



HAL
open science

Développement de contacts co-intégrés sur silicium et germanium pour des applications de capteurs infrarouges

Amelie Abdellaoui

► To cite this version:

Amelie Abdellaoui. Développement de contacts co-intégrés sur silicium et germanium pour des applications de capteurs infrarouges. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2022. Français. NNT : 2022TOU30201 . tel-04132530v2

HAL Id: tel-04132530

<https://theses.hal.science/tel-04132530v2>

Submitted on 19 Jun 2023

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Université
de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par : *l'Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)*

Présentée et soutenue le *02/05/2022* par :

Amélie ABDELLAOU

**Développement de contacts co-intégrés sur silicium et germanium pour
des applications de capteurs infrarouges.**

JURY

MME ELISABETH BLANQUET
M. ABDELKADER SOUIFI
M. DOMINIQUE MANGELINCK
M. GUILHEM LARRIEU
M. PHILIPPE RODRIGUEZ
M. RÉMI BENEYTON

Directrice de Recherche
Professeur d'Université
Directeur de Recherche
Directeur de Recherche
Ingénieur de Recherche
Ingénieur R&D

Examinatrice
Rapporteur
Rapporteur
Directeur de thèse
Co-Encadrant de thèse
Co-Encadrant de thèse

École doctorale et spécialité :

GEET : Micro et Nanosystèmes

Unité de Recherche :

LAAS - Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes

Directeur de Thèse :

Guilhem LARRIEU

Rapporteurs :

Abdelkader SOUIFI et Dominique MANGELINCK

Remerciements

Pour clôturer cette période de thèse, j'aimerais remercier tous ceux qui ont aidé à la faire avancer et évoluer, et qui par la même m'ont aussi aidé à évoluer et avancer. Je commence par remercier mon directeur et mes encadrants de thèse, qui ont formé une belle équipe tout au long de cette période. Merci à Elodie Ghégin, ma première co-encadrante STMicroelectronics pour m'avoir accepté comme étudiante puis guidée sur bien des plans : de l'aspect scientifique à la façon de s'organiser en passant par les nombreux encouragements. Merci pour ton engagement, tes conseils, et surtout pour ta positivité qui m'a vraiment aidé. Un grand merci aussi à Guilhem Larrieu, directeur de recherche au CNRS (LAAS) qui a accepté d'être mon directeur de thèse pour ces trois années et demi. Merci pour ton écoute, tes explications et tes mots impactants pour moi qui ont su me convaincre pour aller au bout de cette thèse. Merci aussi pour ta disponibilité, rare m'a t'on dit, pour un directeur de thèse CIFRE. Je continue en remerciant Philippe Rodriguez, co-encadrant de cette thèse au CEA-LETI. Merci infiniment pour le suivi de ma thèse et en particulier pour le suivi de près de ma rédaction et pour les déblocages que tu m'as permis d'avoir. Merci pour ta patience avec moi et pour ta rigueur qui m'a encouragé à progresser. Enfin, merci à Rémi Beneyton d'avoir accepté de reprendre l'encadrement de ma thèse à STMicroelectronics pour la fin de ma rédaction. Merci pour l'aide que tu m'as prêtée, ta disponibilité, et aussi pour ton humour dont j'ai profité tout au long de ma thèse et qui a contribué à ma bonne humeur lorsque que je venais travailler dans l'openspace de STMicroelectronics.

Ensuite, je tiens à remercier sincèrement les membres du jury de ma thèse, en commençant par les rapporteurs, Dominique Mangelinck et Abdelkader Souifi, pour avoir accepté d'évaluer mon manuscrit. Monsieur Mangelinck, merci infiniment d'avoir pris le temps d'analyser les discussions que je proposais sur le côté matériaux de mon travail et d'avoir apporté votre regard expert pour que je puisse les améliorer. Monsieur Souifi, merci pour votre apport plus "intégration" et votre regard pertinent et positif sur mon travail de thèse. Merci enfin à Elisabeth Blanquet, pour avoir accepté de présider le jury et pour les échanges enrichissants sur le travail que j'ai présenté.

J'ai eu la chance de travailler dans 3 environnements différents et toujours bien entourées. A STMicroelectronics, je voudrais remercier toute l'équipe TT dans laquelle j'étais. Mickael Gros-Jean, d'abord, merci pour avoir eu toujours le bon mot pour m'encourager. J'ai sincèrement apprécié être dans une équipe managée par toi. Merci beaucoup à Denis Pellissier-Tanon pour le temps que tu as pris pour faire les plus belles pleine plaque de Ge possible et bien sur pour toutes les discussions qu'on a pu avoir durant ma thèse. Merci aussi à Evane, Fabien, Théo, Christophe, Olivier, Lucie, Kristell, pour les coups de main toujours volontiers, la bonne humeur et les repas partagés. Dans les équipes d'intégration, je suis très reconnaissante envers Sebastien Cremer, pour m'avoir donné accès à un jeu de masque et un procédé, et pour avoir pris le temps de m'expliquer à chaque fois que je le sollicitais, de manière très pédagogique et efficace. Merci beaucoup aussi à Joel Bruisman qui a accepté de suivre ma thèse pendant une période et m'a permis de me donner confiance et d'avancer dans le développement du procédé de co-intégration. Merci infiniment à Younes Benhamou qui, un peu comme un parrain de thèse, a pris le temps de m'expliquer beaucoup de points techniques sur le SPAD Ge ou sur la façon de traiter un procédé à ST. Merci à l'équipe de caractérisation, en commençant par Jean Gabriel Mattei, Karen Dabertrand pour les caractérisations TEM des échantillons pleine plaque. Merci d'avoir déguéné toutes les techniques possible pour comprendre mieux ce que l'on voyait. Merci aussi à Alain Margain pour les images TEM des contacts. Je remercie aussi Marc Juhel, pour les caractérisations SIMS. Dans l'équipe métal, merci beaucoup à Magali Grégoire, pour avoir pris le temps de m'expliquer souvent. Merci à Yannick Le Fric pour tous les dépôts Ti/TiN et pour tes mails et appels toujours plein de positivité que j'ai souvent vécu comme des bouffées d'air frais. Merci enfin aux autres thésards et stagiaires à l'époque pour les pauses café qui m'ont permis de me sentir moins seule dans mes préoccupations de thésarde : Evane, le chef de file des pauses réconfortantes : bientôt les crêpes en Australie. Justine notre petite maman, soucieuse du bien être de tous, Jennifer l'auvergnate (et ça inclut toutes les qualités bien-sûr), Valentin et son voyage en Inde, Zied et ses histoires intéressantes sur les palmiers tunisiens, Nasser avec son calme et son rire si communicatifs, Camille avec son maté mais aussi Clémentine, Yanis, Clara, Gautier, Jeremy et Maxime.

Au CEA, je remercie particulièrement et grandement Patrice Gergaud, ingénieur chercheur grâce à qui j'ai pu obtenir toute mes caractérisations XRD. Merci pour le temps que tu as pris pour m'expliquer, pour te creuser la tête avec moi et Philippe sur ce fameux système Ti/Ge, merci d'avoir refait les manip' quand c'était nécessaire et d'avoir été si réactif. Merci aussi à Fabrice Nemouchi d'avoir pris le temps de m'écouter et de m'apporter son regard pertinent pour l'analyse du système Ti/Ge. Merci à Denis Mariolle pour les caractérisation AFM. Un grand merci à Nicolas Coudurier, pour avoir accepté de mener avec moi l'étude sur les traitements de surface. Merci aussi pour avoir partagé avec moi les pauses gourmandes

au CEA. Merci à Andréa d'avoir agrémenté ces pauses gourmandes par tes créations pleines d'attention. Merci à Flore pour l'humour et la spontanéité qui m'ont souvent bien fait rire. Merci à Stéphane, pour tes encouragements et ton soutien lorsque j'ai voulu essayé des expériences un peu plus original au CEA. Merci infiniment à Sophie, pour m'avoir autant fait rire, qu'éclairer sur des points de cristallographie, que soutenue psychologiquement. Merci pour la joie que tu as le don de partager. Merci Florian, pour ton écoute et ta présence réconfortante et merci Yoko pour les partages plutôt rares mais si riches à la fin de ma thèse. Mention spéciale à Robin, Elsa et Ihor, collègues de bureau dans l'ambiance particulière des confinements/télétravail...sans se voir souvent on a bien accroché et votre présence m'a beaucoup aidé à rester positive : merci !

Au LAAS, merci à tous ceux qui se sont investis pour que mon court passage soit des plus fructueux. J'ai eu du mal à quitter le laboratoire, et ce, principalement grâce aux personnalités que j'y ai rencontré. Merci à Aurélie Lecestre, pour m'avoir guidé au sein du laboratoire. Merci à Benjamin, Ludovic, Nicolas, pour m'avoir aidé dans le laboratoire. Merci enfin à Abhi, co-bureau de cette période, pour ton accueil, le temps non compté que tu as pris pour me guider dans le laboratoire et tous nos partages d'une grande richesse, malgré la barrière de la langue.

Une mention spéciale aussi pour mon acolyte Clara D. tout au long de la thèse et aussi au cours du stage de fin d'études : merci pour ta présence apaisante et encourageante, ton écoute, ton aide sur la PAI et surtout pour le partage de la nostalgie du Chili !

En-dehors de l'espace de travail, le soutien et la présence des amis et de la famille a été indispensable pendant cette période. Merci à ma chère amie Chaymmaa avec qui j'ai marché et évolué (bien heureusement !) pendant ces dernières années depuis la prépa jusqu'à la fin de la thèse. Merci de m'avoir supporté dans tous mes états. Merci aussi à ma chère Melek avec ses porridges qui m'ont donné de la force mentale et physique dans les moments de faiblesse. Tu as vraiment bien porté ton prénom dans ma vie à ce moment-là ! Merci à mes amis dont la présence m'a véritablement nourri intérieurement durant ces 3 ans de thèse : Sheyma (et Islem :)), Kelthoum, Sadjida, Jihane, Tawba, Sofia, Kamel, Kelthoum, Karima, Myrielle, Saida, Sabrina, Amel et bien sûr et grandement Hamdi. Merci aussi à ma cousine Amel pour les coups de fil de motivation mutuelle. J'en profite aussi pour adresser un grand merci à mon époux Nordine, ce cadeau du ciel, qui a été d'un soutien essentiel et sans faille durant ma dernière année de thèse, et qui, je pense est pour beaucoup du courage que j'ai trouvé pour la terminer. Merci à ma belle-famille pour m'avoir accueillie, soutenue et offert un environnement vraiment apaisant au moment de rédiger ma thèse.

Et enfin, le plus grand merci revient à ma famille, en commençant par mes grandes sœurs Leila et Nora et mon grand frère Morad : merci pour votre souci pour moi, votre présence, vos conseils, votre écoute et merci d'avoir tracé les voies avant moi. Merci aussi à Hela, Issa et Brahim, de prendre soin de mes frères et sœurs (et donc de moi) comme vous le faites. Merci enfin à mes parents et mes grand-mères pour votre amour inconditionnel sans lequel je ne serais pas allé bien loin. Merci pour les valeurs que vous me transmettez. A mes parents particulièrement, merci pour votre confiance.

J'aimerais enfin dédier ce travail à mon oncle Mohammed et mon tonton Ahmed, partis durant la rédaction de ce manuscrit, qui ont été des piliers dans ma croissance et qui, j'en suis sûre, auraient été fiers de me voir terminer cette étape.

Sommaire

Introduction générale	3
1 Co-intégration de contacts sur n-Si et p-Ge : état de l'art	5
Introduction du chapitre	6
1.1 Capteurs infrarouges	7
1.2 Réaction à l'état solide semi-conducteur/métal	14
1.3 Performances électriques des contacts	21
1.4 Caractéristiques métallurgiques et électriques des systèmes étudiés : Ti/ n-Si et Ti/ p-Ge	32
Conclusions du chapitre et positionnement de la thèse	40
2 Techniques expérimentales	45
Introduction du chapitre	46
2.1 Elaboration des échantillons	48
2.2 Méthodes de caractérisation	55
2.3 Extraction des résistivités de contacts	65
Conclusion du chapitre	66
3 Étude métallurgique : les systèmes Ti/n-Si et Ti/p-Ge	69
Introduction du chapitre	70
3.1 Étude de l'évolution du système Ti/n-Si avec la température	71
3.2 Étude de l'évolution du système Ti/p-Ge avec la température	74
3.3 Choix d'un recuit commun pour la formation de contacts sur n-Si et p-Ge	92
3.4 Étude approfondie des échantillons recuits à 850 °C	93
Conclusion du chapitre	99
4 Impact du dopage B du Ge et du traitement de surface sur les propriétés des contacts	103
Introduction du chapitre	104
4.1 Dopage bore du Ge	105
4.2 Intégration d'une préparation de surface commune sur Si et Ge	118
Conclusion du chapitre	131
5 Propriétés électriques des contacts Ti/n-Si et Ti/p-Ge	135
Introduction du chapitre	136
5.1 Méthodologie	137
5.2 Contacts sur n-Si	138
5.3 Contacts sur p-Ge	147
Conclusion du chapitre	151
Conclusion générale	153
ANNEXES	157
Résumé	167

Introduction générale

Smartphones, voitures autonomes, maisons intelligentes, QR code, etc. : l'introduction des technologies dans tous les domaines de notre vie est en plein essor et les marchés de l'industrie microélectronique ne cessent de s'étendre et de se diversifier. Pour parvenir à suivre cet élan de croissance, les industriels sont en constante recherche d'innovation : augmentation des performances, réduction de la consommation et du coût des dispositifs, réduction de leurs tailles, nouvelles applications, et adaptations aux normes internationales en évolution. Les procédés d'élaboration et l'architecture des dispositifs doivent donc s'adapter et de nouveaux matériaux constituant ces dispositifs doivent aussi être imaginés.

