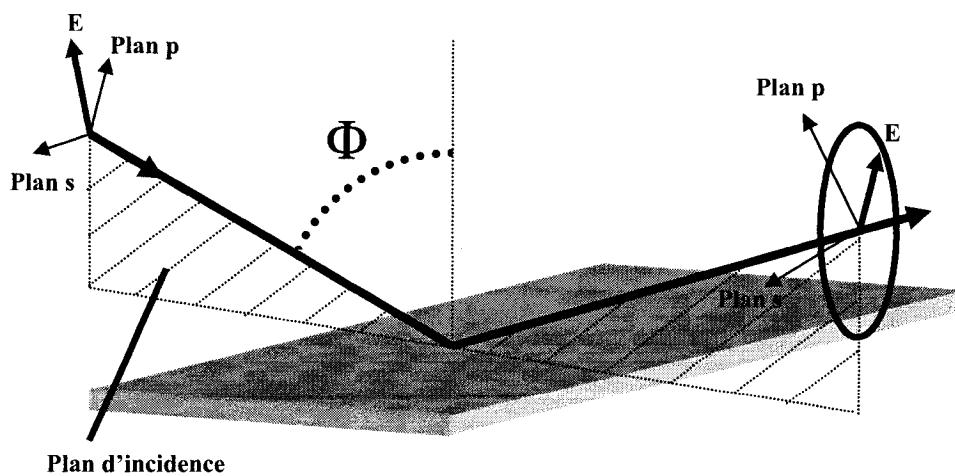
La démarche permettant d'obtenir l'équation de la résistivité de feuille est présentée en annexe à la section 9.2.2. Il est à noter que le modèle utilisé dans cette démarche considère la couche mince comme un plan infini. Par conséquent, les valeurs mesurées pour les échantillons dont les dimensions latérales sont de l'ordre de D sont légèrement augmentées par rapport à la valeur réelle, puisque l'hypothèse du plan infini n'est plus valide.

### 3.7 Ellipsométrie

L'ellipsométrie est une technique de caractérisation non-destructive permettant d'obtenir les propriétés optiques d'une couche mince et dans le cas d'une couche transparente, son épaisseur. Dans ce projet, l'ellipsométrie a été utilisée spécifiquement pour la mesure des constantes optiques  $n$  et  $k$ .

#### 3.7.1 Principes fondamentaux

Les bases de l'ellipsométrie reposent sur l'analyse de la polarisation de la lumière réfléchie par un échantillon illuminé par une source polarisée elliptiquement. Tel qu'illustré à la Figure 3.10, un faisceau incident polarisé interagit avec l'échantillon observé, ce qui résulte en un changement de la polarisation et d'intensité de celui-ci. Ces deux paramètres sont mesurés lors de la détection du faisceau réfléchi par un système constitué d'une lame quart d'onde et d'un polariseur.



**Figure 3.10 Schéma de la polarisation de la lumière incidente et réfléchie lors d'une mesure d'ellipsométrie**

Le signal mesuré est exprimé en fonction de deux paramètres,  $\Psi$  et  $\Delta$ . Ces valeurs sont reliées au coefficient de réflexion de Fresnel  $R_p$  et  $R_s$ , pour les plans p (plan perpendiculaire au plan d'incidence) et s (plan d'incidence), respectivement.

$$\frac{R_p}{R_s} = \tan(\Psi) e^{i\Delta} \quad \text{Éq. 3.8}$$

L'équation 3.8 identifie  $\Delta$  comme étant la différence de phase entre le vecteur de polarisation du plan p et du plan s. Le paramètre  $\Psi$ , quant à lui, est fonction du ratio des deux amplitudes des coefficients de Fresnel.

### 3.7.2 Méthode d'analyse

Lorsque la couche à analysé est opaque sur la plage de longueur d'onde balayée, les paramètres  $\Psi$  et  $\Delta$  peuvent être directement utilisés pour calculer le spectre des constantes optiques n et k. L'analyse d'une couche transparente ou d'un empilement de couche est plus complexe, puisque le signal collecté est fonction à la fois de l'interaction avec le faisceau incident de la couche transparente et des couches sous-jacentes. Il est par conséquent nécessaire de bâtir un modèle pour déconvoluer les contributions de chacune des couches aux spectres de  $\Psi$  et  $\Delta$ . Un logiciel de simulation est alors utilisé pour définir les paramètres de ces couches (épaisseur, indices n et k). Le spectre simulé est ensuite comparé au spectre mesuré et les différents paramètres sont ajustés afin d'obtenir la meilleure concordance entre les deux spectres. La validité des spectres des constantes optiques peut être vérifiée en s'assurant que des mesures faites à des angles d'incidence différents permettent d'obtenir des spectres identiques en utilisant le même modèle.

### 3.7.3 Appareil

L'appareil utilisé est un ellipsomètre spectroscopique à angle variable (VASE), situé dans les laboratoires de l'École Polytechnique. Le spectre pouvant être couvert se situe entre 0,7 eV et 4,41 eV

## 3.8 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique utilisée pour étudier les modes vibrationnels, rotationnels ainsi que les autres modes de basses fréquences des matériaux. L'analyse du spectre Raman permet entre autres de se renseigner sur la nature des composés en présence, les contraintes présentes ou la température de l'échantillon.

### 3.8.1 Principes fondamentaux

Les bases de la spectroscopie Raman reposent sur la diffusion inélastique d'une lumière monochromatique provenant d'un laser émettant dans le visible, l'infrarouge ou l'ultraviolet proche. La majeure partie du faisceau irradiant l'échantillon est réfléchie de manière élastique, qu'on nomme diffusion de Rayleigh. Toutefois, un faible pourcentage des photons incidents (1 sur  $10^7$ ) est diffusé inélastiquement avec une énergie égale à  $E_{\text{laser}} \pm E_v^i$ , où  $E_v^i$  est l'énergie associée à un mode vibratoire ou rotationnel spécifique 'i' d'un des composés présent dans l'échantillon. Puisque les mesures nous concernant ont été effectuées uniquement sur des échantillons solides, ce processus, nommé effet Raman, est présenté ici uniquement du point de vue vibrationnel. L'énergie de ces modes vibratoires dépend de la force des liens interatomiques, qui est elle-même influencée par la masse des atomes et la structure cristalline dans laquelle ils sont agencés.

La Figure 3.11 présente un schéma d'un spectre Raman typique, qui met en relation le nombre de photons détectés en fonction de leur énergie. La majorité du signal collecté provient de la diffusion de Rayleigh, où l'énergie du faisceau réfléchi est égale à celle du faisceau incident  $E_{\text{Laser}}$ . La région nommée 'Stokes' comprend les pics correspondant aux photons qui possèdent une énergie inférieure à celle des photons

incidents  $E_{\text{laser}}-E_v^i$ . Ils ont été réémis par les molécules qui ont utilisé une partie de l'énergie du faisceau laser pour exciter leur mode vibratoire  $E_v^i$ . La région anti-Stokes représente la portion de photons qui ont interagit avec des molécules dont le mode vibratoire d'énergie  $E_v^i$  était déjà excité et qui ont été réémis avec une énergie  $E_{\text{laser}}+E_v^i$ . Il est important de noter que les lignes Stokes et anti-Stokes d'un même mode sont également espacées du pic central. À température ambiante, les lignes anti-Stokes ont une intensité beaucoup plus faible que les lignes Stokes, du fait que la population des molécules dans un état excité  $E_v^i$  est nettement inférieure à celle qui sont au repos.

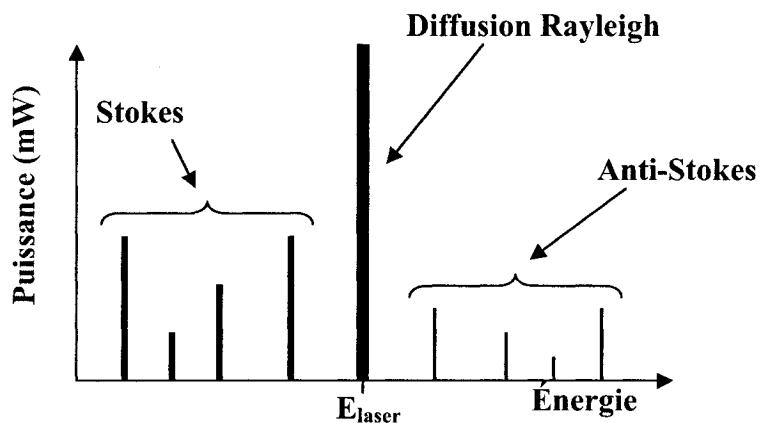


Figure 3.11 Schéma d'un spectre Raman et des différentes régions

### 3.8.2 Règles de sélection

La règle de sélection s'appliquant à l'effet Raman peut être décrite en utilisant la polarisation induite par un champ électrique dans une molécule. Le moment dipolaire  $P$  peut être exprimé par le produit de la polarisabilité  $\alpha$  et d'un champ électrique extérieur  $E$ . La polarisabilité  $\alpha$  exprime la facilité avec laquelle le nuage électronique d'un lien interatomique peut être déformé. L'effet Raman pourra être observé si la dérivée de la polarisabilité  $\frac{\partial \alpha}{\partial Q}$  n'est pas nulle, où  $Q$  est la coordonnée normale à l'axe de

vibration. L'intensité Raman mesurée sur le spectre est directement proportionnelle au carré de cette dérivée.

Cette règle de sélection peut être illustrée en utilisant conjointement celle régissant la spectroscopie infrarouge qui stipule qu'il doit y avoir un changement net du moment dipolaire lors de la vibration.

Si la vibration n'occasionne pas un changement significatif de la polarisabilité, comme c'est le cas dans les liens à caractère polaire intense d'une molécule  $\text{H}_2\text{O}$ , l'intensité Raman est faible alors que le signal mesuré en spectroscopie infrarouge est intense. Par contre, les molécules constituées de deux atomes semblables ayant leur nuage électronique partagé sont invisibles en spectroscopie infrarouge car elles n'ont pas de moment dipolaire. La vibration de leur lien occasionne cependant une déformation importante du nuage électronique qui se traduit par un signal Raman intense. Pour des structures cristallines à haute symétrie possédant un centre d'inversion, les modes vibratoires visibles en spectroscopie Raman sont silencieux en spectroscopie infrarouge et vice-versa. Finalement, pour des molécules asymétriques, la vibration déforme à la fois le nuage électronique (signal Raman) et changera le moment dipolaire (absorption infrarouge).

### 3.8.3 Analyseur spectrométrique Raman

L'analyseur spectrométrique Raman employé pour les mesures est un Labram HR 800, utilisant une source laser He/Ne ( $\lambda=632$  nm), d'une puissance de 45 mW (3 à 5 mW effectif sur l'échantillon). L'appareil est muni d'un filtre coupe-bande ajustable permettant la mesure du spectre en basses fréquences et le réseau utilisé est de 1800 lignes/mm. La résolution du spectre est de  $0,3 \text{ cm}^{-1}$ . Les mesures de spectroscopie Raman ont été effectuées par Jochen Rinderknecht, de la compagnie AMD.

### **3.9 *Gravure chimique en solution aqueuse***

Deux méthodologies ont été employées pour déterminer le taux de gravure des siliciures de nickel. La première méthodologie présentée dans cette section est nommée méthodologie principale et elle a été employée sur tous les standards. La seconde méthodologie décrite a été employée uniquement sur des standards de NiSi immergée dans une solution HF diluée. Elle se distingue par le fait qu'elle implique des gravures successives sur un même échantillon. Tous les échantillons utilisés dans les expériences ont été clivés pour qu'ils aient une taille minimale de 5 mm par 8 mm, afin de pouvoir déterminer l'épaisseur des échantillons gravés à l'aide de mesures de résistivité quatre pointes et SIRD.

#### **3.9.1 Méthodologie principale**

La valeur de la résistance de feuille de tous les échantillons est obtenue à l'aide de deux mesures consécutives qui sont prises sur l'axe de sa longueur. L'échantillon est ensuite tourné de 180 degrés et deux autres mesures sont prises. Un échantillon de chaque standard de siliciure de nickel est consacré à une mesure de l'épaisseur par SIRD avant la gravure. Les solutions de gravure utilisées sont portées aux températures désirées à l'aide d'une plaque chauffante munie d'une sonde de température immergée dans la solution, dont la précision est de  $\pm 0,8^{\circ}\text{C}$ . L'uniformité du mélange est assurée par brassage à l'aide d'un agitateur magnétique. Les échantillons sont immergés pour des temps de 30 secondes, 1, 2, 4, 8 et 16 minutes dans la solution et maintenus à 1 cm sous la surface de la solution à l'aide d'un porte-échantillon en Téflon. Pour un temps de gravure donné, l'immersion simultanée de tous les standards permet d'assurer les mêmes conditions pour chaque gravure afin de tenir compte de l'évolution possible de la réactivité de la solution dans le temps. Les six différents temps d'immersion permettent d'étudier la cinétique de la réaction.

Le Tableau 3.1 présente les concentrations des produits utilisés pour former les différentes solutions. Les conditions d'expérimentation lors des gravures, soit la température de la solution mesurée avec la sonde, le nombre de rotation par minute (rpm) de l'agitateur magnétique et le volume total de solution contenue dans le bécher sont décrites dans le Tableau 3.2. On note qu'entre 150 et 400 rpm, l'apparition d'un début de tourbillon autour du porte échantillon a permis un brassage efficace de la solution et a empêché la stagnation de bulles à la surface des échantillons, tout en gardant le porte-échantillon totalement immergé.

**Tableau 3.1 Concentration des produits utilisés dans les solutions**

Produits	Concentration en solution aqueuse
Acide sulfurique $\text{H}_2\text{SO}_4$	97%
Acide chlorique $\text{HCl}$	36,46%
Acide hydrofluorique $\text{HF}$	49%
Acide nitrique $\text{HNO}_3$	70%
Peroxyde $\text{H}_2\text{O}_2$	30%
$\text{H}_2\text{O}$ (eau déionisée)	Pureté 17,7 $\text{M}\Omega \text{ cm}$

**Tableau 3.2 Caractéristiques des solutions de gravure**

Solution		Temp. (°C)	Agitation (rpm)	Volume (mL)	Bécher
<b>Piranha</b>	$\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 (1 : 10)$	65	420	330	Pyrex 400 mL
<b>Piranha</b>	$\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 (1 : 3)$	65	200	240	Pyrex 400 mL
<b>Piranha</b>	$\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 (3 : 1)$	65	200	240	Pyrex 400 mL
<b>RCA2</b>	$\text{HCl} : \text{H}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O}_2 (1 : 6 : 1)$	65	200	210	Pyrex 400 mL
<b>HF diluée</b>	$\text{HF} : \text{H}_2\text{O} (1:10)$	40	200	220	Teflon PFA 300 mL
<b>Aqua Regia</b>	$\text{HCl} : \text{HNO}_3 (3 : 1)$	40	150	240	Pyrex 400 mL

Une fois la gravure effectuée, la résistance de feuille est ensuite mesurée une seconde fois de la même manière qu'avant gravure. L'épaisseur résiduelle de la couche après gravure  $e_{\text{Finale}}$  est déduite en utilisant l'épaisseur initiale  $e_{\text{Initiale}}$  obtenue par SIRD et

les deux mesures de résistance de feuille  $R$ , celle-ci étant inversement proportionnelle à l'épaisseur  $e$ . Cette relation est présentée dans l'équation 3.9 :

$$R (\Omega / \text{square}) = \frac{\rho}{e} \Rightarrow \frac{R_{\text{Initiale}}}{R_{\text{Finale}}} = \frac{e_{\text{Finale}}}{e_{\text{Initiale}}} \quad \text{Éq. 3.9}$$

Cette épaisseur déduite des mesures de résistivité quatre pointes est ensuite confirmée par des mesures SIRD. Le taux de gravure pour un temps d'immersion  $t_x$  est finalement calculé à l'aide de l'équation 3.10.

$$\text{Taux}(t_x) = \frac{e_{\text{initiale}} - e_{\text{finale}}}{t_x} \quad \text{Éq. 3.10}$$

### 3.9.2 Méthodologie secondaire

La méthodologie secondaire diffère de la méthodologie principale par le fait qu'il y a multiples gravures consécutives sur le même échantillon. Les étapes de la méthodologie sont les suivantes : **1)** la résistance de feuille initiale avant gravure est mesurée ; **2)** l'échantillon est immergé pour un temps  $t_x$  dans la solution de gravure ; **3)** l'échantillon est rincé à l'eau déionisée et séché sous un jet d'azote gazeux ; **4)** la résistance de feuille est mesurée et l'épaisseur de la couche est déduite de cette mesure. Les étapes 2 à 4 sont ensuite répétées pour un même temps  $t_x$  sur le même échantillon. Les résultats des mesures sont mis en relation dans un graphique comme celui présenté à la Figure 3.12 et le taux de gravure est ensuite déduit de la pente provenant de la courbe de tendance, déterminée par la méthode des moindres carrés.

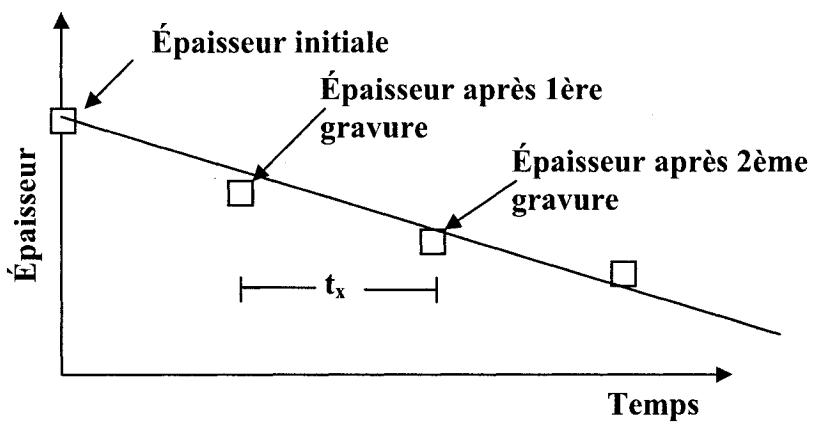


Figure 3.12 Graphique typique d'un mesure du taux de gravure avec la méthodologie secondaire

## Chapitre 4 Conception, fabrication et caractérisation microstructurale des échantillons standards

La première étape du projet consiste en la fabrication de standards – sous forme de couches minces de 200 nm d'épaisseur – pour chacune des six phases du système Ni-Si stables à la température ambiante. Ces standards sont synthétisés par le recuit de couches de Ni et de Si d'épaisseurs appropriées, déposées en phase vapeur par pulvérisation sur des substrats de silicium oxydé. Cette structure a été choisie afin d'assurer un contrôle maximum de la réaction lors de la synthèse du siliciure; l'épaisseur visée permettant d'obtenir de bons rapports signal sur bruit lors de la mesure des propriétés physico-chimiques au chapitre 5.

Compte tenu de notre objectif de déterminer les propriétés physicochimiques pour chacun des siliciures de nickel, le principal défi consiste à obtenir des couches minces composées majoritairement d'un seul siliciure, i.e. dans lesquelles la présence de toute autre phase secondaire est considérée négligeable. Nous présentons dans ce chapitre les détails de l'approche qu'il a fallu utiliser afin d'obtenir ces échantillons monophasés. Nous y résumons également les résultats de mesures de diffraction des rayons X, de microscopie électronique en transmission et de spectroscopie des ions rétrodiffusés sur chacun des standards.

### 4.1 Conception des standards

Les standards sont fabriqués sur des substrats de silicium de 745  $\mu\text{m}$  d'épaisseur oxydés thermiquement pour obtenir une couche avoisinant 1300 nm de  $\text{SiO}_2$ . Trois couches sont ensuite déposées par pulvérisation magnétron, soit une couche de silicium, suivie d'une couche de nickel et finalement d'une autre couche de silicium, tel qu'illustré à la Figure 4.1.

Le dépôt a été effectué sans retrait de l'échantillon entre les différentes couches, empêchant ainsi la possibilité que des impuretés s'insèrent aux interfaces. La pureté des éléments constituant les cibles utilisées pour les dépôts est de 99,98%. Le choix du silicium comme couche superficielle a été justifié par son taux d'oxydation inférieur à celui du nickel. La couche d'oxyde thermique crue avant le dépôt des couches de Si et de Ni est nécessaire afin d'empêcher la diffusion de ce dernier dans le substrat de Si [38]. Dans le cas contraire, le ratio Ni/Si des couches déposées serait altéré par la diffusion du Si provenant du substrat.



**Figure 4.1** Schéma de l'empilement des couches minces déposées avant recuit pour former les standards

Les épaisseurs de ces couches ont été choisies de façon à ce que le ratio Ni/Si corresponde à la stoechiométrie d'un des six siliciures de nickel stable à température pièce et que la couche de siliciure résultant du recuit soit de 200 nm d'épaisseur. Le Tableau 4.1 résume les épaisseurs de Ni et Si requises pour chacune des phases étudiées. Ces valeurs ont été déterminées à partir des masses volumiques des différentes phases et éléments en assumant des couches denses et uniformes. Les équations 4.1 et 4.2 résument nos calculs :

$$R = \frac{e_{Ni} \cdot A \cdot \rho_{Ni}}{e_{Si} \cdot A \cdot \rho_{Si}} \text{ où } R = \frac{m}{n} \text{ pour la phase } Ni_m Si_n \quad \text{Eq. 4.1}$$

$$e_{siliciure} = 200 \text{ nm} = \frac{e_{Ni} \cdot \rho_{Ni}}{m \cdot \rho_{siliciure}} = \frac{e_{Si} \cdot \rho_{Si}}{n \cdot \rho_{siliciure}} \quad \text{Eq. 4.2}$$

où  $e_{\text{Siliciure}}$  représente l'épaisseur de siliciure de nickel désirée après réaction des couches de Ni et Si,  $A$  est la surface couverte par les différentes couches,  $\rho_{\text{Ni}}$  et  $\rho_{\text{Si}}$  les densités en mol/cm<sup>3</sup> et  $e_{\text{Si}}$  et  $e_{\text{Ni}}$  les épaisseurs déposées.

Tableau 4.1 Densités utilisés pour le calcul du ratio des épaisseurs

Phase visée	Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> )	Densité (mole/cm <sup>3</sup> )	Épaisseur Ni (nm)	Demi épaisseur Si (nm)	% Ni
Ni	8,91	0,152	200,0	0	100,0
Ni <sub>3</sub> Si	7,87	0,039	152,4	46,5	75,0
Ni <sub>31</sub> Si <sub>12</sub>	7,58	0,004	143,6	50,9	72,1
Ni <sub>2</sub> Si	7,91	0,054	143,3	65,6	66,7
Ni <sub>3</sub> Si <sub>2</sub>	6,75	0,029	114,9	70,1	60,0
NiSi	5,97	0,069	90,7	83,0	50,0
NiSi <sub>2</sub>	4,86	0,042	55,7	102,0	33,3
Si	2,33	0,083	0	100	0,0

Dans le Tableau 4.1, la couche de silicium est exprimée en demi épaisseur, car l'épaisseur totale est divisée en deux par la couche de nickel. Compte tenu des incertitudes expérimentales lors du dépôt des couches minces, 12 dépôts supplémentaires ont été effectués, en raison de deux pour chacune des six phases étudiées. Le pourcentage de nickel était varié de 1 % de part et d'autre de la concentration stœchiométrique des phases désirées. Les épaisseurs visées pour l'ensemble des dépôts sont présentées au Tableau 9.1.

Tableau 4.2 Épaisseurs de Ni et de Si visées pour les dépôts supplémentaires

Phase	Pourcentage stœchiométrique de Ni	Pourcentage de Ni visé	Épaisseur Ni (nm)	Demi-épaisseur Si (nm)
Ni <sub>3</sub> Si	75,0	74,0	155,5	44,9
Ni <sub>3</sub> Si	75,0	76,0	149,3	48,0
Ni <sub>31</sub> Si <sub>12</sub>	72,9	71,9	146,2	49,3
Ni <sub>31</sub> Si <sub>12</sub>	72,9	73,9	140,3	52,2
Ni <sub>2</sub> Si	66,7	65,7	139,1	60,8
Ni <sub>2</sub> Si	66,7	67,7	133,2	63,7

Phase	Pourcentage stœchiométrique de Ni	Pourcentage de Ni visé	Épaisseur Ni (nm)	Demi-épaisseur Si (nm)
$\text{Ni}_3\text{Si}_2$	60,0	59,0	116,9	68,4
$\text{Ni}_3\text{Si}_2$	60,0	61,0	111,6	71,0
$\text{NiSi}$	50,0	49,0	93,1	81,8
$\text{NiSi}$	50,0	51,0	88,4	84,2
$\text{NiSi}_2$	33,3	32,3	57,1	99,9
$\text{NiSi}_2$	33,3	34,3	53,2	101,8

L'analyse a permis de déceler des traces d'argon qui seraient associées au dépôt du silicium par pulvérisation magnétron. Ces traces sont de l'ordre de quelques pourcents en proportion atomique. L'erreur sur les concentrations de nickel mesurées est de 2% atomique et celle sur l'épaisseur est estimée à  $\pm 5$  nm.

Le Tableau 4.3 résume les résultats SIRD sur l'ensemble des couches telles que déposées. On y présente la teneur en Ni, l'épaisseur totale de la triple couche et l'épaisseur attendue après recuit pour la phase visée. Notant que les teneurs en Ni correspondant à la stœchiométrie visée n'ayant pas été obtenues pour certaines phases, quatre échantillons supplémentaires (S2947-49-50-51) pour lesquels les temps de dépôt ont été réajustés furent préparés suite à la mesure SIRD. Nous n'avons toutefois pas mesuré la composition avant recuit de S2947 et seule les épaisseurs de Ni et Si avant recuit sont disponibles pour les échantillons S2949-50-51.

Tableau 4.3 Résultats de l'analyse SIRD des dépôts

Dépôt	Phase recherchée	[Ni] at % visé	[Ni] at % mesuré	Épaisseur (Å)	Densité Ni (at/cm <sup>2</sup> )	Épaisseur attendue après recuit (Å)
s2897	$\text{Ni}_3\text{Si}$	76,0	74,4	2377	1,32E+18	1918
s2898		75,0	73,9	2368	1,31E+18	1910
s2899		74,0	72,7	2392	1,28E+18	1930
s2947		75,0				
s2900	$\text{Ni}_3\text{Si}_{12}$	73,9	72,5	2316	1,25E+18	1899
s2902		72,9	71,8	2376	1,26E+18	1948
s2903		71,9	69,7	2368	1,20E+18	1941
s2904	$\text{Ni}_2\text{Si}$	67,7	67,1	2452	1,19E+18	1802
s2905		66,7	66,5	2396	1,13E+18	1760

Dépôt	Phase recherchée	[Ni] at % visé	[Ni] at % mesuré	Épaisseur (Å)	Densité Ni (at/cm <sup>2</sup> )	Épaisseur attendue après recuit (Å)
s2906		65,7	66,3	2390	1,12E+18	1756
s2907	Ni <sub>3</sub> Si <sub>2</sub>	61,0	61,1	2365	1,00E+18	1861
s2908		60,0	59,6	2368	9,63E+17	1863
s2909		59,0	58,3	2396	9,53E+17	1885
s2949		50,0		2445		1900
s2950	NiSi	50,0		2495		1960
s2910		51,0	48,3	2564	7,93E+17	1995
s2911		50,0	47,5	2538	7,81E+17	1975
s2912		59,0	46,5	2515	7,64E+17	1957
s2913		34,3	33,4	2565	4,86E+17	1991
s2914	NiSi <sub>2</sub>	33,3	30,5	2746	4,79E+17	2131
s2915		32,3	29,5	2637	4,57E+17	2047
s2951				2483		1933
s2916	Si	0	0,00	2016	--	2016
s2917	Ni	100	100,0	1745	1,59E+18	1745

## 4.2 Recuit des échantillons

Tel que mentionné plus haut, les épaisseurs des couches de Ni et Si de chaque échantillon ont été choisies de manière à ce que le ration Ni/Si corresponde le plus précisément possible à la stoechiométrie de chacun des siliciures faisant l'objet de la présente étude. Nous avions donc bon espoir qu'un recuit de quelques minutes à haute température permette d'obtenir des échantillons monophasés. Des premiers essais ont donc été réalisés en chauffant les échantillons à 800°C pendant 20 minutes sous atmosphère d'azote. Des mesures de diffraction des rayons X sur ces échantillons ont cependant révélé dans la plupart des cas que nous étions en présence de couches multiphasées.

Face à cette constatation, nous avons choisi d'utiliser le système de recuit *in situ* décrit précédemment. Dans ce système, il est possible de mesurer le signal de diffraction des rayons X pendant le recuit et donc d'interrompre la réaction lorsque la phase souhaitée est obtenue. Étant donné que la plage angulaire en diffraction des rayons X est limité à environ 14° dans ce système, il est cependant possible que des pics provenant

d'une phase secondaire n'apparaissent pas dans la fenêtre mesurée et il est donc primordial de réaliser – suite au recuit – des mesures de diffraction des rayons X sur une large plage angulaire afin de nous assurer de la teneur exacte de l'échantillon. À cet égard, des mesures SIRD et des analyses MET-SRX ont également été réalisées sur chaque échantillon recuit.

Les vingt diagrammes de DRX *in situ* des recuits ayant permis de déterminer cette température de trempe se retrouvent à l'annexe 9.2.2, p.149, avec l'indexation de tous les pics apparaissant durant le recuit. Cette procédure nous a permis d'obtenir des échantillons pouvant être considérés monophasés dans la limite de la sensibilité des techniques de caractérisation utilisées pour obtenir les propriétés physico-chimiques recherchées.

#### 4.2.1 Formation de la couche mince de $\text{Ni}_3\text{Si}$

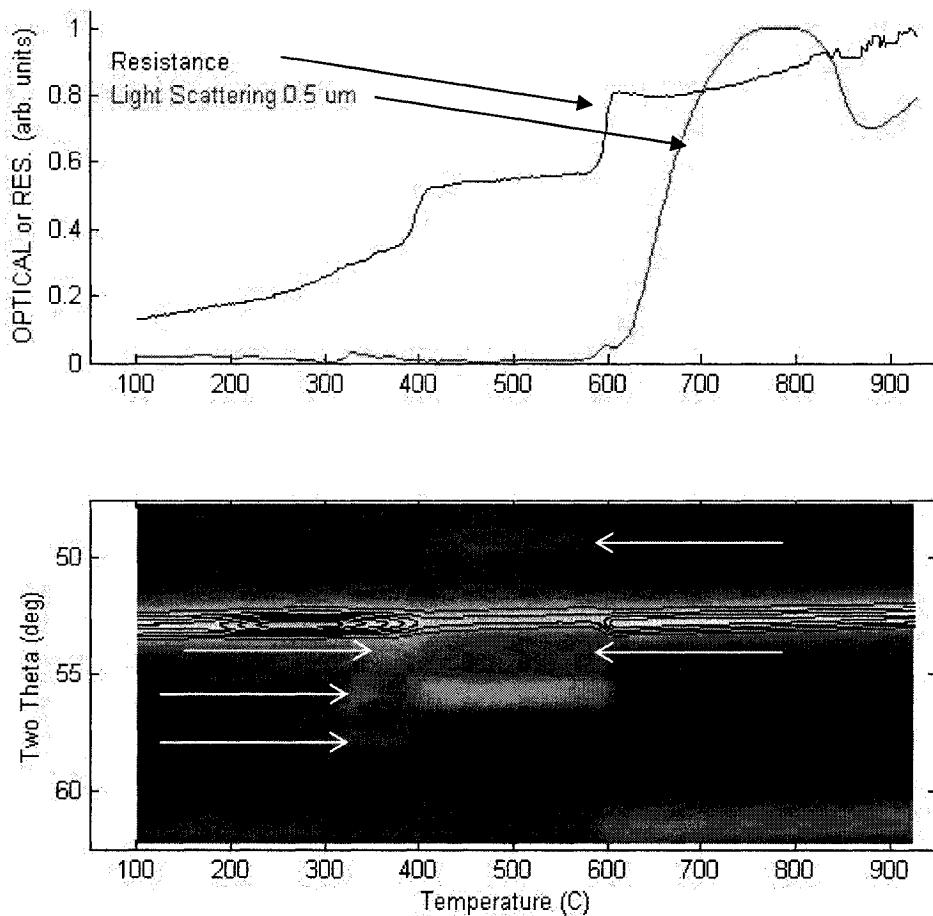
À titre d'exemple, nous présentons dans ce qui suit les données recueillies lors de différents recuits de dépôts conçus pour former le standard de  $\text{Ni}_3\text{Si}$ . En premier lieu, le diagramme de DRX *in situ* de l'échantillon s2947, qui est utilisé comme standard de  $\text{Ni}_3\text{Si}$  dans ce projet, est analysé de façon à identifier les phases précédant la formation de  $\text{Ni}_3\text{Si}$ . Étant donné que l'indexation de ces phases par le biais unique de la DRX *in situ* ne permet pas de discriminer avec certitude les phases  $\text{Ni}_3\text{Si}_{12}$  et  $\text{Ni}_2\text{Si}$  étant donné la plage d'angles observée, nous présentons en deuxième lieu quelques mesures *ex situ* qui ont permis une indexation sûre.

##### 4.2.1.1 Caractérisation *in situ*

La mesure présentée dans la Figure 4.2 a été acquise lors d'une rampe de recuit à 3°C/s effectuée avec le système de caractérisation *in situ* sur un échantillon de 1 cm<sup>2</sup>. La plage d'angle observée se situe entre 48° et 62° en 2θ ( $\lambda=0,1797$  nm), où la majorité des pics d'intérêts des phases du système Ni-Si sont situés. Les valeurs des positions

angulaires ont été corrigées selon le calibrage décrit dans la section 3.2.4.1 et l'indexation de chacun des pics est effectuée avec les positions répertoriées dans le 9.2.2.2en page 150 de l'annexe pour une longueur d'onde de 0,1797 nm. On doit toutefois tenir compte du fait que certains paramètres de correction peuvent interpoler incorrectement la position des pics à température ambiante si l'hypothèse d'une relation linéaire entre le décalage angulaire et la température est erronée pour certains pics de diffraction. De plus, la couche peut être contrainte durant la formation, déplaçant les pics de diffraction, phénomène qui est observé dans la formation de plusieurs siliciures [9]. L'indexation effectuée admet donc une latitude relativement grande sur l'indexation des pics par rapport à la position attendue. Ainsi, un pic mesuré ayant un écart de 0,3° par rapport à la position attendue telle que donnée par une fiche sera quant même attribué au plan répertorié.

Trois transitions sont observées sur le diagramme de DRX de la Figure 4.2. La première survient vers 325°C, avec l'apparition d'un pic dans la courbe de diffusion de la lumière (0,5µm) ainsi que deux pics de diffraction à 55,3° et 57,3°, où leur présence a été soulignée par deux flèches blanches. En supposant que les deux pics correspondent à la formation d'une seule et unique phase, ces pics ne peuvent être indexés qu'à la diffraction des plans (123) et (300) à 55,6° et des plans (205) à 57,4° de la phase  $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ . Le pic à 55,3° pourrait également être indexé à  $\text{Ni}_2\text{Si}$  (150) selon la fiche JCPDS 03-0943 et celui à 57,3° à  $\text{Ni}_2\text{Si}$  (002) selon la fiche 70-2092. Toutefois, aucune des deux fiches n'admet l'existence simultanée des deux pics pour la phase  $\text{Ni}_2\text{Si}$ . Cette phase a été indexée à  $\text{Ni}_2\text{Si}$  lors d'études complémentaires, présentées dans les prochaines sections.



**Figure 4.2 Résistance de feuille, diffusion de la lumière et diagramme DRX *in situ* du recuit de l'échantillon S2947 ( $\text{Ni}_3\text{Si}$ ) en fonction de T**

Une épaule au pic (111) de nickel est présente dans les environs de  $54^\circ$  (valeur non-corrigée), mais sa convolution avec le pic de nickel (111) ne permet pas d'obtenir exactement sa position. Il est toutefois sensé d'associer ce pic au plan (220) de  $\text{Ni}_2\text{Si}$  selon la fiche JCPDS 70-2092.

La deuxième transition survient à  $400^\circ\text{C}$ , signalée par : **1)** la disparition des pics associés à la première formation de phases et de l'épaule au pic de nickel (111); **2)** la diminution abrupte de l'intensité du pic de nickel (111); **3)** une augmentation nette de la résistance de feuille, qui reste stable jusqu'à  $600^\circ\text{C}$ ; **4)** l'apparition de quatre pics dont l'intensité demeure constante jusqu'à  $600^\circ\text{C}$ . Ces quatre derniers pics se trouvent à  $49,0^\circ$ ,  $52,6^\circ$ ,  $53,8^\circ$  et  $55,4^\circ$  et peuvent être indexés aux plans (210), (005), (115), et (123) de la

phase  $\text{Ni}_3\text{Si}_{12}$ , respectivement. Les positions exactes de ces pics selon la fiche JCPDS 71-0638 sont de  $48,6^\circ$ ,  $52,0^\circ$ ,  $54,0^\circ$  et  $55,6^\circ$ , respectivement. Ces pics peuvent également être indexé aux plans (113), (123), (203) et (150) de  $\text{Ni}_2\text{Si}$  de la fiche JCPDS 03-0943, situés à  $48,7^\circ$ ,  $52,5^\circ$ ,  $54,0^\circ$  et  $55,8^\circ$  ou selon la fiche 70-2092, aux plans (310), (220), (301)-le pic à  $55,6^\circ$  n'étant pas présent.

La dernière transition observée à  $600^\circ\text{C}$  à la Figure 4.2 est caractérisée par : **1)** une augmentation nette de la résistance de feuille ; **2)** la disparition des pics correspondant à la ou les phases précédentes ; **3)** l'apparition de deux pics intenses pouvant être associés à une seule et unique phase. Ces deux derniers pics sont situés à  $52,7^\circ$  et  $61,8^\circ$  et sont indexés aux plans (111) et (200) de la phase  $\text{Ni}_3\text{Si}$  recherchée. La position corrigée correspond relativement bien à celle attendue de  $52,8^\circ$  et de  $61,8^\circ$  de la fiche JCPDS 06-0690, ce qui est un bon indicateur de l'exactitude des corrections repertoriées au Tableau 9.3.

La température de trempe pour la production du standard de  $\text{Ni}_3\text{Si}$  a été choisie quelques dizaines de degrés après l'apparition des pics associés à  $\text{Ni}_3\text{Si}$ . En fixant la température à  $650^\circ\text{C}$ , cela permet d'obtenir un compromis entre : **1)** poursuivre le recuit à haute température afin de s'assurer de la complétion de la réaction transformant la phase présente entre  $400$  et  $600^\circ\text{C}$  en  $\text{Ni}_3\text{Si}$  et **2)** interrompre l'augmentation de la température afin d'éviter l'agglomération de la couche mince, dont le principal indicateur est le signal de diffusion de la lumière qui commence à augmenter rapidement après  $625^\circ\text{C}$ .

À ce stade, nous pouvons affirmer que nous avons atteint notre objectif pour  $\text{Ni}_3\text{Si}$ , soit de produire une couche mince de pouvant être utilisé comme standard, même si la séquence de phase menant à ce siliciure n'est pas parfaitement comprise.

#### 4.2.1.2 Analyse complémentaire de la séquence de phase

Bien que l'objectif principal de cette séries d'expériences soit de recueillir les informations nécessaires pour produire un standard de  $\text{Ni}_3\text{Si}$  monophasé, il est

intéressant de pousser un peu plus loin la caractérisation de la séquence de phases menant à sa formation afin de lever certaines incertitudes sur la nature des premières et deuxièmes phases à se former, tel que discuté dans la sous-section précédente.

Étant donné que les phases  $\text{Ni}_3\text{Si}_{12}$  et  $\text{Ni}_2\text{Si}$  ont des structures cristallines respectivement hexagonales et orthorhombiques d'assez faible symétrie, elles peuvent engendrer un grand nombre de pics DRX. Les positions théoriques de plusieurs des pics de ces deux phases se chevauchent donc à plusieurs reprises si l'on considère l'incertitude sur la position mesurée de nos diagrammes DRX. Comme l'expansion thermique et la contrainte, méconnue dans ces échantillons, peuvent faire varier de manière appréciable la position effective des pics de DRX, l'identification non équivoque des phases précédant la formation de  $\text{Ni}_3\text{Si}$  par cette seule technique est difficile.

Afin de pouvoir bien indexer ces phases, certaines analyses complémentaires ont été effectuées. Tout d'abord, des diagrammes de DRX *in situ* ont été acquis sur deux autres plages angulaires, soit de 35 à 49° et de 22 à 36° en  $2\theta$ . Un diagramme de DRX *ex situ* a également été acquis sur un échantillon du dépôt s2947 recuit à un taux de 3°C/s et trempé à 500°C. Ces mesures complémentaires de DRX n'ayant pas permis d'indexer avec certitude les phases majoritaires présentes, ils sont simplement présentés à l'annexe dans la section 9.2.3. Afin de remédier à ce problème, une mesure SIRD a été effectuée sur des échantillons trempés à 350 et 425°C.

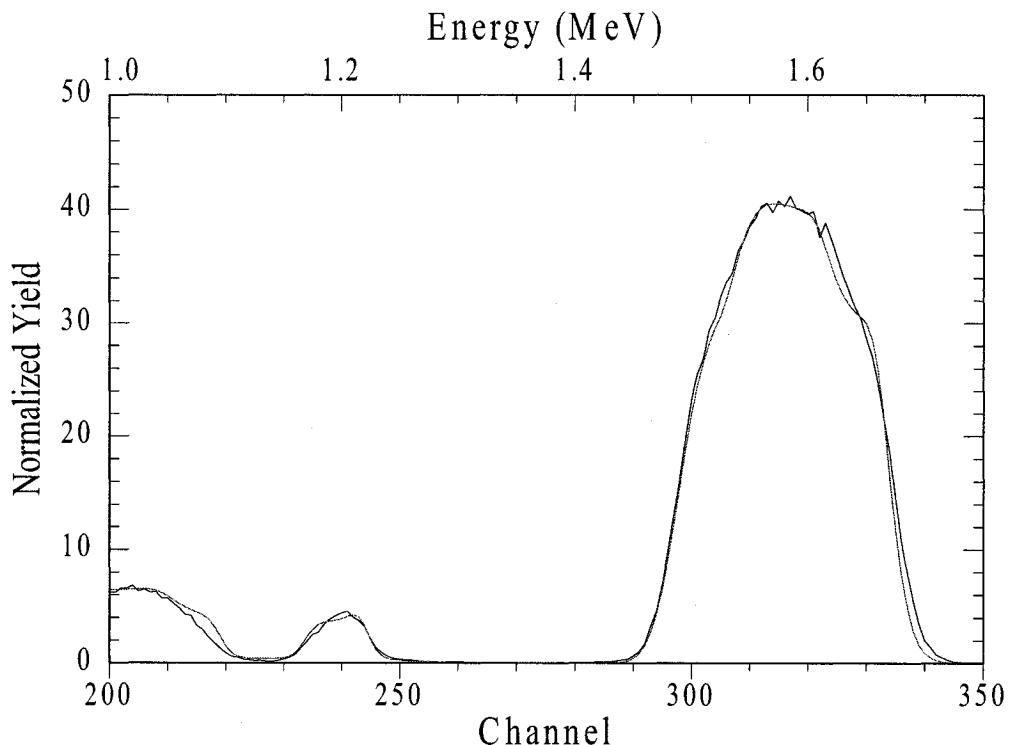
Les mesures SIRD de cette section ont été prises avec les mêmes paramètres que ceux de la section 4.1. Les échantillons observés proviennent du dépôt s2947, recuit à un taux de 3°C/s et trempés à des températures de 350°C et 425°C afin de déterminer la nature des premières et deuxièmes phases à se former.

Le modèle ayant permis de bien simuler la microstructure de l'échantillon trempé à 350°C est présenté au Tableau 4.4 et la Figure 4.3 regroupe les données expérimentales et la courbe simulé par RUMP à l'aide de celui-ci. Une couche d'aluminium de 210,0 nm a été ajoutée sur la surface de l'échantillon afin de simuler la contribution du filtre

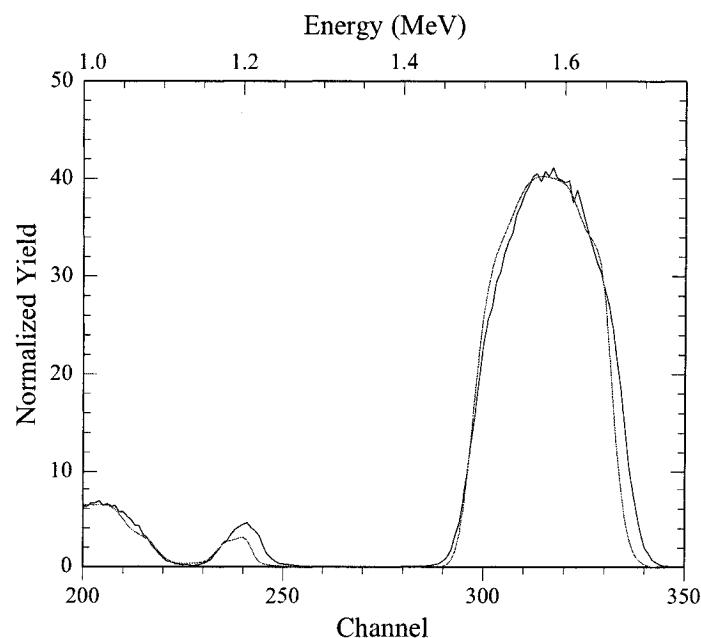
accolé au détecteur sur le signal mesuré. Considérant les mesures de DRX *in situ* et la configuration initiale des couches de Ni et de Si, la multicouche devait contenir du nickel non réagi au centre et un silicide, soit  $\text{Ni}_3\text{Si}_{12}$  ou  $\text{Ni}_2\text{Si}$ . Les épaisseurs visées de Si et de Ni pour ce dépôts étaient Si (46,5nm)/ Ni (152,4 nm)/Si (46,5 nm). La comparaison entre la courbe simulant la présence de  $\text{Ni}_2\text{Si}$  et celle simulant la présence de  $\text{Ni}_3\text{Si}_{12}$ , permet de déterminer sans ambiguïté que le  $\text{Ni}_2\text{Si}$  était la première phase à se former, juste par l'observation de la simulation pour le pic de Si situé au canal (channel) 240. Les épaisseurs simulées sont consistantes avec le volume de matériel initial, puisque la formation de deux couches de 50 nm de  $\text{Ni}_2\text{Si}$  consomme une épaisseur de 75 nm de Ni et 65,6 nm de Si. La multicouche finale devrait correspondre à l'empilement suivant : Si (14 nm)/  $\text{Ni}_2\text{Si}$  (50 nm)/ Ni (77 nm) /  $\text{Ni}_2\text{Si}$  (50 nm) / Si (14 nm). Considérant la diffusion des éléments dans les différentes couches de l'empilement ainsi que l'erreur sur l'épaisseur du dépôt, la différence entre les épaisseurs prévues et celles simulées est facilement explicable.

**Tableau 4.4 Paramètres de la simulation du spectre SIRD de S2947 reçut à 350°C de la Figure 4.3**

Couche	Épaisseur (nm)	Remarque
Al	210,0	Simulation du filtre accolé au détecteur
Si	8,0	Inclusion d'une interface diffuse de 5A et d'un profil de diffusion linéaire Ni (5% at. Total)
$\text{Ni}_2\text{Si}$	50,0	
Ni	70,0	Inclusion d'une diffusion à profil linéaire de Si (5%at. total)
$\text{Ni}_2\text{Si}$	50,0	Inclusion d'une interface diffuse de 200A en 20 itérations
Si	8,0	
$\text{SiO}_2$	1400,0	
Si	substrat	



**Figure 4.3** Noir : Spectre expérimental SIRD de l'échantillon S2947 recuit à 350°C Rouge : simulation d'un empilement de couches Si 80Å/ Ni<sub>2</sub>Si 500Å / Ni 700Å / Ni<sub>2</sub>Si 500 Å / Si 80 Å /SiO<sub>2</sub> 14000Å / substrat.

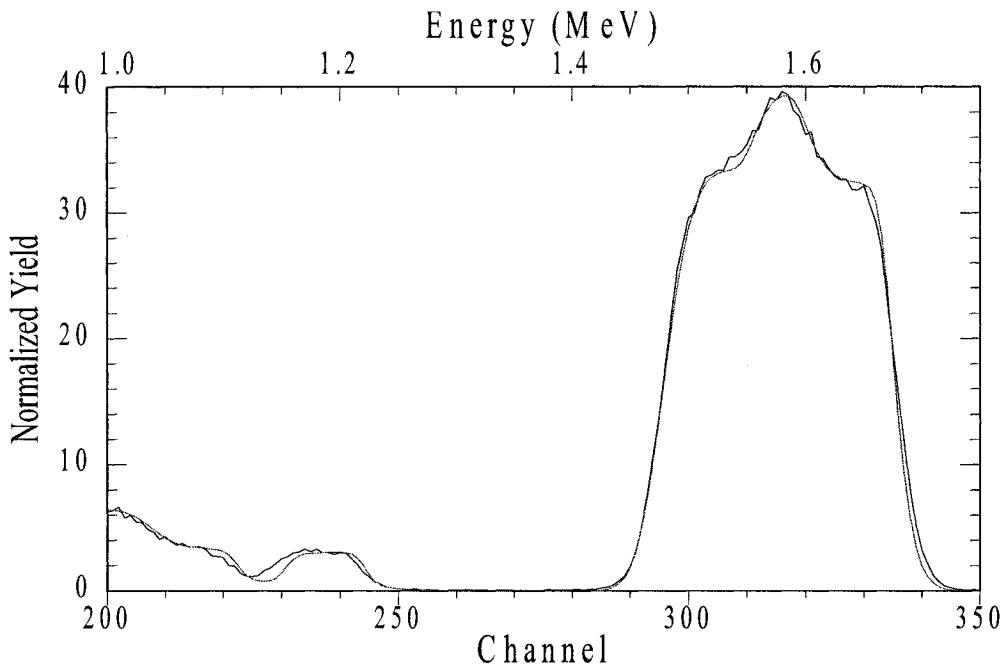


**Figure 4.4** Noir : Spectre expérimental SIRD de l'échantillon S2947 recuit à 350°C Rouge : simulation d'un empilement de couches Si 8 nm/ Ni<sub>3</sub>Si<sub>12</sub> 40 nm / Ni 70 nm / Ni<sub>3</sub>Si<sub>12</sub> 50 nm / Si 8 nm /SiO<sub>2</sub> 700 nm / substrat.

Pour la simulation de l'échantillon s2947 trempé à 425°C, le filtre accolé au détecteur a été simulé de la même façon. Selon la simulation à 350°C, on s'attend à ce que le Si soit complètement consommé et que le nouveau siliciure soit séparé uniquement par une mince couche de Ni restante. Comme à la simulation précédente, le choix entre  $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$  et  $\text{Ni}_2\text{Si}$  comme deuxième siliciure à être formé s'est fait sans ambiguïté. Si l'on considère que 149 nm de  $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$  a été formé, 106,5 nm de Ni et 76 nm de Si devrait être consommé, laissant un empilement : Si (13 nm)/  $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$  (72 nm)/ Ni (37 nm) /  $\text{Ni}_2\text{Si}$  (77 nm) / Si (13 nm). Si l'on considère que l'augmentation de la température a causé une diffusion des atomes de Si encore plus grande que la précédente trempe, il est plausible d'observer le Si uniquement sous forme d'élément diffusé dans les différentes couches.

**Tableau 4.5 Paramètre de la simulation du spectre SIRD de l'échantillon S2947 reçut à 350°C de la Figure 4.5**

Couche	Épaisseur (nm)	Remarque
Al	210,0	Simulation du filtre accolé au détecteur
$\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$	72,0	
Ni	40,0	Inclusion d'un profil de diffusion constant de Si (5% at.)
$\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$	77,0	Inclusion d'une interface diffuse de 200A en 20 itérations
$\text{SiO}_2$	1400,0	
Si	substrat	



**Figure 4.5 Spectre SIRD de S2947 recuit à 425°C et simulation d'un empilement de couches :  $\text{Ni}_3\text{Si}_{12}$  72 nm / Ni 40nm /  $\text{Ni}_3\text{Si}_{12}$  70 nm /  $\text{SiO}_2$  1400 nm / substrat**

#### 4.2.2 Synthèse sur l'analyse des recuits des standards

Nous présentons dans cette section les conclusions ayant été tirées des analyses *in situ* et *ex situ*. Le standard de  $\text{Ni}_3\text{Si}$ , qui a été détaillé précédemment, est tout d'abord présenté, suivi d'un résumé des phases précédant la formation des autres standards. Finalement, le cheminement ayant mené à l'obtention des six standards est détaillé.

##### 4.2.2.1 Phases précédant la formation de $\text{Ni}_3\text{Si}$

Les résultats des analyses complémentaires de DRX *in situ* et *ex situ* ne permettent pas de déterminer sans ambiguïté la nature des phases transitoires. Les pics de diffractions observés ne peuvent en aucun cas être associés à une seule et unique phase pour une température de recuit donné. Cette conclusion implique donc que les phases  $\text{Ni}_3\text{Si}_{12}$  et de  $\text{Ni}_2\text{Si}$  peuvent coexister entre 350° et 600°C.

Les résultats de SIRD ont permis de déterminer quelle est la phase majoritaire à 325°C, correspondant à la 1<sup>ère</sup> phase transitoire et à 425°C, correspondant à la 2<sup>ème</sup> phase transitoire. La première phase à se former est Ni<sub>2</sub>Si, avec un faible pourcentage de grains de Ni<sub>3</sub>Si<sub>12</sub>, pouvant participer au signal mesuré en DRX mais étant trop dispersés pour permettre la mesure d'une couche distincte avec SIRD. La seconde phase transitoire serait Ni<sub>3</sub>Si<sub>12</sub>, contenant des grains de Ni<sub>2</sub>Si de faibles dimensions, observés par DRX mais suffisamment dispersés pour ne pas être observés dans les mesures SIRD.

#### 4.2.2.2 Séquence de phase globale

Cette sous-section résume les phases ayant précédés la formation des autres standards et qui sont présentées dans les diagrammes DRX *in situ* de l'annexe 9.2.20 en page 149. Pour tous les recuits des dépôts observés, la première phase à se former est Ni<sub>2</sub>Si, vers 325°C. Cette observation est parfaitement en accord avec les résultats publiés dans la littérature [8]. Les siliciures suivant la formation de Ni<sub>2</sub>Si sont présentés dans la deuxième colonne du Tableau 4.6. Pour les dépôts destinés à produire les standards de Ni<sub>2</sub>Si, Ni<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> et de NiSi, aucun changement de phase n'est observé vers 400°C et la phase majoritaire demeure Ni<sub>2</sub>Si jusqu'à la formation de la phase désirée. On observe toutefois une variation dans le ratio des intensités des pics associés à Ni<sub>2</sub>Si après 400°C, qui est associée à une réorientation des grains de Ni<sub>2</sub>Si.

Tableau 4.6 Résumé des séquences de phases

Phase visée	Phase transitoire suivant Ni <sub>2</sub> Si	Remarque
Ni <sub>3</sub> Si	Ni <sub>3</sub> Si <sub>12</sub> de 400 à 600°C	Ni <sub>3</sub> Si se forme à 600°C
Ni <sub>3</sub> Si <sub>12</sub>	Aucune	Ni <sub>3</sub> Si <sub>12</sub> se forme à 400°C
Ni <sub>2</sub> Si	Aucune	Réorientation des grains de Ni <sub>2</sub> Si à 400°C
Ni <sub>3</sub> Si <sub>2</sub>	Ni <sub>2</sub> Si	Réorientation des grains de Ni <sub>2</sub> Si à 400°C Ni <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> se forme à 500°C

Phase visée	Phase transitoire suivant	Remarque
	$\text{Ni}_2\text{Si}$	
NiSi	Ni <sub>2</sub> Si	Réorientation des grains de Ni <sub>2</sub> Si à 375°C NiSi se forme à 400°C
NiSi <sub>2</sub>	Ni <sub>2</sub> Si / NiSi	Formation de NiSi à 400°C NiSi <sub>2</sub> se forme à 475°C

#### 4.2.2.3 Choix des standards

Considérant l'analyse des mesures DRX *in situ* lors des recuits, les meilleurs échantillons pour les standards ainsi que les températures auxquelles les trempes doivent être effectuées pour obtenir une phase unique ont pu être déterminés. Le cheminement ayant mené au choix du meilleur dépôt pour produire le standard de Ni<sub>3</sub>Si est présenté ici à titre d'exemple.

Quatre dépôts ont été effectués afin d'obtenir le standard de Ni<sub>3</sub>Si. Les échantillons S2897-S2898-S2899 ont été rejettés car on observe la présence du pic 55,6° de la 2<sup>ème</sup> phase à se former, indexé à Ni<sub>31</sub>Si<sub>12</sub>, qui demeure présent après la formation de Ni<sub>3</sub>Si. Ce pic n'est pas observé dans le diagramme DRX *in situ* du recuit de l'échantillon s2947 et c'est pourquoi ce dépôt a été retenu pour le standard de Ni<sub>3</sub>Si. La présence de Ni<sub>31</sub>Si<sub>12</sub> dans les trois premiers dépôts peut être expliquée par le pourcentage de nickel mesuré par SIRD, car tous possèdent une teneur en silicium plus élevée que le pourcentage exact pour former Ni<sub>3</sub>Si. Il est donc normal que l'excédent de silicium réagisse pour former une phase plus riche en silicium, soit Ni<sub>31</sub>Si<sub>12</sub> ou Ni<sub>2</sub>Si. Les mesures DRX n'ont pas permis la confirmation de la présence résiduelle de nickel observée par SIRD et ceci peut être expliqué par le fait que : 1) les pics de nickel et de la phase finale Ni<sub>3</sub>Si se chevauchent, les deux ayant une structure cubique face centrée avec un paramètre de maille proche ; 2) le nickel pourrait être sous forme amorphe.

Le choix des standards et le rejet des autres échantillons pour les autres siliciures de nickel s'est effectué de la même manière, soit en indexant toutes les phases se formant et en vérifiant sur quelle plage de température la phase finale recherchée ne

contient pas une deuxième phase. Les températures où les trempes sont effectuées sont situées à quelques dizaines de degrés plus élevées que la température de formation de la phase. Cela permet d'assurer que la formation de la phase est complétée tout en évitant les risques d'agglomération de la couche qui augmentent avec l'élévation de la température. On peut observer par microscopie optique la différence de rugosité de Ni<sub>3</sub>Si pour deux différentes températures de recuit à la Figure 4.19. Cette augmentation de la rugosité est corroborée par l'augmentation du signal de la diffusion de la lumière à 0,5 µm à partir de 650°C observé sur la Figure 4.2a.

Tous les standards ont été recuits avec la même méthodologie. Des quarts de gaufre de 200 mm de diamètre des différents dépôts ont été préalablement chauffés jusqu'à 100°C et maintenus à cette température pour une durée d'environ 20 secondes. Ils ont été ensuite recuits à un taux de 3°C/s, sous une atmosphère de 5% de H<sub>2</sub> et 95% N<sub>2</sub>, limitant ainsi la contamination de la couche mince de siliciure par l'oxygène. Une fois le quart de gaufre porté à la température indiquée dans le Tableau 4.7, il est immédiatement refroidi à un taux avoisinant 17°C/s.

**Tableau 4.7 Températures de recuit des échantillons standard**

Échantillon	Phase associée	Température (°C)
S2947	Ni <sub>3</sub> Si	650
S2903	Ni <sub>31</sub> Si <sub>12</sub>	475
S2904	Ni <sub>2</sub> Si	450
S2907	Ni <sub>3</sub> Si <sub>2</sub>	600
S2910	NiSi	600
S2914	NiSi <sub>2</sub>	600

### 4.3 Caractérisation microstructurale des standards

#### 4.3.1 Analyse DRX à haute résolution

Une analyse DRX *ex situ* à température ambiante a été effectuée pour vérifier si les standards étaient tous monophasés. Des mesures θ-2θ ont été effectuées sur une

plage en  $2\theta$  de  $20^\circ$  à  $60^\circ$ , avec un pas de  $0,05^\circ$ . La longueur d'onde de la source de rayons X utilisée est de  $0,15409$  nm et provient d'un rayonnement synchrotron filtré par un monochromateur à double cristal de silicium. L'indexation des pics a été directement ajoutée au diagramme de DRX, accompagné de la valeur de l'angle mesuré. Les fiches JCPDS utilisées pour l'indexation sont celles répertoriées dans le Tableau 4.8. La fiche 03-0943 a été utilisée pour la phase  $\text{Ni}_2\text{Si}$  et la justification du choix de cette fiche en défaveur de 73-2092 est présentée dans le Tableau 4.9.

La presque totalité des pics présents dans les diagrammes de DRX des Figure 4.6 à Figure 4.11 (Annexe 9.4.5) peuvent être indexés à des plans de la phase visée lors de la conception de l'échantillon. Deux pics de la Figure 4.7 ( $\text{Ni}_3\text{Si}_{12}$  visé) sont le résultat de deux pics convolus, à  $42,45^\circ$  et  $45,90^\circ$ , toutefois l'indexation est indiquée uniquement pour une seule famille de plans. Les pics à  $55,15^\circ$  et  $59,15^\circ$  du diagramme de la Figure 4.9 ( $\text{Ni}_3\text{Si}_2$  visé) ne sont pas répertoriés dans la fiche JCPDS 17-0881 utilisée, puisqu'elle ne contient pas les positions des pics de diffraction au delà de  $55$  degrés. Cependant, avec un algorithme simple passant en revue toutes les positions angulaires possibles pour des valeurs de  $h$ ,  $k$ ,  $l$  allant de  $0$  à  $10$ , on trouve que le pic à  $55,15^\circ$  peut être indexé au plan (204) et celui à  $59,15^\circ$  au plan (034). La différence entre la position attendue et celle mesurée est de moins de  $0,05^\circ$ . Le pic à  $53,7^\circ$  de la Figure 4.7 ( $\text{Ni}_3\text{Si}_{12}$  visé) ne peut être indexé qu'à la phase  $\text{Ni}_2\text{Si}$  (410) à  $53,55^\circ$ .

**Tableau 4.8 Fiches JCPDS utilisées pour l'indexation des siliciures**

Phase	Fiche	a	b	c	Date de parution
$\text{Ni}_3\text{Si}$	06-0690	3,505			1951
$\text{Ni}_3\text{Si}_{12}$	71-0638	6,67		12,28	1971
$\text{Ni}_2\text{Si}$	03-0943	7,39	9,90	7,03	1939
$\text{Ni}_2\text{Si}$ non utilisée	73-2092	7,06	4,99	3,72	1952
$\text{Ni}_3\text{Si}_2$	17-0881	12,22	10,80	6,92	1961
$\text{NiSi}$	38-0844	5,23	3,26	5,66	1984
$\text{NiSi}_2$	43-0989	5,42			1982

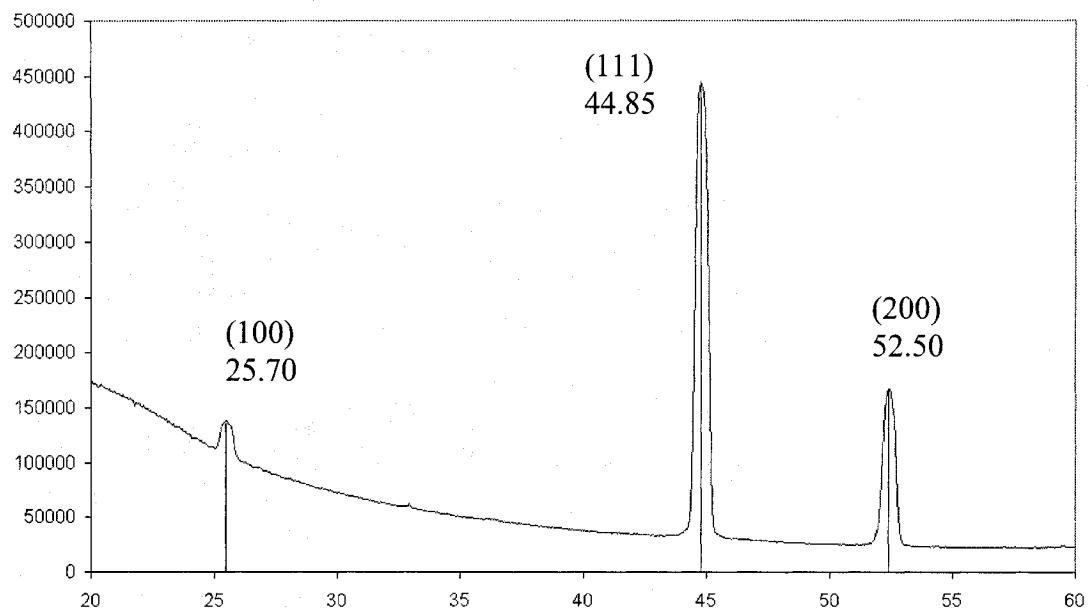


Figure 4.6 Diagramme DRX haute résolution  $\theta$ - $2\theta$  de l'échantillon S2947 (Ni<sub>3</sub>Si)

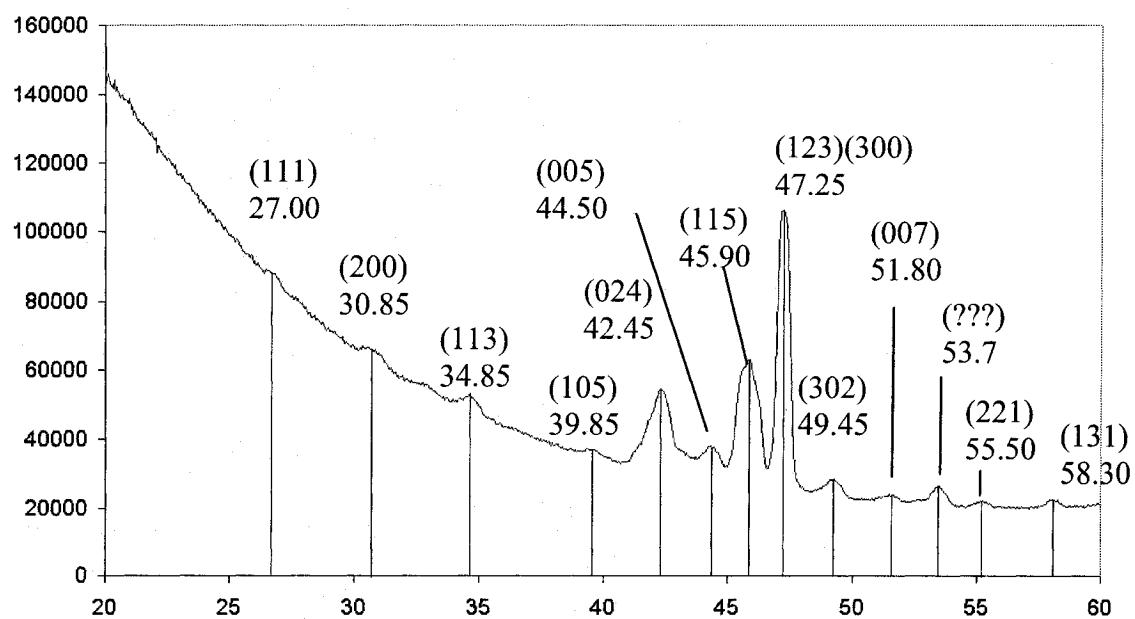
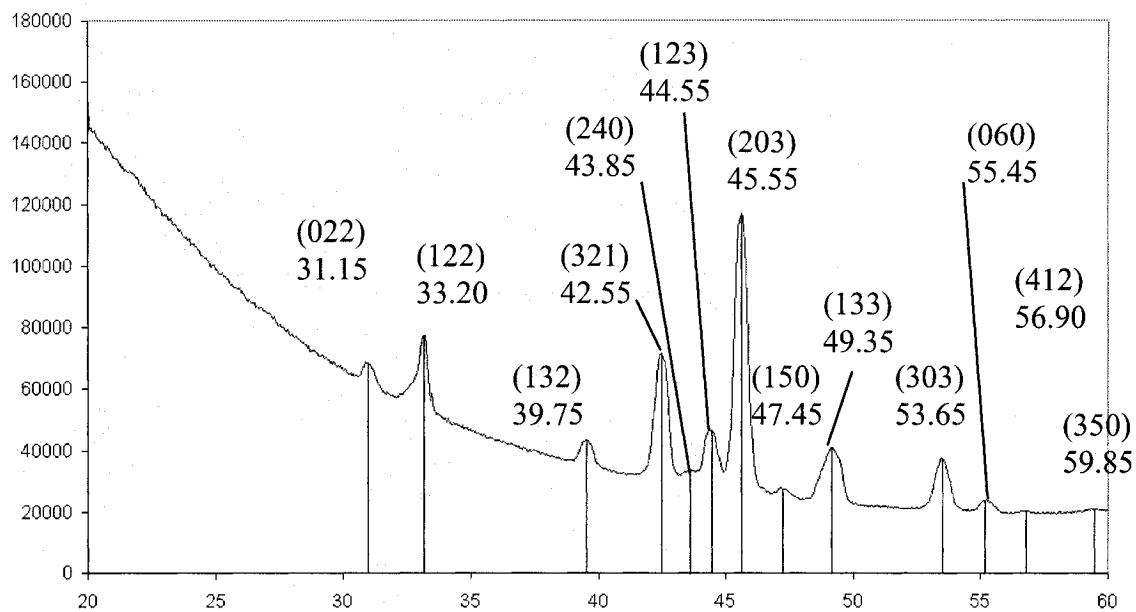


Figure 4.7 Diagramme DRX haute résolution  $\theta$ - $2\theta$  de l'échantillon S2903 (Ni<sub>3</sub>Si<sub>12</sub>)



**Figure 4.8 Diagramme DRX haute résolution  $\theta$ - $2\theta$  de l'échantillon S2904 ( $\text{Ni}_2\text{Si}$ ) indexé avec la fiche 03-0943**

Le Tableau 4.9 présente l'indexation du diagramme DRX de l'échantillon s2904 pouvant être faite selon les fiches 03-0943 et 73-2092. Les deux fiches diffèrent par leur paramètre de maille, présentés dans le Tableau 4.8. La faible symétrie de la structure cristalline de  $\text{Ni}_2\text{Si}$  admet un si grand nombre de pics de diffraction que la majorité des pics attendus se retrouvent aux mêmes angles selon les deux fiches, avec une toutefois une indexation différente. La fiche 03-0943 a été préférée pour l'indexation car elle permet d'indexer tous les pics observés dans le diagramme du standard de  $\text{Ni}_2\text{Si}$  et a été utilisée pour les autres indexations de ce mémoire pour  $\text{Ni}_2\text{Si}$ .

**Tableau 4.9 Comparaison des indexations selon les fiches JCPDS 03-0943 et 73-2092 ( $\text{Ni}_2\text{Si}$ )**

Angle	Fiche JCPDS 03-0943	Fiche JCPDS 73-2092
31,15	(022) 31,25	(210) 31,03
33,20	(122) 33,40	Aucun angle
39,75	(132) 39,50	(211) 39,50
42,55	(321) 42,60	(310) 42,41
43,85	(240) 43,92	(021) 43,70

Angle	Fiche JCPDS 03-0943	Fiche JCPDS 73-2092
44,55	(123) 44,60	(220) 44,37
45,55	(203) 45,80	(301) 45,55
47,45	(150) 47,32	Aucun angle
49,35	(133) 49,22	(311) 49,22
53,65	(303) 53,89	(320) 53,55
55,45	(060) 55,67	(410) 55,30
56,90	(412) 57,10	(130) 56,80
59,85	(350) 60,03	(321) 59,19

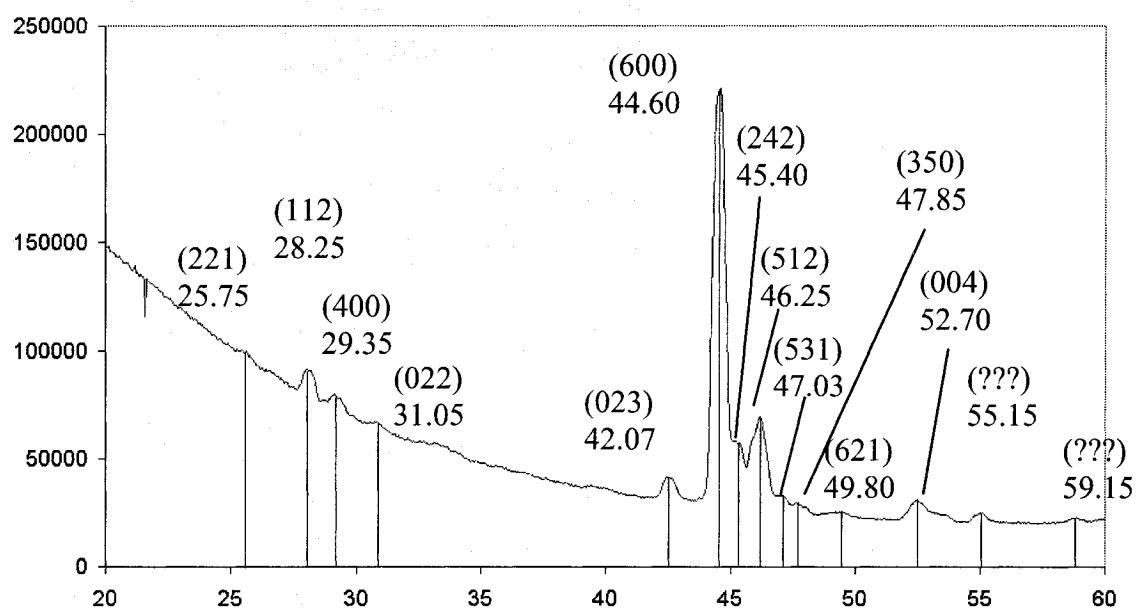


Figure 4.9 Diagramme DRX haute résolution  $\theta$ - $2\theta$  de l'échantillon S2907 ( $\text{Ni}_3\text{Si}_2$ )

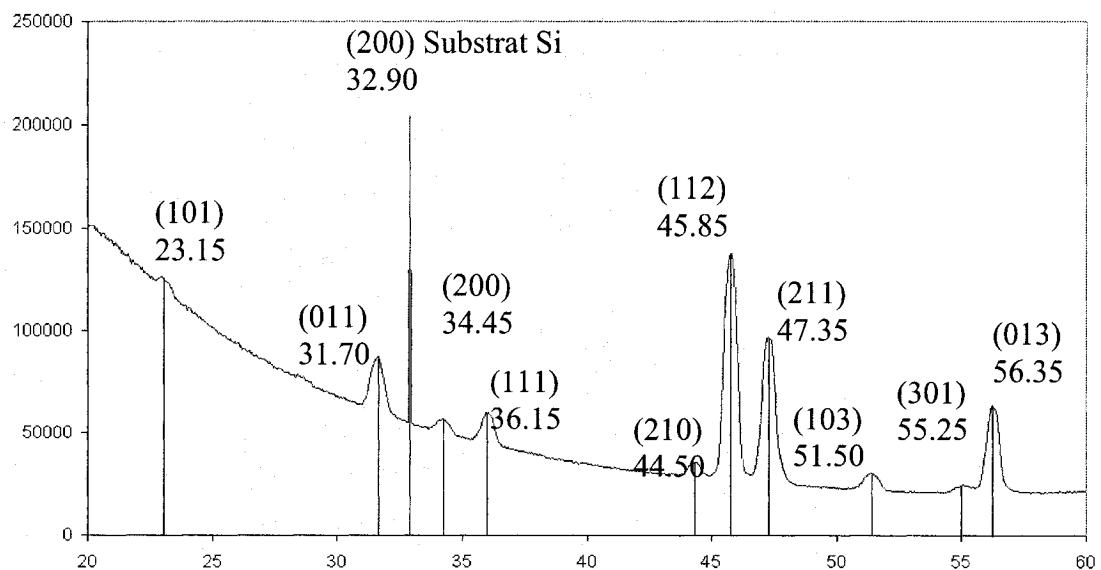


Figure 4.10 Diagramme DRX haute résolution  $\theta$ - $2\theta$  de l'échantillon S2910 (NiSi)

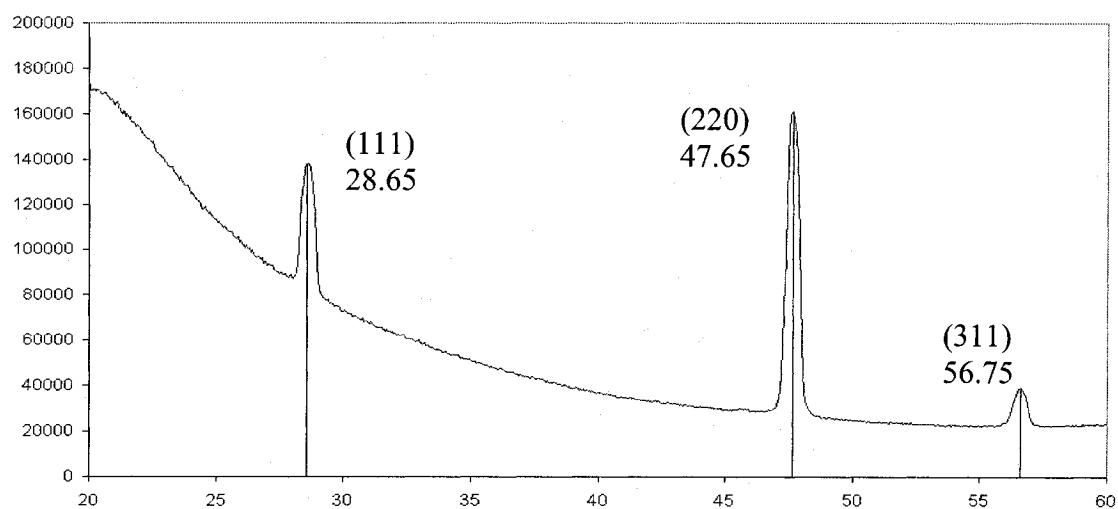


Figure 4.11 Diagramme DRX haute résolution  $\theta$ - $2\theta$  de l'échantillon S2914 (NiSi<sub>2</sub>)

### 4.3.2 Analyse SIRD

Des mesures SIRD ont été effectuées sur les standards afin de pouvoir déterminer la microstructure des échantillons et plus particulièrement l'épaisseur des couches de siliciure de nickel. Le Tableau 4.10 présente les empilements de couches qui ont été simulés dans le logiciel RUMP afin de faire correspondre la simulation au spectre SIRD mesuré. Les densités des siliciures utilisées pour ces simulations sont celles répertoriées dans le Tableau 4.1. Le spectre SIRD du standard de  $\text{Ni}_2\text{Si}$  est présenté à la Figure 4.12 à titre d'exemple, avec les paramètres détaillés de la simulation au Tableau 4.11. Les autres spectres et les détails de leur simulation sont inclus dans l'annexe à la section 9.3.3, page 159.

Pour les standards de  $\text{Ni}_2\text{Si}$ ,  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$ ,  $\text{NiSi}$  et  $\text{NiSi}_2$ , la simulation du spectre a impliqué l'utilisation de deux couches de la même phase, avec une teneur en élément diffusé différente. Cette nécessité de simuler deux couches est discuté plus loin à la section 4.4.1.

**Tableau 4.10 Résumé des mesures des épaisseurs des standards par SIRD après recuit**

Standard	Identification du dépôt	Empilement de couches
$\text{Ni}_3\text{Si}$	s2947	$\text{Ni}_3\text{Si}$ 92,5nm / Ni 7,0 NM/ $\text{Ni}_3\text{Si}$ 92,5nm/ $\text{SiO}_2$
$\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$	s2903	$\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ 95,0nm / $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ 95,0nm/ $\text{SiO}_2$
$\text{Ni}_2\text{Si}$	s2904	$\text{Ni}_2\text{Si}$ 90,0nm / $\text{Ni}_2\text{Si}$ 100,0 nm/ $\text{SiO}_2$
$\text{Ni}_3\text{Si}_2$	s2907	$\text{Ni}_3\text{Si}_2$ 95,0nm / $\text{Ni}_3\text{Si}_2$ 95,0 nm/ $\text{SiO}_2$
$\text{NiSi}$	s2910	$\text{NiSi}$ 95,0nm / $\text{NiSi}$ 95,0nm / $\text{SiO}_2$
$\text{NiSi}_2$	s2914	$\text{NiSi}_2$ 95,0nm / $\text{NiSi}_2$ 95,0 nm/ $\text{SiO}_2$

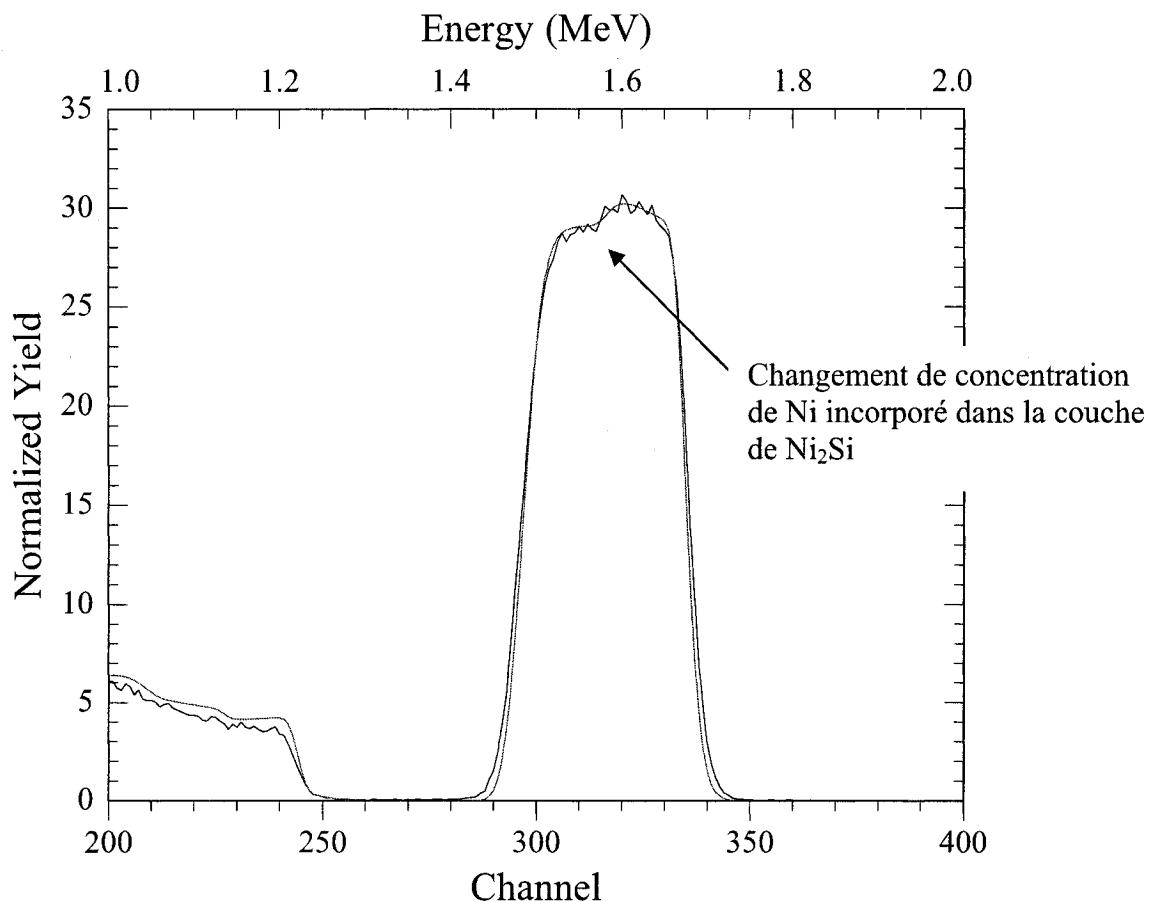


Figure 4.12 Spectre SIRD du standard de Ni<sub>2</sub>Si (noir) et simulation (Rouge) d'un empilement Ni<sub>2</sub>Si 900 Å / Ni<sub>2</sub>Si 1000 Å / SiO<sub>2</sub>

Tableau 4.11 Paramètre de la simulation du spectre SIRD de S2904 reçut à 450°C de la Figure 4.12

Couche	Épaisseur (Å)	Remarque
Al	2050	Simulation du filtre accolé au détecteur
Ni <sub>2</sub> Si	900	Inclusion d'un profil de diffusion linéaire Ni (5% at. Total)
Ni <sub>2</sub> Si	1000	Inclusion d'une interface diffuse de 180 Å en 18 itérations Inclusion d'une diffusion à profil linéaire de Si (7%at. total)
SiO <sub>2</sub>	20 000	
Si	substrat	

### 4.3.3 Analyse par microscopie optique

La microscopie optique a été utilisée dans ce projet pour avoir un aperçu de la qualité de la surface des standards. Le Tableau 4.12 présente un résumé des caractéristiques de la surface observées sur chacun des standards.

On présente la surface des standards à des grossissements de **a)** 50X et **b)** 500X. Il est à noter que les surfaces lisses laissent transparaître des taches présentes sur l'optique du microscope, qui ont l'aspect de trois bulles dans le coin inférieur gauche avec une ligne incurvée au centre de ces trois bulles.

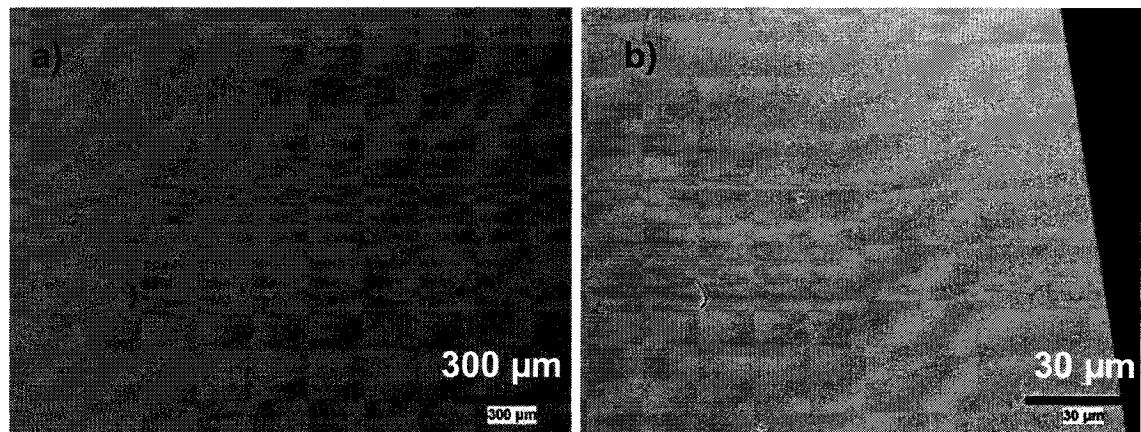


Figure 4.13 Microscopie optique de la surface de S2947\_650 (Ni<sub>3</sub>Si)

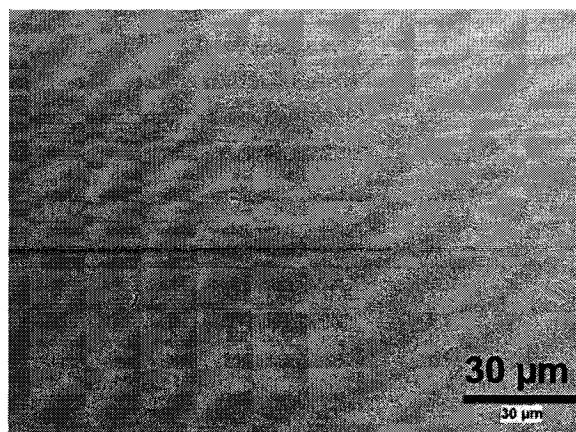


Figure 4.14 Microscopie optique de la surface de S2903\_475 (Ni<sub>3</sub>Si<sub>12</sub>) grossie à 500X

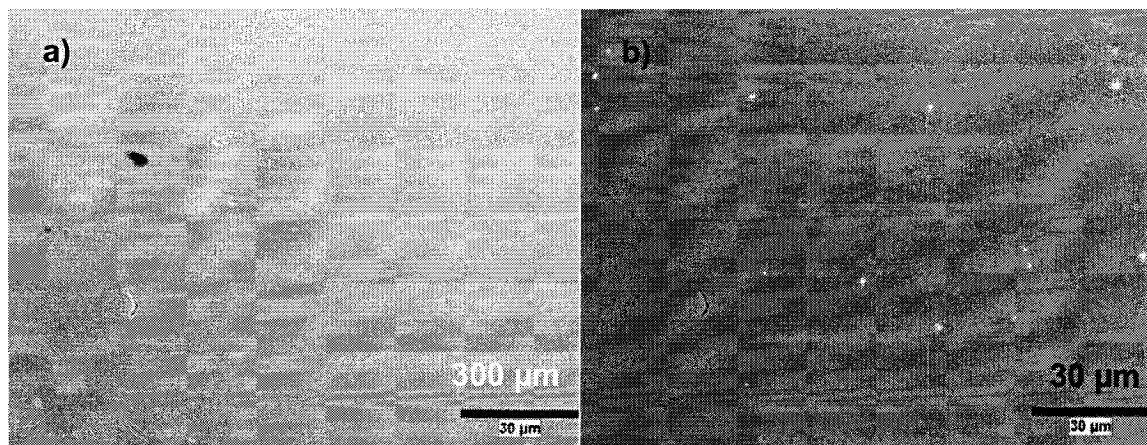


Figure 4.15 Microscopie optique de la surface de S2904\_450 ( $\text{Ni}_2\text{Si}$ )

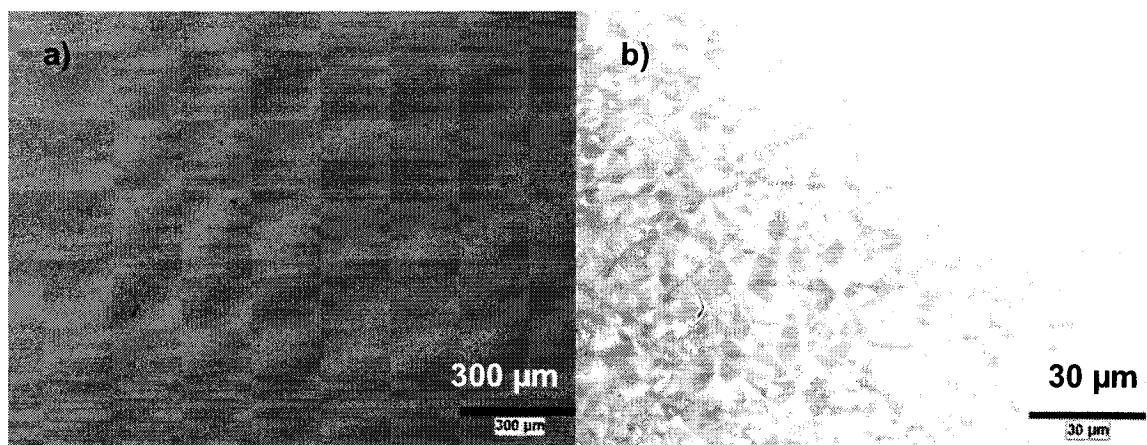


Figure 4.16 Microscopie optique de la surface de S2907\_600 ( $\text{Ni}_3\text{Si}_2$ )

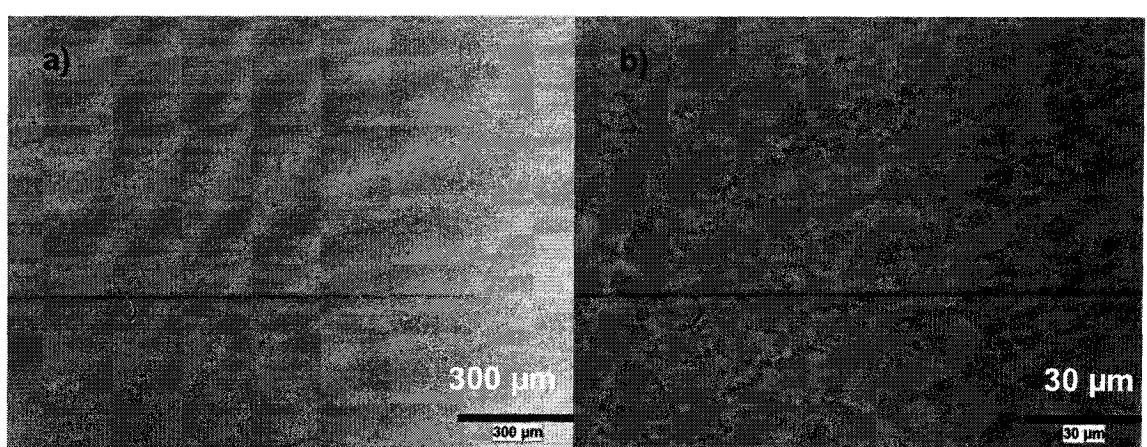


Figure 4.17 Microscopie optique de la surface de S2910\_600 ( $\text{NiSi}$ )

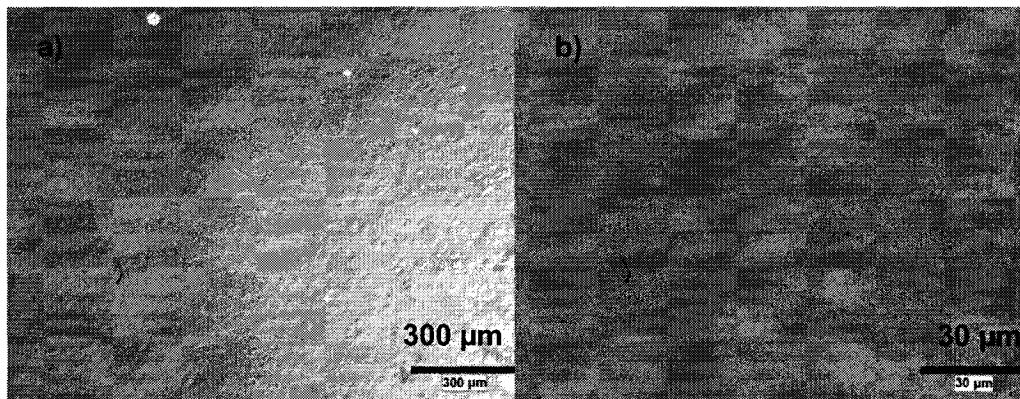


Figure 4.18 Microscopie optique de la surface de S2914\_600 (NiSi<sub>2</sub>)

Tableau 4.12 Résumé des rugosités de surface des standards

Échantillon	Phase	Notes
S2947_650	Ni <sub>3</sub> Si	Surface uniforme
S2903_450	Ni <sub>31</sub> Si <sub>12</sub>	Surface uniforme
S2904_475	Ni <sub>2</sub> Si	Surface uniforme
S2907_600	Ni <sub>3</sub> Si <sub>2</sub>	Motifs de 10 μm de diamètre
S2910_600	NiSi	Motifs de 10 μm de diamètre
S2914_600	NiSi <sub>2</sub>	Motifs de 14 μm de diamètre

La Figure 4.19 présente l'effet de la température de synthèse sur la rugosité de surface. On voit à la Figure 4.19b que même à faible grossissement, la couche présente une rugosité lorsque recuite à 800°C alors qu'à 650°C et à un grossissement de 500X, la surface garde un aspect lisse. Ces mesures ont permis de confirmer l'avantage de recuire l'échantillon s2947 à une température de 650°C plutôt que 800°C.