L'une des technologies phares de STMicroelectronics sont les dispositifs à temps de vol, notamment utilisés pour les LIDARs (*laser imaging detection and ranging*) : ce sont "les yeux" des voitures autonomes en développement. Pour être performant malgré un temps brumeux ou de nuit tout en respectant les normes internationales de sécurité oculaire, le laser émetteur employé dans les LIDAR doit fonctionner dans le proche infrarouge (émission d'un rayonnement de longueur d'onde entre 1300 et 1600 nm). Le capteur infrarouge qui reçoit les rayons réfléchis de ce laser doit pouvoir capter efficacement les rayonnements dans cette gamme de longueur d'onde. Or, l'efficacité d'absorption du silicium dans le proche infrarouge n'est pas idéale. L'idée est alors d'intégrer du germanium dans des circuits à base de silicium pour assurer la fonction d'absorption du rayonnement réfléchi et augmenter ainsi l'efficacité du capteur (1).

Lors de la fabrication des composants, l'étape de formation des contacts peut être déterminante pour la performance des dispositifs. Elle consiste à former un intermétallique par la réaction entre le semi-conducteur et un métal. Dans le capteur infrarouge à l'étude dans cette thèse (le SPAD Ge : *Single Photon Avalanche Diodes Ge*), les contacts sont repris sur des couches de germanium dopé *p* et de silicium dopé *n*. Dans le procédé de fabrication existant, ils sont formés à deux étapes différentes. Le contact sur le Si est formé par un procédé dit SALICIDE avec du cobalt avant que le Ge ne soit épitaxié sur le Si. Du métal est donc présent sur la plaque avant une épitaxie. Cette étape technologique intervient normalement au début de la fabrication des circuits, bien avant les étapes de métallisation. Dans l'industrie, il est préférable d'éviter ce genre d'enchaînement, car il comporte un risque de contamination de l'équipement d'épitaxie par du métal. Dans le processus de fabrication, les contacts sur Ge sont formés plus tard, après l'ouverture des contacts, par un procédé dit SALICIDE LAST.

Pour éviter l'introduction d'une plaque contenant du métal dans un équipement d'épitaxie, cette thèse propose de simplifier le processus de fabrication du dispositif en co-intégrant les contacts sur Si et Ge à la même étape dans le processus, avec une même série de procédés (brique) sur les deux semi-conducteurs. Cette étude s'inscrit dans un contexte industriel, au plus proche du dispositif visé, tout en essayant de comprendre les mécanismes régissant la formation et le comportement des contacts. Ainsi, l'aspect métallurgique de la formation des contacts est abordé, mais également certaines dimensions liées à l'intégration, ainsi que l'aspect de la performance électrique des contacts. Ces derniers points ont été approfondis grâce au développement d'un procédé de co-intégration au sein d'un dispositif existant à STMicroelectronics que nous avons mené au cours de cette thèse.

Le premier chapitre est dédié à la présentation du contexte de l'étude, en commençant par la présentation du dispositif de capteur infrarouge visé (SPAD Ge). La présentation des besoins et des contraintes de l'intégration débouche sur un choix de procédés à développer pour cette expérimentation. Par la suite, une partie théorique sur la formation de phase par réaction à l'état solide est présentée. Dans la section suivante, l'aspect de la performance électrique des contacts est abordé. Pour cela, la théorie des interfaces métal/semi-conducteur et des moyens de caractérisation de ces interfaces sont exposés. Enfin, après avoir justifié le choix du Ti pour la métallisation conjointe du n-Si et du p-Ge à la lumière de tous les éléments énoncés précédemment, un état de l'art des contacts Ti/n-Si et Ti/p-Ge est réalisé.

Le deuxième chapitre est consacré à la présentation des processus et des techniques d'élaboration des

échantillons mis en œuvre, ainsi qu'aux dispositifs expérimentaux sur lesquels nous nous sommes appuyés pour caractériser ces échantillons. La démarche expérimentale que nous avons choisie est détaillée et les avantages et les limites des techniques utilisées sont présentés.

Le chapitre suivant est consacré à une étude systématique et parallèle des évolutions des systèmes Ti/n-Si et Ti/p-Ge avec la température de recuit. L'étude est menée sur des échantillons pleine plaque qui reproduisent les conditions de dopages présentes dans les contacts du SPAD Ge. Elle a pour objet de comprendre comment évoluent les systèmes avec la température dans le dispositif. L'analyse conjointe des résultats de résistance de couche, diffraction de rayons X (XRD), microscopie à force atomique (AFM) et microscopie optique des deux systèmes permet de justifier le choix d'une température de recuit commune pour laquelle une co-intégration peut être envisagée. Pour terminer, l'analyse plus poussée des échantillons de Ti/n-Si et Ti/p-Ge recuits à cette température commune est décrite et le choix du compromis de procédé est discuté.

Dans le **chapitre 4**, les procédés qui précèdent la métallisation pour la formation des contacts sont abordés. Le dopage et l'activation des dopants dans le Ge sont d'abord discutés. Ensuite, l'effet et le comportement des dopants sur la séquence de phase Ti/Ge sont étudiés. Une étude sur la recherche d'une préparation de surface commune sur Si et Ge, avant le dépôt du métal est ensuite proposée. Ces différentes analyses débouchent sur un choix de procédé de dopage du Ge et sur un choix de préparation de surface commune sur Si et Ge.

Enfin, **dans le dernier chapitre**, nous présentons le fruit du développement du procédé de co-intégration des contacts au sein d'un dispositif existant à STMicroelectronics. Les mesures de l'évolution avec la température de recuit des résistances de contact sur des structures Kelvin sont examinées, et quelques analyses par microscopie électronique à transmission (TEM) et par spectroscopie de rayon X à énergie dispersive (EDX) sont réalisées sur les contacts. La discussion de ces résultats, éclairée par les conclusions des précédents chapitres permet de conclure sur les critères de choix des intermétalliques à privilégier dans ce type de dispositif et ce type d'intégration.

Pour conclure, les principaux résultats sont rappelés et une série de procédés pour une co-intégration des contacts sur n-Si et p-Ge dans le SPAD Ge est proposée. Des perspectives d'amélioration de la série de procédés et des pistes de recherches pour mieux comprendre les mécanismes en jeu sont finalement mises en avant.

Chapitre 1

Co-intégration de contacts sur n-Si et p-Ge : état de l'art

Table des matières

Introduction du chapitre	6
1.1 Capteurs infrarouges	7
1.1.1 Fonctionnement du dispositif	7
1.1.2 Photodétection par le Ge	8
1.1.3 Intégration des contacts et problématique	10
1.1.4 Critères pour former des contacts à partir d'intermétalliques	11
1.1.5 Contraintes d'intégration	11
1.2 Réaction à l'état solide semi-conducteur/métal	14
1.2.1 Généralités, définitions : réaction à l'état solide dans un système binaire	14
1.2.2 Formation de phases dans un film mince par réaction à l'état solide	14
1.2.3 Cas des intermétalliques en films minces	20
1.3 Performances électriques des contacts	21
1.3.1 Théorie des contacts métal/semi-conducteur	21
1.3.2 Résistance de contact	24
1.3.3 Méthodes d'extraction	25
1.4 Caractéristiques métallurgiques et électriques des systèmes étudiés : Ti/ n-Si et Ti/ p-Ge	32
1.4.1 Choix du métal	32
1.4.2 Les siliciures et germaniures de Ti	33
1.4.3 Les performances électriques des contacts Ti/n-Si et Ti/p-Ge dans la littérature	37
1.4.4 Phases visées pour l'intégration dans le SPAD Ge	38
Conclusions du chapitre et positionnement de la thèse	40

Introduction du chapitre

Ce chapitre commence avec la présentation du contexte industriel et technologique de ce travail, qu'est le développement des capteurs infrarouge à STMicrelectronics. L'élaboration des contacts requiert plusieurs étapes et doit s'adapter aux contraintes industrielles : nous présenterons cet aspect dans la deuxième section. Pour former les contacts, des couches minces d'intermétalliques métal-Si (M-Si) et métal-Ge (M-Ge) seront formées. Nous présenterons donc ensuite les principes métallurgiques liés à la formation de tels intermétalliques. Or, l'aspect métallurgique (morphologie, phases formées) ne peut suffire à caractériser la formation de contacts performants. Le comportement des charges dans le contact est d'une importance capitale puisque ce paramètre influence directement le fonctionnement des dispositifs. La dernière section présentera alors la théorie liée aux interfaces métal/semi-conducteur et finira par exposer des dispositifs expérimentaux permettant d'évaluer leur performance électrique. Pour terminer, un état de l'art de l'aspect métallurgique et électrique des intermétalliques d'intérêt sera présenté.

1.1 Capteurs infrarouges

Les capteurs infrarouges ont pour rôle de convertir un rayonnement lumineux infrarouge (photon) en signal électrique (paire électrons-trous). A STMicroelectronics (ST), cette fonction est utilisée dans les technologies à temps de vol, appelées *Time-of-Flight* (ToF). Ces produits servent à mesurer une distance grâce à l'acquisition du temps entre l'émission et la réception d'un signal lumineux, comme représenté dans la figure 1.1. Pour la détection du signal, les SPADs (*Single Photon Avalanche Diodes*) sont utilisées. Elles sont composées d'une photodiode à avalanche intégrée dans un circuit CMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor). Les circuits CMOS constituent la partie logique des dispositifs grâce à l'association de transistors n-MOS et p-MOS. Ils sont à base de silicium.



FIGURE 1.1 – Illustration de la technologie *Time-Of-Flight* à STMicroelectronics et schéma de son fonctionnement.

Les longueurs d'onde auxquelles les SPADs fonctionnent dépendent de l'application. Pour le LIDAR *Light Detection And Ranging* et le *mapping* 3D, les normes internationales imposent d'augmenter la longueur d'onde du signal au-dessus de 1300 nm, pour des raisons de sécurité oculaire liées à la puissance du laser. Or, le Si a un faible coefficient d'absorption dans cette gamme de longueur d'onde. L'industrie a alors commencé à intégrer de nouveaux matériaux dans les SPADs pour la photodétection, comme l'InGaAs par exemple dans des SPADs déjà commercialisés. Le problème de ce matériau est son coût et sa compatibilité CMOS. C'est pour cela que l'industrie des semi-conducteurs s'intéresse au développement de SPADs dans lesquels le Ge assure l'absorption (1). A STMicroelectronics, c'est ce que nous appellerons le SPAD Ge, produit cible de cette thèse.

Le fonctionnement global du SPAD Ge ainsi que le rôle précis du Ge dans ce dispositif sont présentés dans la suite de cette section.

1.1.1 Fonctionnement du dispositif

Le SPAD Ge est basé sur le fonctionnement d'une diode. C'est une jonction PN, c'est-à-dire une zone dans laquelle les porteurs majoritaires sont des trous, accolée à une zone dans laquelle les porteurs majoritaires sont des électrons. A l'interface, les charges se redistribuent afin de tendre vers un équilibre, ce qui amène à une zone globalement non chargée : c'est la zone de charge d'espace (ZCE). Dans cette zone, un champ électrique se met en place. Lorsqu'une paire électron-trou est générée, deux voies de devenir sont possibles :

- 1 si les photons sont absorbés dans les zones dopées à une distance de la jonction supérieure à la longueur de diffusion, ils seront recombinés et ne participeront pas au courant.
- 2 si ils sont générés dans la ZCE, le champ électrique sépare les paires et les charges participeront au courant.

Le dispositif fonctionne par une polarisation en inverse. Ceci induit deux phénomènes importants :

- 1 Ce sont les porteurs minoritaires qui interviennent dans la circulation du courant, ce qui implique une faible densité de courant. Cela favorise la détection des porteurs qui viennent des paires électron-trou non recombinées. En effet, la polarisation directe rendrait impossible la détection de ces porteurs parmi la grande quantité de charges circulant déjà.
- 2 La ZCE s'élargit ce qui permet de minimiser le nombre de paires électron-trou recombinées.

Dans le cas du SPAD Ge, la tension de polarisation est au-delà de la tension de claquage. Un fort champ magnétique est alors généré ce qui entraîne le phénomène d'avalanche. Par ce processus physique, les charges se multiplient rapidement et un pulse de tension est mesuré lorsqu'une charge est photodétectée. Nous précisons le mécanisme de photodétection dans la partie suivante. La figure 1.2 est une illustration schématique du système décrit.

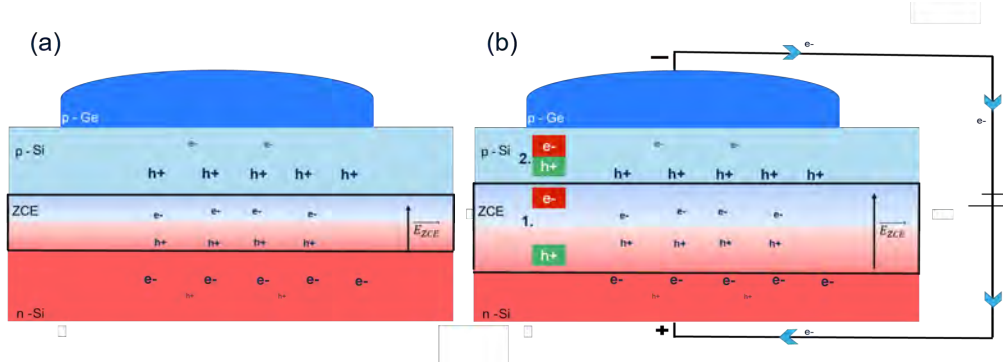


FIGURE 1.2 – Représentation schématique de la jonction PN dans le SPAD Ge (a) non polarisée et (b) polarisée en inverse et représentation de la photodétection d'une paire électron-trou (1) dans la ZCE et (2) dans une zone dopée.

1.1.2 Photodétection par le Ge

1.1.2.1 Principe physique de la photodétection

La génération de paires électron-trou se fait par photodétection. Une paire est créée lorsqu'un électron passe de la bande de valence à la bande de conduction. Pour ce faire, il faut apporter une énergie au matériau qui soit adaptée à la bande interdite ("*gap*") du semi-conducteur. Le *gap* est une propriété intrinsèque du semi-conducteur : c'est la différence d'énergie qu'il y a entre sa bande de valence et sa bande de conduction. Il existe des semi-conducteurs à *gap* direct et indirect, comme schématisé sur la figure 1.3. Dans le cas d'un *gap* direct, un électron passe de la bande de valence à la bande de conduction si l'énergie du photon incident est supérieure ou égale à l'énergie du *gap* :

$$h\nu \geq E_g \quad (1.1)$$

Dans le cas d'un semi-conducteur à *gap* indirect, il y a deux possibilités :

1. Si $h\nu \geq E_{g\text{Gapdirect}}$, alors il y a absorption direct.
2. Si $h\nu \leq E_{g\text{Gapdirect}}$, alors l'absorption directe n'est pas possible. Pour satisfaire la conservation de la quantité de mouvement, il y a absorption (+) ou émission (-) d'un phonon. Pour qu'il y ait absorption, il faut que les phonons + et - soient présents en même temps dans la même région, ce qui rend l'absorption moins efficace que dans le cas d'un *gap* direct.