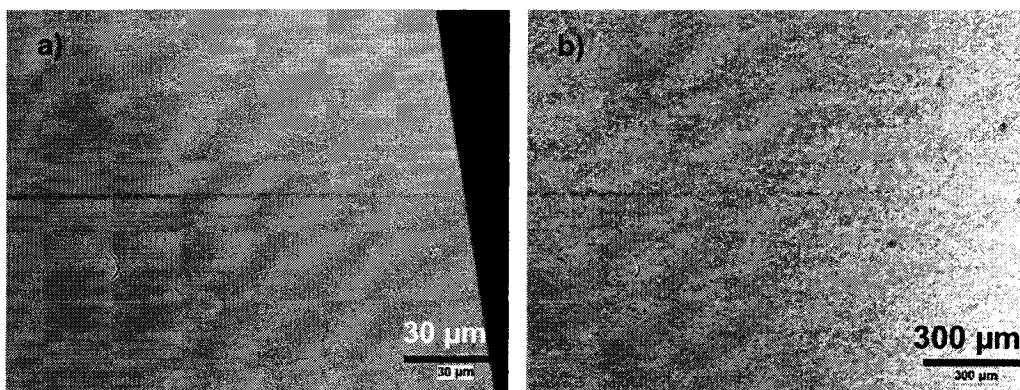


Figure 4.19 Microscopie optique de la surface du dépôt S2947 recuit à a) 650°C b) 800°C

#### 4.3.4 Analyse MET, MEBT et SRX

Les échantillons observés dans cette section sont S2897(800), S2902(475), S2905(450), S2908(600), S2950(800) et S2913(700), où les chiffres entre parenthèses représentent la température de recuit en degrés Celsius et visant les phases  $\text{Ni}_3\text{Si}$ ,  $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ ,  $\text{Ni}_2\text{Si}$ ,  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$ ,  $\text{NiSi}$  et  $\text{NiSi}_2$ , respectivement. Seule l'analyse de l'échantillon visant la phase  $\text{Ni}_3\text{Si}$  a été présentée et la microstructure des autres échantillons est résumé au Tableau 4.13. À titre de comparaison, le numéro l'échantillon ayant véritablement servi de standard pour une phase particulière a été ajouté à l'avant-dernière colonne, suivi de sa température de recuit. L'ensemble des résultats des analyses MET, MEBT et SRX est discuté dans la section 4.4 et présenté en annexe à la page 169.

Tableau 4.13 Caractéristiques morphologiques des standards déterminées par MEBT et SRX

Phase	Écht.	Épais. (nm)	Microstructure	Standard	$T_{\text{recuit}}$
$\text{Ni}_3\text{Si}$	S2897	204	Présence de $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ dans les grains de $\text{Ni}_3\text{Si}$ Couche centrale de Ni saturée en Si Double couche de grains avec interface nette	S2947	650
$\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$	S2902	190	Faible trace de Ni saturé en Si Double couche de grains avec interface nette	S2903	450
$\text{Ni}_2\text{Si}$	S2905	186	Double couche de grains avec interface nette	S2904	475
$\text{Ni}_3\text{Si}_2$	S2908	190, 195	Double couche de grains avec interface floue	S2908	600
$\text{NiSi}$	S2950	191	Présence de $\text{Ni}_3\text{Si}_2$ , confirmée par DRX	S2910	600
$\text{NiSi}_2$	S2913	108 + 95	Présence de grains de Si	S2914	600

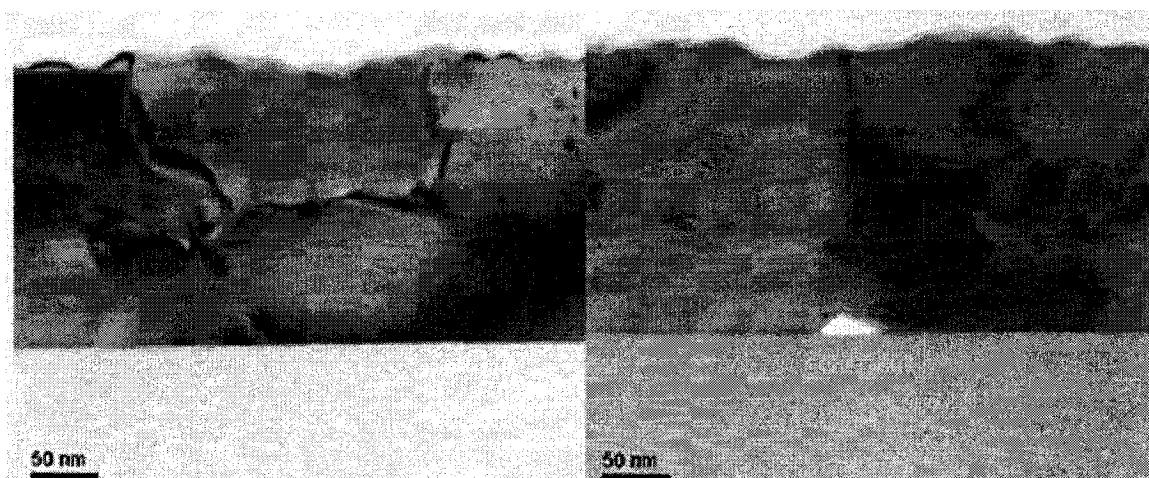


Figure 4.20 Image MET en fond clair de l'échantillon S2897 ( $\text{Ni}_3\text{Si}$ ) recuit à 800°C

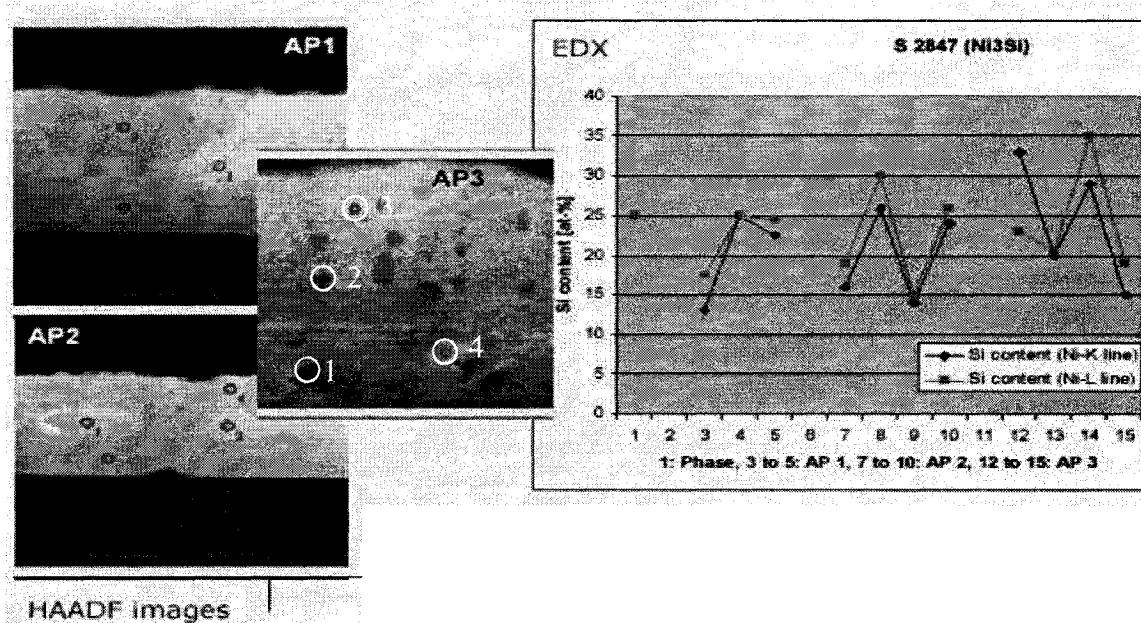


Figure 4.21 Analyse chimique par SRX de S2897 ( $\text{Ni}_3\text{Si}$ ) recuit à 800°C de régions observées par MEBT

La Figure 4.20 présente une image MET en fond clair d'un échantillon S2897(phase finale visée :  $\text{Ni}_3\text{Si}$ ) recuit à 3°C/s et trempé à 800°C. La couche de siliciure formée est constituée de deux couches de grains superposées et la taille approximative des grains est de 100 nm de hauteur par 200 nm de largeur. L'analyse

chimique par SRX de trois grains présents dans la région AP1(point 1) et AP2(point 1 et 3) de la Figure 4.21 révèle une concentration élevée de nickel, 85%, au centre de la couche et qui se distinguent par leur teinte plus claire. Cette région correspond à la couche initiale de nickel qui n'a pas entièrement réagit et qui est saturée au maximum en Si (10%). Le pourcentage volumique du nickel non réagi au centre de la couche est estimé à environ 5%. Dans l'estimation, on considère que 20% de l'épaisseur de la couche de siliciure est occupée par le nickel et qu'elle occupe environ 50% de la couche en largeur, selon les deux directions, soit  $20\% * 50\% * 50\%$ .

Les autres grains analysés ont un pourcentage de nickel moyen conforme à la stoechiométrie de  $\text{Ni}_3\text{Si}$  dans la région analysée, soit 75%. L'agrandissement du grain 2 de la région AP1, nommé AP3, permet d'observer des grains plus foncés de plus petite taille et ayant une concentration de Si oscillant autour de 30%. Dépendamment de la raie rayons X du Ni utilisée pour le calcul de la teneur en Si, la concentration se situe entre 29,5 et 35 %. Cette phase secondaire est donc associée au composé  $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ , qui a une teneur en Si de 29,3%. La teneur en Si des grains mesurée par SRX permettrait également de les associer à la phase  $\text{Ni}_2\text{Si}$ , mais le choix de  $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$  a été favorisé puisque cette phase précède la formation du  $\text{Ni}_3\text{Si}$ .

## 4.4 Discussion et conclusions

### 4.4.1 Production de standards monophasés

Les caractérisations microstructurales et microchimiques réalisées sur les échantillons sélectionnés pour les six standards de siliciures de nickel ont permis d'identifier quelles sont les phases présentes dans les échantillons étalons et ont révélé que certains d'entre eux contiennent une seconde phase en faible quantité.

La difficulté à obtenir des standards monophasés à partir d'un mélange Ni-Si fixe peut être expliquée en partie par l'étude du diagramme de phase de Ni-Si. Des six siliciures de nickel stables à température ambiante, on observe dans le diagramme de

phase de la Figure 1.4 que seules les phases  $\text{Ni}_3\text{Si}$  et  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$  sont des composés non stoechiométriques. Un composé est dit non stoechiométrique s'il existe une plage de composition où il le seul composé à être formé même lorsqu'il y a un écart à sa stoechiométrie exacte. Ainsi, selon la thermodynamique du diagramme de phase Ni-Si,  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$  sera la seule phase à se former pour des mélanges Ni-Si ayant un pourcentage de Si situé entre 39,5 et 40,8%, alors que la stoechiométrie exacte de  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$  est de 40%. Pour les phases  $\text{Ni}_3\text{Si}_{12}$ ,  $\text{Ni}_2\text{Si}$ ,  $\text{NiSi}$  et  $\text{NiSi}_2$ , qui sont des composés stoechiométriques, un écart à la composition exacte du composé entraînera la formation d'une seconde phase, dont la nature et la proportion est déterminée par la règle bien connue des bras de leviers dans un diagramme de phase. À titre d'exemple, le Tableau 4.14 présente les pourcentages des phases finales à l'équilibre pour un mélange s'écartant de 0,5% de Si de la stoechiométrie exacte. La *Phase riche en Ni* mentionnée dans la troisième colonne réfère à la phase située au-dessus de la phase concernée et la *Phase riche en Si* réfère à la phase située au-dessous. Il est important de noter que les phases  $\text{Ni}_3\text{Si}$  et  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$  ont été considérées comme des composés stoechiométriques dans ces calculs.

Tableau 4.14 Règle des bras de levier avec un ajout de  $\pm 0,5\%$  de Si à la composition stoechiométrique

Phases du diagramme Ni-Si		-0,5% Si composition stoechiométrique		+0,5% Si composition stoechiométrique	
Composé	% Si	Phase riche Ni	Principale	Principale	Phase riche Si
Ni 10% Si	10,0				
$\text{Ni}_3\text{Si}$	25,0	3,3	96,7	82,8	17,2
$\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$	27,9	17,2	82,8	90,8	9,2
$\text{Ni}_2\text{Si}$	33,3	9,2	90,8	92,5	7,5
$\text{Ni}_3\text{Si}_2$	40,0	7,5	92,5	95,0	5,0
$\text{NiSi}$	50,0	5,0	95,0	97,0	3,0
$\text{NiSi}_2$	66,7	3,0	97,0	98,5	1,5
Si pur	100,0				

On observe qu'une composition légèrement supérieure en Si pour un standard de  $\text{Ni}_3\text{Si}$  résulte en la formation de plus de 15% de  $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ . Si l'on considère que l'erreur sur chacun des dépôts est de  $\pm 0,2$  nm, la variation totale peut être de l'ordre de 0,5% de

la teneur en Si du dépôt et produire des phases secondaires dans les proportions mentionnées au Tableau 4.14. La présence résiduelle de  $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$  observée dans les diagrammes de DRX dans les échantillons de  $\text{Ni}_3\text{Si}$  S2897-98-99 peut donc être expliquée par ce dernier argument.

Bien que ce genre d'étude n'ait pas été réalisé, l'uniformité du dépôt peut également avoir une grande influence sur la teneur des phases en présence après recuit. Une légère variation de 0,5% de l'épaisseur d'une couche sur l'étendue de la surface de la gaufre peut résulter en la production d'une phase secondaire riche en nickel à un endroit et d'une phase riche en nickel à un autre.

La cinétique de la formation des siliciures de nickel est également un élément contribuant à la coexistence de phases dans nos standards. Pour produire ceux-ci, les échantillons sont recuits à un taux de 3°C/s et refroidis à un taux avoisinant 17°C/s. Ces taux sont suffisamment rapides pour que l'état thermodynamique final s'écarte de la situation à l'équilibre prévue par le diagramme de phase. Le meilleur exemple de cet état hors équilibre est l'observation simultanée de grains de  $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$  et d'une couche de nickel saturée en Si dans le standard de  $\text{Ni}_3\text{Si}$  dans les mesures SRX. À l'équilibre, seulement une de ces deux phases secondaires peut être présente, selon la règle des bras de levier dans un diagramme de phase. Le recuit rapide n'a donc pas suffisamment permis la diffusion du Ni dans les grains de  $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$  pour former du  $\text{Ni}_3\text{Si}$ . Les températures de trempe choisies lors du recuit des standards accentuent également cette limitation de la diffusion des éléments. Ces températures ont été volontairement situées aux valeurs les plus basses possibles afin de limiter le phénomène d'agglomération des couches de siliciures.

#### 4.4.2 Analyse microstructurale des échantillons

La présence d'une double couche de grains, avec une interface relativement nette située au milieu de la couche, a été observée à l'aide des techniques de caractérisation

SIRD, MET et MEBT sur les standards de  $\text{Ni}_3\text{Si}$ ,  $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$  et  $\text{Ni}_2\text{Si}$ . La configuration initiale des échantillons avant recuit explique aisément cette observation, puisque les deux interfaces Ni/Si se retrouvent à même distance du centre de la couche. Lors du recuit, deux fronts de croissance progressent donc à même vitesse par un mécanisme de diffusion, produisant deux couches de grains d'épaisseur semblable. L'absence d'une interface nette pour l'échantillon de  $\text{NiSi}_2$  s2913 recuit à 700° observé par MET et MEBT peut être expliquée par le mode de croissance de  $\text{NiSi}_2$ , qui est contrôlé majoritairement par la germination. La formation de  $\text{NiSi}_2$  s'effectue à partir de germes spécifiques qui sont situés à l'interface des grains de la phase précédente  $\text{NiSi}$  mais pouvant être relativement distancée. La croissance des grains peut s'effectuer dans différentes directions et à différents taux de croissance, créant une couche de  $\text{NiSi}_2$  dont les grains ne sont pas nécessairement agencés de façon ordonnée. L'interface du standard de  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$  n'est pas bien définie comme celle des standards de  $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$  ou  $\text{Ni}_2\text{Si}$ , ce qui laisse supposer que le mécanisme de croissance de la phase  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$  n'est pas dominé par la diffusion d'éléments perpendiculairement à la surface de l'échantillon. L'observation de disques d'environ 10 $\mu\text{m}$  par microscopie optique pourrait être reliée à ce genre de mécanisme de croissance.

Cette discussion sur la présence d'une bicouche de grains est valide pour tous les dépôts effectués pour produire les standards, puisque celle-ci repose uniquement sur le fait que les échantillons présentaient une configuration avec deux interfaces Ni/Si à distance égale du centre de la couche de siliciures.

Finalement, la SRX a permis d'identifier la présence de phases secondaires qui n'étaient pas observées par DRX *in situ* et *ex situ*. En DRX, il est possible que les traces de Ni observées dans l'échantillon de  $\text{Ni}_3\text{Si}$  S2897 et les grains de Si observés dans l'échantillon de  $\text{NiSi}_2$  S2913 soient difficiles à distinguer de la phase principale puisque les structures cristallines de ces éléments sont très proches de celle des siliciures auxquels ils sont incorporés et les pics de diffraction sont par conséquent convolus. Il se peut également que les traces de Ni saturés de Si observées soient amorphes, ce qui rend leur observation impossible par DRX.

#### 4.4.3 Conclusions

Le choix des standards pour les siliciures de nickel s'est effectué en analysant principalement les diagrammes de DRX *in situ*, qui permettent d'identifier les phases en présence en fonction de la température pour tous les dépôts. Ces mêmes mesures, conjointement avec celles de SIRD, ont permis une identification des phases finales présentes dans la couche de siliciure ainsi que celles précédant leur formation. Selon les analyses effectuées à l'aide des différentes techniques de caractérisation, les standards des phases  $\text{Ni}_3\text{Si}_{12}$ ,  $\text{Ni}_2\text{Si}$ ,  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$  et  $\text{NiSi}$  ne contiennent qu'une seule phase.

L'utilisation de techniques de caractérisation complémentaires à la DRX a été nécessaire lors de l'étude de la séquence de phases puisque la DRX ne permet pas de distinguer sans ambiguïté la phase  $\text{Ni}_3\text{Si}_{12}$  de la phase  $\text{Ni}_2\text{Si}$ , du fait qu'un grand nombre de pics de ces phases se situent aux mêmes positions angulaires. La microstructure des couches a été déterminée à l'aide d'analyses SIRD, SRX et MEBT. Celles-ci ont permis d'identifier : **1)** la présence de phases secondaires dans certains standards et **2)** la présence de deux couches de grains observée par MET, corroborée par les mesures SIRD.

Une vue d'ensemble est présentée au Tableau 4.15, qui résume les principaux résultats présentés dans ce chapitre. Les échantillons utilisés pour les standards sont en caractères gras et suivi de leur température de trempe durant le recuit.

Tableau 4.15 Résumé des caractéristiques des standards

Ni <sub>3</sub> Si (S2947_650)	
Séquence de phase	325°C : $\text{Ni}_2\text{Si}$ 400°C : $\text{Ni}_3\text{Si}_{12}$ 600°C : $\text{Ni}_3\text{Si}$
Microstructure	Bicouche de 190±5 nm Présence de Ni non consommé à la jonction des deux couches de grains
Rugosité de surface	Surface uniforme (rugosité augmente pour des recuits à plus haute température)
%Ni <sub>SIRD</sub> / %Ni théorique	75,3% / 75%

<b>Ni<sub>3</sub>Si<sub>12</sub> (S2903_450)</b>	
Séquence de phase	325°C : Ni <sub>2</sub> Si 400°C : Ni <sub>3</sub> Si <sub>12</sub>
Microstructure (TEM)	Bicouche de 190±5 nm
Rugosité de surface	Surface Uniforme
%Ni <sub>SIRD</sub> / %Ni théorique	71,8 / 72,1%
<b>Ni<sub>2</sub>Si (S2904_475)</b>	
Séquence de phase	325°C : Ni <sub>2</sub> Si 400°C : Ni <sub>2</sub> Si avec nouvelle texture
Microstructure (TEM)	Bicouche de 190±5 nm
Rugosité de surface	Surface uniforme
%Ni <sub>SIRD</sub> / %Ni théorique	67,1 / 66%
<b>Ni<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> (S2907_600)</b>	
Séquence de phase	325°C : Ni <sub>2</sub> Si / 400°C : Ni <sub>2</sub> Si / 550°C :Ni <sub>3</sub> Si <sub>2</sub>
Microstructure (TEM)	Bicouche de 190±5 nm
Rugosité de surface	Motifs de 10µm de diamètre
%Ni <sub>SIRD</sub> / %Ni théorique	61,1 / 60%
<b>NiSi (S2910_600)</b>	
Séquence de phase	325°C : Ni <sub>2</sub> Si / 400°C : Ni <sub>2</sub> Si / 550°C :NiSi
Microstructure (TEM)	Bicouche de 191±5 nm
Rugosité de surface	Motifs de 10µm de diamètre
%Ni <sub>SIRD</sub> / %Ni théorique	48,3 / 50%
<b>NiSi<sub>2</sub> (S2914_600)</b>	
Séquence de phase	325°C : Ni <sub>2</sub> Si / 350°C : NiSi +Ni <sub>2</sub> Si / 475°C :NiSi <sub>2</sub>
Microstructure (TEM)	Bicouche de 190±5 nm Présence de grains de Si non réagit
Rugosité de surface	Motifs de 14µm de diamètre
%Ni <sub>SIRD</sub> / %Ni théorique	30,5 / 33%

## Chapitre 5 Propriétés physico-chimiques

Dans ce chapitre, nous présentons nos résultats sur la mesure des propriétés physico-chimiques des échantillons standards décrits au chapitre 4. Étant donné que le projet est motivé par le développement des siliciures de nickel pour leur intégration dans un procédé SALICIDE en microélectroniques, nous avons choisi d'étudier les propriétés suivantes : la résistivité, la vitesse acoustique ainsi que la variation de la perte de puissance en fréquence, les constantes optiques  $n$  et  $k$ , les spectres Raman caractéristiques, de même que les taux de gravure dans différentes solutions.

### 5.1 Résistivité

La première partie de cette section présente les résistivités des standards mesurées à température ambiante sur des échantillons ayant des dimensions latérales de plus de 2 cm. Ces valeurs sont comparées avec celles de la littérature répertoriées dans la section 2.2. La deuxième sous-section présente l'évolution de la résistivité en fonction de la température, obtenue à partir de mesures effectuées sur des échantillons de 1 cm<sup>2</sup> dans le montage DRX *in situ*.

#### 5.1.1 Comparaison avec la littérature

La résistivité de chacun des standards à température ambiante a été calculée à partir des résistances de feuille obtenues par mesure de résistivité quatre pointes, telle que décrit dans la section 3.6, ainsi qu'avec les épaisseurs déduites par SIRD. La configuration des standards fait en sorte que l'oxyde situé sous la couche mince de siliciure agit comme une couche jouant le rôle d'une résistance infinie en parallèle avec la couche mince de siliciure. Lors de la mesure, le signal mesuré n'est donc fonction que

de la couche mince. La résistivité des siliciures peut donc être immédiatement déduite des mesures sans autre équation que celle présentée au chapitre trois.

Les résistances de feuille ont été mesurées à quatre reprises sur chacun des standards, au centre de l'échantillon, avec l'axe linéaire que font les quatre pointes dans le sens de la longueur de celui-ci. Afin de conserver la même position de la mesure, un repère en coin a été fixé de façon à placer le centre de l'échantillon sous les quatre pointes lors de la mesure. L'écart type entre les quatre mesures a été considéré comme erreur expérimentale pour les valeurs de résistance de feuille. Celui-ci tient compte de l'erreur pouvant être commise par l'expérimentateur en ne plaçant pas l'échantillon exactement à la même position lors de la mesure avant et après la gravure. Le Tableau 5.1 présente les épaisseurs mesurées par SIRD ainsi que les résistivités correspondantes. La Figure 5.1 compare les résistivités obtenues en fonction du pourcentage de nickel des standards, représentés par des losanges, avec les valeurs de la littérature répertoriées au Tableau 2.1, représentés par des points de plus petite dimension.

**Tableau 5.1 Résistivité des siliciures de nickel**

Phase (échantillon TRECUIT)	Résistance de feuille ( $\Omega/\square$ )	Épaisseur (nm)	Résistivité ( $10^{-6}\Omega\text{cm}$ )	Taille de l'échantillon (cm x cm)
Ni (S2917_0)	$0,50 \pm 0,01$	$200 \pm 2$	$10,1 \pm 0,1$	4,5x2,3
Ni (S2917_400)	$0,45 \pm 0,01$	$200 \pm 2$	$9,8 \pm 0,1$	4,5x2,3
$\text{Ni}_3\text{Si}$ (S2947_650)	$4,20 \pm 0,07$	$192 \pm 2$	$(7,8 \pm 0,2) \times 10^1$	3,5x6,0
$\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ (S2903_475)	$3,0 \pm 0,1$	$190 \pm 2$	$(7,3 \pm 0,3) \times 10^1$	4,0x5,0
$\text{Ni}_2\text{Si}$ (S2904_450)	$1,84 \pm 0,01$	$190 \pm 2$	$34,5 \pm 0,5$	5,0x4,2
$\text{Ni}_3\text{Si}_2$ (S2907_600)	$3,34 \pm 0,06$	$190 \pm 2$	$(5,2 \pm 0,2) \times 10^1$	5,0x4,2
$\text{NiSi}$ (S2910_600)	$0,87 \pm 0,01$	$190 \pm 2$	$16,3 \pm 0,3$	5,0x4,2
$\text{NiSi}_2$ (S2914_600)	$2,61 \pm 0,01$	$190 \pm 2$	$49,3 \pm 0,6$	5,5x5,0

La résistivité mesurée pour le standard de  $\text{NiSi}$  est de  $16,3 \mu\Omega\text{cm}$  et se retrouve dans la plage de valeurs répertoriées dans la littérature pour des couches minces, qui se situent entre  $14$  et  $20 \mu\Omega\text{cm}$ . La valeur de la résistivité du  $\text{NiSi}$  ( $50 \mu\Omega\text{cm}$ ) qui s'écarte

de cette plage correspond à une valeur mesurée pour un échantillon massif formé à partir de poudres de Si et de Ni recuites sous pression et qui est demeuré à 18,4% poreux [36].

Pour le standard de  $\text{NiSi}_2$ , la résistivité mesurée correspond aux résultats généralement observés dans la littérature, soit que la valeur de la résistivité de  $\text{NiSi}_2$  ( $49,3 \times 10^{-6} \Omega\text{cm}$ ) est trois fois plus importante que celle du  $\text{NiSi}$  ( $16,3 \times 10^{-6} \Omega\text{cm}$ ). Pour le standard de  $\text{Ni}_3\text{Si}$ , la présence de Ni non réagi au centre de la couche, avec une résistivité beaucoup plus basse que celle du  $\text{Ni}_3\text{Si}$ , serait la cause de la diminution de la valeur de la résistivité mesurée. Cela expliquerait la baisse de  $13 \mu\Omega\text{cm}$  de notre valeur par rapport à la valeur de  $94 \mu\Omega\text{cm}$ , obtenue par Amiotti *et al.* [3] répertoriée au Tableau 2.3.

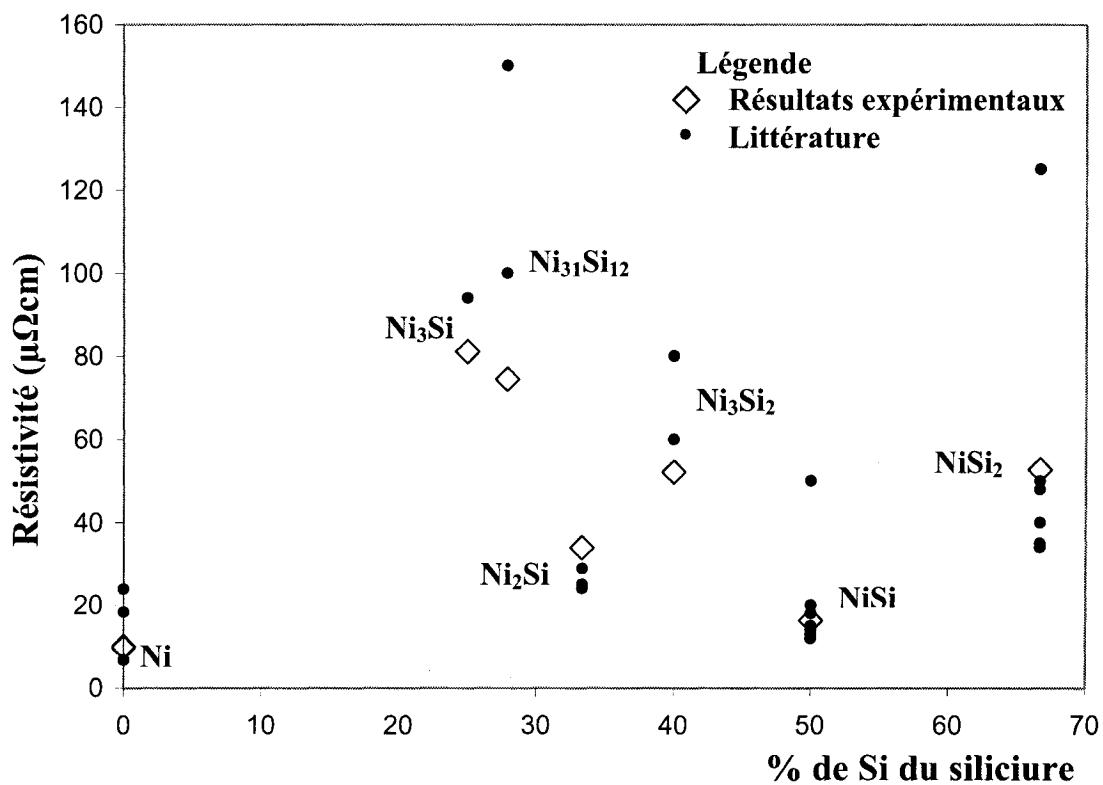


Figure 5.1 Résistivité des standards et comparaison avec la littérature à température ambiante

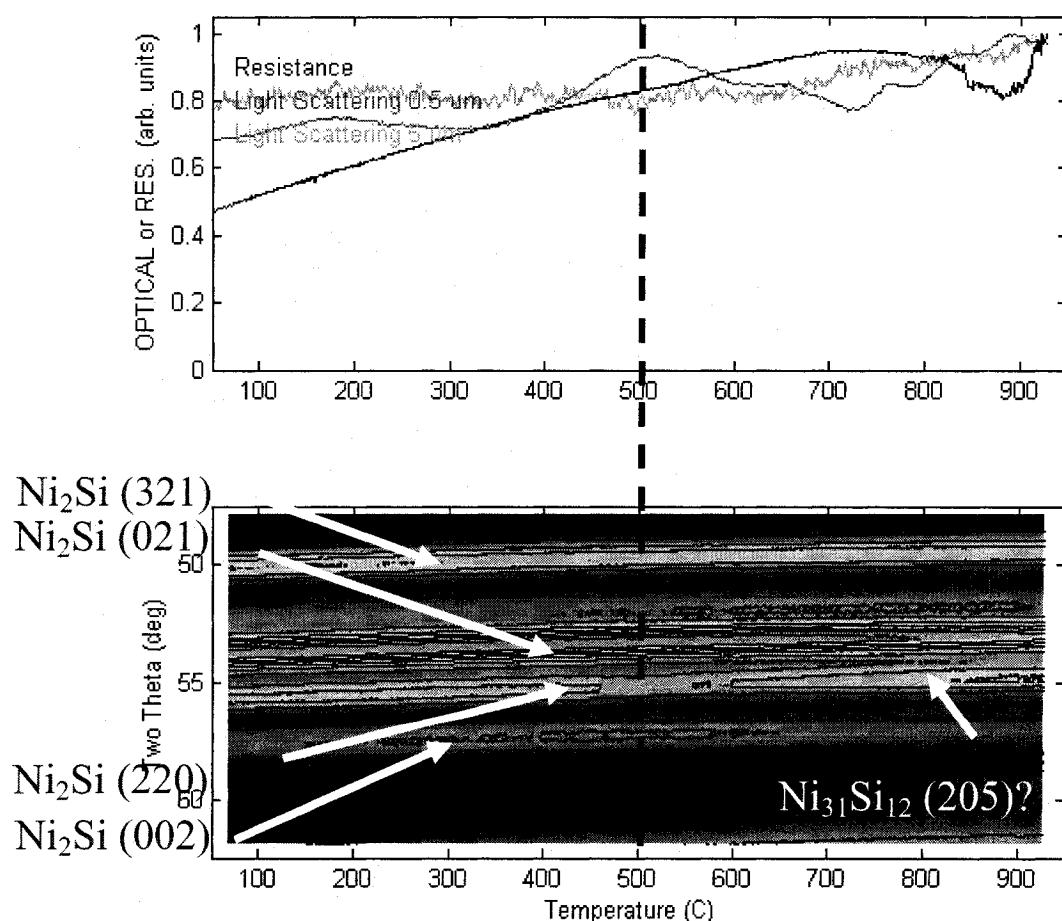
Pour les standards de  $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$  et  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$ , l'écart par rapport à la littérature peut être expliqué par le fait qu'il existe peu de valeurs répertoriées et qu'une des valeurs pour la phase  $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$  provient d'un siliciure massif. Il est par conséquent difficile de dégager une valeur sûre sur laquelle on peut s'appuyer. La caractérisation morphologique de nos deux standards ayant démontré qu'ils ne contiennent qu'une seule phase, on peut considérer que ces valeurs mesurées sont de bonnes références pour des échantillons en couche mince composée d'une bicouche de grains de 100 nm.

Finalement, pour le standard de  $\text{Ni}_2\text{Si}$ , il est plus difficile d'expliquer la valeur de 33,8  $\mu\Omega\text{cm}$  mesurée, alors que les valeurs de la littérature oscillent entre 24 et 28  $\mu\Omega\text{cm}$ . Deux hypothèses peuvent être formulées : 1) le fait que notre couche mince soit constituée de deux couches de grains augmente la résistance de feuille ; 2) les échantillons utilisés pour obtenir les valeurs de la littérature contiennent un léger pourcentage de  $\text{NiSi}$ , qui n'a pas été observé par les techniques de caractérisation utilisées et qui a eu pour effet de diminuer la résistivité.

### 5.1.2 Évolution de la résistivité en fonction de la température

L'évolution de la résistivité des siliciures de nickel en couches minces a été observée à l'aide de recuits effectués dans le système de caractérisation *in situ* sur des échantillons de 1  $\text{cm}^2$ . Lors du recuit, la stabilité morphologique de l'échantillon a été suivie à l'aide des mesures DRX et de diffusion de la lumière prises *in situ*. Ces mesures ont permis de définir la plage de température où les valeurs de la résistance de feuille sont valides. À titre d'exemple, la Figure 5.2 présente la caractérisation *in situ* du standard de  $\text{Ni}_2\text{Si}$  durant l'acquisition de la courbe de résistance de feuille en fonction de la température. À 500°C, on observe une variation dans la rugosité à 0,5  $\mu\text{m}$  ainsi que dans l'intensité du pic de diffraction des plans (220) de  $\text{Ni}_2\text{Si}$ . Cette variation pourrait correspondre à la formation de  $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$  ou être tout simplement une restructuration de l'orientation des grains de  $\text{Ni}_2\text{Si}$ . Une limite de stabilité de la microstructure a donc été fixée à 500°C, température sous laquelle nous avons la certitude que la microstructure du

standard n'est pas altérée. Cette limite de validité a été déterminée pour chacun des standards et est présentée à la Figure 5.3 sous la forme d'un carré sur les courbes respectives. Les températures de trempe des standards ont également été indiquées sur cette figure. On observe également sur la Figure 5.2 la dégradation du signal de résistance de feuille mesuré après 800°C, en raison de l'agglomération du film à haute température. Cette dernière section a été retirée de la Figure 5.3 puisque le signal n'est plus représentatif de la résistivité de la phase. Il est important de noter que cette limite de validité ne statue pas que les données relatives aux températures supérieures à la limite ne peuvent pas être utilisées, mais qu'il est possible que ces données ne correspondent pas exactement à celles d'un film monophasé avec la morphologie initiale.



**Figure 5.2** Résistance de feuille, diffusion de la lumière et diagramme XRD *in situ* d'un recuit à 3 C/s du standard Ni<sub>2</sub>Si

Les données présentées dans la Figure 5.3 proviennent du troisième recuit du même échantillon. La première rampe de recuit a été effectuée pour former le standard à partir de la réaction des couches minces de Ni et Si telles que déposées, jusqu'aux températures mentionnées au chapitre 4. Ce premier recuit permet donc de former des standards identiques à ceux caractérisés au chapitre 4. Une deuxième rampe de recuit, stoppée à la même température que le premier recuit, permet d'obtenir l'évolution de la résistivité des standards en température. La troisième rampe est utilisée afin d'obtenir la courbe sur une plage de température plus grande, jusqu'à 900°C. Ce recuit altère définitivement la microstructure de l'échantillon, principalement par l'agglomération du film qui se traduit par une augmentation du signal de diffusion de la lumière et la dégradation du signal de résistance de feuille. Les courbes de résistivité du 2<sup>ème</sup> et 3<sup>ème</sup> recuit ont été comparées sur leur plage de température commune et on constate que les résultats sont identiques sur cette plage pour tous les standards.

La Figure 5.3 présente l'évolution de la résistivité des standards en fonction de la température, sur la plage de 30°C à 850°C. La configuration des pointes n'étant pas colinéaire dans le système de caractérisation *in situ*, cette mesure est simplement proportionnelle à la résistance de feuille de l'échantillon. Les valeurs ont donc été ajustées avec celles obtenues précédemment à température ambiante de la manière suivante.

$$R_{\text{insitu}}(T_{\text{ambiante}}) \cdot \kappa = R(T_{\text{ambiante}}) \quad \text{Éq. 5.1}$$

$$R(T) = \kappa \cdot R_{\text{insitu}}(T) \quad \text{Éq. 5.2}$$

Dans ces équations,  $R_{\text{in situ}}$  correspond à la résistance de feuille mesurée par le système de caractérisation *in situ* et  $R(T)$  la résistivité à une température donnée. La constante  $\kappa$  tient compte du facteur de proportionnalité entre la résistance de feuille *in situ* et la résistivité mesurées à température ambiante.

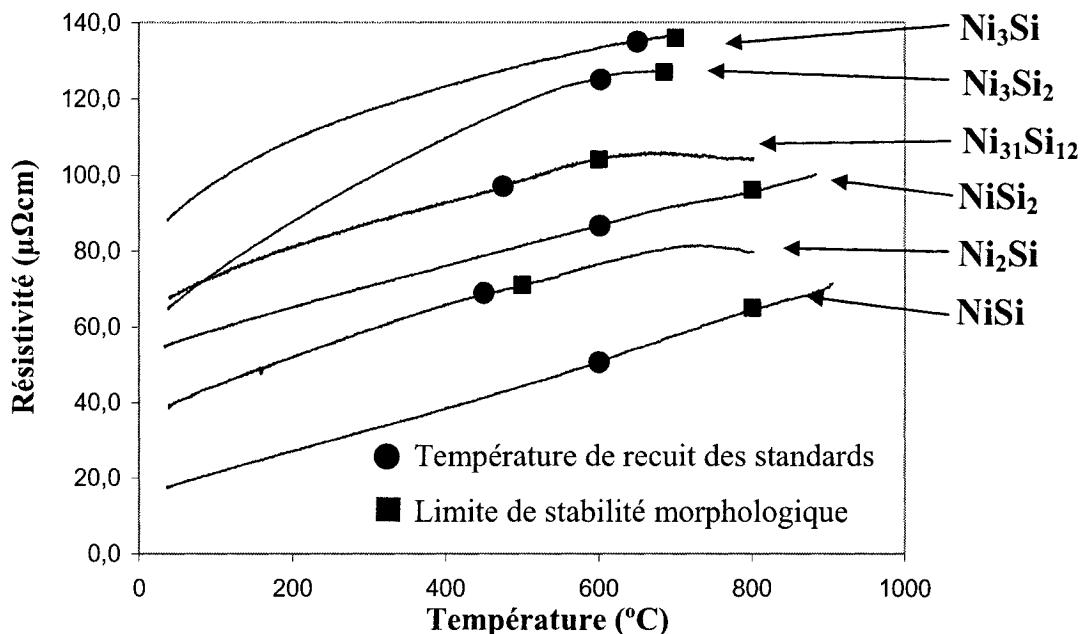


Figure 5.3 Évolution de la résistivité en fonction de la température des standards

Les courbes de résistivité de la Figure 5.3 ont été simulées à l'aide de l'équation 5.3, où les températures sont en degrés Celsius. La courbe de tendance a été réalisée par le logiciel Excel avec la méthode des moindres carrés. Le choix d'une courbe quadratique a donné une excellente corrélation entre les données expérimentales et la simulation et le coefficient de détermination de chacune des courbes était supérieur à 0,99 dans tous les cas. Le coefficient de détermination peut être interprété comme une mesure de la variance des résultats expérimentaux par rapport à la fonction simulée, où un coefficient de 1 symbolise une fonction contenant tous les points expérimentaux. Les paramètres de l'équation pour chacun des siliciures sont présentés au Tableau 5.2, avec la limite en température où l'équation 5.3 permettait de bien simuler les données.

$$R(T) = \beta \cdot T^2 + \alpha \cdot T + R(0^\circ C) \quad \text{Eq. 5.3}$$

**Tableau 5.2 Paramètres de l'équation 5.1 pour les standards**

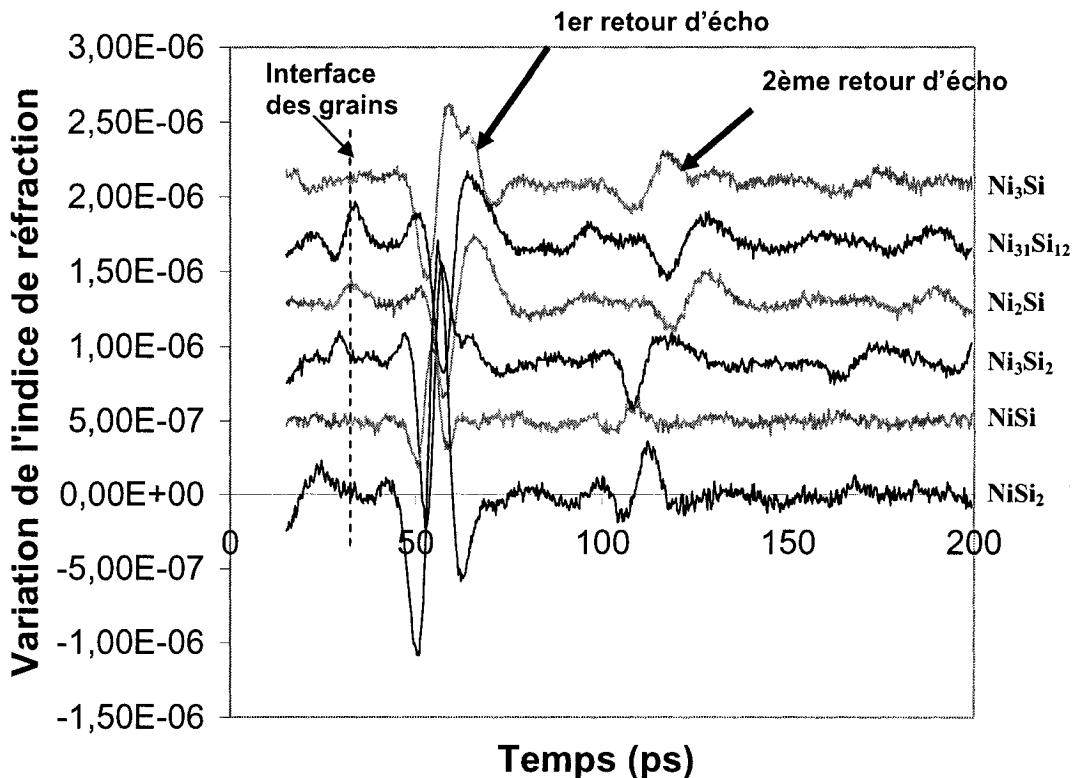
Phase	$\beta$ ( $\mu\Omega\text{cm T}^{-2}$ )	$\alpha$ ( $\mu\Omega\text{cm T}^{-1}$ )	$R(0^\circ\text{C})$ ( $\mu\Omega\text{cm}$ )	Limite de validité ( $^\circ\text{C}$ )
$\text{Ni}_3\text{Si}$	$-8,0 \times 10^{-5}$	0,1276	85,761	700
$\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$	$-4,0 \times 10^{-5}$	0,0847	65,064	600
$\text{Ni}_2\text{Si}$	$-4,0 \times 10^{-5}$	0,0885	35,83	500
$\text{Ni}_3\text{Si}_2$	$-9,0 \times 10^{-5}$	0,1626	58,755	685
$\text{NiSi}$	0	0,0614	14,53	800
$\text{NiSi}_2$	0	0,0524	54,628	800

Les coefficients de température  $\alpha$  et  $\beta$  sont relativement semblables pour les phases  $\text{Ni}_2\text{Si}$  et  $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ . La résistivité des phases  $\text{NiSi}$  et  $\text{NiSi}_2$  présente un comportement parfaitement linéaire en fonction de la température, puisque leur coefficient  $\beta$  est nul. Les coefficients  $\alpha$  de ces phases sont également les plus faibles. Pour les phases  $\text{Ni}_3\text{Si}$  et  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$ , les valeurs des coefficients  $\alpha$  et  $\beta$  sont doublées par rapport à celles des phases  $\text{Ni}_2\text{Si}$  et  $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ . Il y a donc une corrélation entre les deux coefficients et on observe une augmentation plus rapide de la résistivité pour les siliciures présentant une courbe non linéaire. La déviation de la linéarité pour les siliciures est toutefois comparable à celle des autres métaux, si l'on compare les ratios de la résistivité  $\rho$  divisé par la température  $(\rho/T)$  à différentes températures. Dans le cas linéaire où le facteur  $\beta$  est nul, le ratio  $(\rho/T)_{373\text{ K}} / (\rho/T)_{273\text{ K}}$  devrait être égal à 1. Les métaux répertoriés dans le tableau 1.2 du livre Solid State Physics de Ashcroft et Mermin ont des valeurs situées entre 0,92 et 1,39. La valeur de notre siliciure ayant le plus grand facteur  $\beta$ ,  $\text{Ni}_3\text{Si}$  est de 0,91, une valeur suffisamment proche pour considérer que les siliciures ont un comportement métallique malgré l'écart de linéarité de la résistivité en température.