1.1.2.2 Le Ge pour la photodétection

Dans cette thèse, l'application vise les longueurs d'onde entre 1300 et 1600 nm. Or l'énergie d'un photon est reliée à la longueur d'onde du rayonnement par la relation de Planck-Einstein (équation 1.2).

$$E = h\nu \quad (1.2)$$

Les photons incidents ont donc une énergie s'étendant sur une gamme de 0.8 eV à 1 eV. Le tableau 1.1 permet de comparer les valeurs des *gaps* du Si et du Ge.

On voit que :

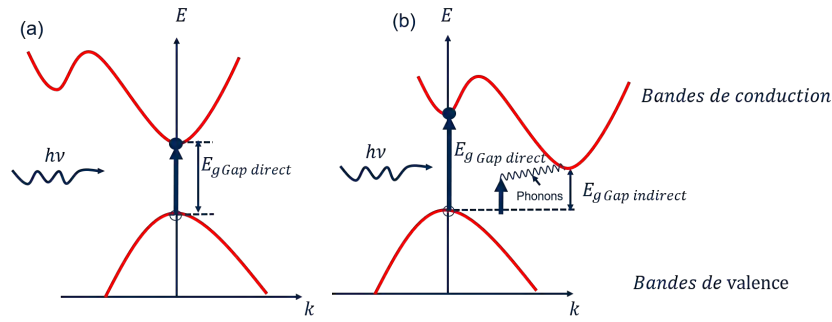


FIGURE 1.3 – Schéma des diagrammes de bandes d'un semi-conducteur (a) à *gap* direct et (b) à *gap* indirect et de l'absorption d'un photon dans les deux cas.

- $h\nu \geq E_{g\text{direct}}(\text{Ge})$
- $h\nu \leq E_{g\text{direct}}(\text{Si})$

L'absorption directe est donc possible pour le Ge dans cette gamme de longueur d'onde, contrairement au Si, ce qui prédispose le matériau à absorber le rayonnement dans l'infrarouge court de manière plus efficace pour le Ge que le Si.

TABEAU 1.1 – Valeurs des énergies de gap pour le Si et le Ge

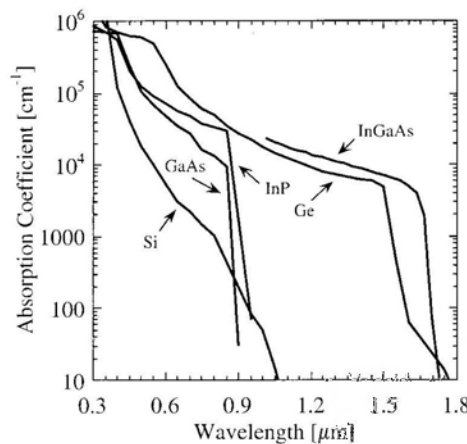
	Si	Ge
Gap direct (eV)	3.4	0.8
Gap indirect (eV)	1.12	0.66

Pour évaluer la capacité d'absorption d'un semi-conducteur, le coefficient d'absorption est utilisé. Celui-ci suit une loi de type Beer-Lambert (1.3) :

$$I(x) = I_0 e^{-\alpha x} \quad (1.3)$$

Où I_0 est l'intensité lumineuse de l'onde incidente, $I(x)$ est l'intensité à une distance x de la surface du semi-conducteur, et α est le coefficient d'absorption du semi-conducteur à une longueur d'onde donnée.

Dans le graphique présenté à la figure 1.4, les coefficients d'absorption en fonction de la longueur d'onde des rayonnements incidents sont présentés pour différents matériaux. On observe que dans la gamme de longueur d'onde visée (1300 - 1600 nm), le Ge présente un coefficient d'absorption plus élevé que celui du Si. Ceci confirme l'intérêt d'intégrer du Ge dans les SPADs pour la détection des signaux de longueur d'onde supérieures à 1300 nm.



Handbook of Optical Constants of Solids, edited by Edward D. Palik, (1985), Academic Press NY.

FIGURE 1.4 – Coefficient d'absorption de différents semi-conducteurs en fonction de la longueur d'onde incidente (2).

1.1.3 Intégration des contacts et problématique

Dans le paragraphe précédent, nous avons décrit le fonctionnement général du SPAD Ge. Dans la représentation schématique de la jonction PN dans le SPAD Ge (figure 1.2), la nécessité de prendre des contacts sur n-Si et sur p-Ge est mise en évidence. Dans le cas réel, l'intégration du dispositif est planaire et les prises de contact se font au sommet de la plaque, comme représenté sur la figure 1.5.

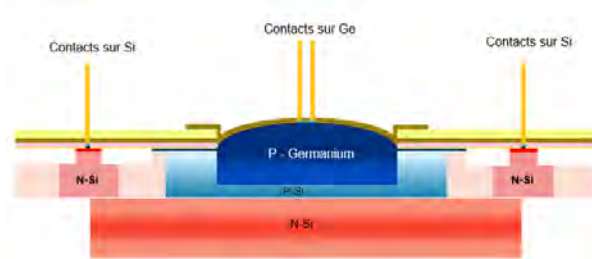


FIGURE 1.5 – Représentation schématique de l'intégration du SPAD Ge jusqu'au niveau contact.

Actuellement, l'intégration des contacts sur Si et Ge est séquentielle, et suit le processus présenté dans la figure 1.6. Les contacts sur Si sont réalisés avant la gravure des cavités pour le Ge et l'épithaxie du Ge. Ils sont élaborés par un procédé de type "SALICIDE" (Self-aligned silicidation).

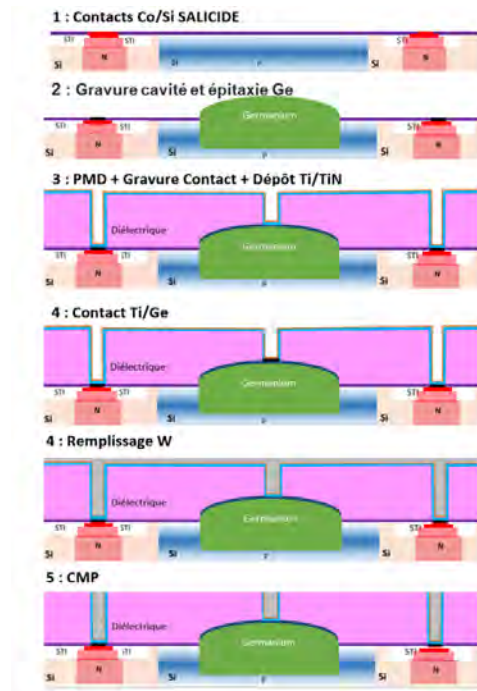


FIGURE 1.6 – Schématisation du procédé actuel pour la formation des contacts Si et Ge dans le SPAD Ge.

Dans ce procédé explicité dans la figure 1.7, le siliciure est formé avant la gravure des tranchées de contact. Un premier recuit à basse température (RTA1) permet de former un siliciure de haute résistivité. L'excédent de métal est alors retiré par voie humide : c'est le "Selective Etch" (SE) ou retrait sélectif. Enfin, un second recuit permet de former la phase visée (RTA2), de faible résistivité. Dans le cas du SPAD Ge, le cobalt est utilisé pour la métallisation sur Si, et la phase visée est le CoSi_2 . Les contacts sur le Ge sont formés après le dépôt de la barrière Ti/TiN grâce à un recuit de 715 °C pendant 5 s. Ce procédé est appelé "SALICIDE LAST" puisque l'intermétallique, ici le germaniure, est formé après la gravure des tranchées de contacts.

Plusieurs problématiques interviennent dans le développement du SPAD Ge.

1. Un contact sur Ge peu étudié et relativement résistif.

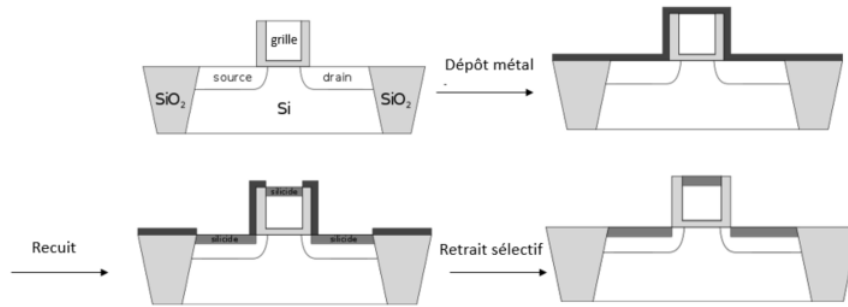


FIGURE 1.7 – Schéma du procédé SALICIDE.

2. Une contamination potentielle par le cobalt de la chambre de gravure qui permet l'ouverture de la cavité Ge.
3. Un risque de contamination de la chambre d'épitaxie par le cobalt.
4. La complexité du procédé en général.

L'objet de cette thèse est de s'affranchir des problématiques de contamination des équipements du *front-end* par du métal tout en simplifiant le procédé (le *front-end* désignant la partie des processus de fabrication intervenant avant la métallisation des contacts). Pour cela, il est proposé de passer d'une intégration séquentielle des contacts sur Si et Ge à une co-intégration des contacts après l'épitaxie du Ge. Pour cela, il faut développer une série de procédés ("brique") communs au deux semi-conducteurs. Il est à noter que le développement d'une brique de co-intégration des contacts sur Si et Ge peut être utile non seulement pour le SPAD Ge mais aussi pour d'autres produits qui intègrent du Ge et du Si.

1.1.4 Critères pour former des contacts à partir d'intermétalliques

Dans le paragraphe précédent, nous avons évoqué le fait que la formation des contacts passait par la formation d'un siliciure sur Si et d'un germaniure sur Ge. La formation d'intermétallique est en effet le procédé standard pour former les contacts et a fait l'objet de nombreuses études (3-5). Les procédés de formation des intermétalliques s'adaptent aux matériaux utilisés (semi-conducteur et métal déposé) afin de répondre aux exigences générales. Les critères sur lesquels on se base généralement pour former les intermétalliques dans les contacts sont énumérés ci-dessous (6).

1. Une faible résistivité de couche.
2. Une bonne adhésion de la couche sur le semi-conducteur.
3. Une stabilité thermique aux températures du Back-End (400 °C - 30 min).
4. Une couche uniforme.
5. Un comportement ohmique du contact.
6. Une faible résistance de contact entre le semi-conducteur et l'intermétallique.
7. Peu de contraintes d'interface entre l'intermétallique et le semi-conducteur.

1.1.5 Contraintes d'intégration

Dans les paragraphes précédents, la nécessité et l'intérêt de développer une co-intégration des contacts sur Si et Ge ont été démontrés. Les critères principaux pour la formation d'un contact fiable à partir des intermétalliques ont aussi été listés. Co-intégrer les contacts implique le développement d'une série de procédés qui puissent être réalisés en même temps sur Si et sur Ge. Pour parvenir à cela tout en respectant les critères pour la formation de contacts fiables, les contraintes d'intégration sont à prendre en compte. Nous exposons ces contraintes dans ce paragraphe afin d'esquisser la piste de recherche sur laquelle nous nous sommes basés pour ce travail de thèse.

Préparation de surface

Pour que la résistance de contact soit faible et pour former l'intermétallique visé, il est nécessaire de préparer la surface des semi-conducteurs avant le dépôt du métal. Le but est d'éliminer les particules,

les traces de matières organiques, les impuretés métalliques et les oxydes natifs tout en s'assurant que la surface ne subit pas de modification de morphologie ou de stœchiométrie (7). En général, les procédés de préparation de surface incluent une étape de nettoyage par une solution aqueuse. Or, il est connu que le GeO_2 est soluble dans l'eau. De plus, l'oxydation du Ge est rapide. Ainsi, il est nécessaire d'éviter au maximum d'utiliser l'eau sur le Ge car le cycle oxydation-dissolution dans l'eau entraîne une gravure du Ge rapide par rapport à celle du Si (8). Plusieurs méthodes de nettoyage du Ge ont été proposées et analysées (8-11), et elle ne correspondent pas forcément à celles utilisées sur le Si. Appliquer un même procédé de préparation de surface sur Si et Ge semble alors complexe.

Nous approfondirons cette problématique dans le chapitre 4 dédié aux étapes qui précèdent la formation des intermétalliques dans l'intégration des contacts.

Choix du procédé

Comme schématisé sur la figure 1.6, le procédé correspondant à la formation de contacts sur Ge et Si suit aujourd'hui le processus de fabrication suivant :

- Dépôt Co
- RTA1 à basse température : étape 1 du procédé SALICIDE pour les contacts sur Si;
- Gravure sélective du métal Co non réagi : étape 2 du procédé SALICIDE;
- Gravure des cavités Ge et Epitaxie du Ge;
- Dépôt de la couche diélectrique PMD (*Post Metal Dielectric*);
- Ouverture des tranchées de contacts sur Si et Ge;
- Dépôt de la bicouche Ti/TiN ("*liner*");
- Recuit pour la germaniuration et l'activation des dopants dans le Ge : procédé SALICIDE LAST;
- Remplissage tungstène (W);
- Planarisation mécano-chimique (CMP).

Pour co-intégrer les contacts sur Si et Ge, deux pistes peuvent être explorées.

1. Procédé SALICIDE communs après l'épitaxie Ge et avant le dépôt du PMD.
2. Procédé SALICIDE LAST : formation des contacts après le dépôt du PMD et l'ouverture des contacts et dépôt du métal en fond de tranchées.

La première solution nécessiterait de développer un même procédé SALICIDE sur Si et Ge, donc deux mêmes recuits et un même retrait sélectif pour retirer le métal non réagi. Or, le germanium étant sensible aux solutions aqueuses (cf paragraphe 1.1.5), le développement d'un retrait sélectif adapté aux germaniures s'avère être l'objet d'une étude approfondie. De plus, un retrait sélectif doit être adaptée à chaque siliciure et germaniure formé pour assurer la sélectivité, ce qui nécessiterait des développements importants.