## 5.2 Propriétés acoustiques

La vitesse acoustique des standards a été mesurée par SUPRT, tel que décrit dans la section 3.4. La Figure 5.4 présente la variation de la réflectivité en fonction du temps mesurée par la sonde laser pulsée. Le bruit de fond a été soustrait du signal et les courbes de chaque standard ont été décalées afin de permettre une meilleure distinction de celles-ci à l'intérieur d'un même graphique. Le pic électronique résultant de l'impact de l'impulsion laser sur le matériau à  $t=0$  sec n'est pas présenté sur le graphique et les temps de parcours des impulsions sont obtenus à l'aide du premier et deuxième écho.

Certains spectres présentent un écho d'intensité mineure entre 25 et 30 picosecondes, se situant à la moitié du temps du premier écho majeur. Celui-ci est associé à la présence de l'interface des deux couches de grains située au centre de la couche de siliciure et corrobore les observations au MET. La faiblesse de ce signal est due au fait que l'interface des couches de grains n'est pas nette et qu'il n'y a pas de changement dans l'indice de réfraction, comparée à l'interface de la couche de siliciure et de  $\text{SiO}_2$ .



**Figure 5.4 Variation de l'indice de réfraction soustrait du bruit de fond en fonction du temps**

Le premier écho majeur de toutes les phases se situe dans la région entre 40 et 60 picosecondes, laissant supposer que tous les siliciures auront une vitesse acoustique relativement semblable. L'intervalle de temps entre le minimum du premier écho et celui du deuxième écho correspondant a été mesuré et la vitesse du son a été déduite à partir des mesures d'épaisseurs obtenues par SIRD et de l'équation 3.5.

Les résultats sont présentés au Tableau 5.3, avec les valeurs des vitesses du son du Si et du Ni. L'erreur sur la vitesse acoustique est de 40 m/s pour toutes les phases, en estimant l'erreur sur l'épaisseur mesurée par SIRD à  $\pm 5\text{nm}$  et celle sur l'intervalle de temps  $\Delta t$  à 2 picosecondes.

Tableau 5.3 Vitesse du son des standards Ni-Si

Échantillon	Phase	Épaisseur SIRD (nm)	Δt entre les minima (10 <sup>-12</sup> s)	Vitesse du son (km/s)
S2947	Ni <sub>2</sub> Si	190	55	6,82
S2903	Ni <sub>31</sub> Si <sub>12</sub>	190	59	6,34
S2904	Ni <sub>2</sub> Si	190	61	6,08
S2907	Ni <sub>3</sub> Si <sub>2</sub>	190	57	6,57
S2910	NiSi	191	51	7,46
S2914	NiSi <sub>2</sub>	190	52	7,70
**	Ni	--		4,97

\*\*Référence obtenue à l'adresse internet <http://www.allmeasures.com/Formulae/>, le 26 juillet 2005-08-02

Les valeurs extrêmes des vitesses acoustiques des siliciures de nickel correspondent à Ni<sub>2</sub>Si pour la valeur minimale et NiSi<sub>2</sub> pour la valeur maximale. Ces valeurs peuvent être reliées aux modes Raman caractéristiques de ces phases, puisque les deux propriétés sont fonction de la force reliant les atomes entre eux. On observe un accord entre celles-ci, puisque les pics Raman de Ni<sub>2</sub>Si se situent à 100 et 140 cm<sup>-1</sup> [28] et ce sont les modes vibrationnels avec la plus basse fréquence de tous ceux mesurés pour les siliciures de nickel. Les forces des liens de la phase Ni<sub>2</sub>Si sont donc les plus faibles, ce qui peut expliquer pourquoi cette phase a la plus petite vitesse acoustique. La corrélation pour la phase NiSi<sub>2</sub> est moins évidente, puisque les pics Raman caractéristiques se situent sur une plus grande plage spectrale, soit entre 250 et 400 cm<sup>-1</sup> [28]. Ils sont toutefois situés dans le maximum de la plage des fréquences associées aux modes vibrationnels des siliciures de nickel et il est donc plausible d'observer la plus grande vitesse acoustique dans la phase NiSi<sub>2</sub>.

L'équation 3.6 est utilisée pour comparer les vitesses acoustiques V obtenues avec les modules d'Young E répertoriés au Tableau 2.2. La Figure 5.5 présente les modules d'Young calculés avec différentes valeurs de coefficient de Poisson. On constate que le coefficient de Poisson  $\nu$  des siliciures devrait se situer entre 0,37 et 0,43 pour faire correspondre nos vitesses acoustiques avec les modules d'Young de la littérature. Ces valeurs sont beaucoup trop grandes, considérant que la plupart des

matériaux ont des coefficients de Poisson entre 0,2 et 0,3. Il est donc raisonnable de croire que les méthodes utilisées pour déterminer le module de Young dans les travaux référencés du Tableau 2.2 ont sous-estimé sa valeur. Cette hypothèse est renforcée par le fait que dans les mesures par SUPRT, un seul joint de grains est rencontré dans nos échantillons. La mesure du module d'Young sur des standards contenant plus de joints de grains diminue la valeur réelle de celui-ci.

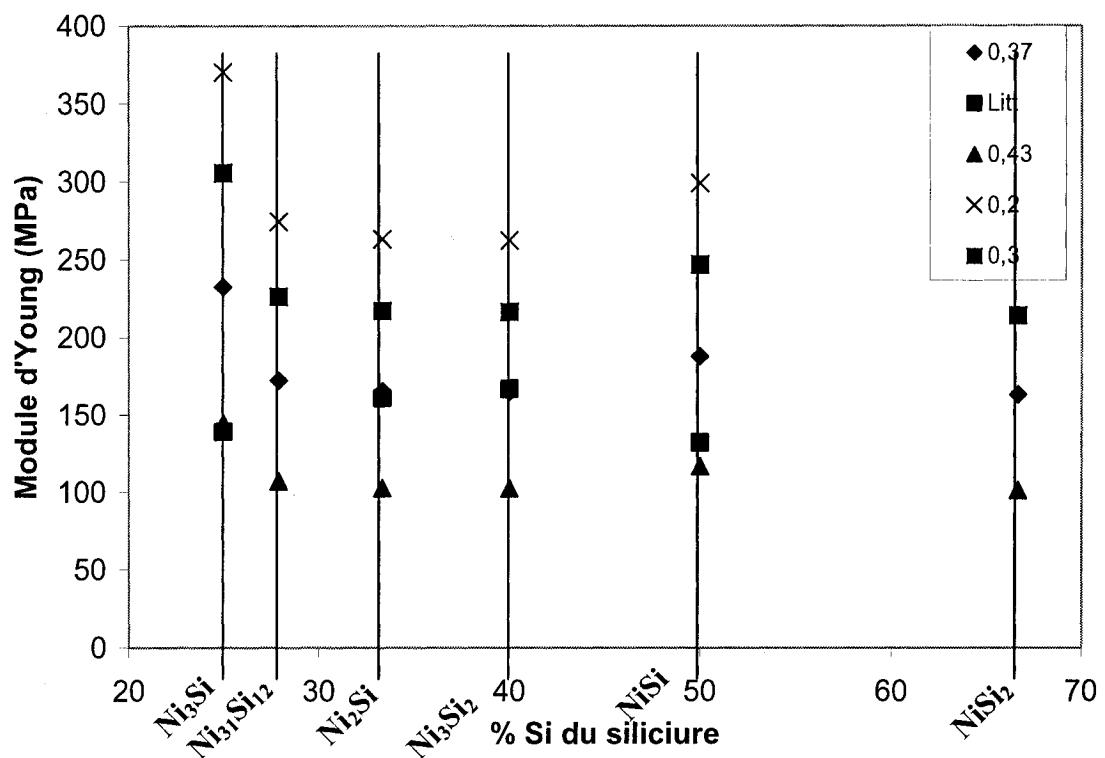


Figure 5.5 Module d'Young des différents siliciures en fonction de différents coefficients de Poisson

### 5.3 Constantes optiques

Des mesures d'ellipsométrie ont été effectuées sur une plage d'énergie de 0,71 à 4,41 eV ( $\lambda=281$  à 1700 nm) avec une résolution de 0,01 eV, qui sont les limites de la plage couverte par l'ellipsomètre spectrométrique à angle variable utilisé. Les mesures ont été prises sous deux angles d'incidence différents, soient  $55^\circ$  et  $75^\circ$  par rapport à la surface, afin de pouvoir comparer les spectres de dispersion des constantes optiques  $n$  et  $k$  obtenus à ces deux angles et ainsi valider les résultats.

La Figure 5.6 et la Figure 5.7 présentent les spectres de dispersion des constantes optiques  $n$  et  $k$  des standards sur la plage d'énergie mentionnée plus haut, ainsi que le spectre du nickel à titre comparatif. Ces valeurs ont été obtenues en traitant les données avec un modèle possédant les caractéristiques suivantes :

- Le siliciure de nickel est considéré comme un matériau opaque et homogène et sa profondeur de pénétration est considérée inférieure à l'épaisseur de la couche de siliciure, avoisinant 200 nm, sur la plage spectrale observée.
- La surface de l'échantillon n'est pas contaminée par un oxyde, ou advenant sa présence, sa contribution est jugée négligeable sur la valeur des constantes optiques calculées.

L'utilisation d'un tel modèle permet de traiter directement les valeurs de  $\Psi$  et  $\Delta$ , pour chaque valeur de longueur d'onde observée, afin d'obtenir les constantes optiques  $n$  et  $k$ , car tout le signal analysé provient d'un seul et unique matériau. Ce calcul est généralement nommé un 'fit point par point'.

À la Figure 5.6, les spectres de dispersion de l'indice de réfraction calculés en utilisant les mesures obtenues avec  $\theta_{\text{incidence}}=75^\circ$  sont présentées pour tous les standards. Ces spectres sont beaucoup moins bruités que ceux obtenus avec l'angle de  $55^\circ$ : afin d'illustrer cette différence, les spectres d'indice de réfraction des standards de  $\text{Ni}_3\text{Si}$  et  $\text{NiSi}_2$  obtenues avec les données des deux angles d'incidence ont été présentés. Cette

différence de ratio signal sur bruit entre les deux courbes pourrait être expliquée par le fait qu'à 55°, la variation de  $\Psi$  et  $\Delta$  est plus faible et est comparable au bruit de l'appareil.

Les spectres  $n$  et  $k$  obtenus pour les deux angles d'incidence se superposent pour tous les siliciures sauf  $\text{Ni}_3\text{Si}$ . Afin d'alléger les figures, les spectres à  $\theta_{\text{incidence}}=55^\circ$  n'ont donc pas été tracés dans les Figure 5.6 et Figure 5.7. Cette superposition de spectres indique que le modèle utilisé s'est révélé approprié pour tous les standards observés excepté celui de  $\text{Ni}_3\text{Si}$ . Il est important de noter que cet écart entre les deux spectres de dispersion de l'indice de réfraction de  $\text{Ni}_3\text{Si}$  pour les différents angles d'incidence est également présent pour le spectre de l'indice d'absorption  $k$ . Deux hypothèses peuvent expliquer l'écart des spectres de dispersion des constantes optiques de  $\text{Ni}_3\text{Si}$  entre 0,7 eV et 0,93 eV : **1)** la présence d'une couche d'oxyde, considérant que les études de Valeri *et al.* [46,47] ont démontré que l'oxydation des siliciures de nickel augmente avec la teneur en nickel de la phase. La phase  $\text{Ni}_3\text{Si}$  est donc la phase la plus sensible à l'oxydation ; **2)** le nickel non réagi, observé au centre de la couche de siliciure par MET et SIRD, contribue de manière non négligeable au signal mesuré. L'utilisation de modèles à plusieurs couches n'a pas réussi à déconvoluer les contributions possibles de ces phases secondaires au spectre de  $\text{Ni}_3\text{Si}$ . Les deux spectres de dispersion de  $\text{Ni}_3\text{Si}$  se superposent toutefois au-delà de 0,95 eV et on peut considérer que les constantes optiques  $n$  et  $k$  sont valables pour les énergies supérieures à 0,95 eV.

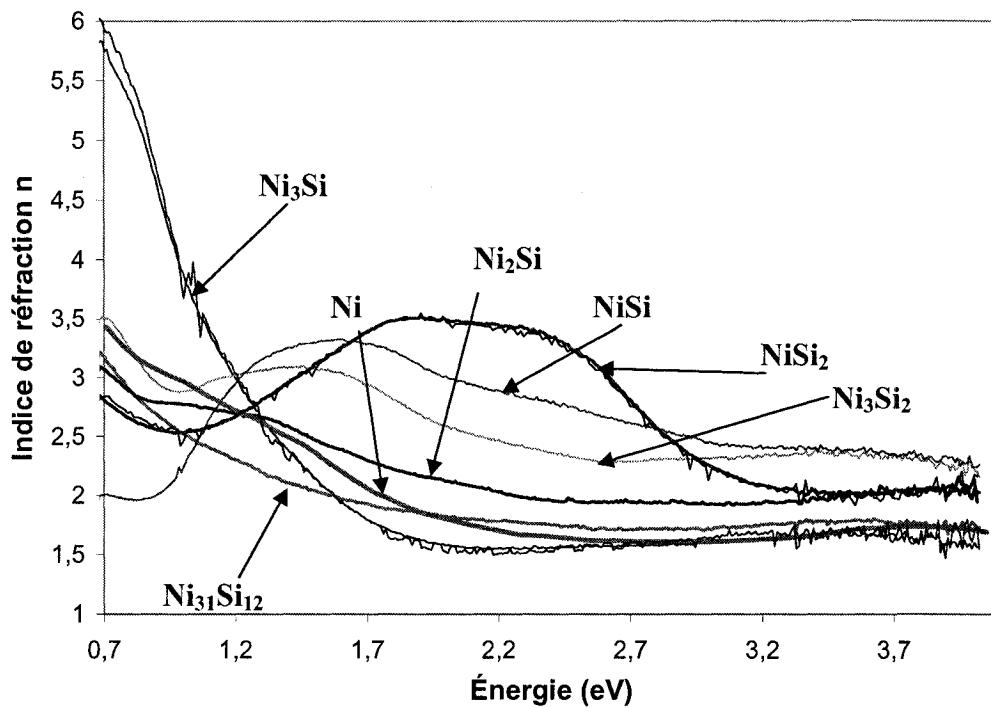


Figure 5.6 Variation de l'indice de réfraction 'n' en fonction de l'énergie pour  $\theta_i=75^\circ$

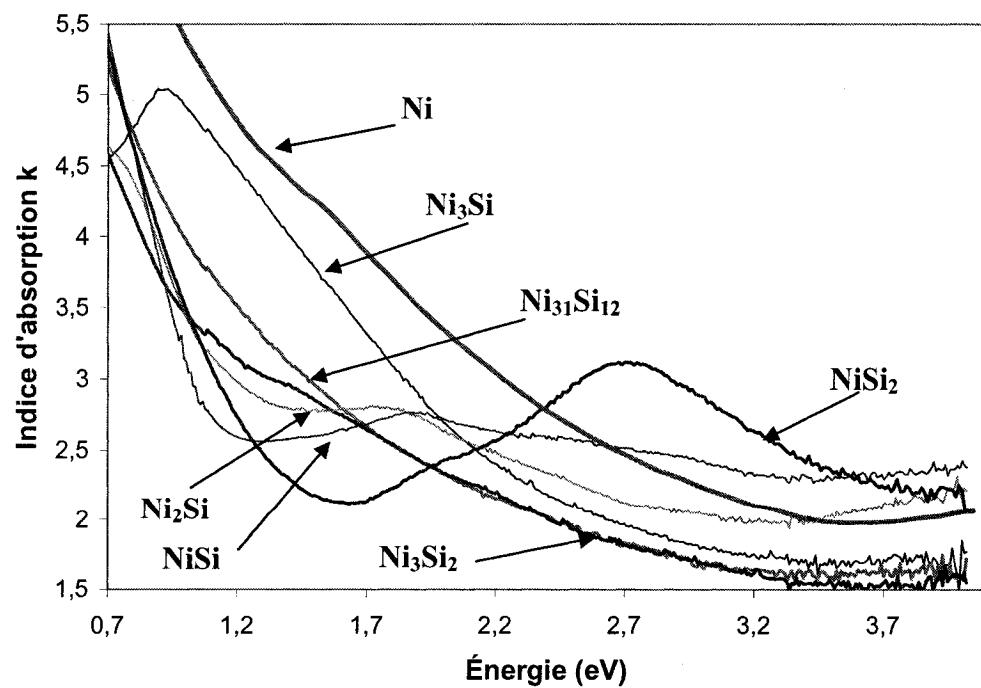
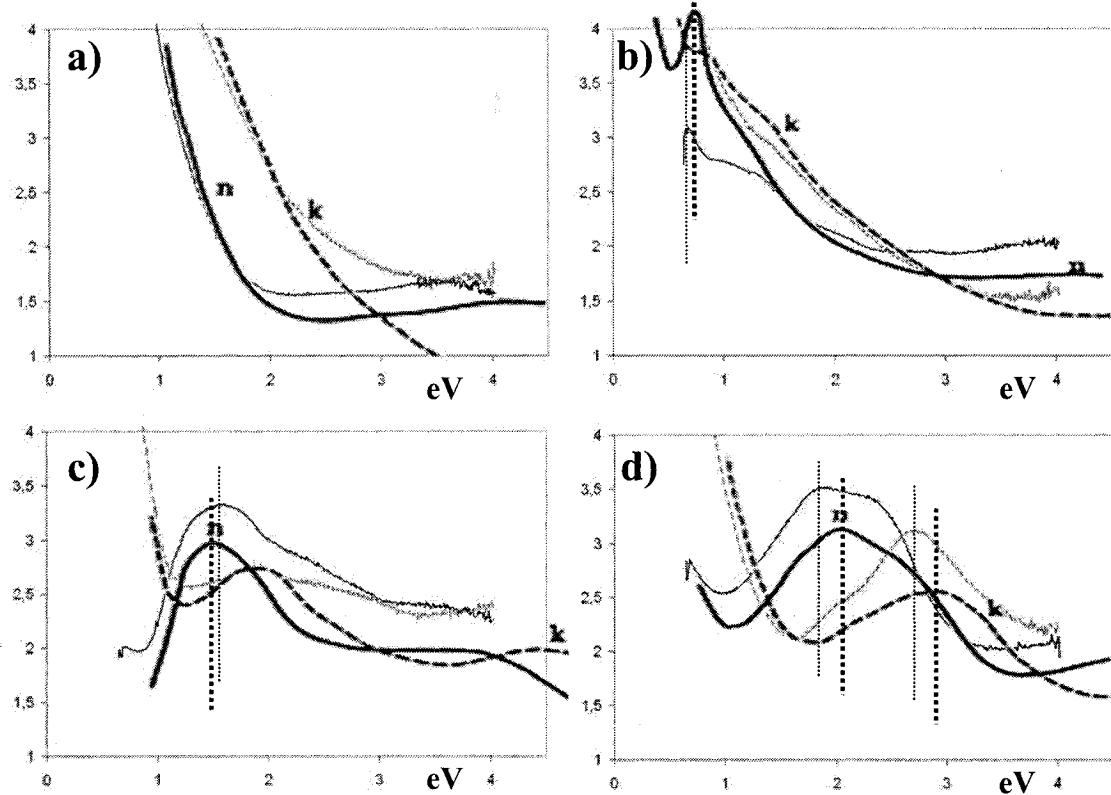
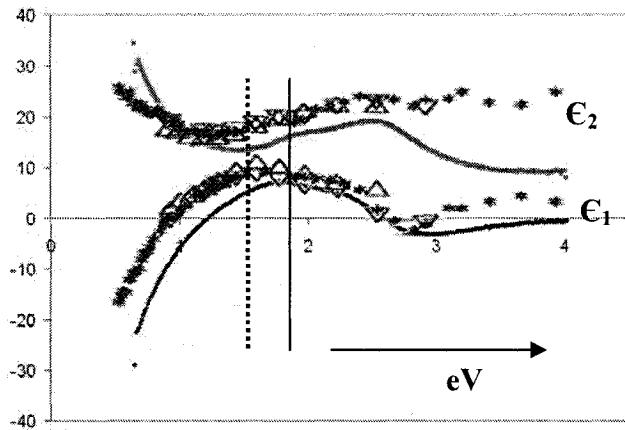


Figure 5.7 Variation de l'indice d'absorption 'k' en fonction de l'énergie pour  $\theta_i=75^\circ$



**Figure 5.8 Comparaison des spectres des constantes optiques n (ligne pleine) et k (ligne pointillée) mesurés des phases a) Ni<sub>3</sub>Si; b) Ni<sub>2</sub>Si; c) NiSi et; d) NiSi<sub>2</sub> avec les spectres reportés de Amiotti *et al.* [3], qui sont présentés en trait plus larges.**

La Figure 5.8 regroupe les spectres des constantes n et k des phases Ni<sub>3</sub>Si, Ni<sub>2</sub>Si, NiSi et NiSi<sub>2</sub> mesurés et ceux reportés par le groupe d'Amiotti *et al* [3], permettant de comparer nos spectres avec ceux de la littérature sur une même échelle. La superposition des spectres a été effectuée en étirant les échelles des graphiques de Amiotti pour qu'elles correspondent à celles de nos graphiques, à l'aide d'un logiciel de traitement d'images. Cette superposition de graphiques a également été effectuée pour le spectre de NiSi<sub>2</sub> reporté par Jimenez *et al.* [22] à la Figure 5.9.



**Figure 5.9 Comparaison des spectres des constantes optiques  $\epsilon_1$  (entre -20 et 10) et  $\epsilon_2$  (entre 10 et 40) mesurés de la phases  $\text{NiSi}_2$  avec les spectres reportés de Jimenez *et al.* [22], qui sont présentés sous forme de lignes discontinues.**

À titre de rappel, les échantillons de Jimenez *et al.* [22] sont des couches minces épitaxiales de  $\text{NiSi}_2$  de 24 à 56 nm crues sur substrat de Si(111) et les échantillons de Amiotti *et al.* [3] sont des couches de 200 nm d'épaisseurs obtenues à partir du recuit d'une double couche Ni/Si déposée sur substrat de Si oxydé. Nos données concordent qualitativement avec celles reportées dans la littérature, si l'on considère l'allure générale des spectres. Cependant, il existe un décalage certain des spectres : les maximums des courbes, qui sont soulignés par des traits pleins (nos mesures) ou pointillés (données de la littérature) dans la Figure 5.8 et la Figure 5.9, se retrouvent déplacés soit vers les infrarouges ou les ultraviolets. Ce décalage entre les maxima des différents spectres de constantes optiques de la littérature a été également été reporté par Amiotti *et al.* [3]. Pour  $\text{NiSi}$  et  $\text{NiSi}_2$ , les valeurs des constantes optiques  $n$  et  $k$  mesurées sont plus élevées sur presque toute la plage spectrale. Nous n'avons donc pas un accord quantitatif des spectres avec les références mentionnées dans le Tableau 2.4. Dans les couches minces, la difficulté d'obtenir des échantillons et les variations de la microstructure de ceux-ci sont probablement à l'origine de ces différences. Il est intéressant de discuter ici du spectre de dispersion de l'indice  $k$  du  $\text{Ni}_3\text{Si}$ , obtenu par Amiotti. L'allure de la courbe se distingue des autres par le fait que l'indice  $k$  descend

sous la valeur de 1, alors que les valeurs des spectres de toutes les autres phases, y compris le Ni, demeurent supérieures à 1,2 dans la région des hautes énergies. On s'attendrait à ce que le spectre de dispersion  $k$  de  $\text{Ni}_3\text{Si}$  présente la même forme de courbe que les autres siliciures. On est donc en droit de se questionner si l'échantillon de  $\text{Ni}_3\text{Si}$  étudié par Amiotti *et al.* était bel et bien monphasé ou s'il était contaminé par une couche d'oxyde de nickel à la surface, connaissant à tendance du  $\text{Ni}_3\text{Si}$  à s'oxyder. De plus, compte tenu de la microstructure initiale (empilement d'une couche de Ni sur une couche de Si), il existe une certaine probabilité qu'une couche autre que  $\text{Ni}_3\text{Si}$  soit présente à la surface : **1)** le Ni peut s'être oxydé en surface lors du recuit, puisque c'est la couche exposée à l'atmosphère; **2)** s'il y a un surplus de nickel, une couche de nickel peut être présente à la surface, qui peut également être oxydée. La contribution de cette couche au signal entraînerait un mauvais calcul du spectre de dispersion de  $\text{Ni}_3\text{Si}$ .

La fréquence plasmonique  $\omega_p$  des siliciures n'a pas pu être extraite de nos données puisque les constantes optiques mesurées ne correspondent pas au modèle de Drude sur la plage observée entre 0,7 eV et 3,8 eV. Cette conclusion concorde avec les résultats de Amiotti *et al.* [3], qui n'ont observé cette correspondance qu'aux énergies inférieures à 0,3 eV.

Une courbe de tendance a été simulée pour chaque phase exceptée pour  $\text{NiSi}_2$  (la représentation de la courbe de ce matériau nécessite un polynôme de degré supérieur à 6) à l'aide du logiciel Excel par la méthode des moindres carrés, avec les données recueillies pour l'angle d'incidence de 75°. Le coefficient de détermination  $R^2$  est supérieur à 0,99 pour tous les standards exceptés pour les courbes d'indices de réfraction de  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$  et  $\text{NiSi}$ , où la valeur était de 0,97. Les paramètres des équations 5.1 et 5.2 sont présentés dans le Tableau 5.4 et le Tableau 5.5, qui sont des fonctions polynomiales de degré 5 et 6. Bien que les spectres ne sont généralement pas présentés sous forme de courbe polynomiale, puisque cette représentation n'a pas de sens physique, cette disposition a tout de même été ajoutée afin de pouvoir permettre l'utilisation de ces résultats par d'autres chercheurs sans les fichiers de données originaux. Ceux-ci

pourront éventuellement être utilisées pour l'analyse future d'ellipsométrie nécessitant une large bande spectrale.

$$n = A\lambda^5 + B\lambda^4 + C\lambda^3 + D\lambda^2 + E\lambda + F$$

Éq 5.1

Tableau 5.4 Paramètres de l'indice de réfraction  $n$  selon l'équation 5.1

Phase	A	B	C	D	E	F
$Ni_3Si$	$3 \cdot 10^{-15}$	$-2 \cdot 10^{-11}$	$3 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-5}$	-0,0031	1,638
$Ni_{31}Si_{12}$	$-2 \cdot 10^{-15}$	$1 \cdot 10^{-11}$	$2 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-5}$	-0,0094	3,1112
$Ni_2Si$	$-6 \cdot 10^{-15}$	$3 \cdot 10^{-11}$	$-6 \cdot 10^{-8}$	$6 \cdot 10^{-5}$	-0,0244	5,4574
$Ni_3Si_2$	$-1 \cdot 10^{-14}$	$7 \cdot 10^{-11}$	$-1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-4}$	-0,039	7,3996
$NiSi$	$-1 \cdot 10^{-14}$	$7 \cdot 10^{-11}$	$-1 \cdot 10^{-7}$	$9 \cdot 10^{-5}$	-0,0302	5,5896

$$k = G\lambda^6 + H\lambda^5 + I\lambda^4 + J\lambda^3 + K\lambda^2 + L\lambda + M$$

Éq 5.2

Tableau 5.5 Paramètres du coefficient d'absorption  $k$  selon l'équation 5.2

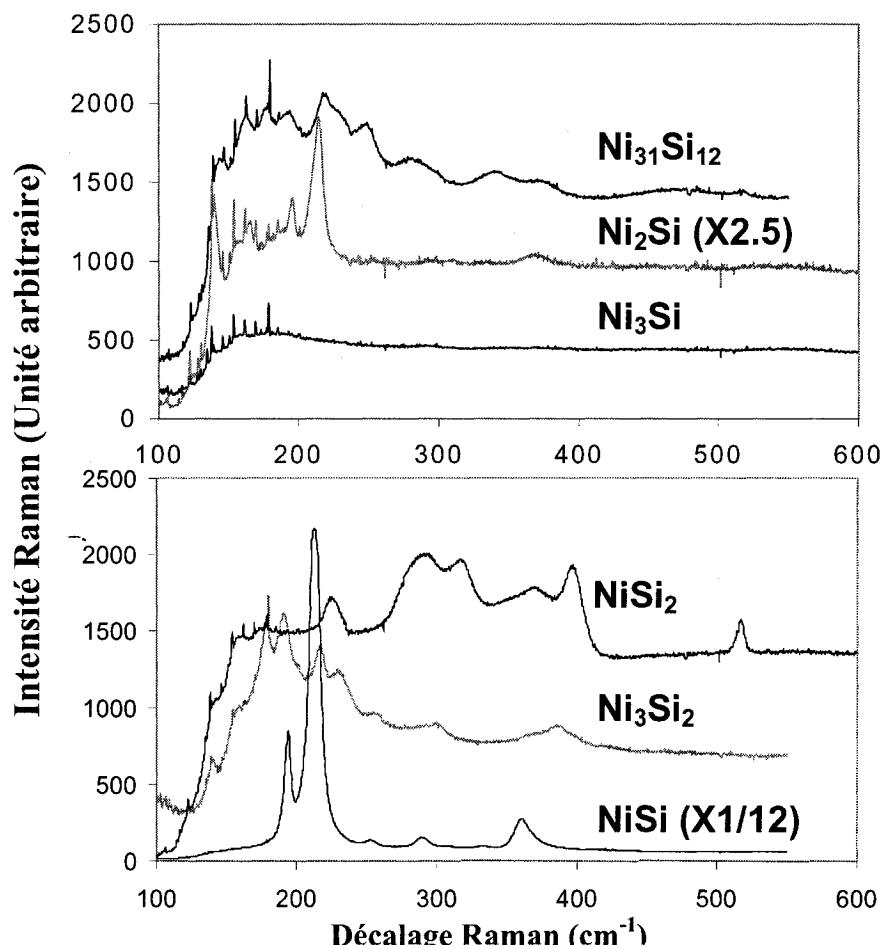
Phase	G	H	I	J	K	L	M
$Ni_3Si$	$8 \cdot 10^{-18}$	$-5 \cdot 10^{-14}$	$1 \cdot 10^{-10}$	$-2 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-4}$	-0,0441	6,8834
$Ni_{31}Si_{12}$	$4 \cdot 10^{-18}$	$-3 \cdot 10^{-14}$	$9 \cdot 10^{-11}$	$-1 \cdot 10^{-7}$	$9 \cdot 10^{-5}$	-0,0281	4,7694
$Ni_2Si$	$8 \cdot 10^{-18}$	$-5 \cdot 10^{-14}$	$1 \cdot 10^{-10}$	$-2 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-4}$	-0,0382	5,6062
$Ni_3Si_2$	$4 \cdot 10^{-17}$	$-2 \cdot 10^{-13}$	$6 \cdot 10^{-10}$	$-7 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-4}$	-0,1219	15,827
$NiSi$	$2 \cdot 10^{-17}$	$-1 \cdot 10^{-13}$	$3 \cdot 10^{-10}$	$-4 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-4}$	-0,0638	8,897

## 5.4 Spectroscopie Raman

Les valeurs des constantes optiques des siliciures de nickel obtenues par ellipsométrie permettent d'affirmer qu'à cette longueur d'onde, 99,99% du signal collecté a interagi avec la couche de siliciure considérant la profondeur de pénétration. Les spectres de chacun des standards sont présentés dans l'annexe à la page 177 de la Figure 9.30 à la Figure 9.35 et sont illustrés de façon globale dans la Figure 5.10. Les intensités des spectres de  $\text{Ni}_2\text{Si}$  et de  $\text{NiSi}$  ont été multipliées par un facteur de 2,5 et 1/12 respectivement, ce qui a permis de bien distinguer chacune des caractéristiques de chacun des spectres sur une même échelle. Le Tableau 5.6 présente les temps d'acquisition des spectres pour chaque standard et le nombre de spectres utilisés pour constituer la moyenne des points de la Figure 5.10. Finalement, un aperçu global des pics Raman caractéristiques de chaque phase est présenté au Tableau 5.7.

Tableau 5.6 Paramètres d'acquisition des spectres Raman

Phase	Temps d'acquisition	Nombre de spectres intégrés
$\text{Ni}_3\text{Si}$	240 secondes	20
$\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$	360 secondes	50
$\text{Ni}_2\text{Si}$	240 secondes	20
$\text{Ni}_3\text{Si}_2$	120 secondes	20
$\text{NiSi}$	120 secondes	20
$\text{NiSi}_2$	200 secondes	25



**Figure 5.10 Spectres Raman des standards**

On note la présence de pics de faible intensité entre 100 et 180  $\text{cm}^{-1}$ , communs à tous les spectres de siliciures. Ces pics se retrouvent à 107,5; 116,9; 122,3; 127,4; 129,4; 134,7; 138,0; 145,8; 153,6; 161,6; 169,7 et 179,0  $\text{cm}^{-1}$  et sont les raies plasma associé au laser irradiant l'échantillon.

Tableau 5.7 Sommaire des pics caractéristiques Raman

Échantillon	Phase	Pics caractéristiques (cm <sup>-1</sup> )	Remarques
S2947_650 S2897_800	Ni <sub>3</sub> Si		Aucun pic observé
S2903_475 S2902_475	Ni <sub>31</sub> Si <sub>12</sub>	219, 248, 280, 344	Faible présence de Si à 519 cm <sup>-1</sup>
S2904_450 S2905_450	Ni <sub>2</sub> Si	140	<b>Présence de NiSi (195, 214, 363 cm<sup>-1</sup>)</b>
S2907_600 S2908_600	Ni <sub>3</sub> Si <sub>2</sub>	178, 191, 217, 230 257, 300, 385	<b>Présence de Ni<sub>2</sub>Si (140 cm<sup>-1</sup>)</b>
S2910_600 S2950_800	NiSi	195, 214, 254, 290 306, 332, 361	Signaux les plus intenses à 195 et 214 cm <sup>-1</sup>
S2914_600 S2913_700	NiSi <sub>2</sub>	225, 291, 316, 369, 396	<b>Présence de Si (518 cm<sup>-1</sup>)</b>

NiSi est caractérisé par deux pics principaux à 195 et 214 cm<sup>-1</sup>, ainsi que cinq autres pics de plus faible intensité. Les pics se retrouvent aux mêmes positions que ceux répertoriés dans la littérature, avec un décalage de 0 à 2 cm<sup>-1</sup> vers les basses fréquences comparé au spectre de NiSi en poudre [12]. Ce décalage est généralement associé à une contrainte en tension des grains de NiSi. L'hypothèse est plausible considérant que le coefficient de dilation thermique de SiO<sub>2</sub> est au moins d'un ordre de grandeur inférieur à celui des métaux. Le refroidissement rapide de l'échantillon après le recuit à 600°C lorsque les grains de NiSi étaient dilatés aurait donc résulté en une contrainte résiduelle en tension. Cependant, l'indexation de la mesure DRX 0-2θ à température ambiante de la Figure 4.10 semble indiquer que le film n'est pas en tension, puisque les pics de diffraction se retrouvent systématiquement aux mêmes positions que la fiche JCPDS et ne sont pas décalés vers les faibles angles, ce qui aurait confirmé la présence d'une contrainte en tension dans les grains. Ceci est dû au fait que les données de cette fiche JCPDS (38-0844) ont été récoltées à partir d'une couche mince déjà en tension, comme l'explique l'article de DeTavernier [11]. La mesure DRX corrobore donc les mesures Raman indiquant que notre échantillon standard de NiSi est en tension.

Le spectre Raman de  $\text{NiSi}_2$  se compare aisément avec ceux de la littérature. On observe une série de pics larges et convolus située entre 250 et  $400 \text{ cm}^{-1}$ , semblable à ce qui a été observé par Lee *et al.* [28] (voir Figure 2.3). Le pic situé à  $227 \text{ cm}^{-1}$  est également associé à  $\text{NiSi}_2$ , puisqu'un pic ayant la même forme a été observé dans les spectres Raman aux environs de  $232 \text{ cm}^{-1}$  [28].

Huit pics sont observés pour le standard de  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$ . Celui situé à  $140 \text{ cm}^{-1}$  est indexé à la phase  $\text{Ni}_2\text{Si}$  [28], mais en faible quantité toutefois puisque celle-ci n'a pas été observée lors de la caractérisation microstructurale des standards au chapitre 4. Les pics situés à  $191$  et  $217 \text{ cm}^{-1}$  pourraient être associés à la phase  $\text{NiSi}$ , mais cette hypothèse doit être rejetée. En effet, ces deux pics sont généralement espacés de  $7$  à  $9 \text{ cm}^{-1}$  [12,28,49] tel qu'on peut l'observer dans le Tableau 2.5. Dans le cas présent, l'espacement est de  $16 \text{ cm}^{-1}$  et l'écart avec les références est jugé trop grand pour que les pics soient associés à la présence de  $\text{NiSi}$ . Les pics à  $191$  et  $217 \text{ cm}^{-1}$  sont donc associés à la phase  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$ . La position et la forme des cinq autres pics Raman de cette phase ne sont communes à aucun pic des autres phases et ceux-ci sont donc tous associés à la phase  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$ .

Le spectre du standard de  $\text{Ni}_3\text{Si}$  ne présente aucun pic Raman caractéristique. Il est plausible de penser que le caractère métallique des liens inter-atomiques fait en sorte que l'excitation des modes vibrationnels ne fait pas varier la polarisabilité, qui est le phénomène à l'origine de l'effet Raman. Cette absence d'activité Raman est également observée pour le nickel

Le spectre du standard de  $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$  présente cinq pics distincts à  $219$ ,  $248$ ,  $280$ ,  $344$  et  $519 \text{ cm}^{-1}$ . Les quatre premiers ont été associés à la phase  $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$  alors que le pic de faible intensité à  $519 \text{ cm}^{-1}$  révèle la présence de Si non réagit. Puisque cette phase secondaire n'a pas été détectée par les autres techniques de caractérisation, on estime que le Si non réagi se retrouve en très faible quantités dans le standard de  $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ .

Le spectre du standard de  $\text{Ni}_2\text{Si}$  ne contient qu'un pic associé à  $\text{Ni}_2\text{Si}$  situé à  $140 \text{ cm}^{-1}$ . Un second pic à  $100 \text{ cm}^{-1}$  est généralement observé [28] et son absence dans notre mesure peut être expliquée par une orientation des grains non favorable à

l'excitation de ce mode particulier de vibration. On observe dans le spectre de  $\text{Ni}_2\text{Si}$  deux pics de forte intensité à  $195 \text{ cm}^{-1}$  et  $214 \text{ cm}^{-1}$ , ainsi qu'un autre de faible intensité à  $367 \text{ cm}^{-1}$ , qui sont caractéristiques des pics associés à la phase  $\text{NiSi}$ . Considérant l'intensité élevée de ces pics dans le spectre du standard de  $\text{NiSi}$  et le fait qu'aucune trace de  $\text{NiSi}$  n'a été détectée par SRX dans l'échantillon de  $\text{Ni}_2\text{Si}$  lors de la caractérisation préliminaire, on estime que le  $\text{NiSi}$  doit se trouver en faible quantité et de manière dispersée dans le standard de  $\text{Ni}_2\text{Si}$ .

En conclusion, la spectroscopie Raman est très sensible aux phases  $\text{Ni}_2\text{Si}$ ,  $\text{NiSi}$  et  $\text{NiSi}_2$  et les pics intenses caractéristiques de chaque siliciure permettent de distinguer avec certitude les différents siliciures de nickel. La technique de caractérisation est donc très intéressante pour récolter de l'information complémentaire à la DRX.

## 5.5 *Gravure*

Le comportement en gravure des siliciures de nickel a été étudié pour quatre types de solutions. Ces solutions sont trois différentes concentrations d'un mélange  $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2$  (3 :1, 1 :3, 1 :10), dont la première concentration est mieux connue sous le nom de Piranha ; Aqua Regia, avec une composition de  $\text{HCl} : \text{HNO}_3$  (3 :1) ; un mélange  $\text{HCl} : \text{H}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O}_2$  (1 :6 :1), connu également sous l'appellation RCA2. Des études préliminaires ayant permis l'observation de taux de gravure non linéaires pour la solution de HF diluée  $\text{HF} : \text{H}_2\text{O}$  (1 :10), cette solution est également incluse dans cette étude.

### 5.5.1 **Gravure simple déterminée par résistivité quatre pointes**

Les taux de gravure ont été mesurés en utilisant la méthodologie de la section 3.9.1. Le Tableau 5.8 résume les taux de gravure pour chacune des phases pour les différentes solutions de gravure, déterminés à partir de mesures de résistivité quatre pointes. Les expériences ont également été réalisées sur des standards où une couche de 200 nm de nickel a été déposée par pulvérisation magnétron sur substrat de Si oxydé. Le standard nommé Ni est utilisé tel que déposé et celui nommé Ni 400 a été recuit à 3°C/s jusqu'à 400°C et refroidi immédiatement après à un taux avoisinant 17°C/s. Les taux de gravure sont donnés en nm/min et la présence d'une plage de valeurs résulte du fait que les taux de gravure observés diffèrent selon les différents temps d'immersion utilisés dans les expériences. Les taux de gravure mesurés sont généralement plus élevés pour des temps d'immersion plus courts, ce qui peut être observé dans les graphiques regroupant les taux de gravure selon les temps d'immersion, qui sont disponibles à la page 181 de l'annexe. La mention >400 du Tableau 5.8 indique que la solution a gravé la totalité de la couche mince ( $\approx 200$  nm) pour le temps d'immersion le plus court de 30 secondes. La mention 0 indique que le taux de gravure mesuré pour le plus grand temps d'immersion (16 min) est nul considérant l'erreur relative sur la résistance de feuille, qui

se situe autour de 2%. Les résultats obtenus sont discutés conjointement avec les résultats de SIRD dans la section 5.5.3.

**Tableau 5.8 Résumé des taux de gravure calculés par résistance de feuille**

Solution	Taux de gravure (nm/min)							
	Ni	Ni 400	Ni <sub>3</sub> Si	Ni <sub>31</sub> Si <sub>12</sub>	Ni <sub>2</sub> Si	Ni <sub>3</sub> Si <sub>2</sub>	NiSi	NiSi <sub>2</sub>
<b>P 1 :10</b>	10-25	25-30	*	0	0	0	0	0
<b>P 1 :3</b>	>400	>400	*	0	0	0	0	0
<b>P 3 :1</b>	>400	>400	*	0	0	0	0	0
<b>Aqua regia</b>	>400	>400	*	19-63	4-6	0	0	0
<b>HF</b>	*	*	*	28-50	28-31	28-97	14-41	38-52
<b>RCA2</b>	>400	>400	*	>400	24	0-11	10-40	0

*\*Le taux n'a pu être mesuré car le film s'est détaché du substrat*

Il est important de mentionner ici quelques observations relatives aux expériences. Les couches minces de Ni<sub>3</sub>Si ont une adhérence au substrat très inférieure à celle de tous les autres siliciures de nickel. La couche mince a pelé par endroit lors du clivage par la simple force électrostatique entre les pinces de manipulation et l'échantillon. La mention \* est attribuée à toutes les expériences impliquant le standard de Ni<sub>3</sub>Si, puisque la couche mince s'est chaque fois détachée du substrat et flottait à la surface de la solution de gravure, sans toutefois être dissoute. On note également que les standards ayant été immergés dans la solution de HF diluée ne présentent pas une surface nette après la séquence gravure / immersion dans l'eau / séchage à l'azote gazeux. On remarque une diminution de l'effet miroir de la surface de l'échantillon causée par une tache inhomogène de couleur violacée.