La seconde solution implique le dépôt d'un métal en fond de tranchée après l'ouverture des contacts et avant le recuit commun. Une CMP permettrait de retirer le métal non réagi au sommet du PMD en même temps que le Ti/TiN/W. C'est sur cette solution que s'est porté notre choix. Ainsi, une série de procédés communs est à développer. Ces procédés sont décrits sur la figure 2.1 et listés ci-dessous.

- Préparation de surface : elle intervient avant le dépôt du métal et son but est décrit dans le paragraphe 1.1.5. Elle se compose classiquement d'une étape de préparation humide (*wet*) suivie d'une étape de préparation avec un plasma effectué dans le même équipement que le dépôt, sans remise à l'air entre cette étape et celle du dépôt. L'enchaînement sera décrit plus précisément dans le chapitre 2 traitant des techniques expérimentales.
- Dépôt Métal : un même métal doit être choisi pour former les intermétalliques M-Ge et M-Si adaptés pour la formation de contacts performants sur Si et Ge. Dans cette configuration, le dépôt du métal est suivi du dépôt TiN, sans remise à l'air, pour protéger le métal de l'oxydation.
- Germaniuration / Siliciuration : il s'agit d'apporter un budget thermique afin de faire réagir les systèmes métal/semi-conducteurs (M/SC) par réaction à l'état solide et former les intermétalliques adaptés.
- Remplissage W : cette étape consiste à remplir les cavités de contact avec un métal de faible résistivité, ici le tungstène (W).

- Planarisation mécano-chimique (CMP) : par l'usage de forces chimiques et mécaniques combinées, cette étape permet d'aplanir la surface de la plaque et d'enlever le métal qui n'a pas réagi au-dessus des contacts.



FIGURE 1.8 – Schéma des co-procédés à développer pour la co-intégration des contacts sur Si et Ge

La relative simplicité de la seconde solution (procédé SALICIDE LAST) nous a encouragé à choisir cette piste de développement pour répondre à la problématique de co-intégration des contacts sur Si et Ge.

Dans cette section, nous avons expliqué le fonctionnement du dispositif visé par cette étude qui est un capteur infrarouge de type SPAD. Nous avons aussi justifié le choix de l'intégration du Ge dans un dispositif Si, ce qui nous a permis de voir la nécessité de former des contacts sur Si et sur Ge. L'intégration actuelle des contacts dans le dispositif a été discutée et au regard des problématiques mises en avant, une nouvelle intégration a été proposée : la co-intégration des contacts sur Si et Ge. Les critères généraux pour former des contacts et les contraintes d'intégration ont ensuite été énoncés. Ceci a permis de choisir le procédé SALICIDE LAST pour la formation des intermétalliques sur Si et Ge à la même étape.

1.2 Réaction à l'état solide semi-conducteur/métal

Pour former des intermétalliques il est nécessaire de comprendre au mieux les phénomènes sous-jacents aux réactions métal/semi-conducteur mis en jeu lors de la formation des contacts. Un siliciure est le résultat d'une réaction entre un métal M et le silicium Si. Un germaniure est le résultat de la réaction entre un métal M et le germanium Ge. La réaction entre le métal et le semi-conducteur s'opère par mise en contact des deux matériaux et apport d'un budget thermique : c'est une réaction à l'état solide (12).

1.2.1 Généralités, définitions : réaction à l'état solide dans un système binaire

Prenons le cas général d'une réaction à l'état solide entre deux matériaux A et B. Pour prévoir et analyser l'évolution du système A-B, deux aspects sont considérés : l'aspect thermodynamique et l'aspect cinétique.

- La thermodynamique informe sur l'état d'équilibre thermodynamique du système après un temps infini. Pour cela, l'outil utilisé est le diagramme de phases qui permet de prédire la constitution des phases en présence, en équilibre les unes avec les autres, pour une température et une pression données. Ces diagrammes de phases sont déterminés expérimentalement sur des couples de diffusion (matériaux massifs).
- La cinétique prévoit la façon dont s'opère la transformation dans le temps. Pour cela, des théories et des modélisations prévoient les mécanismes mis en jeu lors de la transformation.

A l'interface entre A et B, le système n'est pas à l'équilibre thermodynamique : dans le cas de deux matériaux massifs, un tel système est appelé couple de diffusion. Il aura tendance à évoluer vers un état plus stable en formant de nouvelle(s) phase(s) : cette tendance est appelée force motrice. Elle constitue l'écart à l'équilibre du système. Un apport d'énergie (budget thermique dans le cas de la siliciuration/germaniuration) permet d'accroître la vitesse de transformation. Un système à son équilibre thermodynamique est un système qui arrive au minimum d'énergie libre, soit à une variation d'énergie libre nulle : $\Delta G=0$ (13).

Toute transformation de phase aura lieu, si et seulement si, l'énergie libre du système s'en retrouve diminuée (principe thermodynamique). Les mécanismes qui permettent au système d'atteindre cet équilibre relève de la cinétique. Les aspects thermodynamiques et cinétiques sont indispensables à la compréhension des transformations mises en jeu dans la formation d'un siliciure (ou germaniure).

1.2.2 Formation de phases dans un film mince par réaction à l'état solide

La formation d'une nouvelle phase suit trois étapes : (a) la germination de la phase, (b) la croissance latérale du germe jusqu'à la création d'une couche uniforme de la phase et (c) la croissance verticale de la couche par diffusion réactive (14). Les étapes de la formation d'une nouvelle phase à l'interface sont schématisées dans la figure 1.9.

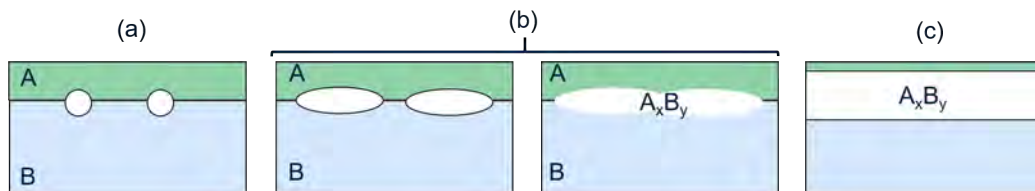


FIGURE 1.9 – Représentation schématique des étapes pour la formation d'une phase (a) germination (b) croissance latérale (c) croissance verticale à l'interface A/B.

Chacune de ces étapes sont détaillées dans la suite de ce paragraphe.

1.2.2.1 Théorie classique de la germination

La germination est la première étape d'une transformation de phase. Dans un système qui n'est pas à l'équilibre thermodynamique, on considère que des changements de composition ont constamment lieu (théorie classique se basant sur la fluctuation aléatoire d'agglomérats métastables (15)). Les régions dans

lesquelles ces changements ont lieu sont appelées des embryons. Lorsque les embryons ont la structure et la concentration convenables, ils deviendront les germes de la nouvelle phase, et les autres embryons disparaîtront (16). Le cas d'étude est la germination homogène, qui décrit une germination en l'absence de défauts. La germination dite hétérogène se rapproche plus de l'observation expérimentale.

Germination homogène

Dans ce modèle, le système est considéré comme homogène et sans défaut. La création d'un germe d'une nouvelle phase α implique l'apparition d'une nouvelle surface A délimitant un volume V de la phase stable en formation. L'apparition de germes de la phase α dépend de la variation d'énergie libre totale qui s'exprime ainsi :

$$\Delta G = -V\Delta G_v + V\Delta G_s + A\gamma \quad (1.4)$$

- $-V\Delta G_v$ représente le gain en énergie libre volumique dû à la création d'un volume V de la phase α .
- ΔG_v est l'énergie libre par unité de volume.
- ΔG_s représente l'énergie de déformation, qui tient compte des contraintes exercées par la phase mère. Elle augmente l'énergie critique de germination.
- $A\gamma$ représente l'énergie associée à la création de la nouvelle interface.

Ainsi, la germination résulte d'une compétition entre le gain en énergie libre volumique (ΔG_v) et le coût en énergie de surface causé par la formation de nouvelles interfaces ($A\gamma$). En ayant pour hypothèses que les embryons ayant la structure de la phase α sont sphériques et que l'énergie interfaciale γ est isotrope, la variation d'énergie libre qui accompagne la formation d'un embryon s'écrit :

$$\Delta G = -\frac{4\pi r^3}{3}(\Delta G_v - \Delta G_s) + 4\pi r^2\gamma \quad (1.5)$$

La représentation schématique de la variation d'enthalpie libre (figure 1.10) laisse apparaître un rayon r^* à partir duquel la variation d'énergie libre diminue : la perte en énergie surfacique est compensée par le gain en énergie volumique. C'est à partir de ce rayon critique r^* que la germination de la nouvelle phase a lieu. Elle aura alors tendance à croître pour diminuer l'énergie du système.

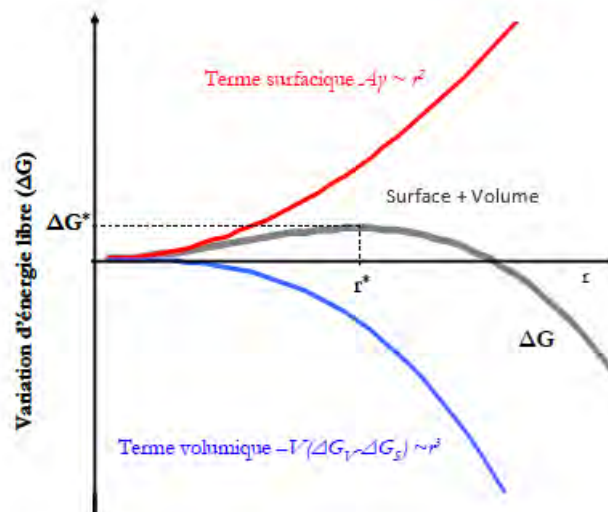


FIGURE 1.10 – Variation d'énergie libre en fonction du rayon du germe dans le cas d'une germination homogène, montrant la contribution surfacique (courbe rouge), volumique (courbe bleue) et la somme des deux (courbe grise).

Pour obtenir l'expression du rayon critique qui se trouve à un maximum, on résout l'équation suivante :

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial r} = 0 \quad (1.6)$$

L'expression de ΔG^* se déduit ensuite en injectant r^* dans l'expression de ΔG : c'est la barrière de germination.

$$\Delta G^*(r^*) = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_v - \Delta G_s)^2} \quad (1.7)$$

Germination hétérogène

La germination hétérogène est valable pour les systèmes comportant des défauts comme des joints de grains, des dislocations ou des particules étrangères. Comme décrit dans l'équation 1.8, les défauts augmentent l'énergie libre du système de ΔG_d . La création d'un germe peut être une façon de détruire un défaut. Dans ce cas, la formation du germe est associée à la libération de l'énergie libre de défaut et la barrière de germination est ainsi diminuée : $\Delta G_{het}^* < \Delta G_{hom}^*$. Les défauts hors équilibre sont donc des sites préférentiels de germination.

$$\Delta G_{het} = -V(\Delta G_v - \Delta G_s) + A\gamma - \Delta G_d \quad (1.8)$$

Pour que la germination ait lieu et qu'une nouvelle phase commence à croître, il est nécessaire de passer la barrière de germination. Si des défauts sont présents, cette barrière diminue et la germination est facilitée.

1.2.2.2 Diffusion

Une fois qu'une phase a germé, elle tend à croître. Cela nécessite un transport d'atomes ou de molécules. C'est ce qui est décrit par la diffusion.

Loi de Fick

La loi de Fick permet de décrire la diffusion dans les solides. Dans un solide, si les concentrations sont non homogènes, il existe un gradient de concentration qui entraîne un flux de matière. La loi de Fick décrit ce phénomène en liant proportionnellement le flux de matière au gradient de concentration.

Considérons un système constitué de deux phases et d'une phase en croissance à l'interface de ces deux phases (Figure 1.11). Nous émettons les hypothèses qu'il n'y a aucune interaction entre les solutions de composition différente et que la phase croît par diffusion de A et B dans A_xB_y . Pour une diffusion unidirectionnelle, en présence d'un gradient de concentration dc , la loi de Fick s'exprime ainsi :

$$J_A = -D_A * \frac{dc}{dx} [at.cm^2.s^{-1}] \quad (1.9)$$

Où J_A et D_A [$cm^2.s^{-1}$] représentent respectivement le flux et le coefficient des atomes de A dans la phase A_xB_y . c [$at.cm^{-3}$] représente la concentration des atomes de A dans A_xB_y . Son gradient selon la position x [cm] est inversement proportionnel au flux J_A . La diffusion dans les solides est généralement thermiquement activée. La variation du coefficient de diffusion suit alors une loi d'Arrhenius :

$$D_A = -D_0 * exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) [cm^2.s^{-1}] \quad (1.10)$$

Où D_0 représente la variation d'entropie liée à la formation des défauts et à la migration des atomes. E_a est l'énergie d'activation de la diffusion correspondant à la barrière énergétique de la migration de l'atome et de l'énergie de formation des défauts. R est la constante des gaz parfaits et T est la température absolue. Les profils de concentration $c(x)$ obtenus expérimentalement permettent de déterminer le coefficient de diffusion D_0 .

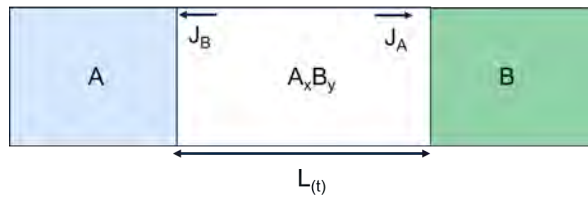


FIGURE 1.11 – Schéma de la croissance de la phase A_xB_y d'épaisseur $L(t)$ par réaction à l'état solide entre A et B.

Lorsqu'un composé est stœchiométrique, il n'y a plus de gradient de concentration. Il est nécessaire de passer par un gradient de potentiel chimique pour exprimer la diffusion. Le formalisme de Nernst-Einstein permet cela.

Formalisme de Nernst-Einstein

La relation de Nernst-Einstein permet d'analyser une réaction dans laquelle la force motrice est le gradient de potentiel chimique (17). Pour rappel, le potentiel chimique s'obtient par la tangente sur les courbes d'énergie de Gibbs (figure 1.12).