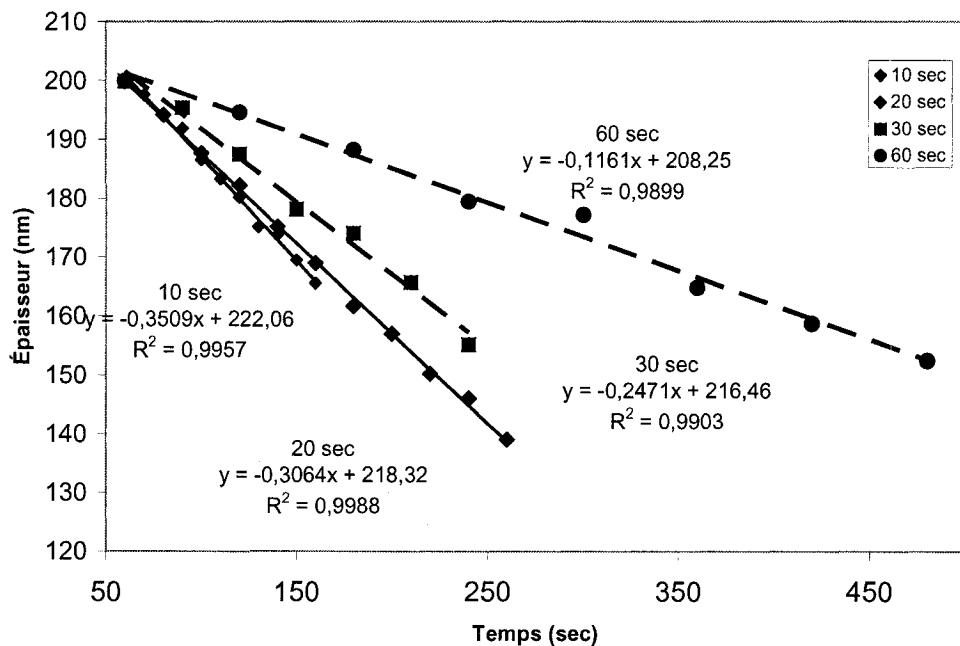
### 5.5.2 Mesures par gravures multiples

Les mesures par gravures multiples sont analysées de deux façons dans cette sous-section. En première partie, les taux de gravure sont présentés en fonction des temps d'immersion afin de pouvoir observer la cinétique de réaction de la gravure. En

deuxième partie, les mêmes résultats sont présentés différemment afin d'illustrer l'influence de la variance des résultats sur le calcul des taux de gravure. Les résultats présentés proviennent d'une étude complémentaire sur la gravure en solution HF diluée du dépôt S2910 recuit à 800°C, contrairement au dépôt utilisé pour le standard de NiSi, S2910 recuit à 600°C. Cette expérience a été effectuée sur une des premières séries d'échantillons où les dépôts avaient tous été recuits à 800°C, avant qu'une température de recuit précise soit attribuée à chaque standard. Cette différence de température de recuit affecte uniquement la qualité de la surface pour la première gravure. En effet, on voit une augmentation du signal de diffusion de la lumière du dépôt s2910 lors de son recuit dans le système de caractérisation *in situ*. Les échantillons ont été gravés dans une solution de HF : H<sub>2</sub>O diluée 1 : 10 à température ambiante et le taux de gravure a été mesuré en employant la méthodologie secondaire décrite dans la section 3.9.2 avec des temps d'immersion de 10, 20 30 et 60 secondes. Il est à noter que les taux de gravure mesurés avec la méthodologie secondaire sont beaucoup plus bas que ceux présentés dans la section précédente, puisque la température des solutions diffère.

#### 5.5.2.1 Non linéarité des taux de gravure

La Figure 5.11 présente l'évolution de l'épaisseur de NiSi de l'échantillon s2910 en fonction du temps total d'immersion dans la solution de HF diluée, mesurée par mesure de résistivité quatre pointes. Les taux de gravure, calculés avec les pentes des droites obtenues, sont de 7, 14,8, 18,3 et 21 nm/min pour des temps d'immersion de 60, 30, 20 et 10 secondes respectivement.



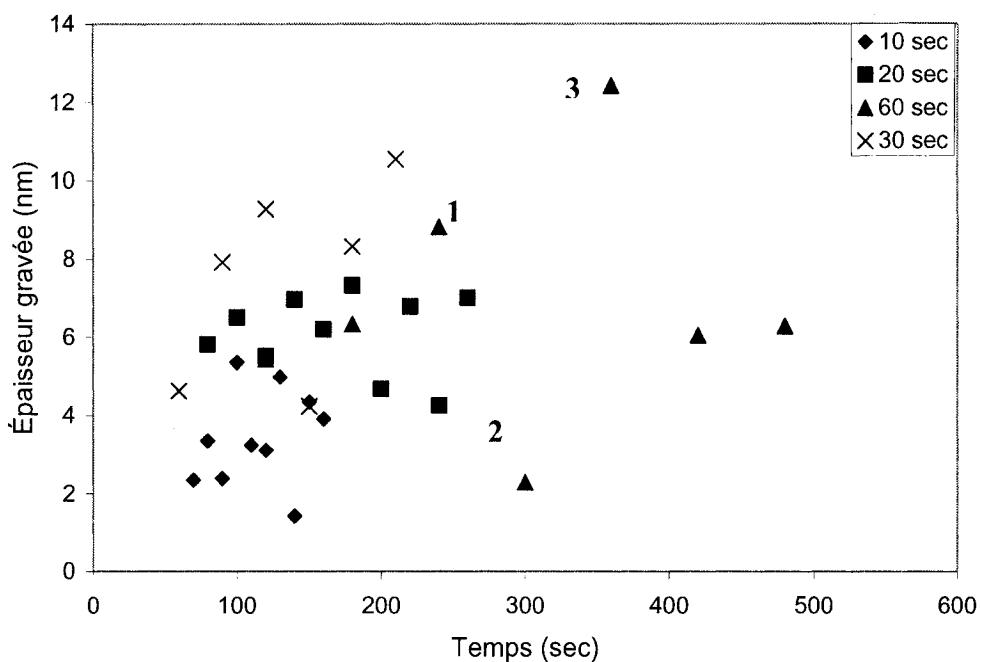
**Figure 5.11** Évolution de l'épaisseur de NiSi (S2910\_800) en fonction des temps d'immersion dans une solution de HF : H<sub>2</sub>O (1 :10) à 20°C

Les résultats de la Figure 5.11 tendent à démontrer que deux régimes sont présents lors de la gravure des échantillons. On observe une pente relativement semblable des droites recueillant les données des gravures de 10 et 20 secondes et une pente beaucoup moins abrupte des données des gravures de 60 secondes. Il est raisonnable de penser que durant les 20 à 30 premières secondes, la gravure s'effectue rapidement à un taux avoisinant les 18 nm/min. Après cette gravure rapide, la réaction est ralentie par un mécanisme de passivation de la surface. Si l'on considère le taux de gravure du temps d'immersion de 60 secondes, qui est de 7 nm/min, et un taux de gravure de 18 nm/min pour les 20 premières secondes, 6 nm seraient gravés durant les 20 premières secondes et 1 nm est gravé durant les 40 secondes restantes, pour un taux de gravure du second régime estimé à 1,5 nm/min. Cette non linéarité des taux de gravure de NiSi dans des solutions de HF a également été observée par le groupe de Hatalis [23], qui a démontré qu'il se formait une couche de passivation à la surface durant la gravure dans la solution de HF diluée, entravant la réaction de gravure. Cette

couche se détruit et se reforme après chaque trempe et c'est celle-ci qui cause les taches observées sur la surface des échantillons lors de l'expérimentation.

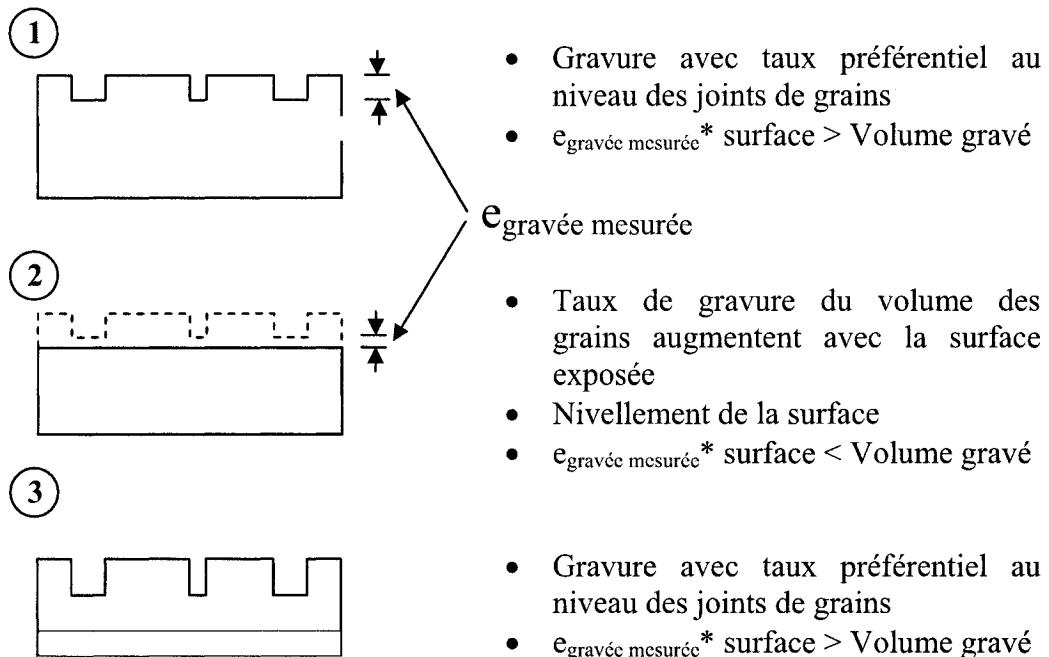
### 5.5.2.2 Reproductibilité des résultats

La Figure 5.12 met en évidence le besoin d'effectuer des mesures multiples pour obtenir une valeur précise des taux de gravure quand on utilise la résistance de feuille pour trouver l'épaisseur. Elle présente les mêmes résultats que la Figure 5.11 mais sous la forme de l'épaisseur gravée après chaque immersion. La moyenne et l'écart type de ces valeurs sont  $7,5 \pm 2,5$  ;  $6,8 \pm 2,8$  ;  $6,2 \pm 1,0$  et  $3,4 \pm 1,2$  pour les temps d'immersion de 60, 30, 20 et 10 secondes. L'écart type observé est de l'ordre de 33% des valeurs mesurées, alors que l'erreur induite par la mesure de résistivité quatre pointes est inférieure à 2%. Ce grand écart type indique que le calcul d'un taux de gravure basé sur la mesure d'une seule gravure peut par conséquent donner un résultat pouvant être difficilement mis en relation avec d'autres valeurs, puisque non reproductible. La prise de plusieurs mesures dans les mêmes conditions de gravure permet d'obtenir un taux de gravure moyen qui lui est reproductible : une expérience complémentaire a permis de constater que le taux de gravure moyen pour le temps d'immersion de 30 secondes se situe autour de 18 nm/min.



**Figure 5.12 Épaisseur gravée pour différents temps d'immersion dans une solution de HF : H<sub>2</sub>O (1 :10) à 20°C**

Cela nous indique que le volume de matériel moyen gravé tend à être constant pour des gravures de même durée et que la technique de caractérisation utilisée pour déduire l'épaisseur après chaque gravure pourrait être la cause de ce grand écart type. Afin d'illustrer cet énoncé, on considère les points 1, 2 et 3 de la série de mesures sur les temps d'immersion de 60 secondes de la Figure 5.12. Il est plausible d'expliquer ces extrêmes comme suit, à l'aide de la Figure 5.13 :



**Figure 5.13 Schéma du modèle proposé la de gravure multiple en solution HF**

Au point 1, la gravure s'effectue principalement au niveau des joints de grains, laissant un réseau de tranchées à la surface de l'échantillon. La valeur de la résistance de feuille obtenue par résistivité quatre pointes est proportionnelle à la profondeur de ces tranchées. L'épaisseur gravée déduite de cette mesure est par conséquent surestimée et le volume réel gravé est inférieur au produit de la surface de l'échantillon par l'épaisseur gravée mesurée. Au point 2, on peut concevoir que le taux de gravure du volume des grains devient de plus en plus important à mesure que la gravure des joints de grains expose de plus en plus de surface. On assiste donc à un niveling de la surface ainsi qu'à une gravure peu profonde. Par rapport à la mesure au point 1, l'épaisseur gravée mesurée est très faible et son produit avec la surface est inférieur un volume de matériel réellement gravé. Au point 3, il y a gravure préférentielle au niveau des joints de grains et le cycle recommence. Ce comportement de la gravure permet d'expliquer les suites de résultats en dents de scie qu'on peut observer pour les temps d'immersion de 20 secondes de la Figure 5.12.

La méthodologie utilisant des gravures multiples permet de déterminer avec précision un taux de gravure moyen pour un temps d'immersion particulier. Les taux obtenus ont permis d'illustrer la présence de deux régimes lors de la gravure. Toutefois, les taux mesurés par cette méthodologie sont uniquement représentatifs de la gravure d'une surface ayant été initialement gravée, passivée et nettoyée. Ils ne représentent pas la gravure de la surface du siliciure avec son oxyde natif, qui correspond à la situation rencontrée lors du procédé de fabrication.

### 5.5.3 Résultats SIRD de la gravure simple et discussion

Dans cette section, les épaisseurs après gravure simple déterminées par SIRD sont discutées et comparées avec les mesures de résistivité quatre pointes de la section 5.5.1. Les analyses SIRD ont été effectuées sur deux types d'échantillons : 1) ceux ayant un taux de gravure non nul; 2) ceux ayant été immergés pour le plus grand temps (16 min) et pour lesquels le taux de gravure est nul.

Les Tableau 5.9 à Tableau 5.12 présentent les résultats SIRD des échantillons gravés dont le taux de gravure mesuré par résistance de feuille était non nul. La colonne **%  $D_{finale}/D_{initiale}$**  représente la division de la densité surfacique (#atomes/cm<sup>2</sup>) de nickel des échantillons gravés mesurées par SIRD par la densité surfacique de nickel initialement mesurée des échantillons non gravés du Tableau 4.3 selon les différents temps d'immersion indiqués. Cette unité a été préférée à celle du taux de gravure déduit puisque celle-ci permet de mieux observer le fait que l'épaisseur gravée demeure relativement constante peu importe le temps de gravure. L'incertitude sur les valeurs de **%  $D_{finale}/D_{initiale}$**  est estimée à  $\pm 2\%$  à partir des chiffres significatifs des densités surfaciques originales. Les taux calculés à partir de cette unité considèrent que le pourcentage de Ni gravé correspond au pourcentage de l'épaisseur gravée de la couche.

### 5.5.3.1 Solution RCA2 HCl :H<sub>2</sub>O :H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (1 :6 :1)

Tableau 5.9 Résultats SIRD pour la gravure en solution RCA2 à 65°C

Ni <sub>2</sub> Si	% D <sub>finale</sub> /D <sub>initiale</sub>	Ni <sub>3</sub> Si <sub>2</sub>	% D <sub>finale</sub> /D <sub>initiale</sub>	NiSi	% D <sub>finale</sub> /D <sub>initiale</sub>
0,5 min	91,6±2	0,5 min	90,4±2	0,5 min	91,4±2
1 min	91,6±2	1 min	92,9±2	1 min	92,2±2
2 min	93,3±2	2 min	95,0±2	2 min	93,2±2
4 min	88,2±2	4 min	92,7±2	4 min	93,2±2
8 min	20,9±2	8 min	91,5±2	8 min	89,7±2
16 min		16 min	92,1±2	16 min	90,2±2
				NiSi <sub>2</sub>	
				16 min	92,0±2

Pour la gravure de Ni<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> et NiSi avec la solution RCA2 (Tableau 5.9), le pourcentage de Ni gravé se maintient entre 8 et 10 % environ pour tous les temps de gravure confondus, ce qui correspond à des taux de gravure situés entre 0,6 et 19,2 nm/min. Le pourcentage de Ni gravé du standard de NiSi<sub>2</sub> pour le temps d'immersion de 16 min, se situe également à 8%.

L'inspection des données colligées dans le Tableau 5.9 et la Figure 9.39 permet de conclure que la gravure des siliciures Ni<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>, NiSi et NiSi<sub>2</sub> avec RCA2 est entravée par une réaction de passivation de la couche, donnant lieu à des taux de gravure élevés pour des temps d'immersion courts.

Pour le siliciure riche en nickel Ni<sub>2</sub>Si, les résultats indiquent qu'il y a également mécanisme entravant la gravure, mais celle-ci ne fait que retarder la réaction de gravure, puisque après 8 minutes il ne reste que 20% du volume de Ni initial. Ce résultat ainsi que le taux de gravure élevé de Ni<sub>31</sub>Si<sub>12</sub> (>400nm/min) est conforme à nos attentes, considérant que la solution RCA2 est utilisée pour le nettoyage des ions métalliques en surface. Les siliciures riches en nickel présentent une proportion beaucoup plus grande de lien métallique en surface que les phases NiSi et NiSi<sub>2</sub>.

### 5.5.3.2 Solution Piranha $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2$ (1 :10)

Tableau 5.10 Résultats SIRD pour la gravure en solution Piranha 1 :10 à 65°C

Échantillon (temps)	% $\mathbf{D}_{\text{finale}}/\mathbf{D}_{\text{initiale}}$	Échantillon (temps)	% $\mathbf{D}_{\text{finale}}/\mathbf{D}_{\text{initiale}}$
Ni 400 (1 min)	83,0±2	$\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ (16 min)	94,2±2
Ni 400 (2 min)	70,4±2	$\text{Ni}_2\text{Si}$ (16 min)	93,3±2
Ni 400 (4 min)	49,4±2	$\text{Ni}_3\text{Si}_2$ (16 min)	95,0±2
Ni (2 min)	78,6±2	$\text{NiSi}$ (16 min)	96,1±2
Ni (4 min)	53,1±2	$\text{NiSi}_2$ (16 min)	99,4±2

Les tendances observées pour les taux de gravure des standards de Ni corroborent ceux de résistivité quatre pointes, où la gravure est plus rapide pour le standard de Ni recuit que pour l'échantillon de Ni tel que déposé. Ce résultat est toutefois surprenant, puisque l'on s'attend à observer une diminution du taux de gravure par la diminution de joints de grains et leur densification par l'effet du recuit, tel qu'observé par Lee *et al.* [27].

La gravure Piranha présente un comportement semblable à celui de RCA2, où le volume de Ni gravé est plus grand pour les siliciures riches en nickel. Cependant, les mesures SIRD n'ont pas validé la majorité des taux de gravure nuls mesurés par résistivité quatre pointes, puisque le volume de nickel après gravure mesuré par SIRD est inférieur à 100%, même en considérant l'erreur sur la mesure. Le taux de gravure nul du  $\text{NiSi}_2$  en solution Piranha a toutefois été confirmé par les deux mesures.

### 5.5.3.3 Solution Aqua Regia $\text{HCl} : \text{HNO}_3$ (3 :1)

Tableau 5.11 Résultats SIRD pour la gravure en solution Aqua Regia à 40°C

$\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$	% $\mathbf{D}_{\text{finale}}/\mathbf{D}_{\text{initiale}}$	$\text{Ni}_2\text{Si}$	% $\mathbf{D}_{\text{finale}}/\mathbf{D}_{\text{initiale}}$		% $\mathbf{D}_{\text{finale}}/\mathbf{D}_{\text{initiale}}$
0,5 min	91,7±2	0,5 min	90,8±2	$\text{Ni}_3\text{Si}_2$	88,1±2
1 min	91,7±2	1 min	89,1±2		
2 min	93,3±2	2 min	89,9±2	$\text{NiSi}$	92,7±2
4 min	92,5±2	4 min	91,6±2		
8 min	86,7±2	8 min	91,6±2	$\text{NiSi}_2$	93,3±2
16 min	86,7±2	16 min	86,6±2		

Les gravures avec la solution Aqua Regia présentent également un comportement où le volume de nickel gravé est plus grand pour les siliciures riches en nickel. Cependant, les mesures SIRD n'ont pas validé la majorité des taux de gravure nuls, puisque le volume de nickel restant est inférieur à 100%, même en considérant l'erreur sur la mesure.

#### 5.5.3.4 Solution HF diluée

Tableau 5.12 Résultats SIRD pour la gravure en solution HF à 40°C

Phase	0.5 min	1 min	2 min	4 min	8 min
<b>Ni<sub>3</sub>Si<sub>12</sub></b>	91,7±2	88,3±2	81,8±2		
<b>Ni<sub>2</sub>Si</b>	89,9±2	85,7±2	81,1±2	76,2±2	
<b>Ni<sub>3</sub>Si<sub>2</sub></b>	89,4±2	86,7±2	81,1±2	78,9±2	
<b>NiSi</b>	91,7±2	89,2±2	75,5±2	73,3±2	50,6±2
<b>NiSi<sub>2</sub></b>	96,7±2	91,9±2	91,4±2	88,7±2	

\*Les colonnes contiennent les %  $D_{finale}/D_{initiale}$  de chacun des temps de trempe

On obtient les taux de gravure les plus élevés parmi toutes les solutions étudiées dans ce projet avec la solution de HF diluée. Les taux varient entre de 28 à 97 nm/min lorsque mesurés par résistivité quatre pointes et entre 6 et 20 nm/min lorsque mesurés par SIRD. Cette variance des valeurs entre les deux techniques de mesures peut être due à une gravure non uniforme causant une grande rugosité de la surface, se traduisant par une résistivité plus élevée et interprétée comme une gravure plus rapide. Les valeurs des taux de gravure mesurés par résistivité quatre pointes peuvent donc être surévaluées par rapport à la réalité. Par exemple, on mesure un taux de gravure de 70nm/min pour Ni<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> pour un temps de quatre minutes, ce qui signifie que le film devrait être consommé entièrement (280nm gravé). Les résultats des deux mesures permettent toutefois d'observer la tendance générale des siliciures riches en métal d'être gravés plus aisément.

#### 5.5.4 Conclusions

Les conclusions de nos expériences sont donc :

- **Les solutions Aqua Regia et toutes les concentrations de Piranha effectuent une gravure sélective de NiSi par rapport au Ni.** C'est une confirmation importante de cette section par rapport à ce qui est déjà répertorié.
- **Les siliciures riches en Ni sont gravés plus rapidement que les phase riches en Si dans les solutions Piranha, Aqua Regia et RCA2.** Cette tendance est expliquée par le fait que ces solutions sont plus réactives avec les éléments métalliques. Elles sont d'ailleurs utilisées pour le nettoyage ou la dissolution de composés métalliques à la surface.
- **Les taux de gravure sont plus élevés au début de la gravure.** Ceci est dû au fait que l'épaisseur gravée pour une simple gravure est relativement constante, considérant les temps d'immersions observés. Un mécanisme, tel qu'une couche de passivation, se formerait dans les premières secondes et fait chuter le taux de gravure mesuré.
- **Les mesures de résistivité quatre pointes peuvent surévaluer les taux de gravure.** L'augmentation de rugosité de surface peut faire augmenter la valeur de la résistance de feuille et fausser la mesure d'épaisseur déduite.
- **Une étude plus poussée est nécessaire pour déterminer avec précision les taux de gravure.** Les résultats des gravures multiples de NiSi en solution HF diluée ont démontré qu'il y avait un écart type de l'ordre de 33% sur les mesures d'épaisseur gravée à chaque immersion. Les mesures de SIRD et résistivité quatre pointes permettent d'observer les mêmes tendances, mais les valeurs obtenues ne correspondent pas. Il serait donc préférable de faire une étude avec plus de reproductibilité.

## Chapitre 6 Discussion générale

### 6.1 Préparation et caractérisation des standards

Nous avons déjà discuté des difficultés associées à la production des standards pour ce projet. Nous discutons ici de la qualité des standards produits à la lumière de l'ensemble des résultats présentés aux chapitres 4 et 5.

La spectroscopie Raman a permis d'observer plusieurs phases secondaires en faible quantité dans certains standards, dont plusieurs n'avaient pas été observées lors de la caractérisation microstructurale présentée au chapitre 4. Par exemple, le signal intense mesuré à 197 et 214  $\text{cm}^{-1}$  de la phase NiSi, dont l'intensité est d'un ordre de grandeur plus élevé que tous les autres pics Raman observés, permet de détecter facilement cette phase à l'aide de la spectroscopie Raman. Ainsi, on peut observer clairement la présence de NiSi dans le spectre du standard de  $\text{Ni}_2\text{Si}$  à la Figure 5.10, alors que cette phase n'avait été observée par aucune autre technique de caractérisation. La présence de  $\text{Ni}_2\text{Si}$  dans le standard de  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$  a également pu être observée, ainsi que la présence de Si dans le standard de  $\text{NiSi}_2$ . Cette dernière observation corrobore par ailleurs la mesure combinée de MET et SRX effectué sur ce standard. Il est important de rappeler ici que les échantillons observés par spectroscopie Raman et MET ne sont pas semblables et que les résultats MET ne correspondent pas aux échantillons standards utilisés tout au long du mémoire. Un faible pic à 519  $\text{cm}^{-1}$  dans le spectre du standard de  $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$  indique également que de légères traces de Si sont également présentes dans cet échantillon. Considérant que nos standards sont homogènes et que la concentration de ces phases secondaires est constante à travers les quarts de gaufres qui ont été recuits, il est raisonnable de penser que la concentration de la deuxième phase n'excède pas les 1%. Cette faible concentration influencerait peu les résultats des mesures du chapitre 5 et les standards sont toujours considérés comme monophasés, excepté pour Ni<sub>3</sub>Si. Bien que la

sensibilité de la spectroscopie Raman soit très grande, il est important de mentionner qu'elle ne permet d'observer la présence de Ni.

Comparé aux autres standards ayant servi à obtenir les propriétés physico-chimiques des siliciures de nickel lors de travaux antérieurs, nos standards ont été caractérisés de manière beaucoup plus approfondie et en utilisant des techniques de caractérisation dont la sensibilité dépasse celle de la DRX et la SIRD. A la connaissance de l'auteur, ces standards sont les seuls ayant fait l'objet d'une caractérisation Raman pour déterminer les phases présentes dans l'optique de mesurer des propriétés physico-chimiques autres que les pics Raman caractéristiques. Le fait que nous ayons pu observer des traces de phases secondaires dans la plupart des standards avec des techniques de caractérisation très sensibles appuie d'ailleurs notre raisonnement présenté à la section 4.4.1 du chapitre 4, considérant qu'il est technologiquement ardu d'obtenir un ratio Ni/Si correspondant exactement à la stœchiométrie du siliciure de nickel désiré lors du dépôt des couches minces.

Parmi tous les standards produits, seul celui de  $\text{Ni}_3\text{Si}$  ne semble pas être suffisamment monophasé pour pouvoir être certain des propriétés physico-chimiques mesurées. La qualité de ce standard est passable à plusieurs niveaux : **1)** les mesures MET et SIRD ont démontré la présence d'une quantité de Ni non réagi au centre de la couche, estimée à 5% volumique ; **2)** la rugosité de surface est importante, malgré la basse température de trempe choisie ; **3)** l'adhérence de la couche mince au substrat est pauvre et la couche de  $\text{Ni}_3\text{Si}$  se détache du substrat par la simple force électrostatique. Afin de produire un standard de  $\text{Ni}_3\text{Si}$  de bonne qualité, d'autres analyses de rampe de recuit devraient être effectuées sur les dépôts actuels. Afin d'assurer la diffusion complète de la couche de nickel tout en conservant une rugosité de surface la plus faible possible, une série d'analyse sur des recuits isothermes à des températures situées entre 610 et 650°C devrait être effectuée et la microstructure de ces échantillons analysée par RBS. Si ce changement dans la méthodologie de production de standard ne permet toujours pas d'obtenir un standard de  $\text{Ni}_3\text{Si}$  monophasé, d'autres dépôts devront être effectués afin d'obtenir le ratio Ni/Si de 3 :1.

## 6.2 Propriétés physico-chimiques

La caractérisation microstructurale exhaustive effectuée sur chacun des standards nous a donné les outils nécessaires pour l'interprétation des résultats du chapitre 5. A notre connaissance, cette étude est la seule à avoir englobé les six siliciures de nickel stable à température ambiante. Nous avons comparé les valeurs des propriétés physico-chimiques de chacun des siliciures de nickel entre elles puisqu'elles proviennent de mesures de standards ayant une microstructure relativement semblable, effectuées dans les mêmes conditions. De plus, les valeurs bien connues de  $\text{Ni}_2\text{Si}$ ,  $\text{NiSi}$  et  $\text{NiSi}_2$  nous permettent de comparer nos résultats avec ceux de la littérature et ainsi donner un point de référence aux valeurs des propriétés des phases  $\text{Ni}_3\text{Si}$ ,  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$  et  $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$  qui n'avaient pas été étudiées auparavant.

Les mesures de résistivité et de spectroscopie Raman des phases  $\text{Ni}_2\text{Si}$ ,  $\text{NiSi}$  et  $\text{NiSi}_2$  indiquent que nos valeurs concordent quantitativement avec celles répertoriées dans la littérature. Nos spectres des constantes optiques de ces phases concordent uniquement d'un point de vue qualitatif avec ceux de la littérature. Il semble que les spectres des constantes optiques soient étroitement reliés à la microstructure des échantillons observés. Considérant qu'aucun groupe n'a présenté de résultats ayant une concordance quantitative avec les autres résultats répertoriés dans la littérature, un accord qualitatif avec la littérature est tout à fait acceptable pour nos spectres de constantes optiques. Considérant la caractérisation exhaustive effectuée sur nos échantillons standards et notre connaissance de leur microstructure, il est raisonnable de croire que nos résultats représentent bien les propriétés physicochimiques des siliciures de nickel.

Les valeurs de ces trois dernières propriétés ont été mesurées pour les phases  $\text{Ni}_3\text{Si}$ ,  $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$  et  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$ . Les valeurs de résistivité de ces phases sont toutes plus basses que celles répertoriées dans le Tableau 2.1. Ce trait caractéristique pourrait être expliqué par une différente microstructure de nos échantillons, puisque la moitié des valeurs

répertoriées proviennent de mesures effectuées sur des échantillons massifs alors que la microstructure des échantillons des autres valeurs n'est pas connue. Les mesures de résistivité en température ont démontré que tous les siliciures de nickel ont un comportement métallique, ce qui était attendu. Cette conclusion est corroborée par l'allure des spectres des constantes optiques, qui ne comportent aucune transition abrupte comme on peut observer dans le spectre des semiconducteurs. Les positions des pics Raman se situent toutes dans la plage associée à l'énergie des liaisons Ni-Si des phases  $\text{Ni}_2\text{Si}$ ,  $\text{NiSi}$  et  $\text{NiSi}_2$ , soit entre 100 et 400 cm. Les valeurs de la constante optique 'k' mesurée par ellipsométrie sont suffisamment élevées pour assurer que moins de 0,01% provient du matériel sous les 200 nm de siliciures, assurant ainsi que le signal mesuré est uniquement dû à la couche mince de siliciure

La faible qualité du standard de  $\text{Ni}_3\text{Si}$  mentionné dans la section précédente a eu certaines répercussions sur les mesures de propriétés mesurées : 1) la présence d'une couche centrale de Ni ou d'un oxyde à la surface n'a pas permis de déterminer avec exactitude les spectres de dispersion des constantes optiques entre 0,70 et 0,95 eV ; 2) l'adhérence de la couche mince au substrat étant pauvre, la couche de  $\text{Ni}_3\text{Si}$  se détachait du substrat après son immersion lors des mesures de taux de gravure en solution aqueuse ; conséquemment, le taux de gravure n'a pu être déterminé.

### 6.3 Potentiel pour la caractérisation *in situ*

Considérant les difficultés à distinguer sans ambiguïté certaines phases lors de l'analyse des diagrammes de DRX, il est intéressant de discuter du potentiel de certaines techniques de caractérisation afin de complémer la DRX dans le système de caractérisation *in situ* présenté dans la section 3.2.4. En plus de fournir des informations complémentaires à la DRX, un montage utilisant une autre technique de caractérisation principale rendrait la mesure possible dans un laboratoire conventionnel car le montage actuel nécessite une source synchrotron. Trois techniques de caractérisation sont discutées dans cette sous-section, soient la SUPRT, l'ellipsométrie et la spectroscopie

Raman. Le choix de celles-ci pour une caractérisation *in situ* repose principalement sur le fait que le signal analysé est généré par un faisceau laser, qui peut facilement être dirigé sur l'échantillon dans la chambre de recuit à l'aide d'un port optique.

La SUPRT peut mesurer un signal interprétable avec un temps d'acquisition inférieur à la seconde, ce qui pourrait permettre une mesure en temps réel lors du recuit. Cependant, certaines limitations remettent en question le potentiel de cette technique pour étudier efficacement la séquence de formation des siliciures de nickel. Premièrement, la faible étendue des valeurs des vitesses acoustiques des siliciures de nickel, conjointement au fait que la SUPRT nécessite la connaissance exacte de l'épaisseur pour pouvoir analyser les courbes de variation de l'indice de réfraction de la couche mince, fait que cette technique de caractérisation a un très faible pouvoir de distinction entre les siliciures de nickel. Deuxièmement, les siliciures doivent être présents sous forme de couches minces latéralement homogène. Finalement, l'utilisation d'un laser de type pulsé fait que le montage est plus complexe que le simple laser utilisé pour les mesures de rugosité.

L'ellipsométrie *in situ* est une technique de caractérisation qui a déjà été utilisée pour caractériser les phases se formant lors de recuit lent de couches de 25 nm de Ni sur substrat de Si[44]. Au cours de cette étude, les phases  $\text{Ni}_2\text{Si}$ ,  $\text{NiSi}$  et  $\text{NiSi}_2$  ont été identifiées comme faisant partie de la séquence de phases, mais les phases  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$  et  $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$  n'ont pas été observées. Plusieurs facteurs peuvent expliquer que ces phases n'ont pas été observées avec leur montage : 1) Le volume de  $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$  ou de  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$  formé n'est pas suffisant pour être observé, considérant que ces phases se forment généralement en présence d'une autre phase ; 2) Le signal est observé, mais est interprété comme une transition entre Ni et  $\text{Ni}_2\text{Si}$  ou  $\text{Ni}_2\text{Si}$  et  $\text{NiSi}$ ,

Il est donc raisonnable d'affirmer que la technique n'est pas en mesure d'identifier toutes les phases se formant durant le recuit, tel qu'observé par DRX *in situ*. De plus, cette technique est limitée à l'analyse de couches minces latéralement uniforme et certaines de nos précédentes études ont démontré que la croissance de certains siliciures de nickel peut être latérale et entraîner la production de couches minces inhomogène

latéralement, ce qui génère un signal. Les constantes optiques mesurées dans cette situation seront donc une moyenne des constantes optiques des phases présentes. Finalement, la comparaison des spectres des constantes optiques avec ceux de la littérature effectuée dans la section 5.3 laisse croire que le spectre des constantes optiques des phases est sensible à la microstructure des couches minces. Par conséquent, il est difficile d'obtenir un spectre de référence pour chacun des siliciures de nickel qui pourrait être utilisé pour comparer les données et identifier les phases présentes avec certitude.

La spectroscopie Raman permet une nette distinction entre les différents siliciures, peu importe l'agencement des couches minces et des phases à l'intérieur de celles-ci. Le montage est également relativement simple, puisqu'on peut utiliser le laser déjà existant pour générer le signal Raman. Cependant, considérant le grand temps d'acquisition utilisé pour acquérir nos spectres (120 secondes et plus) et quelques résultats préliminaires sur la qualité du signal en fonction du temps, cette technique ne permet pas de recueillir un signal suffisamment intense dans un court laps de temps pour permettre une mesure en temps réel. Les ajustements nécessaires sur un montage uniquement dédié à la spectroscopie Raman pour obtenir un signal de qualité laissent croire qu'il sera très difficile d'obtenir un signal de qualité acceptable avec un spectromètre Raman intégré à un four à recuit.

Il est toutefois important de noter que parmi toutes les techniques de caractérisation utilisées au cours du projet, la spectroscopie Raman est celle permettant la meilleure distinction des phases. Chaque phase, exceptés  $\text{Ni}_3\text{Si}$  et  $\text{Ni}$ , possède un ensemble de pics Raman caractéristiques, dont la position et la forme ne correspondent pas à celles des autres phases. Des mesures *ex situ* sur des échantillons trempés à différentes températures de recuit pourront permettre de complémenter les informations obtenues à partir du système de caractérisation *in situ* déjà disponible.

## Chapitre 7 Conclusions et recommandations

### 7.1 Conclusions

#### 7.1.1 Production et caractérisation des standards

La production de standards de siliciures de nickel a été réalisée en utilisant un triple dépôt de couches de Si, Ni et Si. Le calcul préalable des épaisseurs des couches en fonction de la densité des siliciures a permis de former une couche mince voisinant les 200 nm pour tous les standards. La présence de deux interfaces Si/Ni des échantillons après dépôt résulte en deux fronts de croissance lors du recuit. Les standards de silicium de nickel sont par conséquent formés de deux couches de grains de 100 nm.

Le système de caractérisation *in situ* s'est révélé un outil efficace pour déterminer la température optimale de recuit des standards. Il a de plus permis l'observation de la séquence de phase pour la formation de tous les siliciures de nickel stables à température ambiante. Dans tous les cas, la première phase à se former est  $\text{Ni}_2\text{Si}$ , ce qui est conforme avec les résultats publiés dans la littérature.

Les techniques de caractérisation utilisées pour la caractérisation microstructurale ont permis l'observation de phases secondaires (entre parenthèses) dans les standards suivants :  $\text{Ni}_3\text{Si}$  (Ni saturé en Si et  $\text{Ni}_3\text{Si}_{12}$ ),  $\text{Ni}_2\text{Si}$  ( $\text{NiSi}$ ),  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$  ( $\text{Ni}_2\text{Si}$ ) et  $\text{NiSi}_2$  (Si pur). Cependant, les traces de  $\text{NiSi}$  et de  $\text{Ni}_2\text{Si}$  dans les standards de  $\text{Ni}_2\text{Si}$  et de  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$  ont été observées uniquement par spectroscopie Raman. Ceci laisse croire que seul un faible pourcentage de la phase secondaire est présent. Excepté pour le standard de  $\text{Ni}_3\text{Si}$ , le volume de la phase secondaire n'est pas jugé suffisamment important pour qu'il puisse influencer sensiblement les mesures des propriétés physico-chimiques.

### 7.1.2 Propriétés physicochimiques et techniques de caractérisation

Les mesures de résistivité quatre pointes *in situ* ont démontré que les siliciures de nickel présentaient tous une augmentation linéaire de leur résistivité en fonction de la température, avec une légère déviation quadratique. Ce comportement confirme le caractère métallique des siliciures de nickel.

Les mesures SUPRT ont permis de mesurer pour la première fois les vitesses acoustiques de chacun des siliciures de nickel, qui se situent entre 6,08 et 7,70 km/s. La résolution de la technique se doit d'être étudiée pour le signal provenant de couches ultra minces ainsi que l'intégration d'un montage sur un four à recuit afin de savoir si cette technique de caractérisation se prête à l'étude de la séquence de phase. Le fait qu'elle ne permet pas de déterminer les phases en présence s'il y a coexistence de deux phases dans une même couche si celle-ci n'est pas homogène latéralement pourrait limiter son potentiel.

Le caractère métallique des siliciures de nickel a également pu être observé par le biais des mesures ellipsométriques. La mesure des spectres à deux angles d'incidence différents a permis de conclure que les couches de siliciures de nickel des standards étaient homogènes sur l'épaisseur sondée, qui est inférieure à 200 nm. Seule la mesure du standard de  $\text{Ni}_3\text{Si}$  a donné des spectres différents selon l'angle d'incidence, venant soit confirmer la présence de Ni au centre de la couche mince ou témoigner de la présence d'une possible couche d'oxyde à la surface de l'échantillon. L'ellipsométrie ne permettant pas de déterminer sans ambiguïté un mélange de 2 phases, celle-ci ne semble pas être la meilleure technique à développer pour améliorer nos connaissances de la séquence de phase des siliciures de nickel. L'étude a permis d'ajouter le spectre des constantes optiques des phases  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$  et  $\text{Ni}_3\text{Si}_{12}$ , qui ne sont pas disponibles dans la littérature actuelle.

Les mesures Raman ont permis d'identifier les pics caractéristiques de chacune des phases. Les phases  $\text{NiSi}$ ,  $\text{Ni}_2\text{Si}$  et  $\text{NiSi}_2$  possèdent les pics les plus intenses de tous les siliciures, facilitant la détection de ces phases même en faible quantité. Les pics caractéristiques des phases  $\text{Ni}_3\text{Si}_{12}$  et  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$  ont été observés pour la première fois en

spectroscopie Raman, à notre connaissance. Bien que les pics de ces phases soient d'intensité plus faible que ceux des phases  $\text{Ni}_2\text{Si}$ ,  $\text{NiSi}$  et  $\text{NiSi}_2$  déjà répertoriés, les positions des pics les plus intenses, distinctes de celles des autres phases, permettent une identification non ambiguë à l'aide de cette technique. Aucun pic Raman n'a été observé pour l'échantillon de  $\text{Ni}_3\text{Si}$ . Il est important de mentionner que cette technique devrait maintenant faire partie de l'éventail d'outils de caractérisation qui est utilisé pour étudier la formation des siliciures de nickel. Des mesures *ex situ* sur des échantillons trempés à des températures spécifiques permettrait de lever certaines ambiguïtés d'indexation qui sont souvent rencontrées dans l'analyse des diagrammes DRX *in situ*.

Les taux de gravure des phases ont été déduits pour trois différentes concentrations d'acide Piranha ainsi qu'une solution RCA2 à 65°C et pour Aqua Regia ainsi qu'une solution de HF diluée à 40°C. Les solutions Piranha et Aqua Regia sont de bonnes candidates pour la gravure sélective du nickel par rapport au  $\text{NiSi}$ . Les mesures effectuées sur les gravures de siliciures dans une solution de HF diluée ont démontré que la gravure était entravée par la formation d'une couche de passivation et le taux de gravure est par conséquent dépendant du temps d'immersion de l'échantillon dans la solution. Une conclusion importante est que la solution RCA2 grave les siliciures riches en métal. Considérant que l'industrie tente de plus en plus à former le contact de siliciure à basse température, cela augmente les chances de retrouver des phases riches en métal dans le contact de  $\text{NiSi}$ . L'utilisation de la solution RCA2 pour une procédure de nettoyage durant la production du circuit lorsque les contacts de siliciure sont exposés pourrait avoir des conséquences importantes.

## 7.2 Perspectives

Maintenant qu'une méthodologie de production de standards de siliciures de nickel a été développée et éprouvée, que nous connaissons bien les caractéristiques microstructurales des standards produits et que les propriétés physico-chimiques recherchées ont pu être déterminées, on peut facilement penser à plusieurs expériences permettant d'approfondir certains aspects du projet ou d'élargir le spectre de nos connaissances sur les siliciures de nickel. Les sous-sections suivantes présentent quelques-unes des expériences qui pourraient être réalisées.

### 7.2.1 Oxydation thermique des échantillons

La formation d'un oxyde conjointement à celle du siliciure désiré NiSi lors du procédé SALICIDE peut porter atteinte à la qualité du contact formé de plusieurs façons : **1)** en dégradant la qualité structurale du NiSi ; **2)** en retardant ou en accélérant la formation du NiSi, ce qui peut entraîner la présence d'un deuxième siliciure et ainsi augmenter la résistance du contact ; **3)** en augmentant la résistivité globale du contact par la présence d'un oxyde. Comme le Ni est un matériau ayant tendance à s'oxyder facilement, son comportement en présence d'oxygène pourrait être un enjeu important lors de la fabrication des contacts de NiSi. L'objectif premier est donc d'étudier la nature et la vitesse de formation des oxydes se formant sur les différents siliciures déjà formés.

Il s'agit d'observer le taux d'oxydation des siliciures de nickel sous atmosphère d'oxygène à différentes températures, pour un éventail de temps d'exposition. L'épaisseur de la couche d'oxydation pourra être déterminée à l'aide de mesure d'ellipsométrie, considérant que les constantes optiques ont déjà été déterminées pour les siliciures de nickel. Ceci permettra du même coup d'obtenir les constantes optiques des oxydes se formant à la surface des siliciures de nickel et peut-être d'identifier la nature exacte de ceux-ci.

### 7.2.2 Étude SPX de la surface des échantillons

Il existe plusieurs références mentionnant les énergies de liaison de  $\text{Ni}_2\text{Si}$ ,  $\text{NiSi}$  et  $\text{NiSi}_2$ , mais aucune n'a étudié les phases  $\text{Ni}_3\text{Si}_{12}$ ,  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$  et  $\text{Ni}_3\text{Si}$ . Le premier objectif est donc de palier ce manque de référence en utilisant nos standards. La première étape consistera donc à obtenir les spectres de spectroscopie des rayons X (X-Ray Photoelectron Spectroscopy en anglais) des siliciures de nickel à l'état pur, sans couche contaminante à la surface. Ceci sera réalisé en faisant l'acquisition de plusieurs spectres en profondeur, en utilisant la gravure par ions d'argon. Les facteurs de sensibilité des éléments Ni et Si devront ensuite être calibrés suivant les spectres obtenus pour les différents siliciures, afin de pouvoir quantifier les mesures.

Les données récoltées pourront servir de bases pour approfondir et complémenter des études précédentes. Ainsi, il serait intéressant de faire une étude de la nature des couches en surface après les divers traitements de gravure, afin de mieux comprendre les mécanismes impliqués en surface et qui causent la formation d'une couche de passivation lors de la gravure par HF dilué. Également, la SPX peut être utilisée pour étudier les siliciures de nickel oxydés et observés préalablement par ellipsométrie, afin de valider la nature des oxydes observés par cette dernière technique.

### 7.2.3 Approfondissement des mesures de taux de gravure

Les mesures de gravure ont permis d'observer certaines tendances des taux de gravure selon le ratio Ni/Si des siliciures pour les solutions de gravure les plus communes. La méthodologie utilisée ne garantie pas la reproductibilité des résultats puisque chaque expérience n'a été effectuée qu'une fois. Afin de pouvoir valider les valeurs de taux de gravure mesurés, une approche statistique devrait être privilégiée. De plus, afin de valider les résultats, l'épaisseur devrait être mesurée par une technique secondaire, soit par SIRD, MET, microscopie à force atomique ou réflexivité des rayons

X. Finalement, une étude complète devra comporter des observations de la qualité de la surface avant et après gravure.

#### **7.2.4 Détermination du coefficient de Poisson par mesures de contraintes thermiques**

Les mesures de SUPRT effectuées ont permis d'obtenir les vitesses acoustiques des siliciures de nickel, mais ces résultats ne peuvent être comparés avec la littérature que s'ils sont convertis en module de Young. Ceci nécessite toutefois de connaître les coefficients de Poisson, qui ne sont répertoriés pour aucun des siliciures et qui peuvent être déduits à l'aide de mesures de déflection de gaufres selon les contraintes thermiques.

Ces mesures nécessitent le dépôt d'une couche mince d'un siliciure particulier sur deux types de substrat oxydé différents, soit des gaufres rondes de Si et de Ge, d'au moins 2 pouces de diamètre. La déflection de ces substrats selon l'évolution de la contrainte thermique dépend des modules de Young et des coefficients de Poisson des substrats, qui sont connus, et du module de Young et du coefficient de Poisson de la couche, qui sont à déterminer.

#### **7.2.5 Étude des propriétés physico-chimiques des siliciures de nickel formé sur substrat cristallin**

Les propriétés physicochimiques des siliciures de nickel ont été étudiées dans ce projet sous forme de couches minces sur une surface de  $\text{SiO}_2$ , avec un volume de matériel fixe pour correspondre à la stœchiométrie d'un des siliciures de nickel. Le support mécanique de même que l'épaisseur des couches minces de nos échantillons peuvent influencer de façon notable la microstructure de nos échantillons et l'on peut s'attendre à mesurer des valeurs légèrement différentes des propriétés pour des échantillons ayant été produits sur substrat de Si, à des épaisseurs différentes.