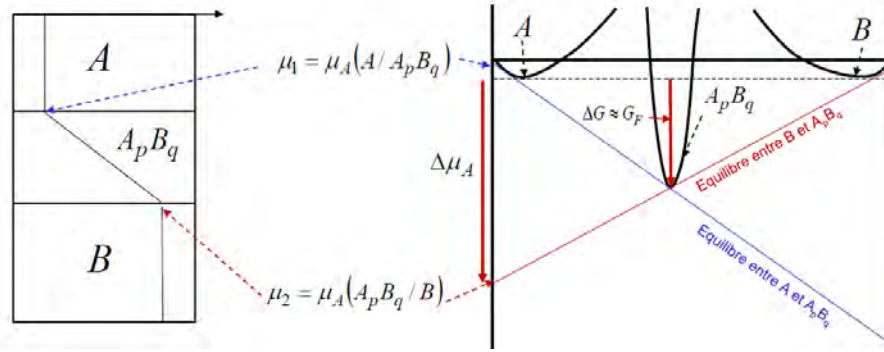


FIGURE 1.12 – Courbes d'énergie de Gibbs du mélange des phases A et B avec mise en évidence des variations de potentiels chimiques [Issu de École de diffusion, Marseille 2021].

L'expression de la relation de Nernst-Einstein est la suivante :

$$J_i = -x_i * c * \frac{D_i}{k_B T} * \frac{\partial \mu_i}{\partial x} \quad (1.11)$$

Avec :

- J_i , le flux d'atomes i traversant la phase en croissance ;
- X_i , la fraction atomique du constituant i dans la phase ;
- k_B , la constante de Boltzman ;
- c , le nombre total d'atomes par unité de volume dans la phase ;
- D_i , le coefficient de diffusion i dans la phase ;
- $\frac{\partial \mu_i}{\partial x}$ le gradient de potentiel chimique de i dans la phase.

L'avantage de ce formalisme est qu'il lie l'aspect cinétique, via le coefficient de diffusion, avec l'aspect thermodynamique via le potentiel chimique.

En considérant que le gradient de potentiel chimique est constant dans la phase en formation α d'épaisseur L , il peut s'écrire ainsi :

$$\frac{\partial \mu_i}{\partial x} = \frac{\Delta G_\alpha}{L} \quad (1.12)$$

Avec ΔG_α qui représente l'énergie de Gibbs de formation de la phase α . La diffusion s'arrête lorsque l'équilibre est atteint, c'est-à-dire lorsque les potentiels chimiques de tous les atomes du système sont au même niveau.

Mécanismes de diffusion

Les deux principaux mécanismes de diffusion sont :

- la diffusion interstitielle, schématisée dans la figure 1.13.a,
- la diffusion substitutionnelle ou lacunaire schématisée dans la figure 1.13.b.

Un site interstitiel est situé entre les atomes définis par la maille du cristal. Dans le cas de la diffusion interstitielle, les atomes diffusent d'un site interstitiel à un autre site interstitiel voisin de la matrice du cristal. La présence de défaut n'est pas nécessaire à l'activation de ce mécanisme. La diffusion du Ni dans le Si se fait par exemple selon un mécanisme interstitiel.

Dans le cas de la diffusion substitutionnelle, l'atome diffuse dans un site vacant à coté de lui. L'énergie d'activation de ce mécanisme dépend donc de l'énergie de formation d'un site vacant et de l'énergie de migration atomique.

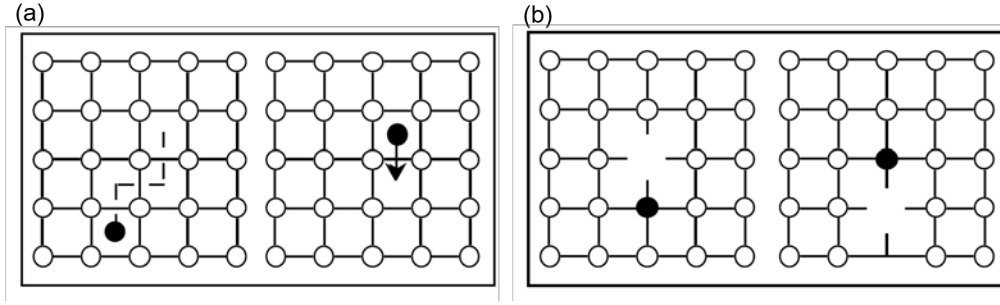


FIGURE 1.13 – Représentation schématique de (a) la diffusion interstitielle et (b) la diffusion lacunaire (18)

1.2.2.3 Croissance de phase par diffusion réactive

Première étape : croissance latérale à l'interface

Une fois la barrière de germination passée, il y a généralement la croissance latérale des nucléus à l'interface jusqu'à l'obtention d'une couche uniforme. Plusieurs modèles ont été proposés pour décrire ce processus (19-23) et différentes expériences ont permis de confirmer ces modèles (24-26).

Deuxième étape : contrôle par la réaction à l'interface

Une fois qu'une couche uniforme a été formée, la croissance normale peut avoir lieu dans un régime dit "linéaire-parabolique" expliquée ici. Au début de la réaction, l'épaisseur $L(t)$ de la phase A_xB_y est faible. Ses deux interfaces sont alimentées par les flux J_A et J_B . La formation de A_xB_y ne dépend que de la « capacité » à former le composé à l'interface. L'épaisseur formée L varie alors linéairement avec le temps (27).

$$L(t) = K_r * t \quad (1.13)$$

Où K_r représente le taux de réaction à l'interface en cm/s. Ce taux est proportionnel à la vitesse de réaction interfaciale.

Troisième étape : contrôle par la diffusion

Quand l'épaisseur de la phase formée A_xB_y augmente, la distance à parcourir par les atomes pour atteindre l'interface par diffusion n'est plus négligeable. La réaction est limitée par le nombre d'atomes atteignant l'interface par unité de temps. La croissance est donc contrôlée par la diffusion. Elle est caractérisée par une épaisseur qui varie en fonction de la racine du temps. L'expression de l'épaisseur en fonction du temps est alors :

$$L^2(t) = K_d * t \quad (1.14)$$

Où K_d exprime le taux de formation de la phase A_xB_y . Il suit une loi d'Arrhenius et peut donc s'écrire :

$$K_d = K_{d0} \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (1.15)$$

Avec K_{d0} , le facteur pré-exponentiel et E_a l'énergie d'activation.

Croissance linéaire parabolique

En associant les équations 1.13 et 1.14, on obtient une modélisation du cas général de la croissance de la majorité des intermétalliques :

$$\frac{L(t)}{K_r} + \frac{L^2(t)}{K_d} = t \quad (1.16)$$

Il est possible de définir une épaisseur de transition $L_{1/2}$ à partir de laquelle on passe d'un régime linéaire à un régime parabolique. Elle s'exprime comme suit :

$$L_{1/2} = \frac{K_d}{K_r} \quad (1.17)$$

Ce comportement est appelé la loi linéaire-parabolique. Elle a d'abord été énoncée par Evans *et al.* en 1924 (27) puis observée par Deal et Grove en 1965 (28). Plus tard, d'Heurle *et al.* montrent que cette loi peut être généralisable à tous les systèmes, et notamment les systèmes silicium-métal (29).

La formation des phases peut donc, selon l'état du système, être contrôlée par la germination, la réaction à l'interface ou la diffusion.

1.2.2.4 Croissance de phase dans le cas d'un couple de diffusion

Dans un couple de diffusion, on observe en général toutes les phases présentes dans le diagramme de phases qui ont cru de façon simultanée. Ce paragraphe a pour but d'explicitier de manière simple le processus de formation de ces phases. Pour cela, plusieurs hypothèses sont émises et énumérées ci-dessous.

- Les solubilités de A dans B et de B dans A sont faibles.
- Seule A diffuse.
- Les phases A_2B et AB se forment.
- J_1 est le flux d'atomes A à travers la phase A_2B et J_2 est le flux d'atomes A à travers de la phase AB.
- Toutes les phases ont le même volume atomique.

Un tel système est représenté schématiquement dans la figure 1.14. A l'interface (1), les réactions qui

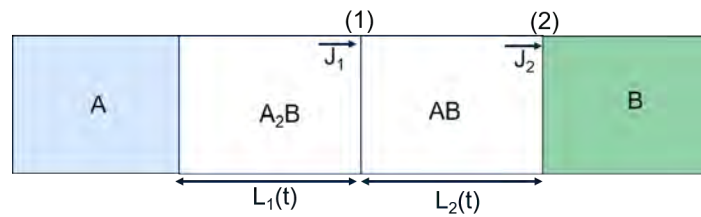
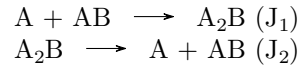
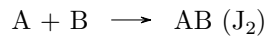


FIGURE 1.14 – Représentation schématique de la croissance simultanée de deux phases AB et A_2B par réaction à l'état solide entre A et B.

interviennent sont :



A l'interface (2), la réaction qui intervient est :



Donc à l'interface (1), A_2B croît avec J_1 et est consommée avec J_2 . AB croît avec J_2 à l'interface (1) et à l'interface (2) et est consommée avec J_1 à l'interface (1).

Les variations d'épaisseurs des composés A_2B et AB sont reliées au flux de diffusion de A dans les phases A_2B et AB par les relations de proportionnalité suivantes :

$$\frac{dL_1}{dt} \propto J_1 - J_2 \quad (1.18)$$

et

$$\frac{dL_2}{dt} \propto 2J_2 - J_1 \quad (1.19)$$

Les croissances des deux phases sont donc dépendantes l'une de l'autre. La croissance ou la décroissance des deux phases dépend des valeurs relatives de J_1 et J_2 :

- Si $J_2 < J_1 < 2J_2$: croissance simultanée des phases AB et A_2B car :

$$\frac{dL_1}{dt} > 0, \frac{dL_2}{dt} > 0 \quad (1.20)$$

- Si $J_1 > 2J_2$: A_2B croît et AB décroît car :

$$\frac{dL_1}{dt} > 0, \frac{dL_2}{dt} < 0 \quad (1.21)$$

- Si $J_1 < J_2$: A_2B décroît et AB croît car :

$$\frac{dL_1}{dt} < 0, \frac{dL_2}{dt} > 0 \quad (1.22)$$

Considérons que la croissance de la phase A_2B est contrôlée par la diffusion tandis que celle de la phase AB est contrôlée par la réaction aux interfaces. On a :

$$J_1 = \alpha/L_1 \quad (1.23)$$

et

$$J_2 = R_2 \quad (1.24)$$

Avec R_2 proportionnel au taux de réaction pour la formation de la phase AB . La phase 2 commencera à croître lorsque :

$$L_1 > \frac{\alpha}{2R_2}. \quad (1.25)$$

$\frac{\alpha}{2R_2}$ définit l'épaisseur critique que la phase 1 doit atteindre avant que la phase 2 ne puisse commencer à croître. Par exemple, dans le cas du δ -Ni₂Si, l'épaisseur critique a été estimée à 2 μm (30). Pour des couches de Ni déposées d'épaisseurs inférieures à 100 nm, la phase δ -Ni₂Si ne peut pas atteindre l'épaisseur critique, même si tout le Ni est consommé. La phase NiSi ne peut donc pas croître tant que tout le Ni n'a pas été consommé : c'est une croissance séquentielle. Par ce modèle, il a été aussi possible d'expliquer la croissance simultanée des phases dans le cas du système Ni/Ge. Dans une expérience in-situ à température constante, la première phase à se former est la phase Ni₅Ge₃ et la deuxième phase NiGe croît de manière simultanée avant que tout le Ni ne soit consommé. L'épaisseur critique de la première phase à atteindre pour la croissance de la deuxième a été estimée à 10 nm. Dans des films minces, il est donc possible d'atteindre cette épaisseur avant que tout le Ni soit consommé : ceci explique la croissance simultanée des deux phases (31).

Dans le cas de couple de diffusion, la croissance des phases est simultanée. Pour expliciter ce phénomène, on définit une épaisseur critique de phase à partir de laquelle une deuxième phase peut croître.

1.2.3 Cas des intermétalliques en films minces

Dans le cas des films minces (siliciures ou germaniures d'épaisseur < 100 nm), l'épaisseur critique de la phase 1 n'est souvent pas atteinte à cause de la faible épaisseur de métal déposée qui limite les réactifs disponibles. Ainsi, dans la plupart des cas, la formation des phases est séquentielle (14). D'autre part, la diffusion est favorisée aux dislocations, aux joints de grains, aux interfaces et en surface. Or, dans les films minces, plus l'épaisseur est faible et plus la densité des joints de grains est élevée. La diffusion aux joints de grains joue donc un rôle primordial dans ces systèmes (31). Enfin, les interfaces jouent un plus grand rôle dans le cas de films minces que dans le cas des couples de diffusion.

Première phase à croître : modèle d'Heurle et Gas

Plusieurs modèles permettent d'anticiper la phase qui se forme en premier dans le cas de films minces. L'approche classique est de considérer que ce sont d'abord les phases riches en métal M qui se forment, du fait de la grande quantité de réactif M disponible en début de réaction. Dans le modèle cinétique d'Heurle et Gas (appelée "3^{ème} corollaire de la règle de Cu₃Au ordonné"), la première phase qui se forme sera celle qui a la croissance la plus rapide, c'est à dire celle dont l'élément majoritaire diffuse le plus vite (17, 29, 32). Pour illustrer ceci, plaçons nous dans un système M/SC . Les phases M_pSC et MSC_q sont en compétition pour se former en premier. Pour un composé riche en M , la diffusion des atomes M sera généralement plus facile dans ce composé que dans un composé riche en SC . Au contraire, la diffusion des atomes SC est énergétiquement défavorable dans la phase riche en M car ils doivent passer par le sous-réseau M pour diffuser. Soit $D_{M/M}$ le coefficient d'auto-diffusion de M dans le M et $D_{SC/SC}$ celui de SC dans SC . Alors la phase riche en M (M_pSC) se formera en premier si $D_{M/M} \gg D_{SC/SC}$ et la phase riche en SC (MSC_q) se formera en premier si $D_{SC/SC} \gg D_{M/M}$. Également, lorsque celle-ci est limitante, la germination joue un rôle prépondérant dans l'ordre de croissance des phases.