Considérant que l'industrie de la microélectronique s'intéresse actuellement aux siliciures de nickel pour la formation de contact sur silicium cristallin et polycristallin, il sera important de mesurer les propriétés physicochimiques des siliciures de nickel formés à partir de ce type de silicium et de les comparer avec les mesures effectuées dans ce projet. Le défi sera de réussir à isoler, à l'aide de recuits isothermes, une seule et unique phase alors que des phases comme  $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$  et  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$  semble toujours coexister avec d'autres phases.

## BIBLIOGRAPHIE

1. *Handbook of High Temperature Compounds: Properties, Production and Applications* .
2. M. O. Aboelfotoh, H. M. Tawancy, and F. M. d'Heurle, *Applied Physics Letters* **50**, 1453 (1987).
3. M. Amiotti, A. Borghesi, G. Guizzetti, and F. Nava, *Physical Review B (Condensed Matter)* **42**, 8939 (1990).
4. J. E. E. Baglin, H. A. Atwater, D. Gupta, and F. M. D'Heurle, *Thin Solid Films* **93**, 255 (1982).
5. L. Brunetti and E. Monticone, *Measurement Science & Technology* **4**, 1244 (1993).
6. F. Cacho *et al.*, *2005 Materials Research Society Spring Meeting, Mar 28-Apr 1 2005*, Materials Research Society Symposium Proceedings (Materials Research Society, Warrendale, PA 15086, United States, San Francisco, CA, United States, 2005), p. 429.
7. W. K. Chu *et al.*, *Applied Physics Letters* **25**, 454 (1974).
8. F. d'Heurle *et al.*, *Journal of Applied Physics* **55**, 4208 (1984).
9. F. M. d'Heurle and P. Gas, *Journal of Materials Research* **1**, 205 (1986).
10. F. M. d'Heurle and C. S. Petersson, *Thin Solid Films* **128**, 283 (1985).
11. C. Detavernier, C. Lavoie, and F. M. d'Heurle, *Journal of Applied Physics* **93**, 2510 (2003).
12. S. K. Donthu *et al.*, *Applied Physics A (Materials Science Processing)* **A79**, 637 (2004-).
13. L. Duclaux, *Carbon* **40**, 1751 (2002).
14. J. P. Gambino and E. G. Colgan, *Materials Chemistry and Physics* **52**, 99 (1998-).
15. H. T. Grahn, H. J. Maris, and J. Tauc, *IEEE Journal of Quantum Electronics* **25**, 2562 (1989).
16. J. M. E. Harper, C. Jr. Cabral, and C. Lavoie, *Annual Review of Materials Science* **30**, 523 (2000).
17. W. Henrion and H. Lange, *Physica Status Solidi B* **112**, 57 (1982).
18. Hong-Wen Chen and Juh-Tzeng Lue, *Journal of Applied Physics* **59**, 2165 (1986).
19. R. S. Howell, G. Sarcona, S. K. Saha, and M. K. Hatalis, *Journal of Vacuum Science & Technology A (Vacuum, Surfaces, and Films)* **18**, 87 (2000).
20. Y. Hu and S. P. Tay, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **16**, 1820 (1998).

21. A. Humbert and A. Cros, *Journal De Physique Lettres* **44**, 929 (1983).
22. J. R. Jimenez *et al.*, *Journal of Applied Physics* **66**, 2738 (1989).
23. M. H. Juang, M. J. Tsai, M. C. Hu, and C. J. Yang, *Solid-State Electronics* **42**, 1953 (1998-).
24. B. A. Julies, D. Knoesen, R. Pretorius, and D. Adams, *Thin Solid Films* **347**, 201 (1999).
25. C. Lavoie, C. Cabral Jr., F. M. D'Heurle, and J. M. E. Harper, *Proceedings of the Fifth International Conference on Diffusion in Materials (DIMAT 2000)*, Jul 17-21 2000, Diffusion and Defect Data. Pt A Defect and Diffusion Forum (Trans Tech Publications Ltd, Paris, France, 2001), p. 1477.
26. C. Lavoie, F. M. d'Heurle, C. Detavernier, and C. Jr. Cabral, *Microelectronic Engineering: European Workshop on Materials for Advanced Metallization 2003*, 9-12 March 2003 **70**, 144 (2003-).
27. P. S. Lee *et al.*, *Microelectronic Engineering* **51-52**, 583 (2000).
28. P. S. Lee *et al.*, *Electrochemical and Solid-State Letters* **3**, 153 (2000-).
29. D. W. Lynch, R. Rosei, and J. H. Weaver, *Solid State Communications* **9**, 2195 (1971).
30. K. Maex and M. van Rossum, *Properties of Metal Silicides* (INSPEC, London, 1995).
31. K. Maex and M. van Rossum, *Properties of Metal Silicides* (INSPEC, London, 1995).
32. Ming Qin, M. C. Poon, and C. Y. Yuen, *Sensors and Actuators A (Physical)* **A87**, 90 (2000).
33. T. Morimoto *et al.*, *IEEE Transactions on Electron Devices* **42**, 915 (1995-).
34. P. Nash and A. Nash, *Phase Diagrams of Binary Nickel Alloys* (1991).
35. M. Nicolet and S. S. Lau, *VLSI Electronics, Microstructure Science Vol. 6* .
36. N. F. Podgrushko, N. F. Selivanova, and L. A. Dvorina, *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Neorganicheskie Materialy* **10**, 150 (1974-).
37. M. C. Poon *et al.*, *Applied Surface Science* **157**, 29 (2000-).
38. R. Pretorius, J. M. Harris, and M.-A. Nicolet, *Solid-State Electronics* **21**, 667 (1978).
39. J. Rinderknecht *et al.*, *Microelectronic Engineering: European Workshop on Materials for Advanced Metallization 2003*, 9-12 March 2003 **70**, 226 (2003-).
40. C. Rivero *et al.*, *Applied Physics Letters* **87**, 041904 (2005).
41. G. V. Samsonov and I. M. Vinitskii, *Handbook of Refractory Compounds* (Plenum Press, New-York, 1980).
42. G. Sarcona, S. K. Saha, and M. K. Hatalis, *Electrochemical and Solid-State Letters* **1**, 233 (1998).

43. C. Thomsen, H. T. Grahn, H. J. Maris, and J. Tauc, *Physical Review B (Condensed Matter)* **34**, 4129 (1986).
44. M. Tinani *et al.*, *Journal of Vacuum Science & Technology B (Microelectronics and Nanometer Structures)* **19**, 376 (2001).
45. K. N. Tu, W. K. Chu, and J. W. Mayer, *Thin Solid Films* **25**, 403 (1975).
46. S. Valeri, U. Del Pennino, P. Lomellini, and P. Sassaroli, *Surface Science* **145**, 371 (1984).
47. S. Valeri, U. Del Pennino, and P. Sassaroli, *Surface Science* **134**, L537 (1983).
48. D.-X. Xu, S. R. Das, C. J. Peters, and L. E. Erickson, *Thin Solid Films* **326**, 143 (1998).
49. F. F. Zhao *et al.*, *Journal of Vacuum Science & Technology B (Microelectronics and Nanometer Structures)* **21**, 862 (2003-).

## ANNEXES

### Annexe 1 Méthodologie expérimentale

#### I.1 Résistivité quatre pointes

Dans cette section, le traitement mathématique menant à l'équation 3.7 pour le calcul de la résistance de feuille est présenté. On considère une densité de courant 'j' par les pointes aux extrémités dans la couche mince variant en fonction de l'épaisseur 'e' et du rayon 'r'. Le champ total E dans la couche est la somme des champs des deux pointes aux extrémités, désignés ici puit et source.

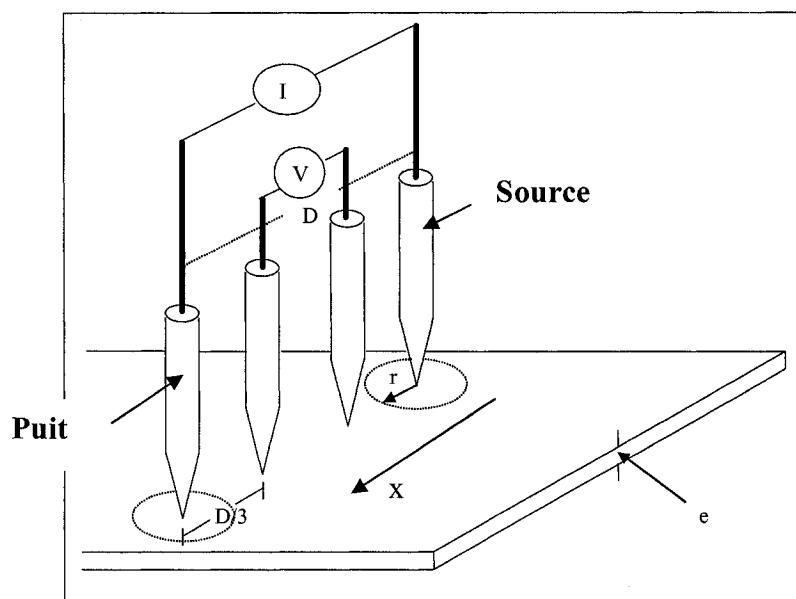


Figure 8.1 Schéma du montage de résistivité quatre pointes

Étant donné la superposition des courants aux deux pointes externes, la densité de courant  $j$  s'exprime par :

$$\vec{j} = \frac{2I}{Aire} = \frac{2I}{2\pi r \cdot e} \text{ et } \vec{j} = \sigma E \quad \text{Éq. 9.11}$$

$$\vec{E}_{TOT} = \vec{E}_{Source} + \vec{E}_{Puit} \quad \text{Éq. 9.12}$$

La propagation du champ électrique est en deux dimensions, puisque la couche mince est considérée comme un plan semi-infini. Le champ de la source et du drain s'exprime donc selon l'équation 9.13 :

$$\vec{E}_{Source,Puit} = \frac{2I}{2\pi\epsilon\sigma} \frac{1}{r} \quad \text{Éq. 9.13}$$

Si on exprime l'équation 9.12 en fonction des coordonnées cartésiennes, on obtient :

$$\vec{E}_{Total} = \frac{2I}{2\pi\epsilon\sigma} \left[ \frac{1}{\sqrt{x^2 + y^2}} \bullet \frac{x}{\sqrt{x^2 + y^2}} + \frac{1}{\sqrt{(D-x)^2 + y^2}} \bullet \frac{D-x}{\sqrt{(D-x)^2 + y^2}} \right] \quad \text{Éq. 9.14}$$

Considérant que les pointes sont alignées sur l'axe des x, la valeur de y est nulle. On exprime donc le champ total par :

$$\vec{E}_x = \frac{I}{\pi\epsilon\sigma} \left[ \frac{x}{x^2 + y^2} + \frac{D-x}{(D-x)^2 + y^2} \right] : y=0 \Rightarrow \vec{E}_x = \frac{I}{\pi\sigma} \left[ \frac{1}{x} + \frac{1}{D-x} \right] \quad \text{Éq. 9.15}$$

En utilisant la relation reliant le champ au voltage ainsi que la relation entre la résistivité de feuille et la conductance

$$V = - \int_{x_1}^{x_0} \vec{E}_x dx = - \frac{I}{\pi e \sigma} \int_{x_1}^{x_0} \left[ \frac{1}{x} + \frac{1}{D-x} \right] dx \quad \text{Éq. 9.16}$$

$$V = - \frac{I}{\pi e \sigma} \left[ \ln\left(\frac{x_0}{x_1}\right) - \ln\left(\frac{D-x_0}{D-x_1}\right) \right] \quad \text{Éq. 9.17}$$

$$R(\Omega / \text{square}) = \frac{1}{\sigma e} = \frac{1}{- \frac{I}{\pi e V} \left[ \ln\left(\frac{x_0}{x_1}\right) - \ln\left(\frac{D-x_0}{D-x_1}\right) \right] e} \quad \text{Éq. 9.18}$$

La notion de  $\Omega/\square$  provient de  $R = \frac{\rho L}{e \cdot l}$  où la longueur ‘L’ est égale à la largeur ‘l’, ce qui nous donne une valeur indépendante de la dimension du carré que l’on prend sur la surface étudiée. On obtient finalement la relation de la résistivité de feuille en fonction de V et I ainsi que des paramètres physiques du montage (distance inter-pointes)

$$R(\Omega / \text{square}) = \frac{\pi V}{- I \left[ \ln\left(\frac{x_0}{x_1}\right) - \ln\left(\frac{D-x_0}{D-x_1}\right) \right]} \quad \text{Éq. 9.19}$$

Ce modèle suppose que les mesures se font sur un échantillon en 2 dimensions (couche mince), puisque la propagation du champ est uniquement en 2 dimensions, et que l’échantillon a une aire infinie. L’expérimentation démontre que lorsque l’aire de l’échantillon diminue, la résistivité augmente, dû au fait que l’échantillon se comporte moins comme une surface infinie. La résistivité intrinsèque est obtenue en multipliant la résistivité de feuille par l’épaisseur du film.

## Annexe II Conception et caractérisation des échantillons

### II.1 Conception des échantillons

Tableau 8.1 Échantillons supplémentaires pour la variation du % de nickel

Phase	Pourcentage stœchiométrique	Pourcentage visé	Épaisseur nickel (nm)	Demi-épaisseur Si (nm)
Ni <sub>3</sub> Si	75	74,0	155,5	44,9
Ni <sub>3</sub> Si	75	76,0	149,3	48,0
Ni <sub>31</sub> Si <sub>12</sub>	72,1	73,1	146,2	49,3
Ni <sub>31</sub> Si <sub>12</sub>	72,1	74,1	140,3	52,2
Ni <sub>2</sub> Si	66,7	65,7	139,1	60,8
Ni <sub>2</sub> Si	66,7	67,7	133,2	63,7
Ni <sub>3</sub> Si <sub>2</sub>	60,0	59,0	116,9	68,4
Ni <sub>3</sub> Si <sub>2</sub>	60,0	61,0	111,6	71,0
NiSi	50,0	49,0	93,1	81,8
NiSi	50,0	51,0	88,4	84,2
NiSi <sub>2</sub>	33,3	32,3	57,1	99,9
NiSi <sub>2</sub>	33,3	34,3	53,2	101,8

### II.2 Patron DRX *in situ*

#### II.2.1 Correction de la longueur d'onde et de l'angle

Le Tableau 8.2 présente les positions  $2\theta$  des pics associés aux plans (111) et (200) du nickel à 100 et 350°C. En utilisant la position des pics (111) et (200) du Ni à 100°C et 350°C et l'équation 4.3, la position angulaire de ces deux pics est interpolée à température ambiante (25°C). L'équation 4.3 utilise le fait que le décalage angulaire observé dans les diagrammes de DRX peut être considéré linéaire sur l'intervalle de température où le pic est présent.

Connaissant la position angulaire de ces pics ainsi que la distance interplanaire des plans correspondants, le décalage angulaire du patron et la longueur d'onde exacte des rayons X ont pu être déterminée par itérations successives.

**Tableau 8.2 Longueur d'onde et décalages des diagrammes DRX *in situ* calculés selon les équations 4.3, 4.4 et 4.5**

Échantillon	pic (111) 100°C	pic (111) 350°C	pic (111) 25°C	pic (200) 100°C	pic (200) 350°C	pic (200) 25°C	Décalage	$\lambda$ (Å)
s2900	51,777	51,662	51,812	60,640	60,525	60,675	<b>0,500</b>	<b>1,793</b>
s2898	51,892	51,777	51,927	60,871	60,640	60,940	<b>1,100</b>	<b>1,816</b>
s2899	51,892	51,777	51,927	60,755	60,640	60,790	<b>0,400</b>	<b>1,794</b>
s2897	51,892	51,777	51,927	60,755	60,870	60,721	<b>0,000</b>	<b>1,781</b>
s2902	51,892	51,662	51,961	60,755	60,640	60,790	<b>0,200</b>	<b>1,788</b>
s2903	51,892	51,777	51,927	60,755	60,640	60,790	<b>0,400</b>	<b>1,794</b>
s2904	51,892	51,777	51,927	60,755	60,755	60,755	<b>0,200</b>	<b>1,787</b>
s2905	51,892	51,662	51,961	60,755	60,640	60,790	<b>0,200</b>	<b>1,788</b>
s2906	51,892	51,777	51,927	60,755	60,640	60,790	<b>0,400</b>	<b>1,794</b>
s2907	51,892	51,777	51,927	60,640	60,870	60,640	<b>-0,400</b>	<b>1,768</b>
s2908	51,892	51,777	51,927	60,640	60,640	60,640	<b>-0,350</b>	<b>1,770</b>
s2909	51,892	51,777	51,927	60,755	60,870	60,721	<b>0,000</b>	<b>1,781</b>
s2910	51,892	51,892	51,892	60,640	61,101	60,502	<b>-0,800</b>	<b>1,754</b>
s2911	51,892	51,777	51,978	60,755	60,755	60,755	<b>-0,100</b>	<b>1,779</b>
s2912	51,892	51,892	51,892	60,871	60,871	60,871	<b>1,000</b>	<b>1,812</b>
s2913	51,777	51,777	51,777	60,525	60,871	60,600	<b>0,300</b>	<b>1,786</b>
s2914	51,892	51,892	51,892	60,871	60,986	60,871	<b>1,000</b>	<b>1,812</b>
s2915	52,007	52,007	52,007	60,755	60,986	60,755	<b>-0,300</b>	<b>1,774</b>
s2947	52,963	52,819	53,006	61,887	61,743	61,930	<b>-0,400</b>	<b>1,803</b>
s2949	52,905	52,862	52,923	61,786	61,915	61,786	<b>-0,600</b>	<b>1,793</b>
s2950	52,991	52,862	53,035	61,815	61,930	61,815	<b>-1,100</b>	<b>1,781</b>
s2951	52,905	52,877	52,916	61,829	61,829	61,829	<b>-0,400</b>	<b>1,800</b>

### II.2.2 Indexation des pics des différents standards

Le Tableau 8.3 présente la position des pics corrigée à l'aide des valeurs du Tableau 8.2 pour deux températures (ne correspondant pas nécessairement à la température où on observe l'apparition ou la disparition de ce pic). La position de ces pics a été interpolée à 25°C de la même manière que celle utilisée dans le Tableau 8.2 et l'indexation des pics a été effectuée à partir de cette valeur et pour une longueur d'onde de 1,797 angströms. Pour certains pics, leur plage de stabilité en température était trop

courte et il a été impossible d'interpoler la position à température ambiante de manière réaliste.

Tableau 8.3 Position des pics à température ambiante et à  $\lambda=1,797$  angströms

Numéro d'échantillon	Phase indexée (hkl)	Position $T_1 (2\theta)$	$T_1$	Position $T_2 (2\theta)$	$T_2$	Pic ( $2\theta$ ) $\lambda=1,797$ ; $T=25^\circ\text{C}$
s2947	?	55,9	350	55,9	350	<b>55,303</b>
	?	57,9	350	57,9	350	<b>57,289</b>
	?	49,6	425	49,6	560	<b>48,972</b>
	?	52,7	425	52,6	560	<b>52,579</b>
	?	54,3	425	54,2	560	<b>53,809</b>
	?	55,8	425	55,8	560	<b>55,415</b>
	3/1 (111)	52,8	650	52,6	850	<b>52,707</b>
	3/1 (200)	61,7	650	61,5	850	<b>61,760</b>
s2903	31/12 (121)	48,8	430	48,4	750	<b>49,722</b>
	31/12 (122)	51,3	430	51,0	750	<b>52,260</b>
	?	52,9	430	53,0	750	<b>53,437</b>
	$\text{Ni}_3\text{Si}_{12}$ (300)	54,8	430	54,5	750	<b>55,576</b>
	$\text{Ni}_3\text{Si}_{12}$ (205)	57,0	430	57,0	750	<b>57,476</b>
	$\text{Ni}_3\text{Si}_{12}$ (302)			59,5	750	<b>60,00</b>
	$\text{Ni}_2\text{Si}$ (321)	49,1	475	48,8	850	<b>50,030</b>
s2904	$\text{Ni}_2\text{Si}$ (240)	51,4	475	51,2	850	<b>52,208</b>
	$\text{Ni}_2\text{Si}$ (203)	52,8	475	52,5	850	<b>53,758</b>
	$\text{Ni}_2\text{Si}$ (133)	57,1	475	56,8	850	<b>57,887</b>
	$\text{Ni}_2\text{Si}$ (142)			54,2	850	<b>54,711</b>
	$\text{Ni}_3\text{Si}_{12}$ (121)	49,1	421	49,0	600	<b>49,819</b>
s2907	3/2 (600)	51,5	421	51,4	600	<b>52,301</b>
	$\text{Ni}_3\text{Si}_{12}$ (115)	52,9	421	52,9	520	<b>53,459</b>
	$\text{Ni}_3\text{Si}_{12}$ (350)	54,9	421	54,9	520	<b>55,470</b>
	$\text{Ni}_3\text{Si}_{12}$ (031)	56,8	421	57,1	520	<b>56,534</b>
	$\text{Ni}_3\text{Si}_2$ (532)	60,8	520	60,5	800	<b>61,927</b>
	$\text{Ni}_3\text{Si}_2$ (512)	53,3	600	53,0	800	<b>54,494</b>
	31/12 (121)	49,1	425			<b>49,591</b>
s2910	31/12 (205)	57,0	425			<b>57,659</b>
	31/12 (214)	59,9	425			<b>60,748</b>
	31/12 (005)	51,4	425	51,3	850	<b>52,011</b>
	31/12 (115)	53,0	425			<b>53,623</b>
	31/12 (123)	54,9	425			<b>55,521</b>
	1/1 (211)	54,9	500	54,7	850	<b>55,844</b>

Numéro d'échantillon	Phase indexée (hkl)	Position T <sub>1</sub> (2θ)	T <sub>1</sub>	Position T <sub>2</sub> (2θ)	T <sub>2</sub>	Pic (2θ) λ=1,797 ; T=25°C
s2914	1/1 (103)	59,6	475	58,7	850	<b>61,532</b>
	Ni <sub>2</sub> Si (123)	53,0	375	53,2	450	<b>53,041</b>
	Ni <sub>2</sub> Si (110)	55,2	375	55,2	450	<b>56,800</b>
	Ni <sub>2</sub> Si (401)			59,6	450	<b>60,066</b>
	1/2 (200)	55,1	550	54,9	850	<b>56,022</b>

### II.2.3 Présentation des patrons de DRX *in situ*

Les patrons DRX *in situ* ont été regroupés selon les phases finales visées et afin d'aérer les figures, l'indexation des pics est étalée sur l'ensemble des patrons pour une même phase visée. A droite des patrons, une colonne a été ajoutée pour associer les mesures SIRD aux différents patrons, soit le pourcentage de nickel visé et celui obtenu. L'échantillon ayant été choisi comme standard est noté **standard** dans cette même colonne.

### Ni<sub>3</sub>Si Patrons *in situ* et indexation

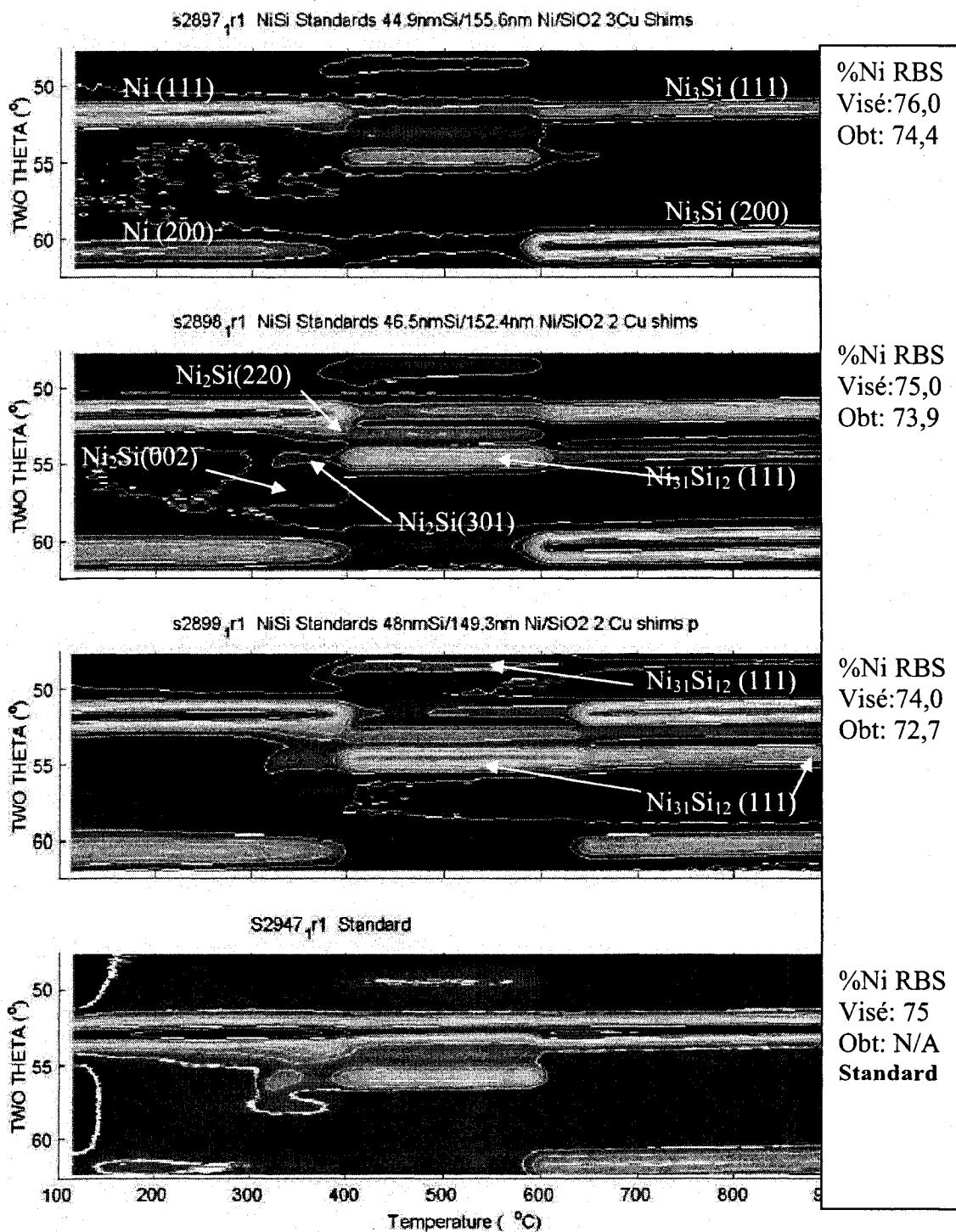


Figure 8.2 Patron DRX *in situ* de S2897-98-99 et S2947 (Ni<sub>3</sub>Si)

## Ni<sub>31</sub>Si<sub>12</sub> Patrons *in situ* et indexation

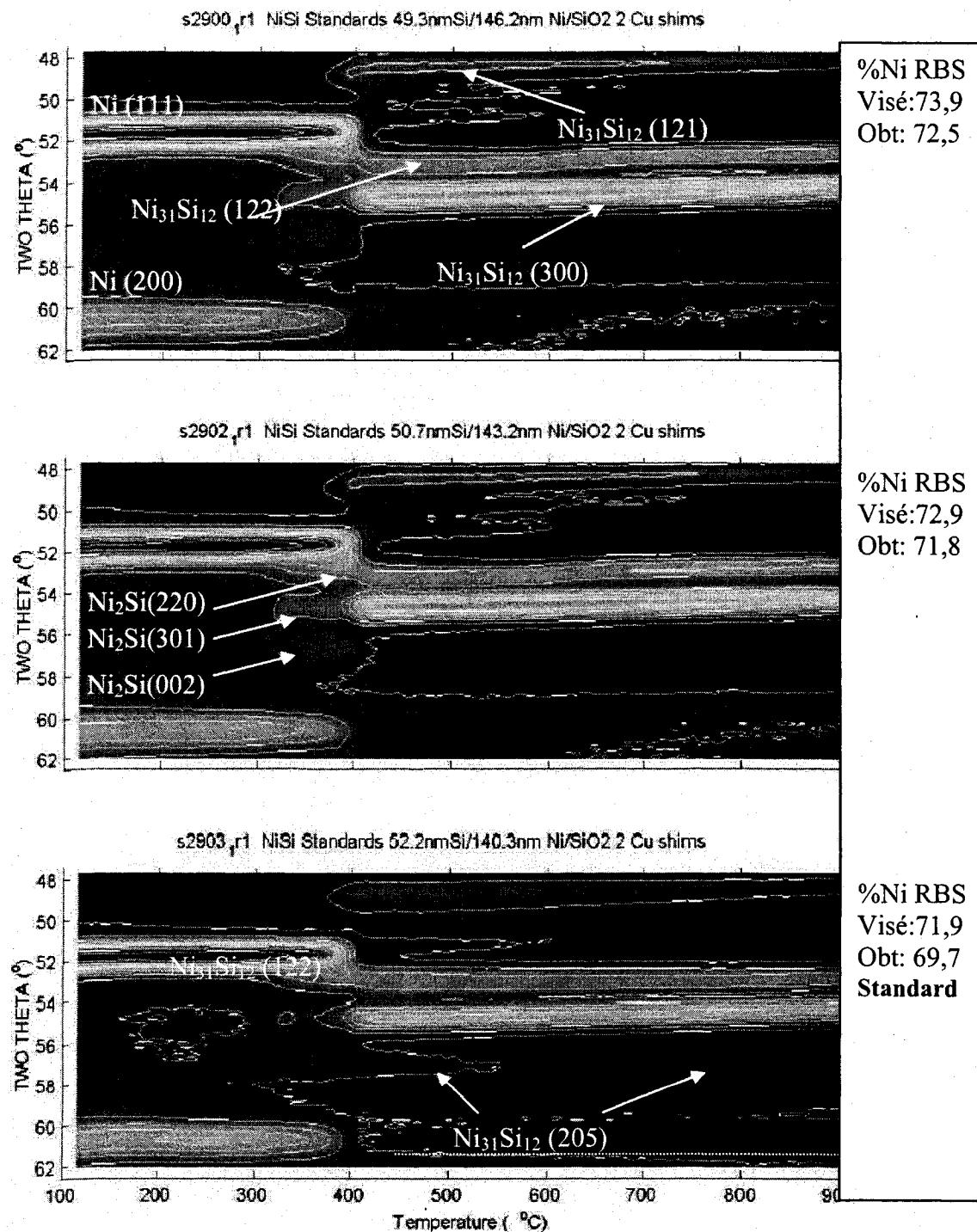


Figure 8.3 Patron DX *in situ* de S2900-02-03 (Ni<sub>31</sub>Si<sub>12</sub>)

## Ni<sub>2</sub>Si Patrons *in situ* et indexation

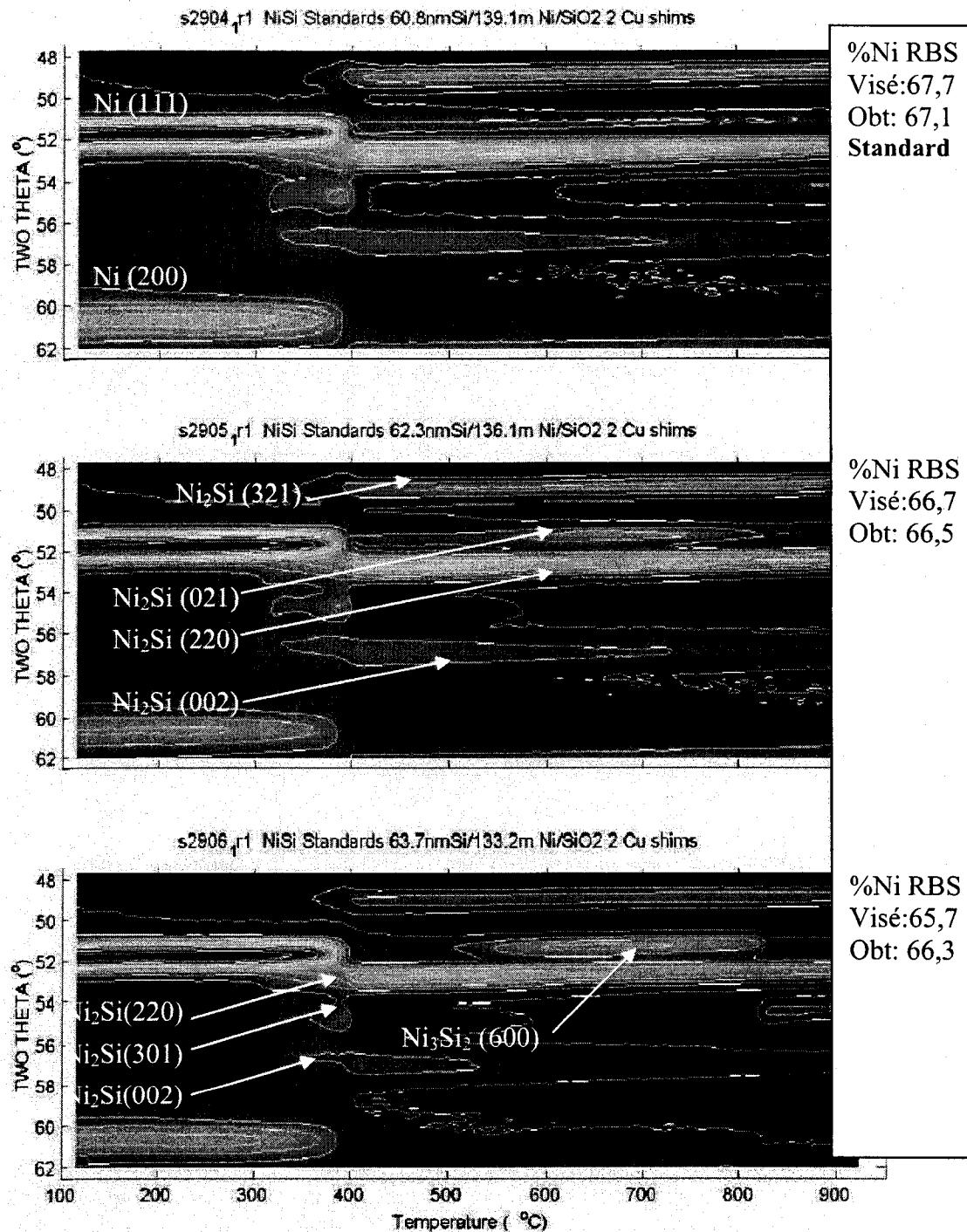


Figure 8.4 Patron DRX *in situ* de S2904-05-06 (Ni<sub>2</sub>Si) en fonction de T

## Ni<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> Patrons *in situ* et indexation

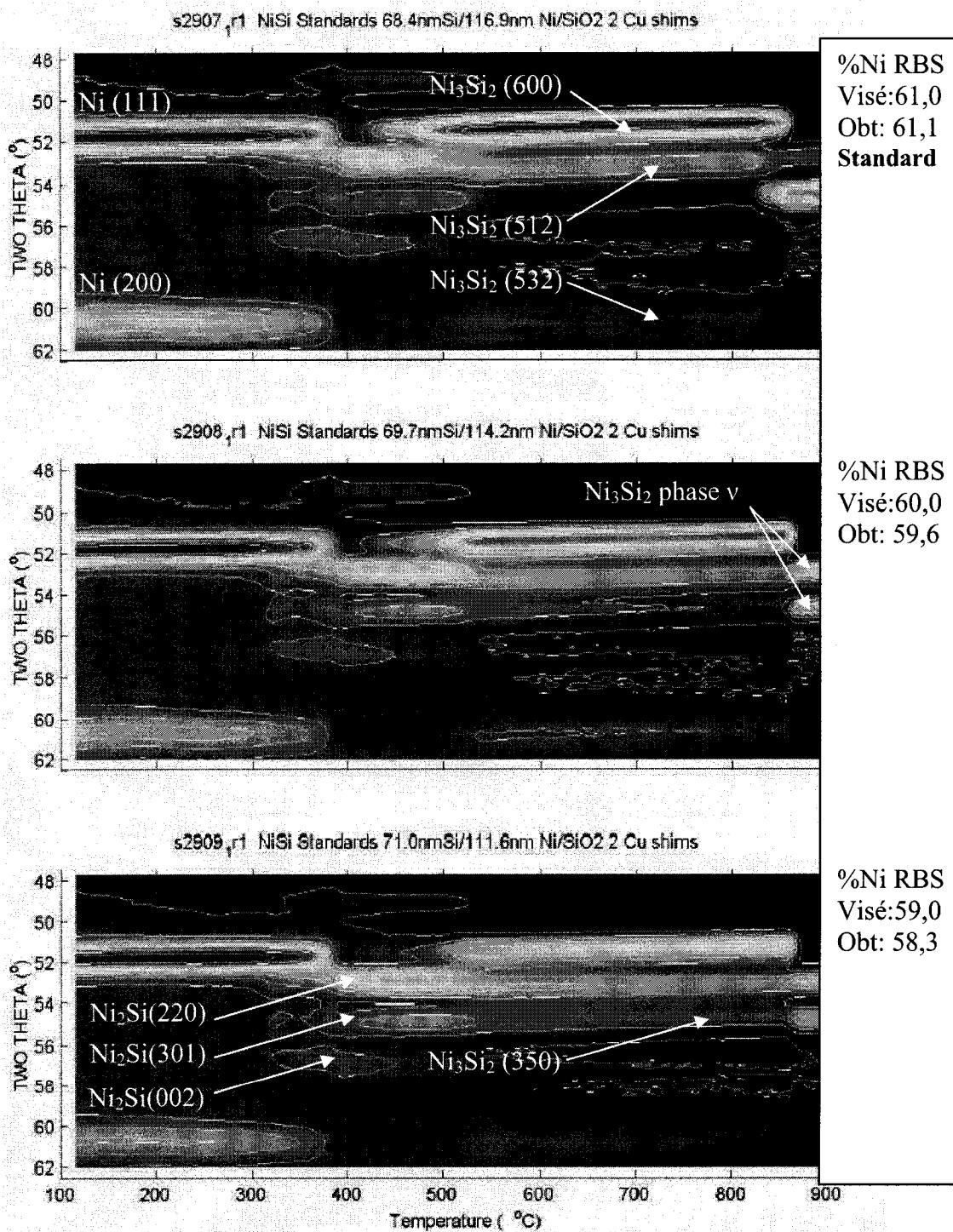


Figure 8.5 Patron de DRX *in situ* de S2907-08-09 (Ni<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>) en fonction de T

## NiSi Patrons *in situ* et indexation

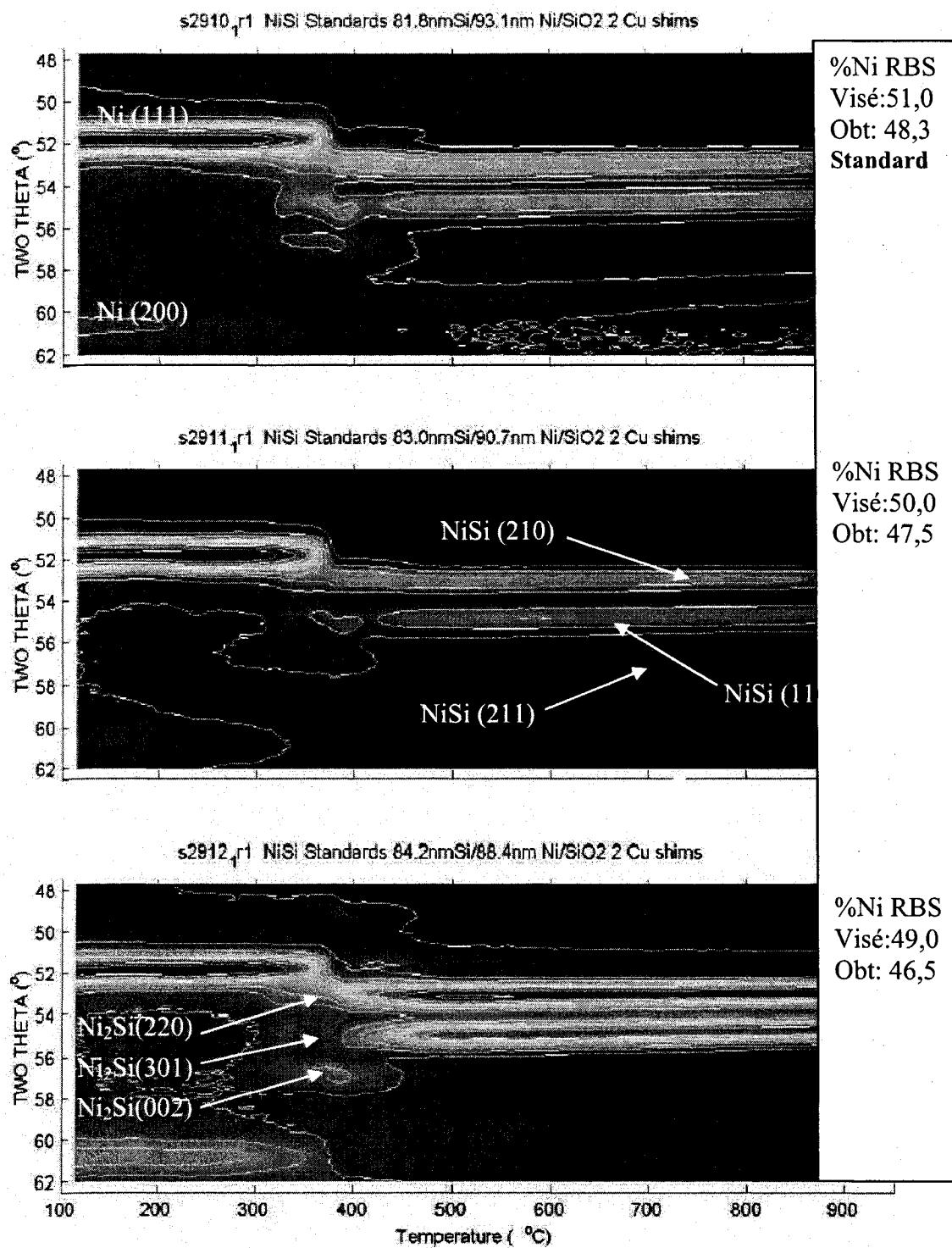


Figure 8.6 Patron de DRX de l'échantillon S2910 (NiSi) en fonction de T

## NiSi<sub>2</sub> Patrons *in situ* et indexation

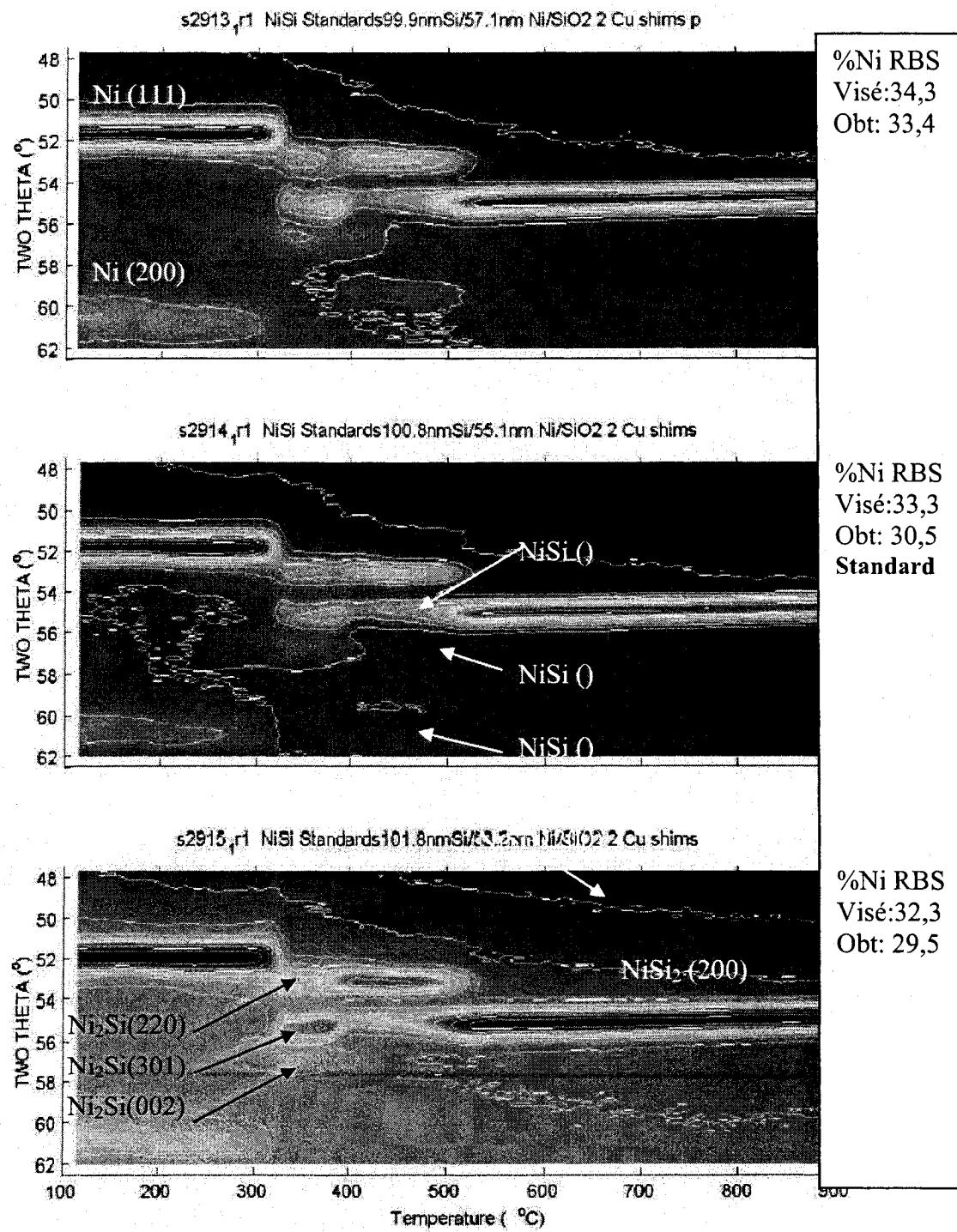


Figure 8.7 Patron DRX *in situ* de S2913-S2914-S2915

## II.3 Analyse complémentaires DRX de la séquence de phase de Ni<sub>3</sub>Si

### II.3.1 Plages complémentaires *in situ*

L'indexation des pics relative aux diagrammes DRX *in situ* des Figure 4.2, Figure 8.8 et Figure 8.9 est résumée dans le Tableau 8.4 pour une plage angulaire de 22 à 60° en 2θ. On y présente l'angle (non corrigé pour les valeurs d'angle inférieures à 48°), la température où le pic de diffraction apparaît et disparaît ainsi que le plan (hkl) et l'angle correspondant suggérés pour son indexation aux phases Ni<sub>3</sub>Si<sub>12</sub> et Ni<sub>2</sub>Si (selon les deux différentes fiches JCPDS). Les valeurs angulaires des plages 22-36° et 36-50° n'ont pu être corrigées par la même méthode que pour la plage 48-62°, car les diagrammes DRX ne contiennent pas deux pics pour lesquels l'indexation est certaine, tels que les deux pics de nickel des plans (111) et (200) observés à 52,0° et 61,8°.