Dans cette section, certaines théories liées à la formation des intermétalliques ont été expliquées. La nature et la stabilité des intermétalliques sont importantes pour la formation de contacts fiables. Mais les caractéristiques électriques de ces derniers ainsi que celles de leur interface avec le semi-conducteur sont aussi importantes afin de minimiser la résistance globale des contacts. La section suivante expose la théorie liée à la caractérisation électrique des contacts M/SC , permettant d'évaluer si les intermétalliques formés permettent ou non un passage des charges facilité entre le semi-conducteur et le métal.

1.3 Performances électriques des contacts

1.3.1 Théorie des contacts métal/semi-conducteur

Le passage du courant d'un métal à un semi-conducteur a été théorisé par Schottky, Beth et Mott autour des années 1940 (33).

Quelques définitions

Cette théorie est basée sur les paramètres suivants :

- le niveau de Fermi du semi-conducteur $E_{F_{sc}}$ (eV) ;
- le niveau de Fermi du métal E_{F_m} (eV) ;
- le travail de sortie du métal $\Phi_m = q\phi_m$ (eV) : l'énergie nécessaire pour faire passer un électron du niveau du niveau de Fermi à l'infini ;
- le travail de sortie du semi-conducteur Φ_{sc} , qui représente la différence d'énergie entre le niveau de Fermi du semi-conducteur et l'infini (eV.C⁻¹) : c'est la même définition que pour le métal ;
- l'affinité électronique χ (eV.C⁻¹) du semi-conducteur : la différence d'énergie entre le bas de la bande de conduction et l'infini : $\chi = E_\infty - E_{BC}$;
- $q\phi_n$: la différence entre la bande de conduction et le niveau de Fermi du semi-conducteur ;
- le niveau de concentration de dopage du semi-conducteur $N_{a,d}$ (at.cm⁻³).

1.3.1.1 Cas idéal

Théorie du Contact Schottky

Nous nous plaçons dans un cas sans état d'interface et sans anomalie à l'interface semi-conducteur/métal. La figure 1.15.a présente un système semi-conducteur dopé n et un métal (M/n-SC) avant mise en contact.

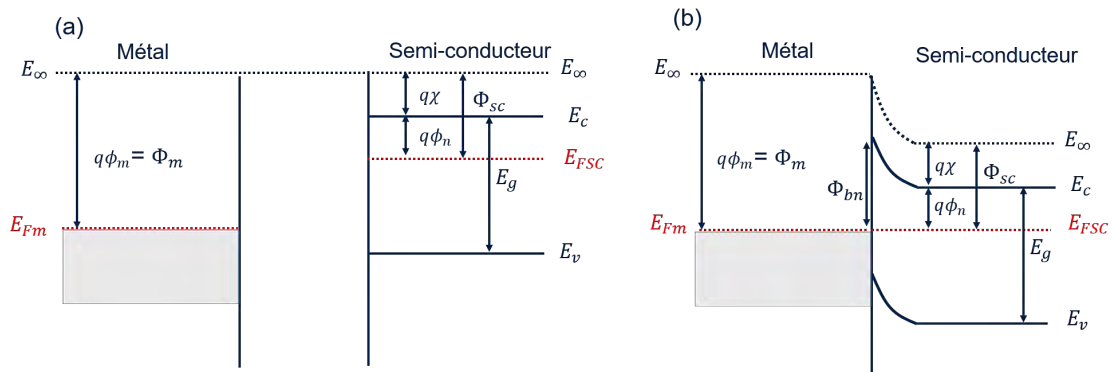


FIGURE 1.15 – Diagrammes de bandes simplifiés d'un système M/n-SC dans le cas idéal (a) avant et (b) après contact pour le cas $\Phi_m > \Phi_{sc}$.

Les niveaux de Fermi E_{F_m} et $E_{F_{sc}}$ sont placés selon les travaux de sortie du métal (Φ_m) et du semi-conducteur (Φ_{sc}). Dans cet exemple, $\Phi_m > \Phi_{sc}$. Dans la figure 1.15.b, les deux matériaux sont mis en contact. Les électrons du semi-conducteur atteignent un niveau d'énergie plus bas en traversant l'interface vers le métal. La diffusion des électrons vers le métal induit l'apparition d'une zone chargée positivement côté semi-conducteur : c'est la zone de charge d'espace. Comme la zone est appauvrie en électrons, elle est appelée zone de déplétion. Du côté du métal, une zone chargée négativement apparaît du fait de l'accumulation d'électrons. La différence de charge crée un champ électrique entre le métal et le semi-conducteur. L'équilibre est atteint quand le champ électrique et la diffusion des électrons du semi-conducteur vers le métal se compensent. Il se caractérise par un alignement des niveaux de Fermi $E_{F_m} = E_{F_{sc}}$. Ce processus se manifeste par une déformation de la structure de bandes à l'interface M/SC avec une barrière à la diffusion des électrons qui vont du métal au semi-conducteur : c'est la barrière de Schottky à l'équilibre ($q\phi_{bn} = \Phi_{bn}$). Elle est déterminée par la relation :

$$\Phi_{bn} = \Phi_m - q\chi \quad (1.26)$$

A l'inverse, pour un système métal/semi-conducteur dopé p (M/p-SC) la hauteur de barrière est donnée par :

$$\Phi_{bp} = E_g - \Phi_m + q\chi \quad (1.27)$$

Ainsi, pour un système M/SC, la somme des hauteurs de barrière pour un substrat dopé n et dopé p est égale à la valeur du gap du semi-conducteur :

$$\Phi_{bp} + \Phi_{bn} = E_g \quad (1.28)$$

Les charges ne sont pas confrontées à la même barrière selon le sens de circulation. Du M au SC, la barrière vaut Φ_{bn} . Elle est constante quelle que soit la polarisation. Lorsqu'elles circulent du SC au M, la barrière vaut $\Phi_m - \Phi_{SC}$ et varie selon le niveau de polarisation. Ainsi, l'I-V de la jonction n'est pas linéaire, ce qui caractérise un contact Schottky.

Théorie du Contact Ohmique

Pour un semi-conducteur dopé n , dans le cas où $\Phi_m < \Phi_{sc}$, le diagramme de bandes peut être représenté comme dans la figure 1.16.

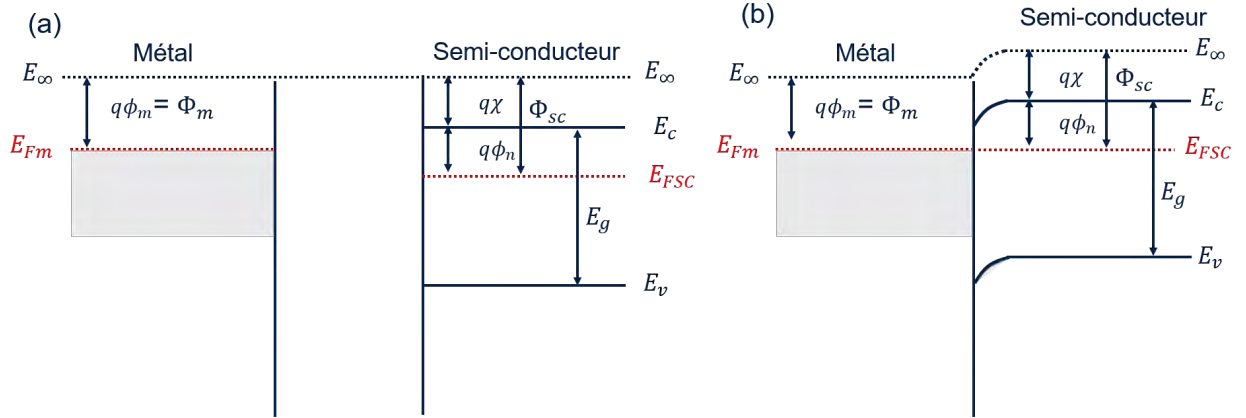


FIGURE 1.16 – Diagrammes de bandes simplifiés d'un système M/n-SC dans le cas idéal (a) avant et (b) après contact pour le cas $\Phi_m < \Phi_{sc}$.

Lorsque le métal et le semi-conducteur sont mis en contact, les électrons du métal tendent à abaisser leur énergie en circulant vers le semi-conducteur. Une zone d'accumulation d'électron libre apparaît du côté du semi-conducteur et la barrière Schottky est négative. L'accumulation de charges libres dans le semi-conducteur donne de bonnes caractéristiques électriques à l'interface. Les charges peuvent circuler dans un sens (du SC vers le M) comme dans l'autre (du M vers le SC) sans différence. C'est la définition d'un contact ohmique. Si cette jonction est polarisée, la courbe I-V sera linéaire, de type $U=RI$. Ainsi, théoriquement, il suffirait d'adapter les travaux de sortie des métaux avec celui du semi-conducteur pour obtenir un contact ohmique. Le critère à suivre serait :

- Pour un semi-conducteur dopé n : $\Phi_m < \Phi_{sc}$;
- Pour un semi-conducteur dopé p : $\Phi_m > \Phi_{sc}$.

La travail de sortie d'un semi-conducteur dépend de la position de son niveau de Fermi et donc du niveau de son niveau de dopage $N_{a,d}$. Dans le cas d'un semi-conducteur dopé n et dans un régime de dopage non dégénérée N_d , le travail de sortie peut être calculé selon la relation (34) :

$$\Phi_{sc} = \chi - k_B T (\ln(N_d/N_c)) \quad (1.29)$$

Avec :

- N_c , la densité équivalente d'état dans la bande de conduction ;
- k_B , la constante de Boltzmann (J/k).

1.3.1.2 Cas réel

Dans le cas expérimental, les interfaces présentent toujours des états d'interface. Ceux-ci sont dus à la rupture de cristallinité et aux défauts à l'interface. Ces états d'interface induisent la présence de nouveaux niveaux d'énergie dans le *gap* du semi-conducteur qui agissent comme des pièges pour les charges. C'est pourquoi les modèles discutés plus haut pour caractériser les hauteurs de barrière de Schottky ne sont pas totalement applicables dans le cas réel.

Pour les systèmes M/SC, le paramètre $\gamma = d\phi_b/d\phi_m$ permet de quantifier la sensibilité de la barrière de Schottky à l'interface au travail de sortie du métal. Si $\gamma = 1$, la barrière de Schottky est entièrement dépendante des travaux de sortie. Si $\gamma = 0$, ce sont les états d'interface qui déterminent les caractéristiques de la barrière de Schottky à l'interface. Dans ce cas, le niveau de Fermi du semi-conducteur est dit « verrouillé ». Ce paramètre dépend des types de liaisons présentes dans le semi-conducteur (33). L'évolution de γ en fonction de la différence d'électronégativité des constituants des semi-conducteurs est présentée sur la figure 1.17.

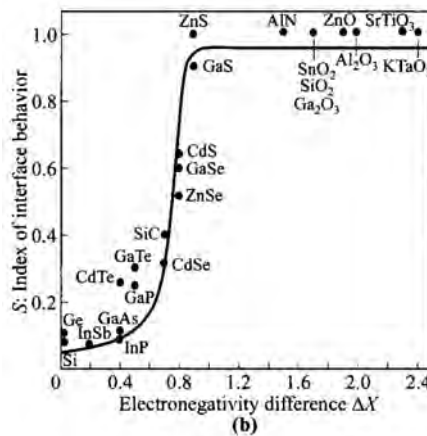


FIGURE 1.17 – Paramètre γ pour les différents semi-conducteurs : variation en fonction de la différence d'électronégativité des constituants des semi-conducteurs.

Pour le Si et le Ge, le paramètre γ est proche de 0, ce qui signifie que la barrière de Schottky sur ces matériaux sera principalement guidée par les états d'interface, et non par les travaux de sortie.

La barrière de Schottky à l'interface M/n-Si et M/p-Ge pourra donc être présente même si les travaux de sortie sont adaptés. Cependant, cette barrière n'empêche pas totalement le courant de passer et il est possible d'améliorer le passage du courant à travers cette dernière. L'objectif est de faire en sorte que la barrière influe peu le passage des électrons afin que cette dernière soit négligeable devant les autres résistances rencontrées à l'approche de l'interface. Ainsi, il est bon de connaître les modes de conduction en présence d'une barrière de Schottky afin de pouvoir comprendre et optimiser le passage du courant d'un matériau à l'autre.

1.3.1.3 Mécanismes de conduction du courant

Dans le cas idéal, un contact ohmique peut être obtenu en adaptant les travaux de sortie des métaux avec celui du semi-conducteur. Nous avons vu dans la sous-section précédente que ce n'est pas toujours applicable aux interfaces réelles et en particulier dans le cas du Si et Ge. Une barrière sera toujours présente mais le courant pourra passer, selon différents mode de conduction que nous décrivons dans ce paragraphe. Les cinq principaux mécanismes de conduction à l'interface M/n-SC sont schématisés dans la figure 1.18 puis précisés ensuite. Ces différents mécanismes peuvent se combiner.

- L'émission thermo-ionique (TE) : les électrons passent du semi-conducteur au métal par dessus la barrière de Schottky.
- L'émission par effet de champs (FE ou TFE) : les électrons passent à travers la barrière par effet tunnel. Ils peuvent être activés thermiquement et passer plus haut dans la barrière : c'est l'émission thermoionique assistée par effet de champs.
- La diffusion d'électrons : les charges se déplacent du semi-conducteur vers la zone de charge d'espace (ZCE)
- La recombinaison des paires électron-trou dans la ZCE.