Tableau 8.4 Indexation des pics de diffraction dans le diagramme de DRX *in situ* de S2947

Angle	Température de formation/disparition	Ni <sub>3</sub> Si <sub>12</sub> Angle/(hkl)	Ni <sub>2</sub> Si 03-0943 Angle/(hkl)	Ni <sub>2</sub> Si 73-2092 Angle/(hkl)
31,10	315/350	31,3 (013)(110)	31,5 (012)	31,2 (400)
35,80	315/350	35,7 (112)		
37,60	315/350	37,2 (021)		38,1 (111)
45,80	310/400		46,4 (132)	46,4 (211)
55,60	315/350	55,6 (123)(300)	55,8 (150)	
57,40	315/350	57,4 (205)		57,7 (002)
31,00	400/600	31,3 (013)(110)	31,5 (012)	31,2 (400)
32,10	400/600	32,5 (111)	32,0 (201)	31,7 (101)
40,16	400/600	40,2 (202)	39,2 (122)	
48,97	400/600	48,6 (210)	48,7 (113)	
52,58	400/600	52,0 (005)	52,5 (123)	52,3 (220)
53,80	400/600	54,0 (115)	54,0 (302)	53,7 (301)
55,40	400/600	55,6 (123)(300)	55,8 (150)	

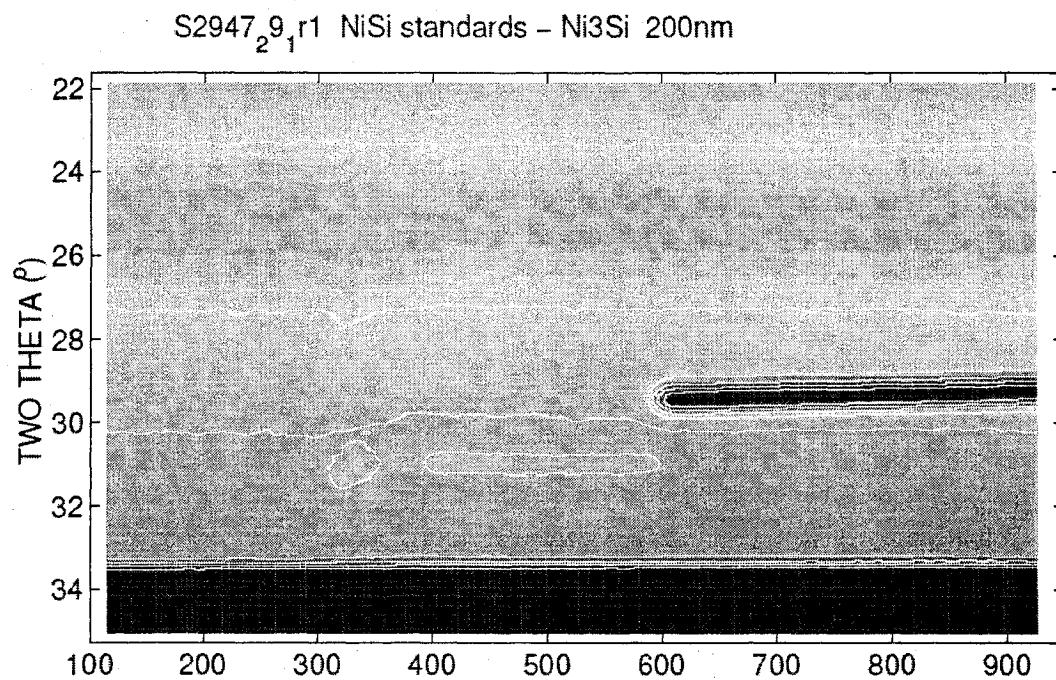


Figure 8.8 Diagramme de DRX *in situ* de S2947 (Ni<sub>3</sub>Si) sur la plage 22 à 36°

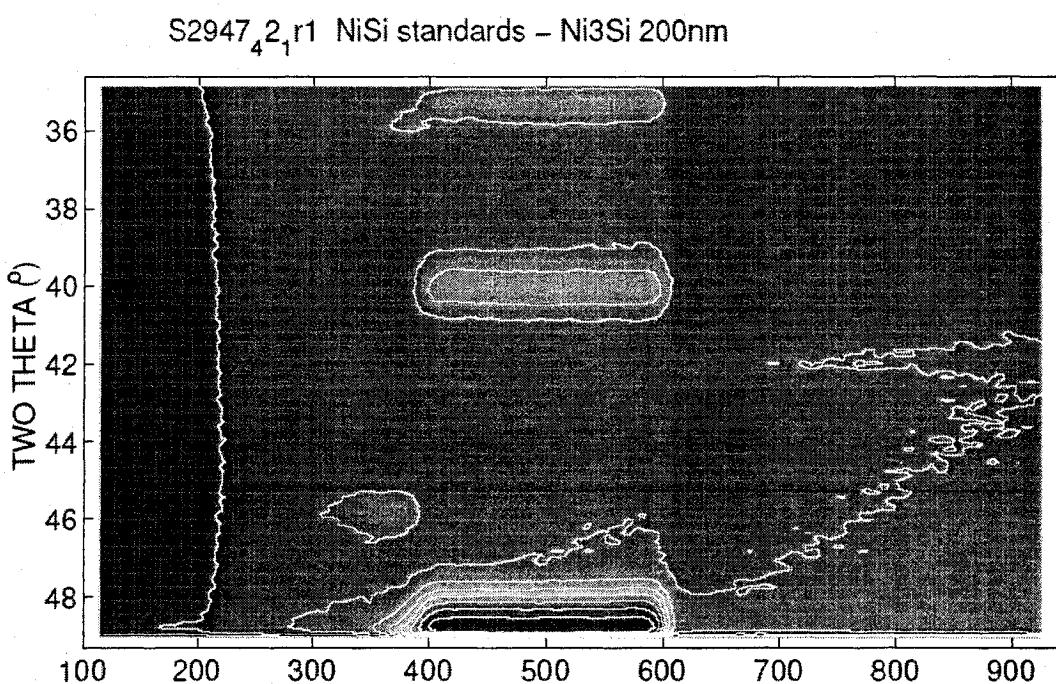


Figure 8.9 Diagramme de DRX *in situ* de S2947 (Ni<sub>3</sub>Si) sur la plage 35 à 49°

### II.3.2 Angle rasant à 500°C *ex situ*

Le diagramme de DRX *ex situ* de la Figure 8.10 a été acquis dans un diffractomètre à anode statique de cuivre ( $\lambda=1,5409$ ) sur une plage angulaire de 20° à 120° en 2θ par la méthode à angle d'incidence rasant. L'échantillon observé est s2898, recuit à un taux de 3°C/s et trempé à 500°C. Les treize pics observés sont énumérés dans le Tableau 8.5, avec le plan (hkl) et l'angle correspondant de la fiche JCPDS suggéré pour chaque phase.

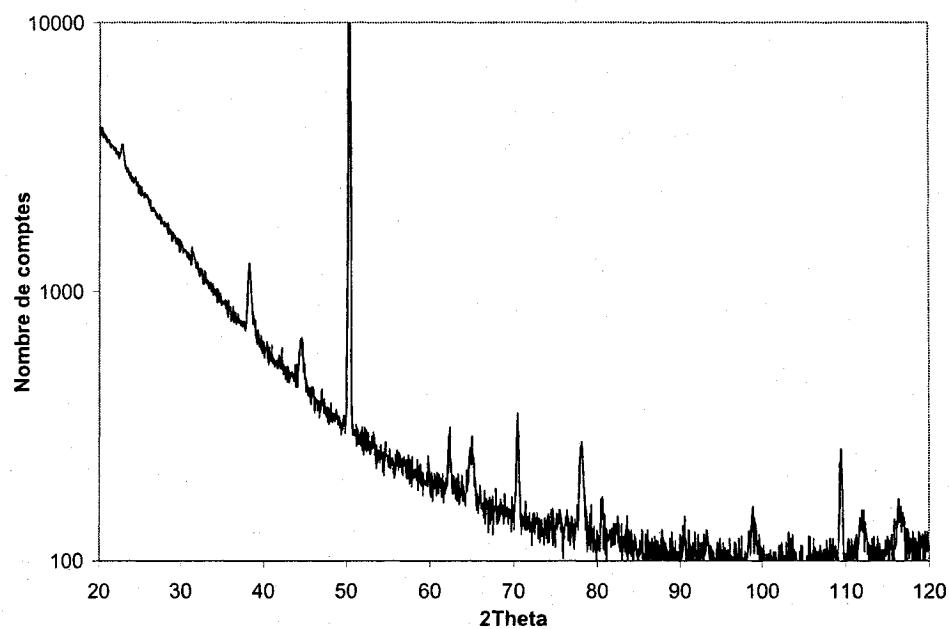


Figure 8.10 Diagramme de DRX de l'échantillon S2898 recuit à 500°C

Tableau 8.5 Indexation des pics de la Figure 8.10

Position angulaire (°en 2θ)	Ni <sub>31</sub> Si <sub>12</sub> (71-0638)	Ni <sub>2</sub> Si (03-0943)	Ni <sub>2</sub> Si (73-2092)
22,8			
38,25	(203) – 38,09		(210) – 38,27

Position angulaire (°en 2θ)	Ni <sub>31</sub> Si <sub>12</sub> (71-0638)	Ni <sub>2</sub> Si (03-0943)	Ni <sub>2</sub> Si (73-2092)
44,7	(005) – 44,20	(123) – 44,37	(220) – 44,42
50,5		(401) – 50,98	(221) – 50,98
62,3	(216) – 62,10		(022) – 62,30
65,00	(401) – 64,97	(234) – 65,20	(420) – 64,70
70,45	(135) – 70,10		(421) – 70,00
78,10	(324) – 78,56	(235) – 78,32	(132) – 78,32
99,06	Pas de données au-delà de 90°	(445) – 98,11	Pas de données au-delà de 90°
109,50		Pas de données au-delà de 90°	
112,10		Pas de données au-delà de 90°	
116,70			

## II.4 Analyse SIRD après recuit

Dans cette section, les spectres SIRD référencés à la section 4.3.2 sont présentés avec les spectres simulés. Les paramètres de ces simulations sont également inclus.

### II.4.1 Ni<sub>3</sub>Si

Tableau 8.6 Paramètres de simulation SIRD du standard de Ni<sub>3</sub>Si, s2947 recuit à 650°C

Couche	Épaisseur (Å)	Remarque
Al	2200	Simulation du filtre accolé au détecteur
Ni <sub>3</sub> Si	925	Inclusion d'une diffusion à profil linéaire de Si (5%at. total)
Ni	70	Inclusion d'une diffusion à profil constant de Si (5%at. total)
Ni <sub>3</sub> Si	925	Inclusion d'une interface diffuse de 200A en 20 itérations
SiO <sub>2</sub>	14 000	
Si	substrat	

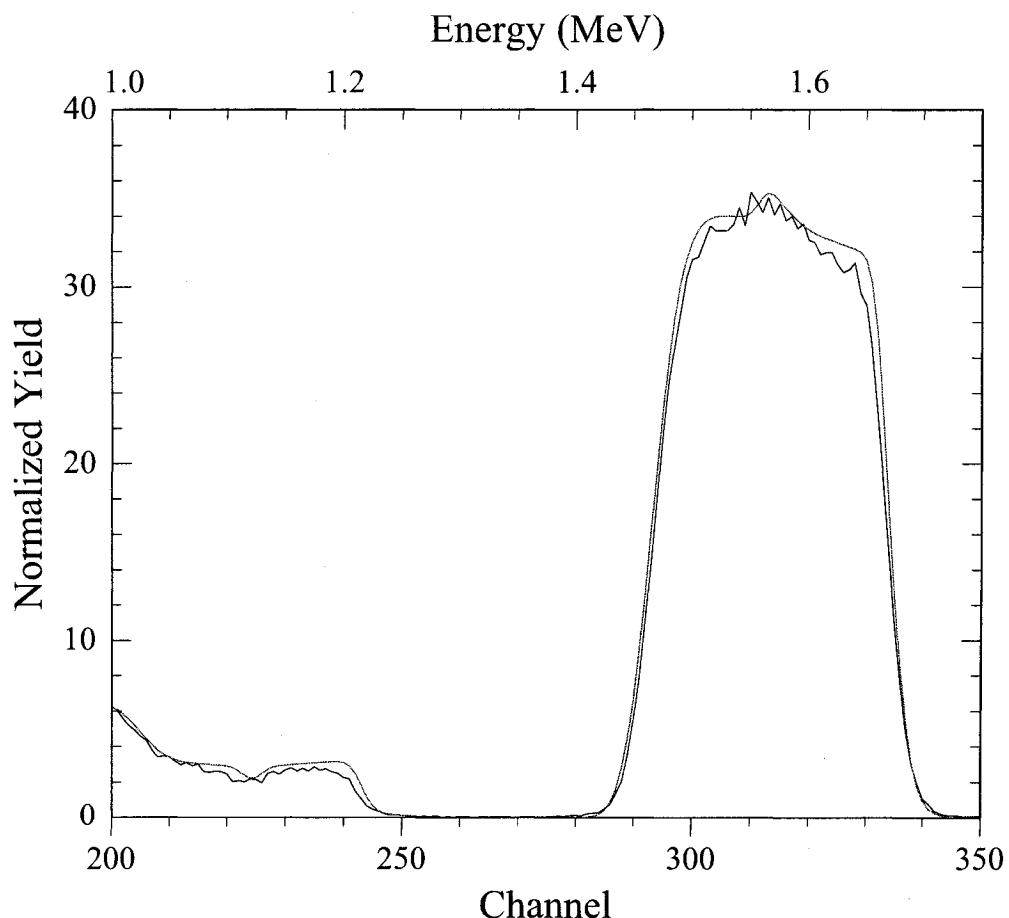


Figure 8.11 Spectre SIRD du standard de Ni<sub>3</sub>Si et simulation d'un empilement Ni<sub>3</sub>Si 925 Å / Ni 70 Å / Ni<sub>3</sub>Si 925 Å / SiO<sub>2</sub>

## II.4.2 $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$

Tableau 8.7 Paramètres de simulation SIRD du standard de  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$ , s2907 recuit à 600°C

Couche	Épaisseur (Å)	Remarque
Al	2000	Simulation du filtre accolé au détecteur
$\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$	950	Inclusion d'une diffusion à profil linéaire de Si (5%at. total)
$\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$	950	Inclusion d'une interface diffuse de 200A en 20 itérations Inclusion d'une diffusion à profil constant de Si (5%at. total)
$\text{SiO}_2$	7000	
Si	substrat	

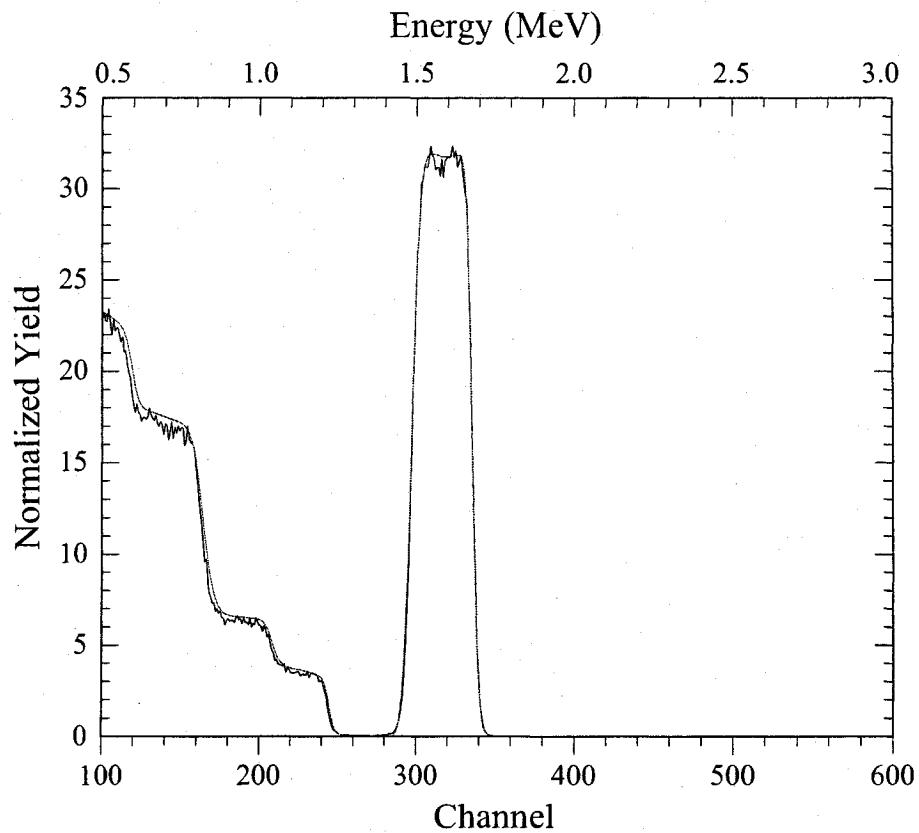


Figure 8.12 Spectre SIRD du standard de  $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$  et simulation d'un empilement 0Å / 950 Å /  $\text{SiO}_2$  / substrat

### II.4.3 Ni<sub>2</sub>Si

Tableau 8.8 Paramètres de simulation SIRD du standard de Ni<sub>2</sub>Si, s2904 recuit à 450°C

Couche	Épaisseur (Å)	Remarque
Al	2050	Simulation du filtre accolé au détecteur
Ni <sub>2</sub> Si	900	Inclusion d'une diffusion à profil linéaire de Si (5 à 0%at. total)
Ni <sub>2</sub> Si	1000	Inclusion d'une interface diffuse de 180Å en 18 itérations Inclusion d'une diffusion à profil linéaire de Si (7 à 11%at. total)
SiO <sub>2</sub>	20 000	
Si	substrat	

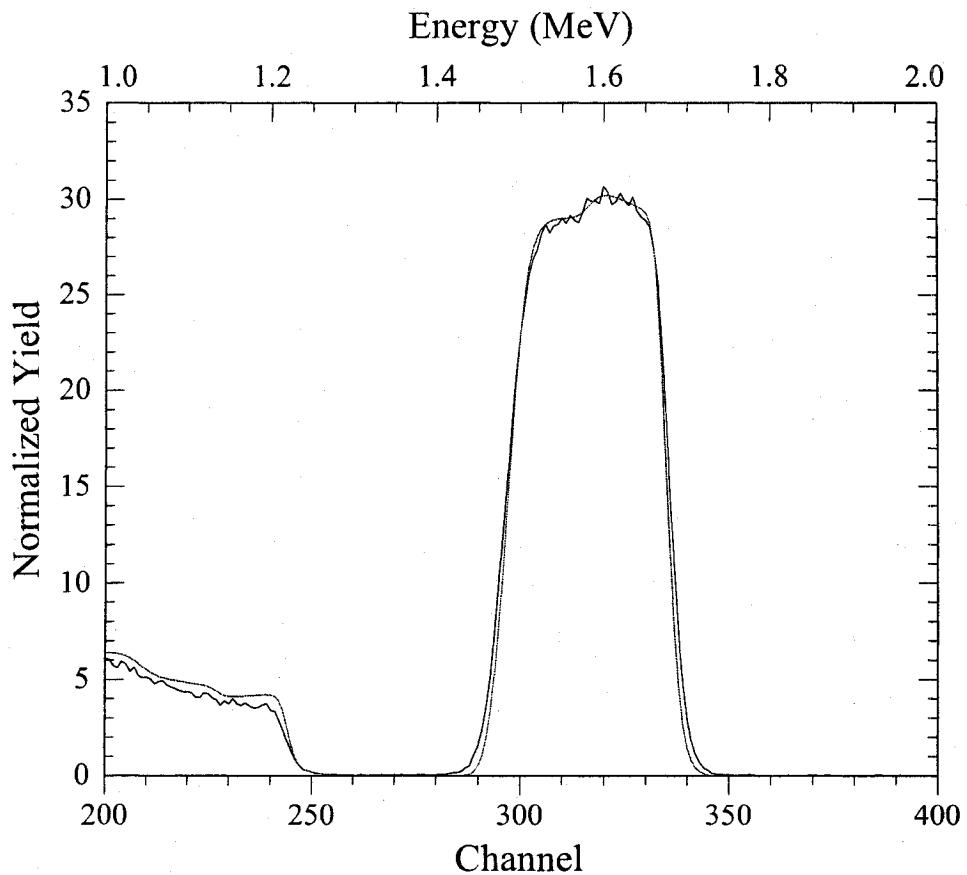


Figure 8.13 Spectre SIRD du standard de Ni<sub>2</sub>Si et simulation d'un empilement Ni<sub>2</sub>Si 900Å / Ni<sub>2</sub>Si 1000 Å / SiO<sub>2</sub>

#### II.4.4 $\text{Ni}_3\text{Si}_2$

Tableau 8.9 Paramètres de simulation SIRD du standard de  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$ , s2907 recuit à 600°C

Couche	Épaisseur (Å)	Remarque
Al	2200	Simulation du filtre accolé au détecteur
$\text{Ni}_3\text{Si}_2$	950	Inclusion d'une diffusion à profil constant de Si (6%at. total)
$\text{Ni}_3\text{Si}_2$	950	Inclusion d'une interface diffuse de 200Å en 20 itérations Inclusion d'une diffusion à profil constant de Si (5%at. total)
$\text{SiO}_2$	14 000	
Si	substrat	

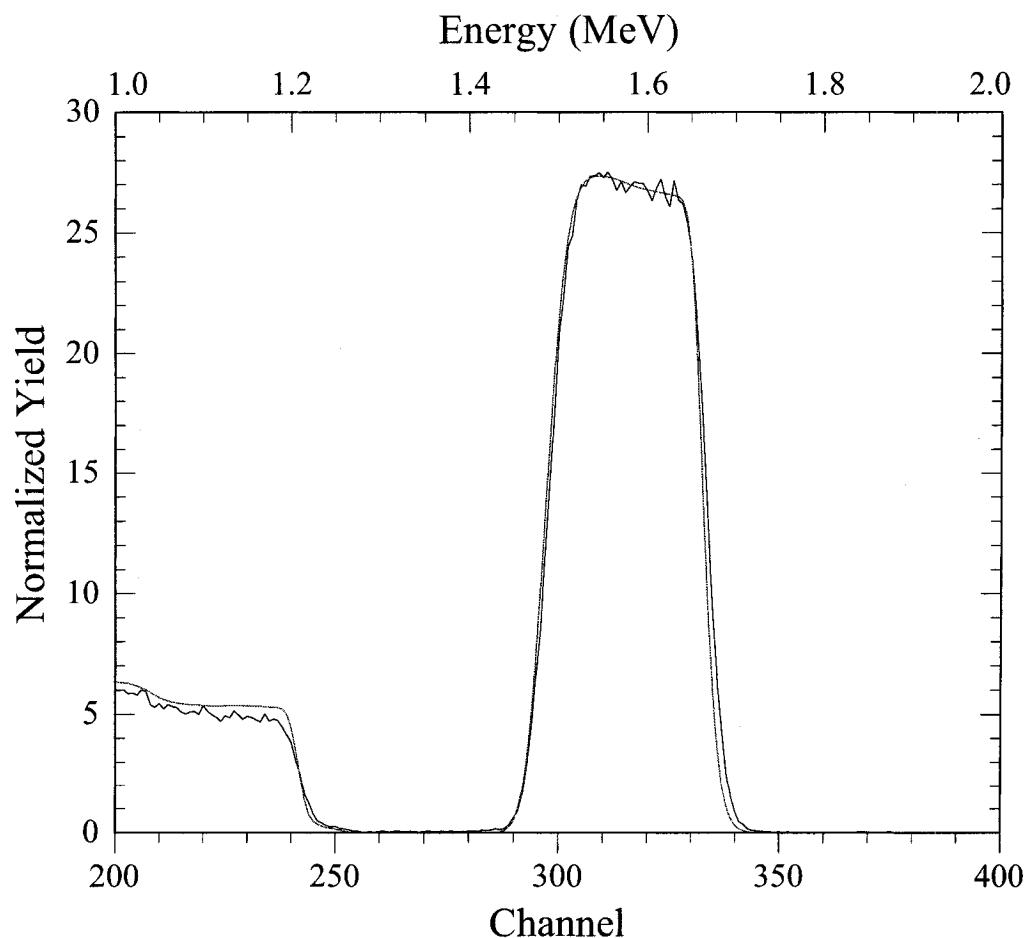


Figure 8.14 Spectre SIRD du standard de  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$  et simulation d'un empilement  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$  950Å /  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$  950Å /  $\text{SiO}_2$

### II.4.5 NiSi

Tableau 8.10 Paramètres de simulation SIRD du standard de NiSi, s2910 recuit à 600°C

Couche	Épaisseur (Å)	Remarque
Al	2800	Simulation du filtre accolé au détecteur
NiSi	950	Inclusion d'une diffusion à profil linéaire de Ni (0 à 15% at. total)
NiSi	950	Inclusion d'une interface diffuse de 200Å en 20 itérations
SiO <sub>2</sub>	14 000	
Si	substrat	

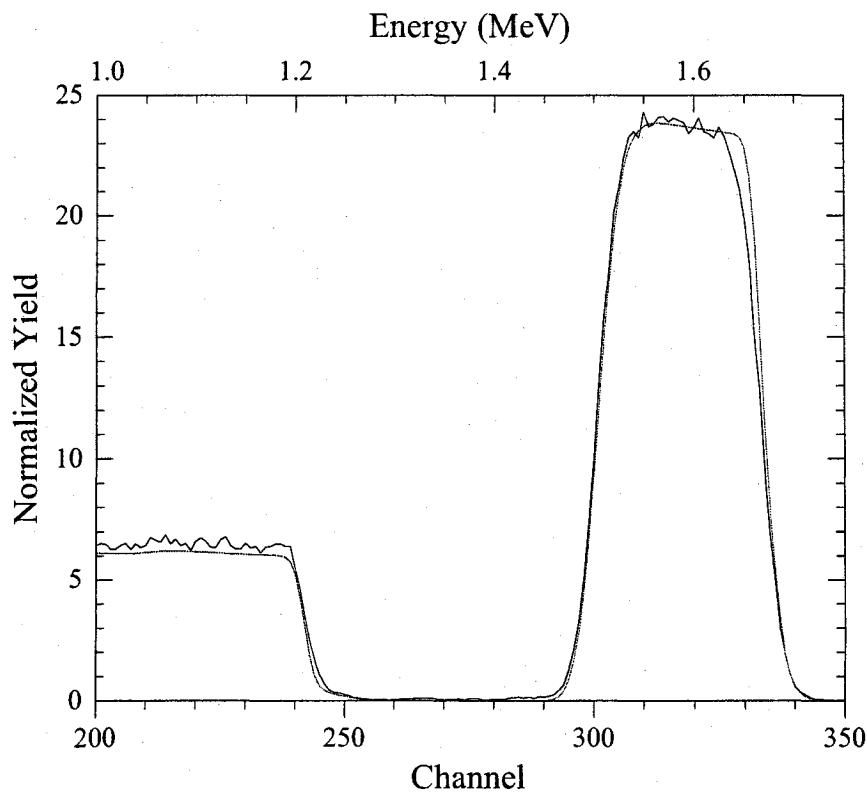


Figure 8.15 Spectre SIRD du standard de NiSi et simulation d'un empilement NiSi 950Å / NiSi 950Å/ SiO<sub>2</sub>

### II.4.6 NiSi<sub>2</sub>

Tableau 8.11 Paramètres de simulation SIRD du standard de NiSi<sub>2</sub>, s2904 recuit à 600°C

Couche	Épaisseur (Å)	Remarque
Al	2800	Simulation du filtre accolé au détecteur
NiSi <sub>2</sub>	950	
NiSi <sub>2</sub>	950	Inclusion d'une interface diffuse de 200Å en 20 itérations
SiO <sub>2</sub>	20 000	
Si	substrat	

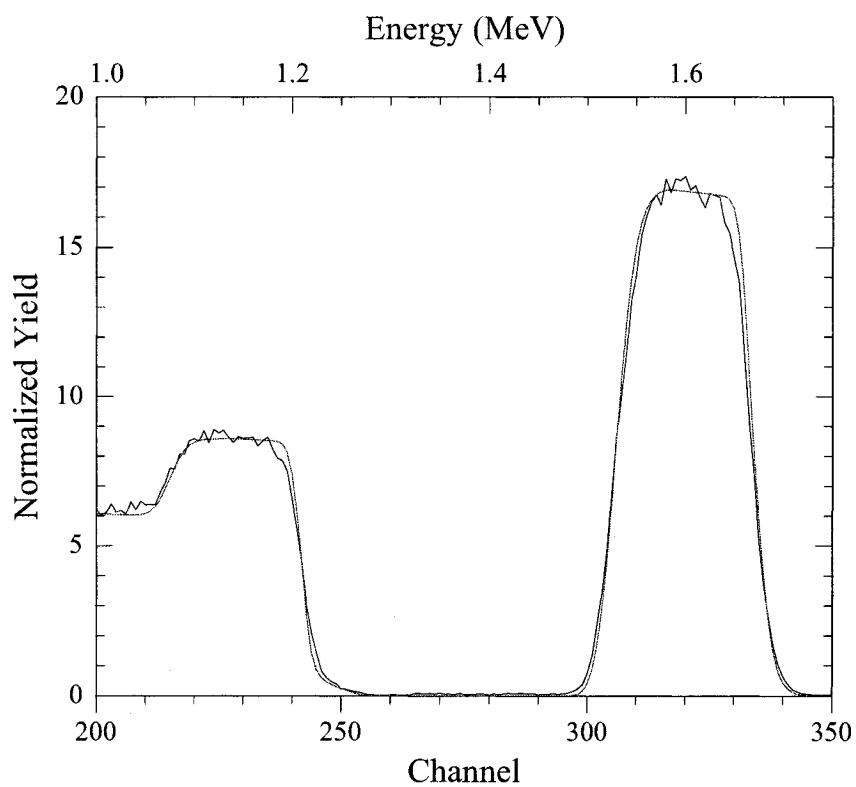


Figure 8.16 Spectre SIRD du standard de Ni<sub>3</sub>Si et simulation d'un empilement NiSi<sub>2</sub> 950Å / NiSi<sub>2</sub> 950 Å / SiO<sub>2</sub>

## II.5 Analyses MET, METB et SRX

### II.5.1 $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$

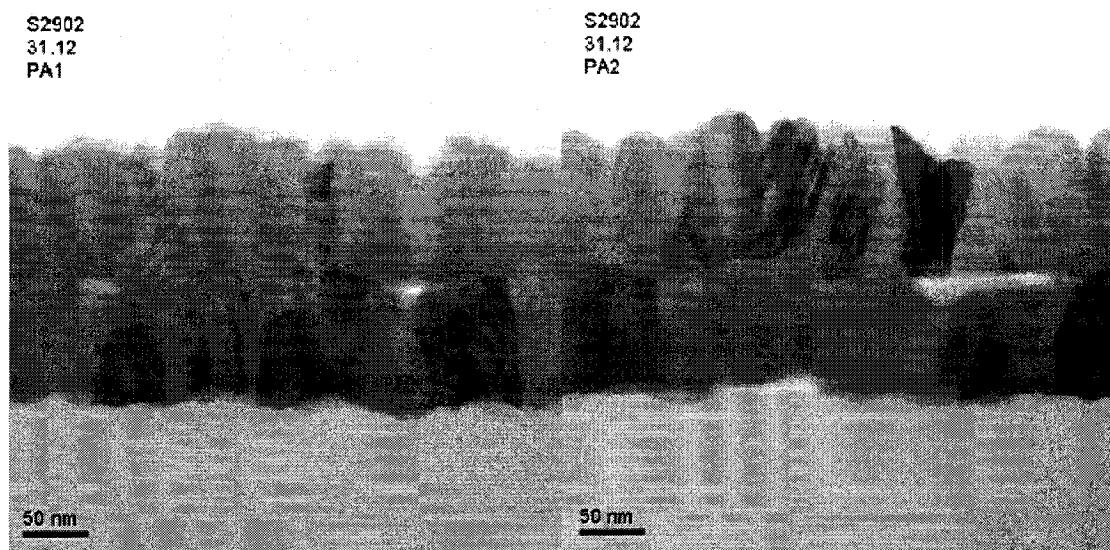


Figure 8.17 Image MET en fond clair de S2902 recuit à 500°C- $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$

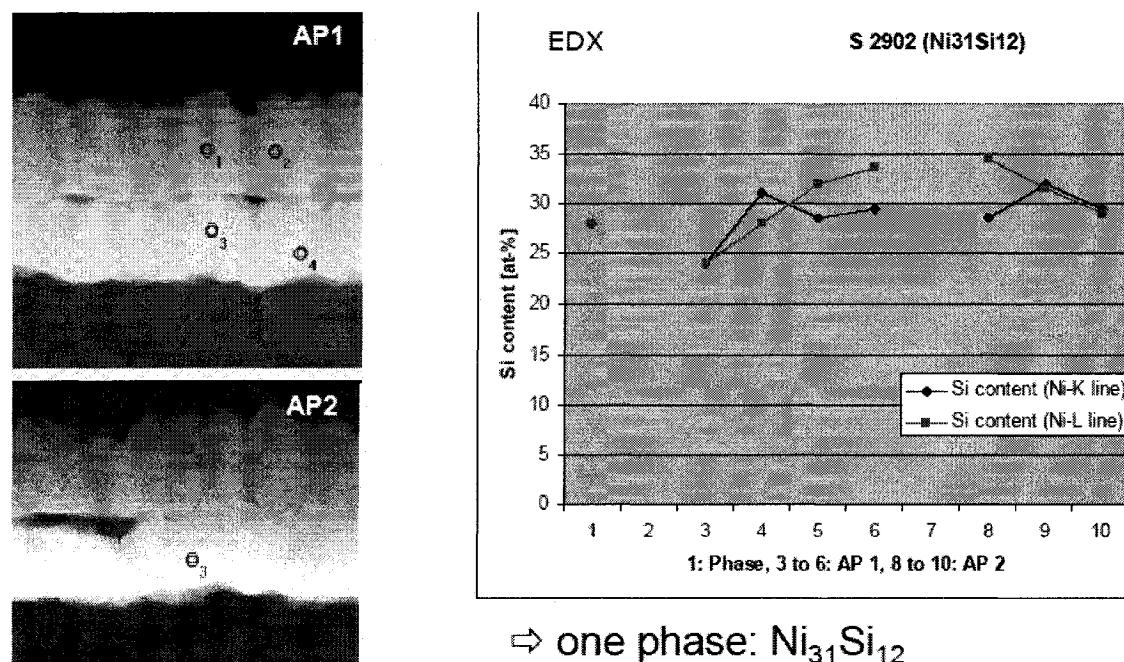


Figure 8.18 Analyse SRX de S2902 recuit à 500°C- $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$

## II.5.2 Ni<sub>2</sub>Si

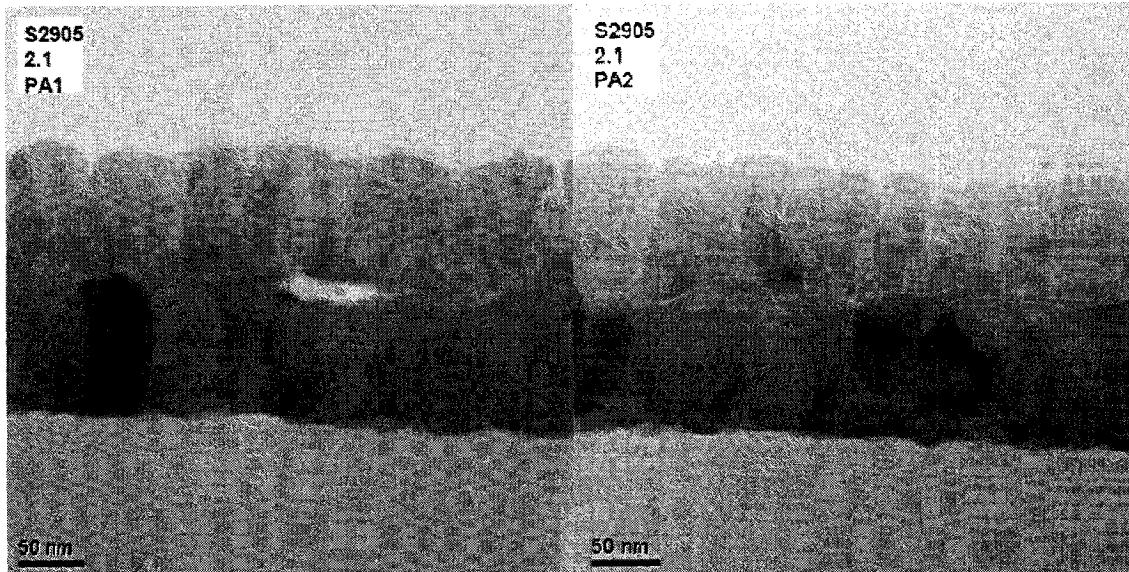


Figure 8.19 Image MET en fond clair de S2905 recuit à 450°C Ni<sub>2</sub>Si

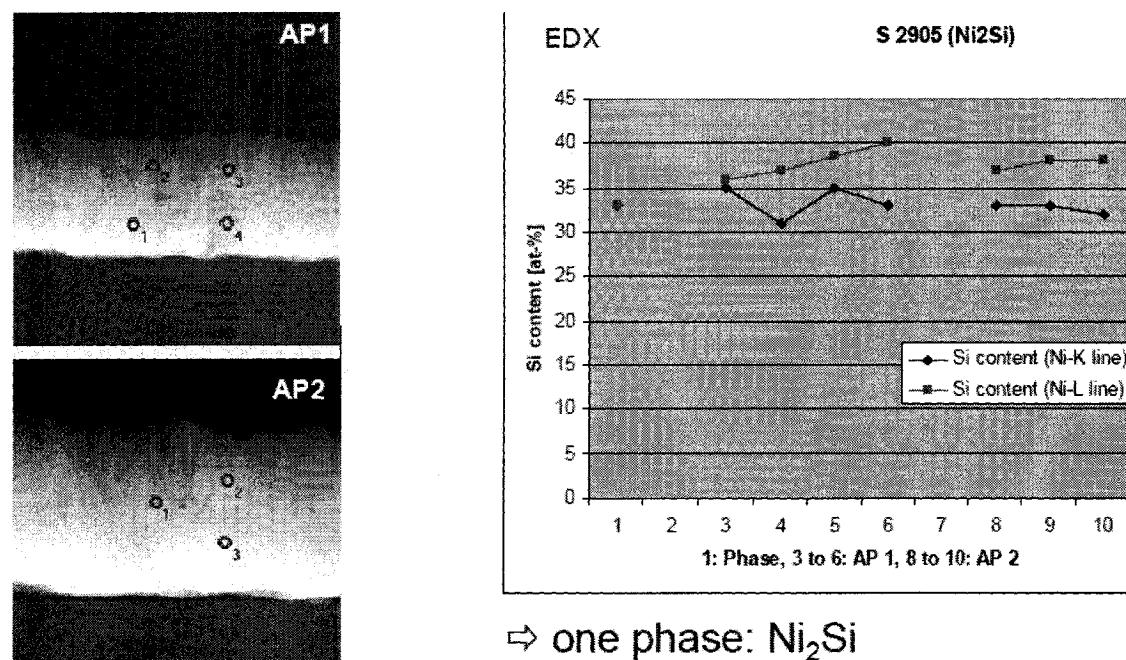


Figure 8.20 Analyse SRX de S2905 recuit à 450°C-Ni<sub>2</sub>Si

### II.5.3 $\text{Ni}_3\text{Si}_2$

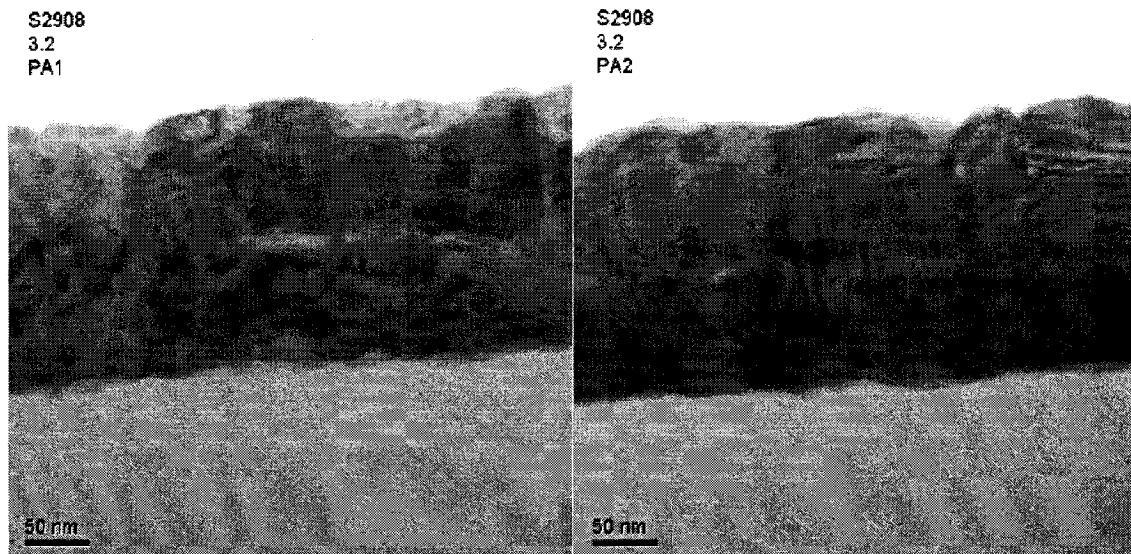


Figure 8.21 Image MET en fond clair de S2908 recuit à 600°C ( $\text{Ni}_3\text{Si}_2$ )

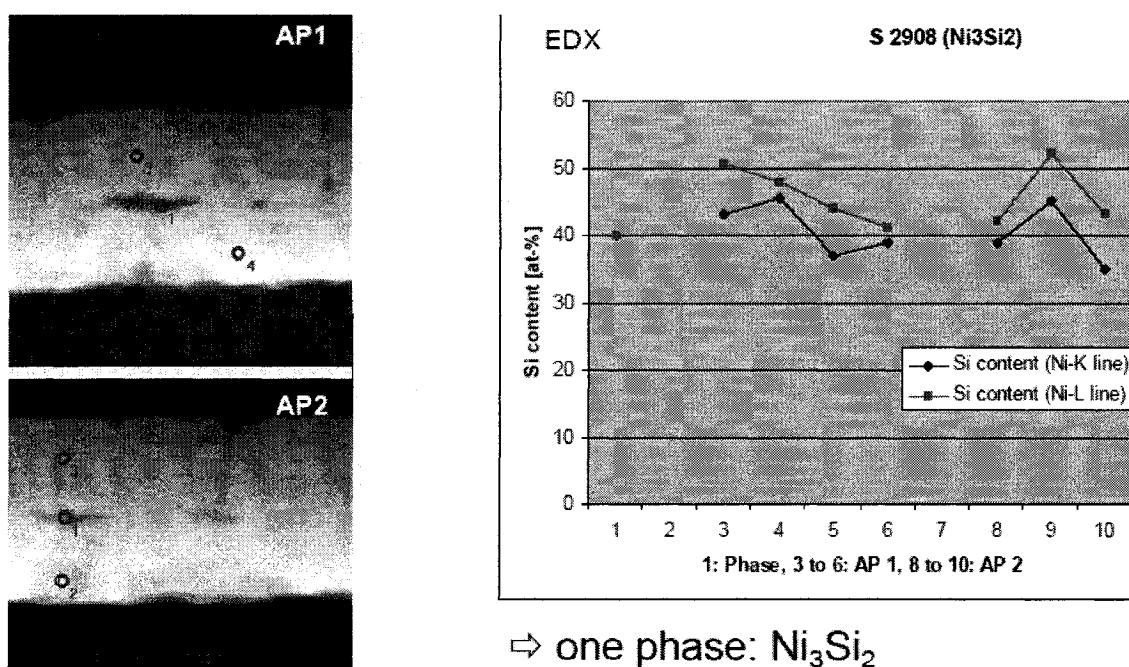


Figure 8.22 Analyse SRX de S2908 recuit à 600°C- $\text{Ni}_3\text{Si}_2$

### II.5.4 $\text{NiSi}_2$

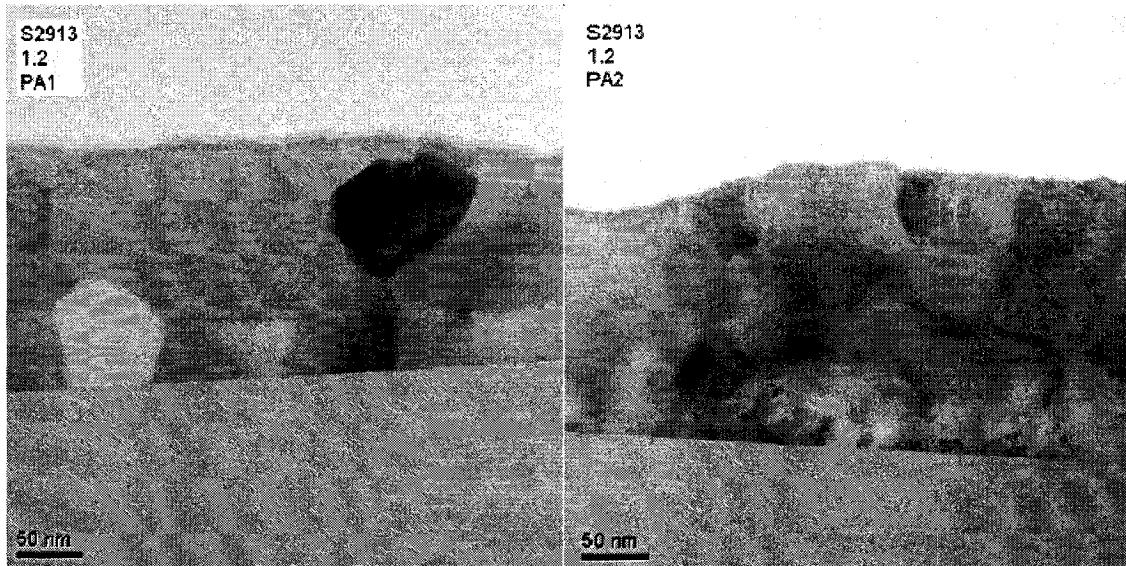


Figure 8.23 Image MET en fond clair de S2913 recuit à 600°C ( $\text{NiSi}_2$ )

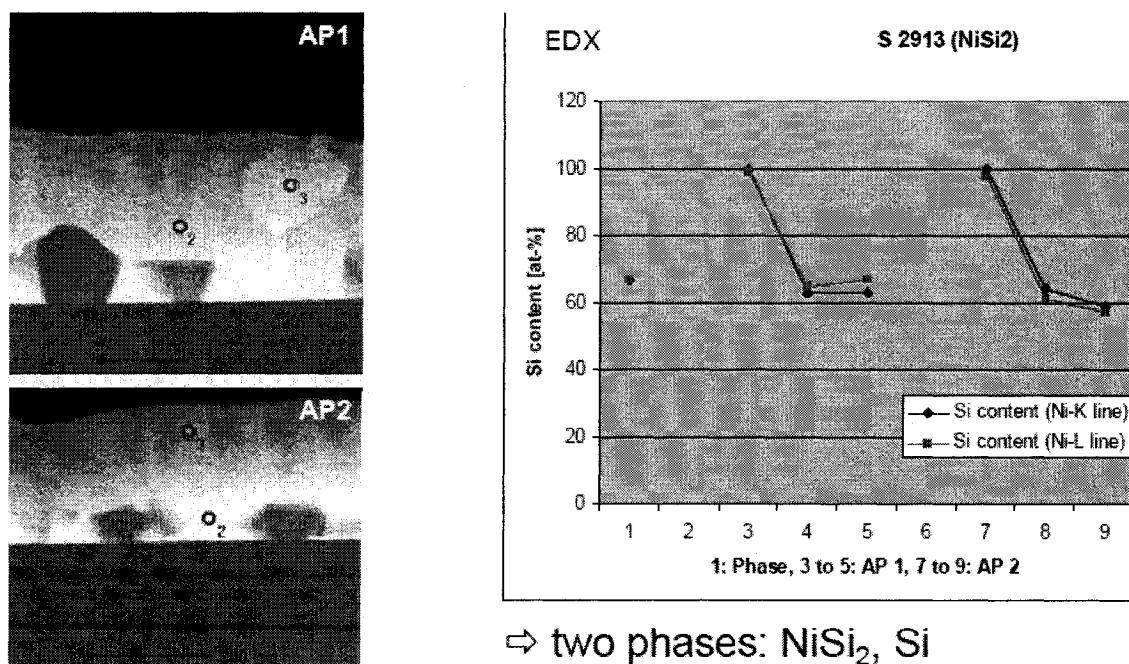


Figure 8.24 Analyse SRX de S2913 recuit à 600°C- $\text{NiSi}_2$

### Annexe III Résultats

#### III.1 SUPRT

Les graphiques inclus dans la section 0 présente la variation de la réflectivité des standards mesurée par la sonde laser pulsée en fonction du temps, qui permet de déduire leurs propriétés acoustiques. Le bruit de fond a été soustrait du signal et les graphiques regroupent les courbes SUPRT des échantillons destinés à produire un siliciure en particulier.