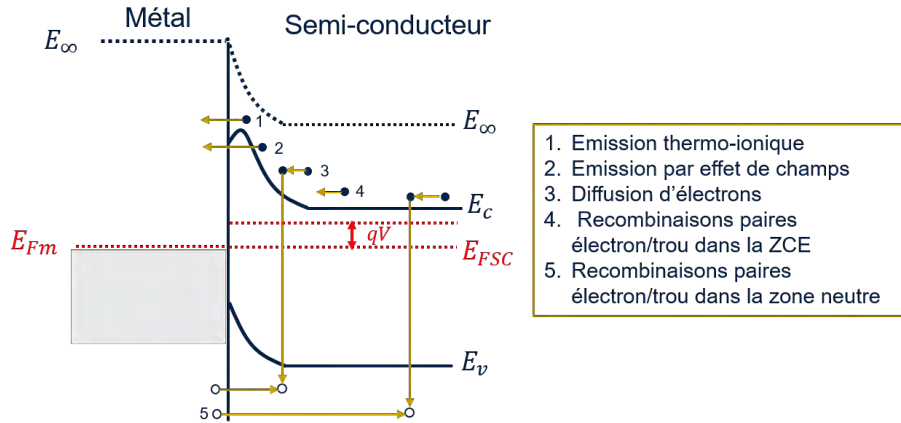


FIGURE 1.18 – Représentation schématique des modes de conduction du courant à travers l'interface M/n-SC. Le système est soumis à une polarisation direct.

- La recombinaison des paires électron-trou dans les zones neutres qui est due à la diffusion de trous du métal vers le semi-conducteur.

Emission par dessus la barrière

Pour passer au-dessus de la barrière, deux mécanismes entrent en jeu : la diffusion d'électrons et l'émission thermo-ionique. Lorsque l'on polarise en direct, le niveau de Fermi du semi-conducteur augmente de qV . La barrière vue par les électrons qui passent du semi-conducteur vers le métal est donc abaissée de qV , et la densité de courant dans le sens direct (SC→M) est plus grande que la densité de courant dans le sens inverse (M→SC). Une polarisation inverse abaisse le niveau de Fermi du semi-conducteur ce qui favorise un déplacement des charges du métal vers le semi-conducteur. Pour améliorer le passage du courant par dessus la barrière, il est possible d'abaisser la barrière : changer de métal ou former un intermétallique avec un travail de sortie plus adapté au semi-conducteur. Dans le cas de cette étude, la hauteur de barrière de Schottky dépend peu des travaux de sortie, donc il ne sera possible d'agir sur ce levier que dans une certaine mesure. En revanche, la formation d'intermétallique permet de s'affranchir de défauts d'interface ce qui la rend importante pour obtenir un contact performant électriquement.

Emission à travers la barrière

Pour améliorer la conduction à travers la barrière, il est possible d'affiner cette dernière, facilitant ainsi les mécanismes FE et TFE. Or, la largeur de la ZCE est inversement proportionnelle au niveau de dopage du semi-conducteur. C'est ainsi que dans les cas où les semi-conducteurs sont fortement dopés, la conduction a principalement lieu à travers la barrière de Schottky.

1.3.2 Résistance de contact

Dans ce paragraphe, nous définissons les paramètres permettant de quantifier la résistance à l'interface M/SC. Comme vu dans la section précédente, la conduction à travers une interface M/SC dépend de la forme et de la hauteur de la barrière de Schottky à l'interface : la conduction se fait principalement à travers ou par dessus la barrière, par différents mécanismes (FE, TFE et TE). Ainsi, la densité de courant qui passe par cette interface dépendra de la tension appliquée, de la hauteur de barrière et de la densité de dopants (35). Nous pouvons exprimer cette dépendance ainsi :

$$J = f(V, \Phi_b, N_d) \quad (1.30)$$

La résistivité spécifique interfaciale ρ_i en $\Omega.cm^2$ permet de quantifier la résistance à l'interface M/SC et peut s'exprimer ainsi :

$$\rho_i = \frac{\partial V}{\partial J}_{V=0} \quad (1.31)$$

Cette quantité est théorique et n'est pas mesurable car lors de la mesure de la résistance au niveau d'un contact, différents effets sont à prendre en compte comme les résistances juste au-dessus et en-dessous

de l'interface ou les effets de déviations du courant autour du contact M/SC. ρ_i peut-être calculée en prenant en compte les différents modes de conduction (35).

Le paramètre expérimental pour quantifier les performances électriques d'un contact est appelé résistivité spécifique de contact ρ_c [$\Omega.cm^2$], qui inclue ρ_i et les effets cités ci-dessus (35). L'avantage de ce paramètre est qu'il est indépendant de la surface du contact : il permet donc de comparer les contacts entre eux. En effet, la résistance de contact est le ratio entre la résistivité spécifique de contact et l'aire de la surface de contact (relation 1.32).

$$R_c = \frac{\rho_c}{A} [\Omega] \quad (1.32)$$

Avec A [cm^2] qui représente l'aire sur laquelle les charges traversent l'interface M/SC.

Lors des mesures de R_c , d'autres résistances que celle liée à l'interface interviennent, comme mis en évidence dans la figure 1.19. Les résistances indiquées sont les suivantes :

- R_W , la résistance de couche du tungstène ;
- $R_{i1}(TiN)$, la résistance à l'interface W/TiN ;
- $R_{i2}(TiN)$, la résistance à l'interface TiN/M-SC (M-SC étant l'intermétallique) ;
- $R_s(M-SC)$, la résistance de couche de l'intermétallique formé,
- $R_i(M-SC)$, la résistance à l'interface entre le semi-conducteur et l'intermétallique et
- R_{SH} , la résistance de couche du semi-conducteur sous le contact.

Notre étude étant orientée sur le développement des intermétalliques pour la formation des contacts, notre attention se porte sur la résistance de couche de l'intermétallique ($R_s(M-SC)$) et la résistance à l'interface intermétallique/semi-conducteur ($R_i(M-SC)$).

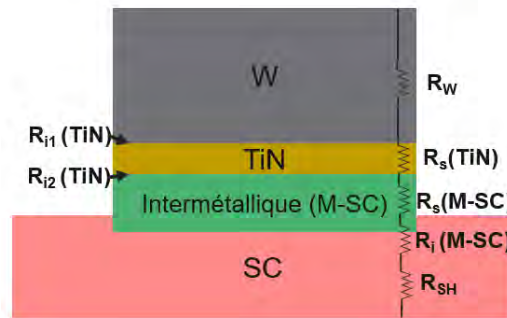


FIGURE 1.19 – Zoom au niveau d'un contact dans le dispositif et mise en évidence des différentes contributions à la résistance de contact mesurée.

Pour le bon fonctionnement des dispositifs, l'ohmicité des contacts sur une certaine gamme de tension est recherchée. Elle est caractérisée par une I-V linéaire ou quasi-linéaire. Dans la pratique, cette caractéristique est obtenue lorsque la résistance à l'interface intermétallique/SC ($R_i(M-SC)$) est assez faible devant la résistance de couche de l'intermétallique ($R_s(M-SC)$) (36). En effet, l'interface entre le métal et le semi-conducteur peut être comparée à une diode (caractéristique non linéaire), alors que la couche peut être comparée à une résistance (caractéristique linéaire). En améliorant les mécanismes de conduction à travers l'interface comme discuté dans le paragraphe 1.3.1.3, il est possible de minimiser $R_i(M-SC)$, jusqu'à répondre à cette condition.

Pour mesurer R_c et donc extraire la résistivité de contact spécifique ρ_c , plusieurs méthodes et structures de test existent : la "Transmission line model" (TLM) et la "Cross Bridge Kelvin Structure" (CBKR) en sont deux variantes. Dans la partie suivante, nous définissons ces méthodes et leur limites.

1.3.3 Méthodes d'extraction

1.3.3.1 Transmission Line Model

Structure

La méthode "Transfer Length Method" ou "Transmission Line Measurement" (TLM) a été proposée dès 1969 par Berger *et al.* (37, 38), discutée et améliorée au fil des années (39-44). La structure de

test, représentée dans la figure 1.20 est constituée de plusieurs barres métalliques identiques déposées sur le semi-conducteur, formant ainsi plusieurs contacts. Les espacements entre les barres de contact sont croissants. Si le métal déposé et le semi-conducteur étudiés sont compatibles pour former un intermétallique et qu'un recuit est inclus dans le procédé de fabrication de la structure de test, des intermétalliques peuvent être formés. Les barres sont espacées entre elles de différentes longueurs.

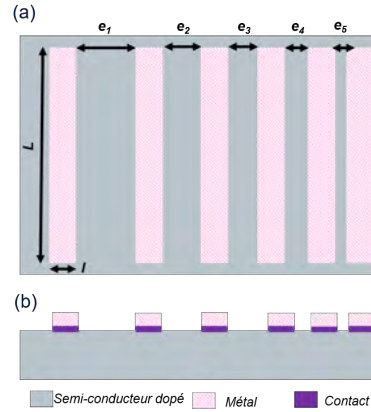


FIGURE 1.20 – Schéma des structures de test TLM (a) vu de dessus (b) vue latérale.

Principe général

En effectuant plusieurs fois la même mesure de résistance entre deux barreaux métalliques disposés à des distances différentes, on peut tracer un graphique de la résistance totale mesurée pour chaque espacement en fonction des espacements. Cette résistance totale mesurée prend en compte la contribution de la résistance sous les contacts, comme représentée figure 1.21. R_c est la résistance interfaciale, e_i est la distance entre les 2 barres métalliques et R_{semi} est la contribution de la résistance du semi-conducteur en dessous, considérée comme homogène.

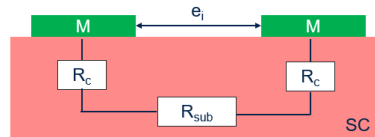


FIGURE 1.21 – Schéma des contributions des résistances dans une structure TLM basique.

Si un courant circule entre les 2 barreaux métalliques, la résistance totale mesurée s'exprime ainsi :

$$R_{tot} = R_{semi} + 2R_c \quad (1.33)$$

Or,

$$R_{semi} = R_s \frac{e_i}{W} \quad (1.34)$$

Avec R_s la résistance carré du semi-conducteur en Ω/Sq , e_i la distance la plus courte entre les deux barres métalliques et W la largeur du barreau métallique (non représenté sur ce schéma 2D).

On peut alors tracer la droite $R_{tot} = f(e)$. En extrapolant la droite obtenue au niveau de l'espacement 0, on obtient une valeur de R_{tot} qui s'apparente au cas où le courant passerait deux fois par le contact, sans passer par la couche inférieure. C'est ainsi que l'on obtient une valeur de $2R_c$.

Approximations

Pour quantifier la contribution de la couche inférieure et les effets liés à la géométrie de la structure sur la conduction du courant, des paramètres sont utilisés et des approximations sont faites. Ces dernières sont importantes pour comprendre les limites de la méthode TLM.

Longueur de transfert L_T

Lorsque le courant circule du semi-conducteur au métal, il passe à l'interface à une distance qui dépend de la compétition qu'il y a entre la résistivité du contact ρ_c et la résistance de couche du semi-conducteur sous le contact R_s . Pour quantifier cette position, le paramètre L_T est utilisé et s'exprime comme défini dans l'équation 1.35.

$$L_T = \sqrt{\frac{\rho_c}{R_s}} [cm] \quad (1.35)$$

Avec : ρ_c la résistivité de contact ;
 R_s la résistance de couche du semi-conducteur.

Ainsi, pour les cas où L_T est inférieur aux dimensions du plot de contact, la surface effective du contact peut-être calculé ainsi : $A_c = L_T * W$.

Contribution des couches inférieures et supérieures au contact

Pour simplifier, la majorité des études considèrent que la résistance du métal est négligeable. La contribution de la couche inférieure est souvent attribuée à la résistance du semi-conducteur seulement. Or, dans le cas de la formation d'intermétallique, il est clair que la zone sous le contact n'est pas uniforme puisqu'un nouveau matériau est formé (intermétallique) et les dopants sont distribués de différentes manières. Pour rendre compte de cette non-uniformité, la méthode de la résistance dite finale "End-resistance" a été proposée (44). Cependant, cette méthode est difficilement applicable à cause des effets parasites induits par le montage électrique proposé pour extraire le paramètre (36), surtout dans le cas où la longueur de transfert est faible devant la longueur du contact.

Effet de déviation du courant ("Current crowding effect")

Pour passer d'un barreaux métallique à une autre, les charges peuvent emprunter le plus court chemin (trajectoire linéaire) ou un chemin plus long. Dans ce dernier cas, des erreurs de mesures sont engendrées. C'est ce qui est appelé le "current crowding effect". Pour limiter cet effet, une zone d'isolation (tranchées de type MESA) peut être définie autour des barreaux métalliques afin de confiner le courant proche de ces derniers et forcer ainsi les charges à prendre le chemin le plus court. Sur la figure 1.22, la longueur de transfert L_T , la résistance de couche de la couche inférieure R_s et les résistances de contacts R_c y sont représentées.

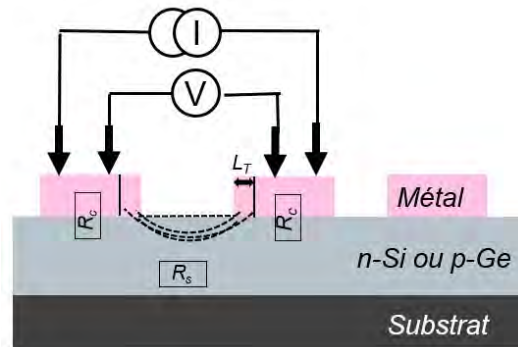


FIGURE 1.22 – Représentation schématique de la méthode TLM et des résistances qui contribuent à la résistance totale R_{TOT} .

Mesures et extraction

Afin d'extraire R_c à partir d'une TLM, la première étape consiste à extraire les courbes $I(V)$ correspondantes à chaque espacement entre les barres métalliques. Pour cela, quatre pointes sont utilisées, comme présenté dans la figure 1.22 : deux pour injecter le courant et deux pour mesurer la tension résultante. Utiliser quatre pointes plutôt que deux permet de s'affranchir des résistances parasites d'accès (fils, pointes...).

Lorsque les contacts sont ohmiques, on peut affecter une résistance à chaque espacement en prenant l'inverse de la pente de chaque I-V. Il en résulte le graphique présenté dans la figure 1.23.b. La linéarité de la courbe indique que l'effet de déviation du courant est limité.