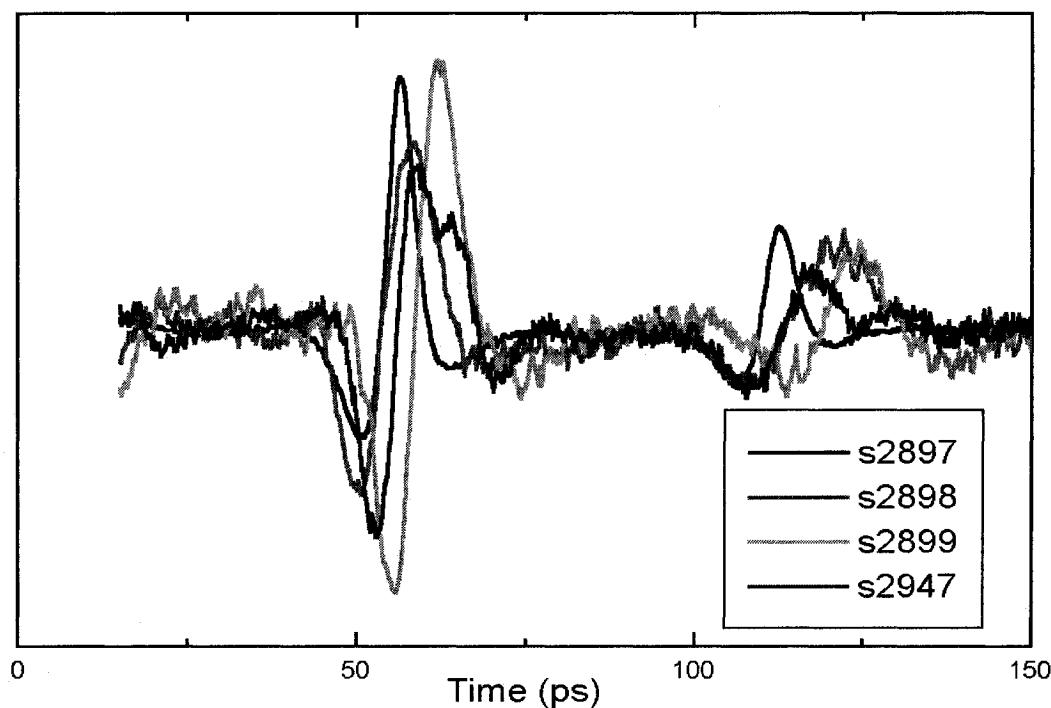


Figure 8.25 Échos avec bruit de fond soustrait pour S2897-98-99 et S2947 ( $\text{Ni}_3\text{Si}$ )

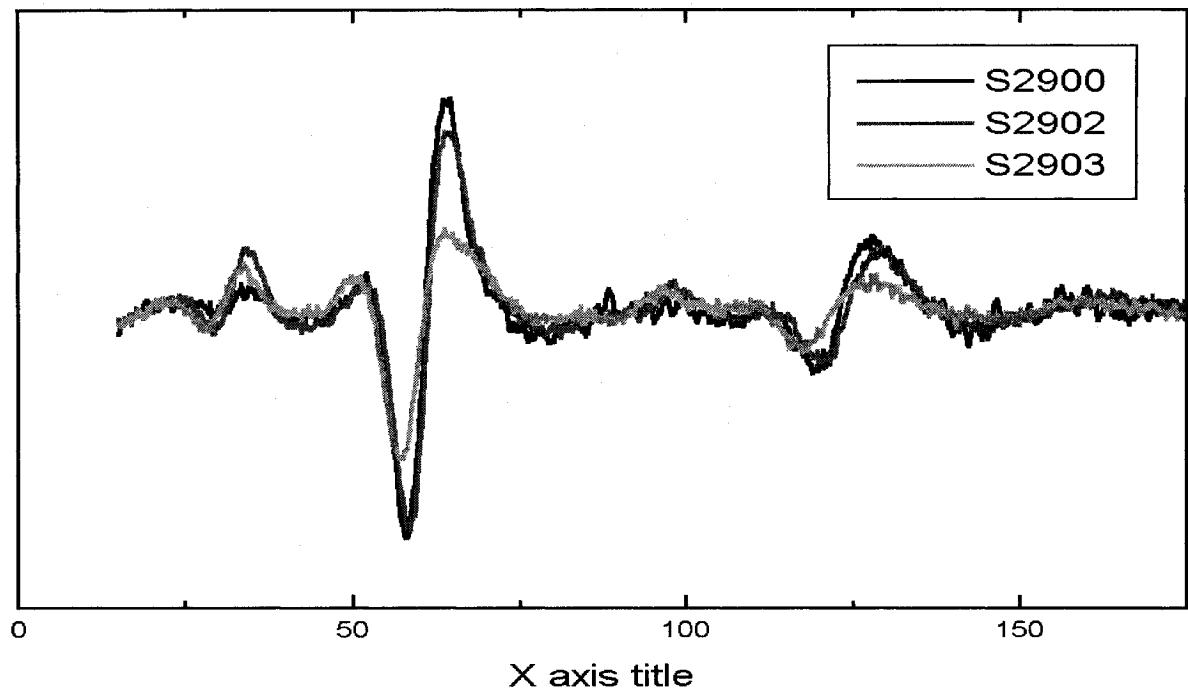


Figure 8.26 Échos avec bruit de fond soustrait pour S2900-02-03 ( $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ )

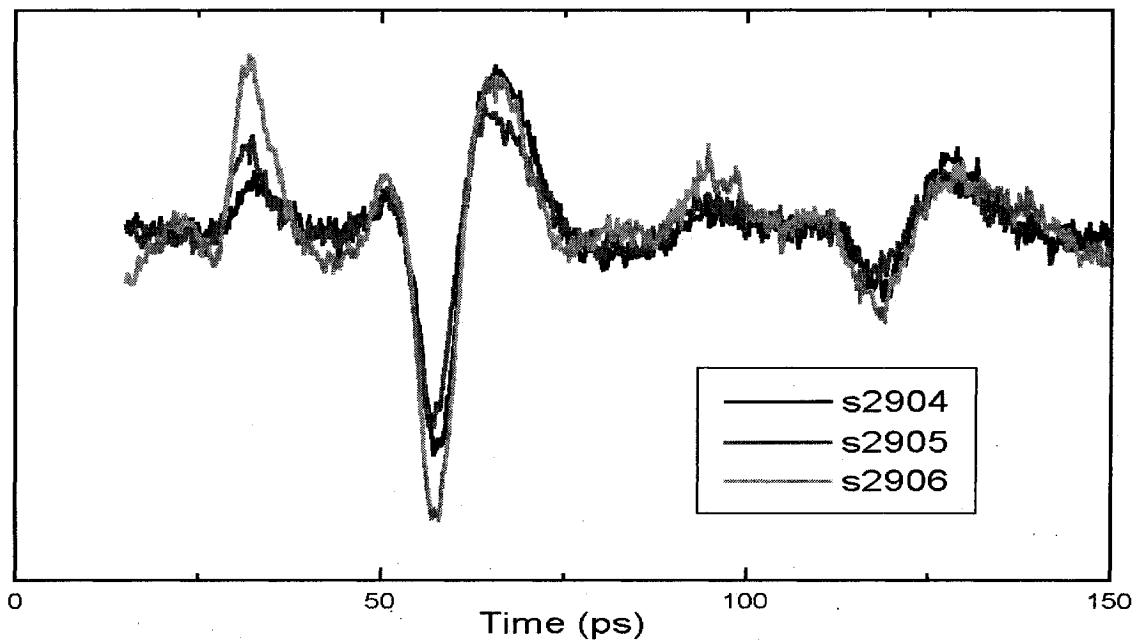


Figure 8.27 Échos avec bruit de fond soustrait pour S2904-05-06 ( $\text{Ni}_2\text{Si}$ )

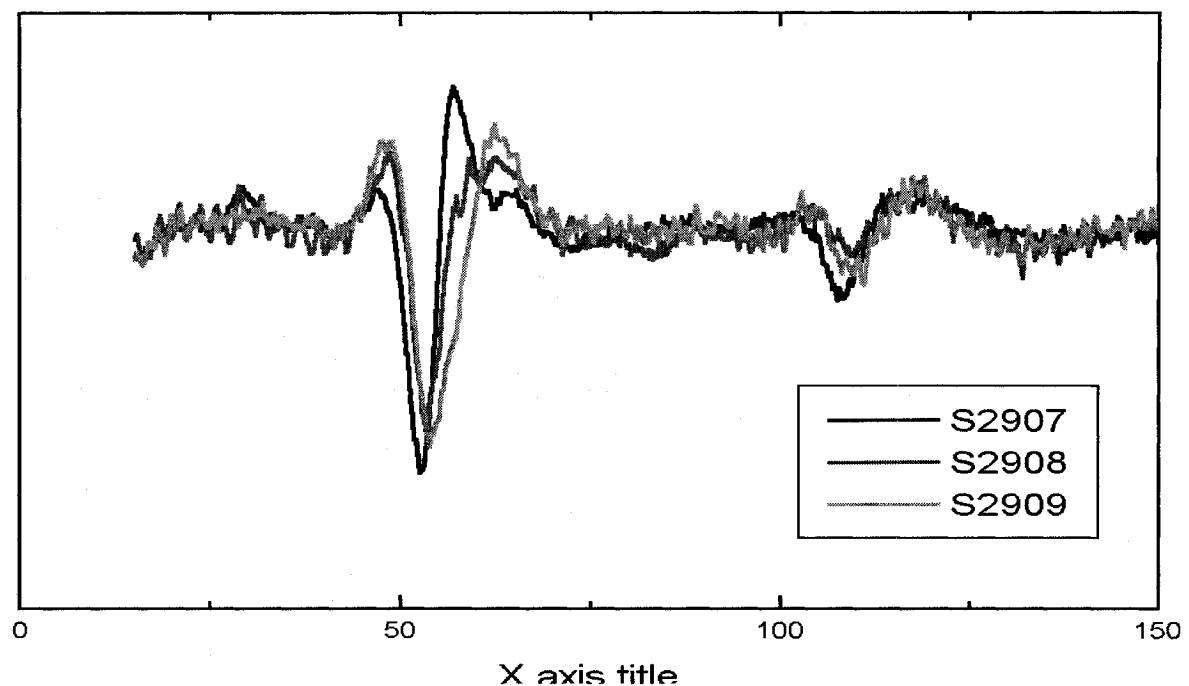


Figure 8.28 Échos avec bruit de fond soustrait pour S2907-08-09 ( $\text{Ni}_3\text{Si}_2$ )

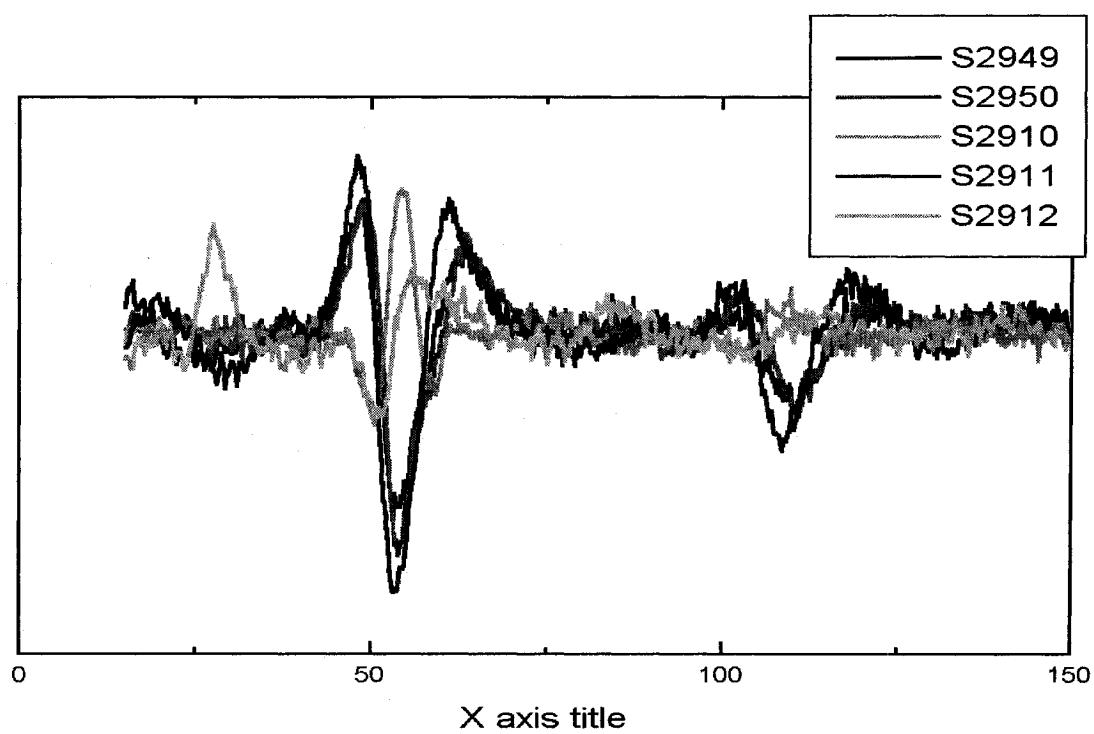


Figure 8.29 Échos avec bruit de fond soustrait pour S2910-11-12-49-50 (NiSi)

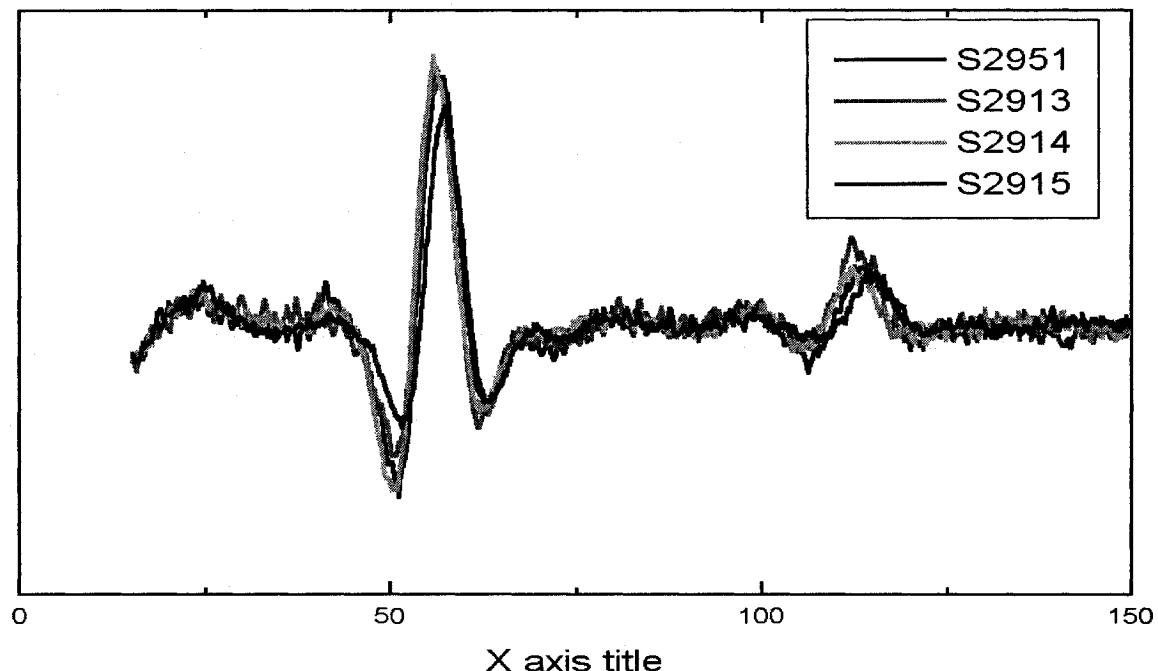


Figure 8.30 Échos avec bruit de fond soustrait pour S2913-14-15-51 (NiSi<sub>2</sub>)

### III.2 Spectroscopie Raman

La section 0 présente les spectres Raman de tous les standards, sur la plage de 50 à 600  $\text{cm}^{-1}$ . L'intensité Raman est en unité arbitraire et n'a pas été normalisé entre les différents spectres. Les pics se retrouvant à 107,5; 116,9; 122,3; 127,4; 129,4; 134,7; 13,8; 145,8; 153,6; 161,6; 169,7 et 179,0  $\text{cm}^{-1}$  sont un artefact de l'appareil associé au laser irradiant l'échantillon.

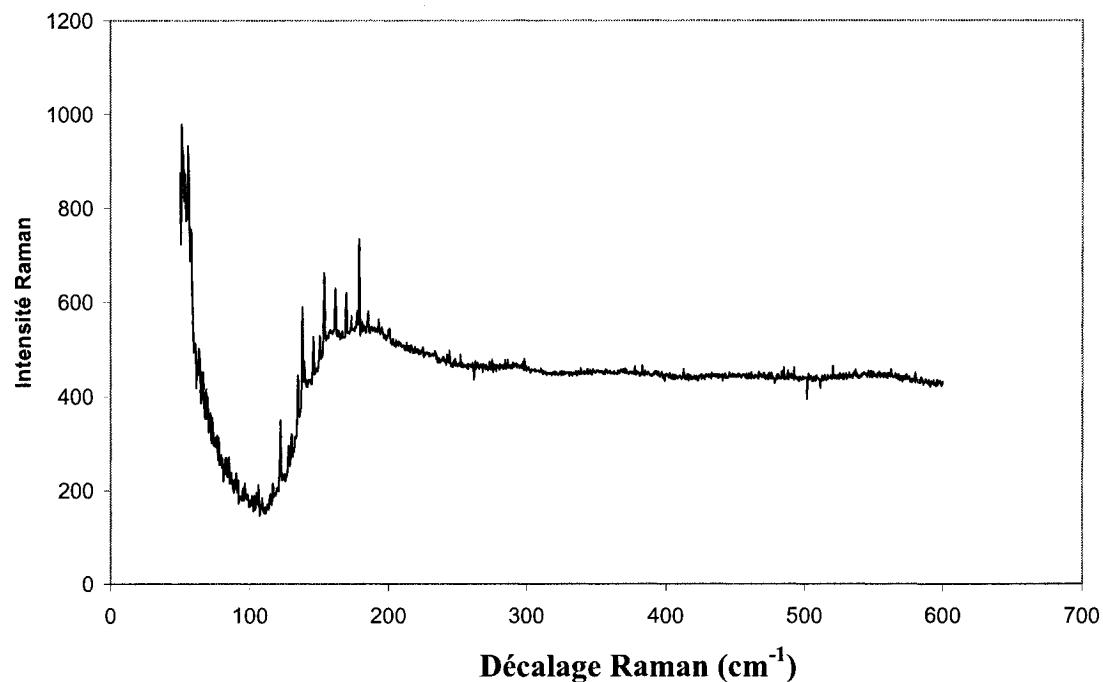


Figure 8.31 Spectre Raman de S2947 600 (Ni<sub>3</sub>Si)

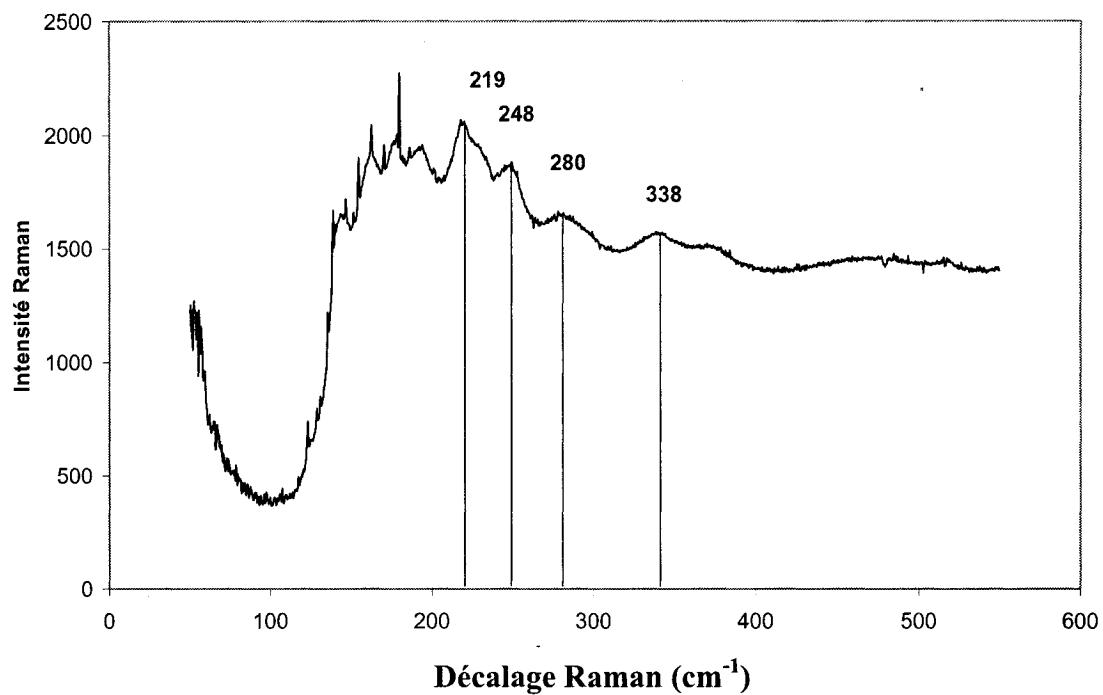


Figure 8.32 Spectre Raman de S2903\_475 (Ni<sub>3</sub>Si<sub>12</sub>)

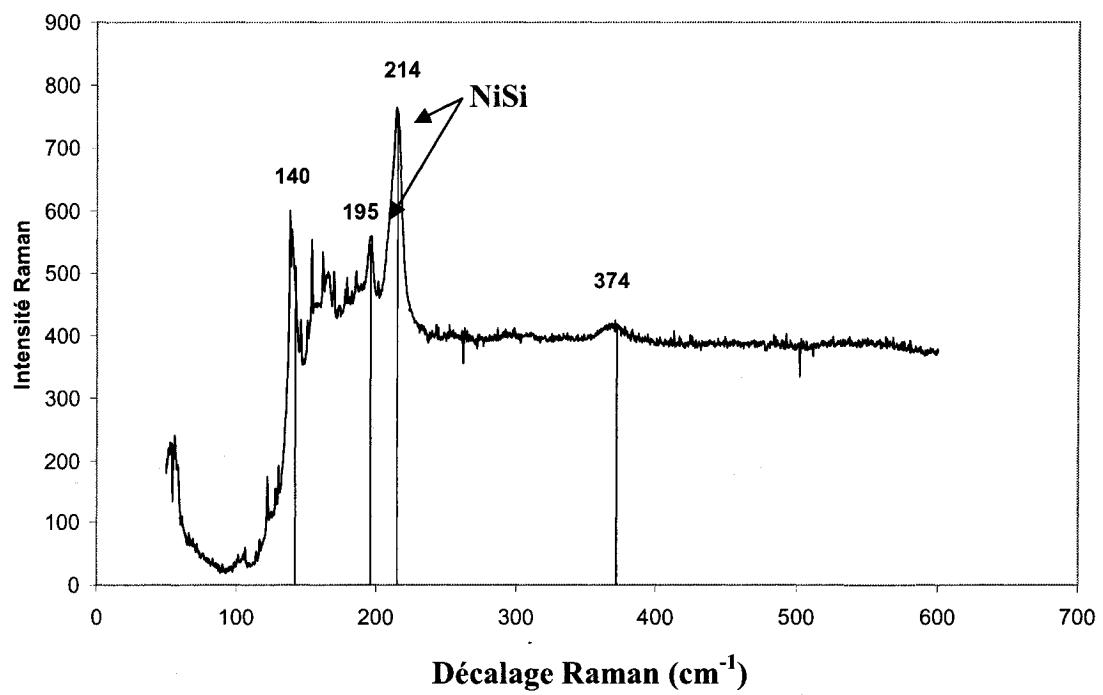


Figure 8.33 Spectre Raman de S2904\_450 (Ni<sub>2</sub>Si)

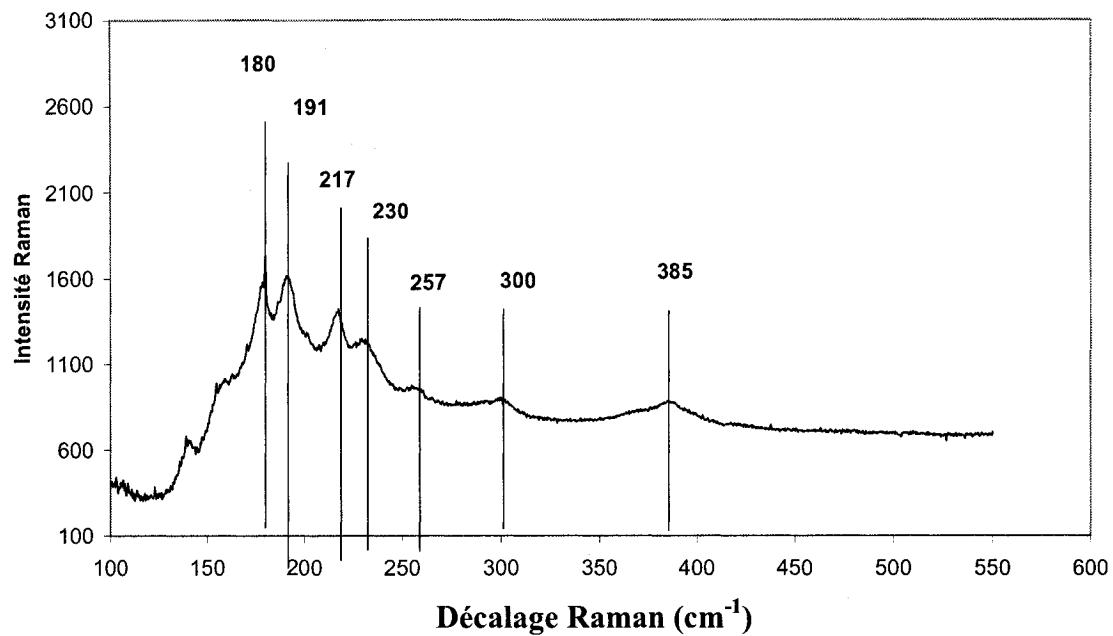


Figure 8.34 Spectre Raman de S2907\_600 (Ni<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>)

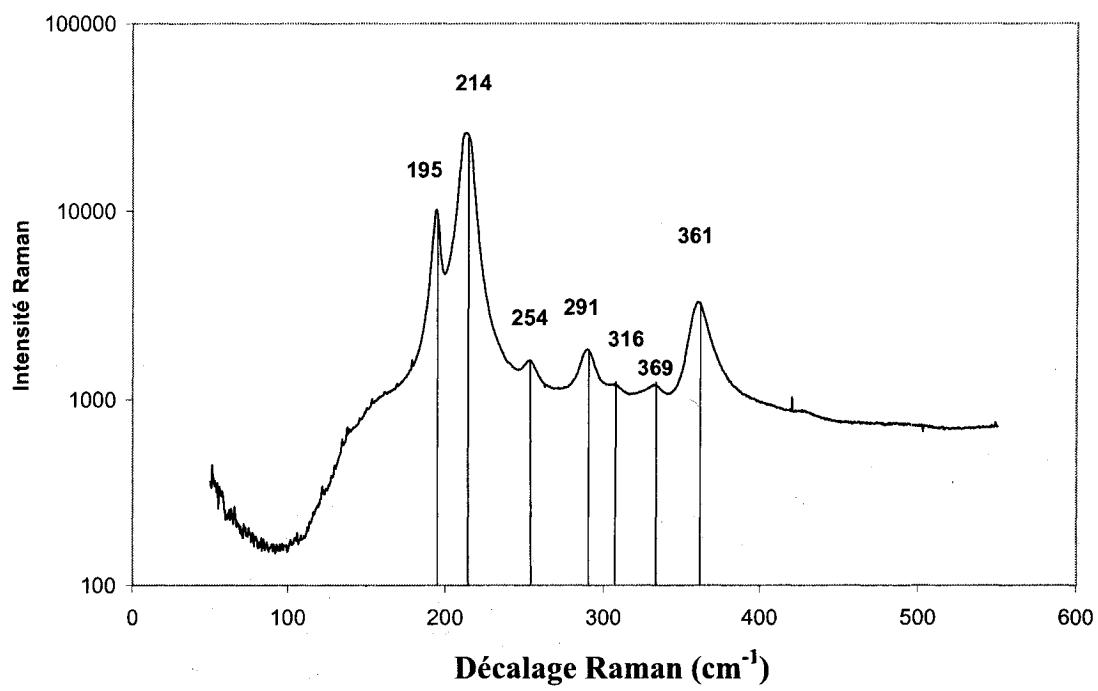


Figure 8.35 Spectre Raman de S2910\_600 (NiSi)

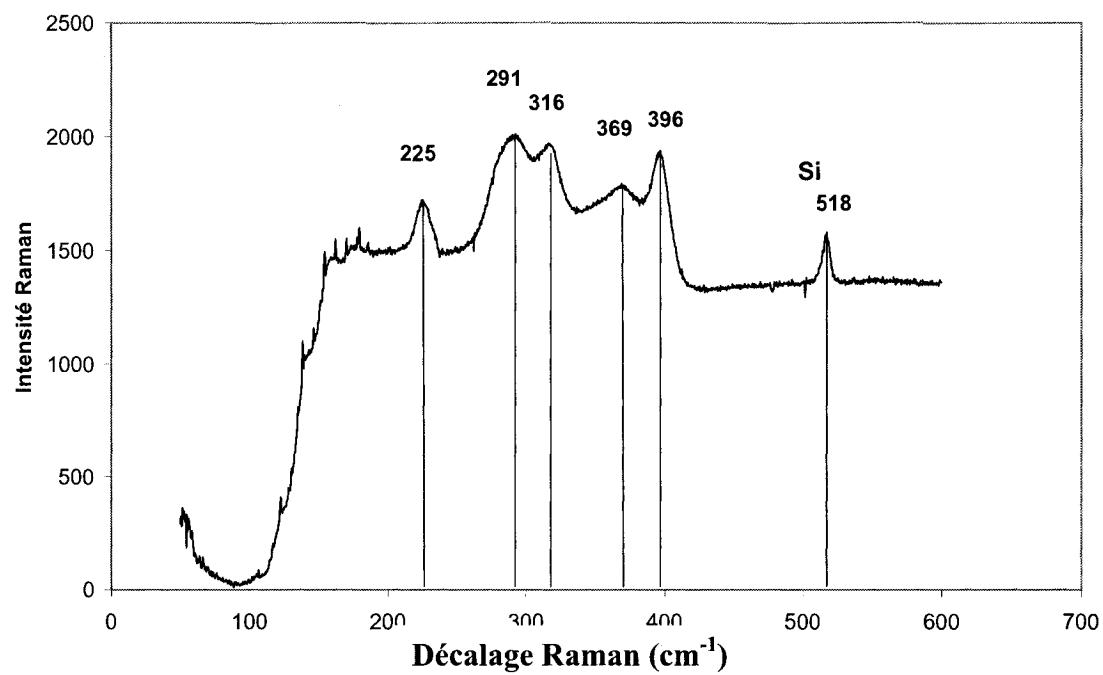


Figure 8.36 Spectre Raman de S2914\_600 (NiSi<sub>2</sub>)

### III.3 Gravure

La section 0 regroupent les résultats des mesures de taux de gravure effectués par résistivité quatre pointes selon la méthodologie de la section 3.9.1. Les taux de gravure de chacun des standards sont représentés en fonction des temps d'immersion et sont regroupés selon les différentes solutions employées.

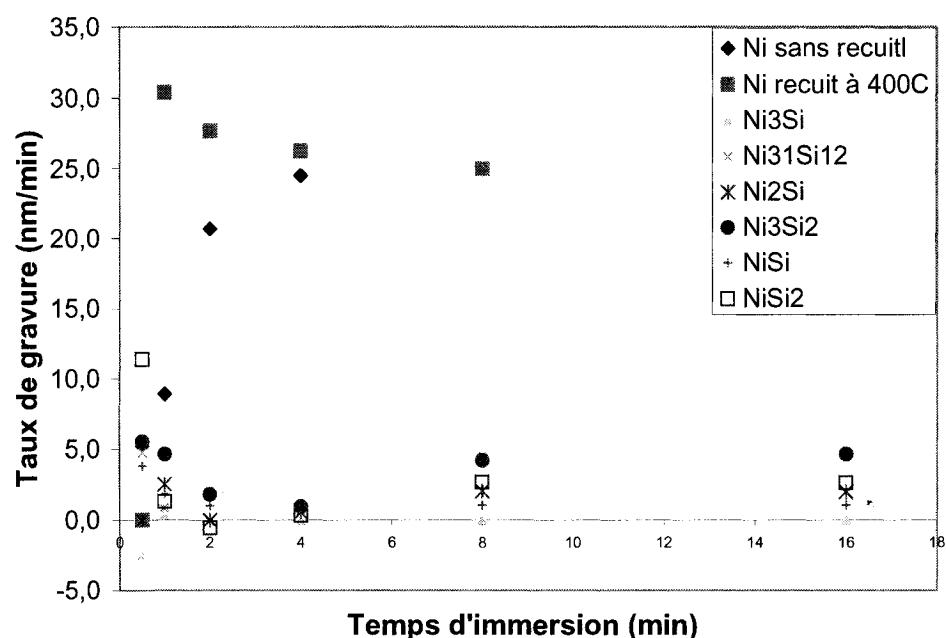


Figure 8.37 Taux de gravure dans Piranha 1 :10 à 65°C calculé par RdF

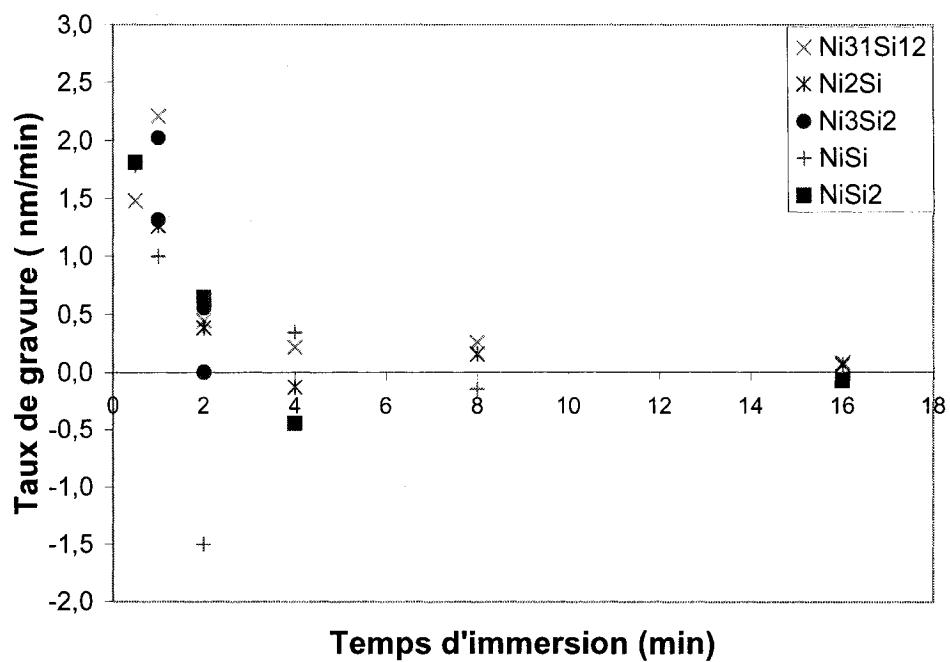


Figure 8.38 Taux de gravure dans Piranha 1 :3 à 65°C calculé par RdF

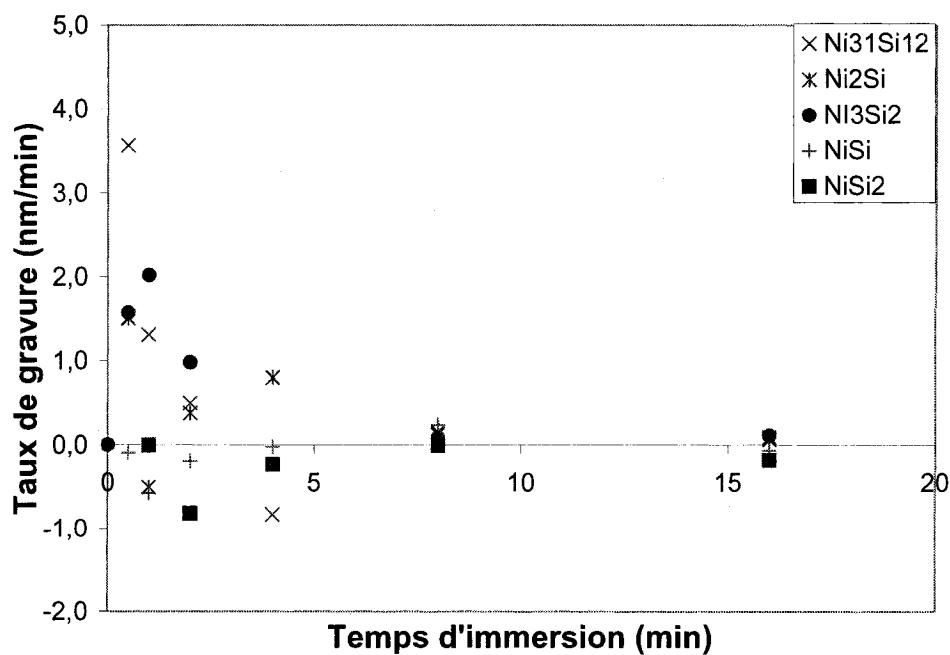


Figure 8.39 Taux de gravure dans Piranha 3 :1 à 65°C calculé par RdF

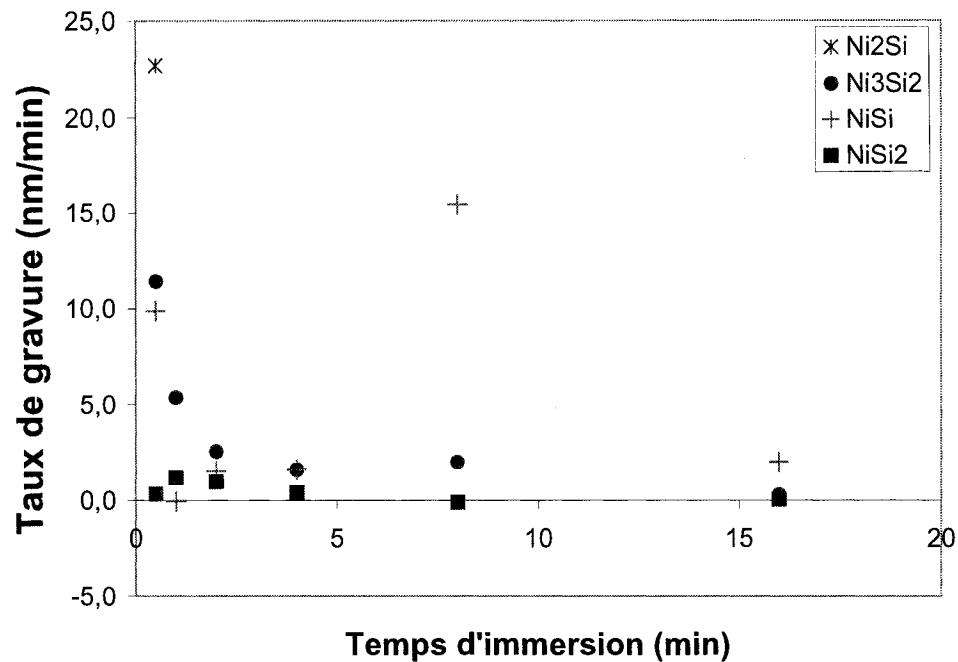


Figure 8.40 Taux de gravure dans RCA2 à 65°C calculé par RdF

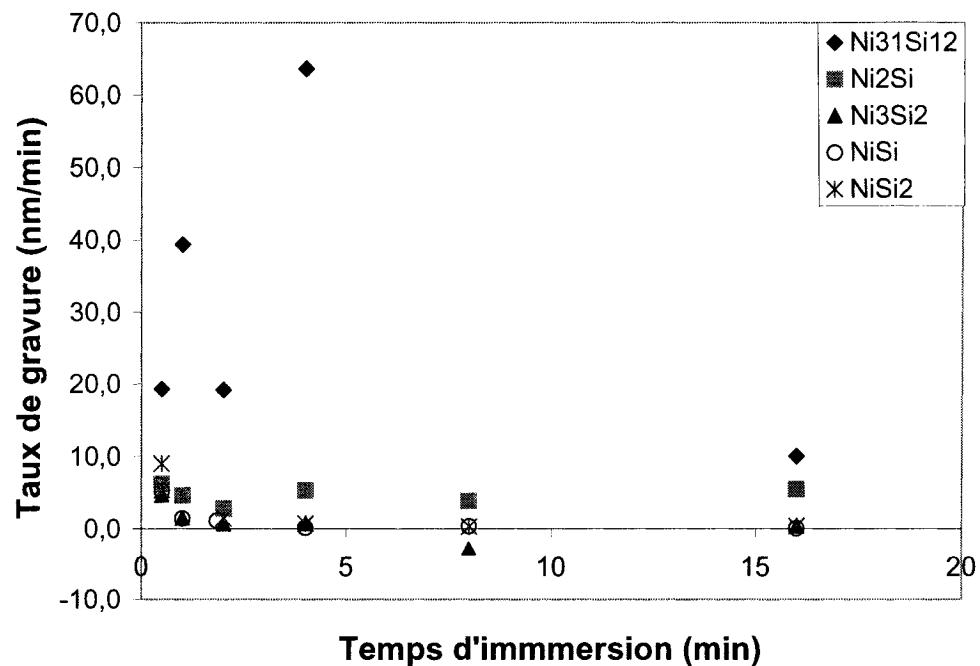


Figure 8.41 Taux de gravure dans Aqua Regia à 40°C calculé par RdF

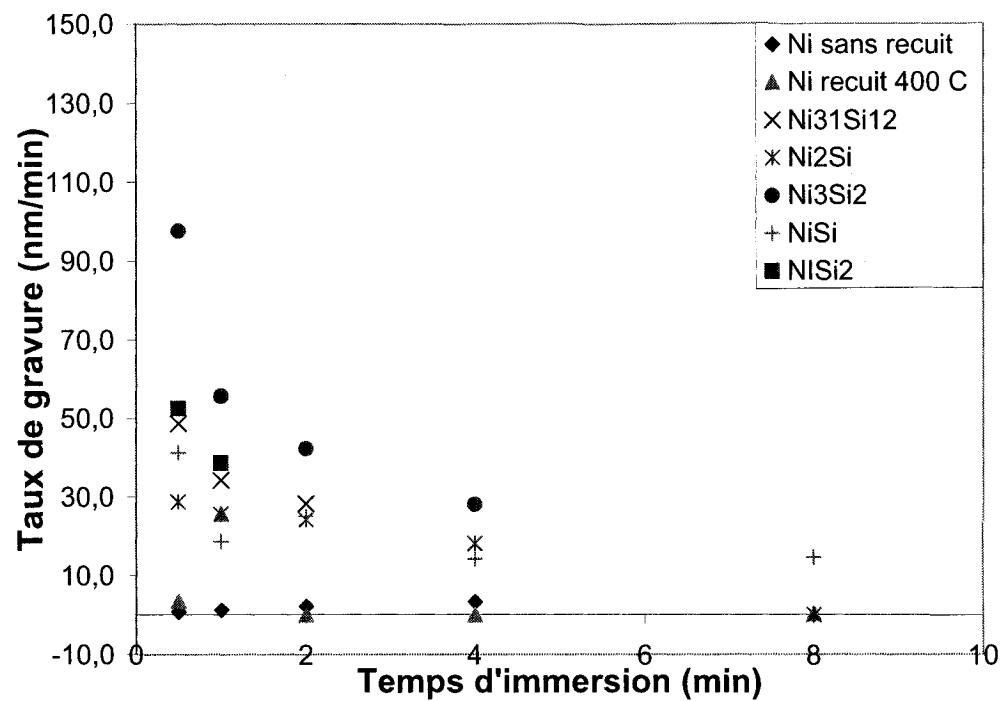


Figure 8.42 Taux de gravure dans HF dilué 1 :10 à 40°C calculé par Rdf