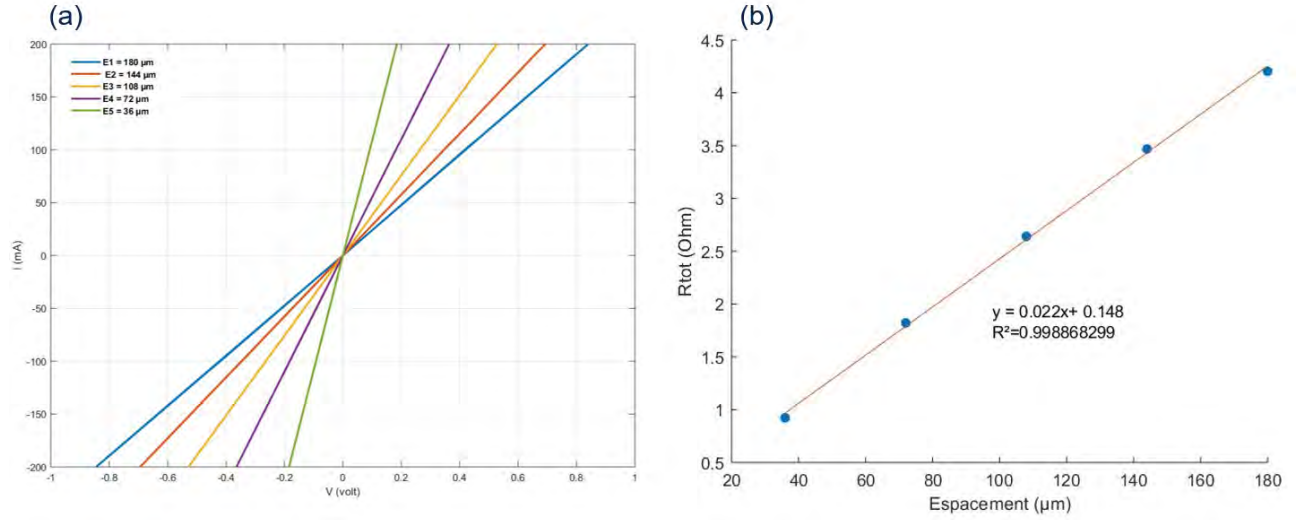


FIGURE 1.23 – (a) Extraction des I-V (b) Tracé des résistance en fonction de l'espacement.

Dans le cas où l'on considère que le courant est homogène dans tout le semi-conducteur, on peut exprimer R_{TOT} selon l'équation 1.36.

$$R_{tot} = R_{semi} + 2R_c = \frac{R_s e_i}{W} + 2 \frac{\rho_c}{L_T W} W = \frac{R_s e_i}{W} + 2 \frac{R_s L_T}{W} [\text{Ohm}] \quad (1.36)$$

Avec :

- R_s , la résistance de couche du semi-conducteur dopé sous le contact ($[\Omega]$);
- ρ_c la résistivité de contact ($[\Omega.cm^2]$);
- W , la largeur des barreaux métalliques ($[cm]$);
- e_i , la distance entre deux barreaux métalliques ($[cm]$);
- L_T , la longueur de transfert définie plus haut ($[cm]$).

Par régression linéaire, on peut extraire les paramètres d'intérêt en effectuant l'identification décrite dans les équations suivantes :

$$y = a * x + b \quad (1.37)$$

$$R_c = \frac{b}{2} \quad (1.38)$$

$$R_s = a * W \quad (1.39)$$

$$L_T = \frac{b}{2a} \quad (1.40)$$

Les paramètres L_T et R_s étant extraits, il est possible de calculer la résistivité de contact selon l'équation 1.41.

$$\rho_c = R_c * L_T * W [\text{Ohm.cm}^2] \quad (1.41)$$

Limites

Lorsque les résistivités de contacts diminuent, les approximations deviennent non négligeables. La méthode TLM atteint parfois ses limites de fonctionnement pour des résistivités $< 10^{-6} [\text{Ohm.cm}^2]$ (36). Aussi, dans le cas où les contacts sont Schottky, il peut-être intéressant d'obtenir l'I-V complète pour analyser le comportement du contact. Un contact qui présente un comportement ohmique peut-être modélisé par une résistance et un contact présentant un comportement Schottky peut être modélisé par l'association d'une diode et d'une résistance. Ainsi, le schéma électrique équivalent à deux contacts dans une structure TLM peut être représenté comme dans la figure 1.24.

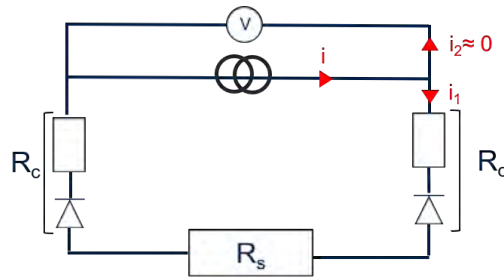


FIGURE 1.24 – Schéma électrique équivalent de deux contacts Schottky d'une structure TLM.

Comme les deux contacts sont équivalents, on obtient une structure avec deux diodes en tête bêche. Dans cette configuration, que la polarisation soit dans un sens ou dans l'autre, le courant est toujours limité par l'une des diodes. Les I-V ne peuvent donc pas être extraites dans leur totalité. Elles seront toujours symétriques autour de 0 V. Pour s'affranchir de cette limitation, d'autres structures telles que les croix de Kelvin existent. Nous présentons cette méthode dans le paragraphe suivant.

1.3.3.2 Croix de Kelvin (Cross-Bridge-Kelvin-Resistance CBKR)

Cette méthode a été proposée par Proctor *et al.* dans les années 1980 (45). L'avantage principal des CBKR est l'accès direct à la tension au niveau du contact. La caractéristique I-V peut donc être obtenue dans sa totalité, et l'asymétrie de cette dernière en cas de contact non-ohmique peut être observée.

Structure

L'accès direct à la résistance au niveau du contact est possible grâce à la structure de la croix de Kelvin et au montage électrique décrits dans les figures 1.25 et 1.26 respectivement.

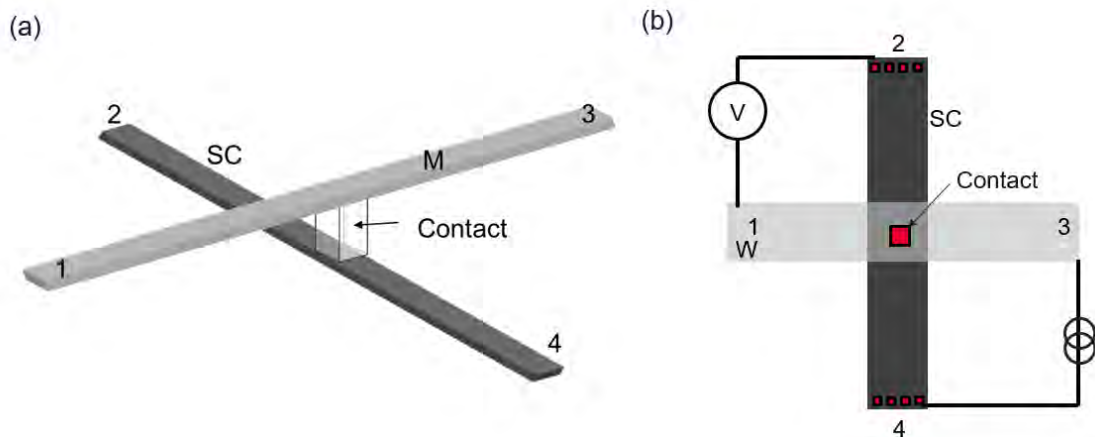


FIGURE 1.25 – Schéma d'une CBKR (a) en vue 3-D et (b) en vue de dessus

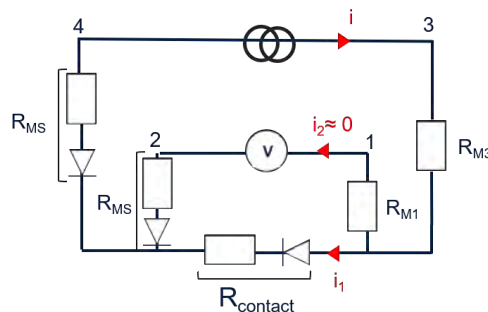


FIGURE 1.26 – Schéma électrique équivalent du montage d'une CBKR.

Dans la branche 3-4, la tension mesurée $V_{mesuré}$ est la suivante :

$$V_{mesuré} = R_M * i_2 + R_{MS} * i_2 + R_{contact} * i_1 \approx V_{contact} \quad (1.42)$$

Dans la branche 1-2, du fait de l'impédance infini du voltmètre, le courant mesuré vaut :

$$I_{mesuré} = i_1 + i_2 \approx i_{contact} \quad (1.43)$$

Extraction

Modèle 0D

Dans un cas idéal, la résistance mesurée $R_k = V_{12}/i$ est la résistance de contact. On a donc $R_k = R_c$ et $\rho_c = R_k * L^2$ (L = coté du contact) (45). Ce modèle ne prend pas en compte le courant qui circule dans la région δ entre le bord du contact et la paroi latérale de la couche sous-jacente (semi-conducteur). En fait, il est valable dans le cas idéal où le contact est de la même largeur que les barres de semi-conducteur et de métal (figure 1.27.a). Dans la plupart des cas, le contact est plus petit et la chute de tension dans la zone du semi-conducteur entourant le contact (zone δ) entraîne des erreurs de mesure par un effet de déviation du courant (figure 1.27.b)).

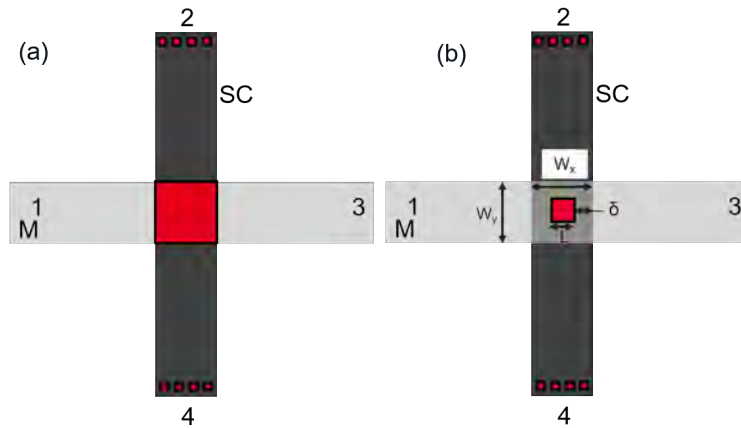


FIGURE 1.27 – Schéma d'une structure CBKR (a) dans le cas idéal et (b) dans le cas tel que pris en compte dans le modèle 2D.

Modèle 2D

Schreyer et Saraswat (46) ont alors développé un modèle analytique 2D qui peut décrire quantitativement l'effet de cette chute de tension additionnelle. Ils posent que le modèle 0D est applicable jusqu'à ce que $\rho_c \leq R_s * \delta^2$. Au-delà, le modèle 2D qui prend en compte la géométrie de la structure en 2D doit être adoptée. Les paramètres pris en compte sont illustrés dans la figure 1.27.b. Dans cette approche, la résistance mesurée R_k s'exprime ainsi :

$$R_k = R_c + R_{géom} = \frac{\rho_c}{L^2} + \frac{4R_{sh}\delta^2}{3W_xW_y} \left[1 + \frac{\delta}{2(W_x - \delta)} \right] [Ohm] \quad (1.44)$$

Avec :

- ρ_c la résistivité de contact spécifique à extraire ;
- L^2 l'aire du contact ;
- R_{sh} la résistance de couche du semi-conducteur sous-jacent ;
- W_x et W_y les largeurs des barreaux de semi-conducteur et de métal ;
- δ la zone entre le bord du contact et le bord du barreau de semi-conducteur.

L'efficacité de cette méthode a été démontrée dans plusieurs études (47-49). En revanche, dans l'approche 2D, la contribution du semi-conducteur en profondeur n'est pas prise en compte. Dès 1987, Loh *et al.* (48) mettaient en avant ce problème mais ce n'est qu'en 2004 qu'un modèle 3D est proposé pour la première fois par Holland *et al.* (50). Dans le cadre de notre étude, nous considérerons cette contribution comme négligeable.

Limites

Pour prendre en compte les résistances parasites, la méthode 2D est simple car elle propose un modèle analytique. Cependant, il manque la contribution du semi-conducteur en profondeur sous le contact dans cette méthode. Or il a été montré qu'elle faisait bien partie des résistances parasites (48). L'utilisation de graphiques de correction proposés par Holland *et al.* peut permettre de résoudre ce problème. Aussi, contrairement aux TLM, la mesure de la résistance de la couche dopée du semi-conducteur ne peut pas être effectuée directement sur la structure. De ce fait il est nécessaire de prévoir une autre mesure pour l'extraire. Dans le chapitre 2 traitant des méthodes expérimentales nous expliciterons le choix de la méthode appliquée pour l'extraction des résistivités de contact spécifique.

1.4 Caractéristiques métallurgiques et électriques des systèmes étudiés : Ti/ n-Si et Ti/ p-Ge

Maintenant que les principes liés à la caractérisation des contacts ont été décrits, les systèmes étudiés dans cette thèse peuvent être présentés des points de vue métallurgique et électrique. Nous commençons par exposer ce qui nous a amené à concentrer le travail sur un seul métal : le titane.

1.4.1 Choix du métal

1.4.1.1 Du point de vue de l'intégration

Trois métaux sont historiquement utilisés dans l'industrie des semi-conducteurs pour former les contacts : le titane, le cobalt et le nickel (5). Afin de s'adapter à l'environnement industriel, nous avons évalué la possibilité ou non de réaliser la co-intégration à partir de ces trois métaux à STMicroelectronics.

Le nickel

Plusieurs auteurs mettent l'accent sur le problème d'intrusion du Ni dans le Si lorsque la température augmente ("*encroachment*"). En effet, le coefficient de diffusion du Ni dans le Si est similaire à celui du Cu. Or dans tous les procédés, l'effort est mis pour que le métal Cu ne soit jamais en contact avec les dispositifs pour éviter la diffusion incontrôlée de métal. Cette problématique est contrôlée dans le cas des contacts planaires, grâce au procédé SALICIDE (51) (52). Dans ce procédé, l'étape de retrait sélectif après un premier recuit basse température retire le Ni n'ayant pas réagi pour éviter qu'il ne diffuse. Or, comme expliqué plus haut, c'est le procédé SALICIDE LAST qui sera utilisé pour la co-intégration des contacts. Le choix du métal pour la co-intégration ne se porte donc pas sur le Ni. En outre, aucun procédé de CMP compatible avec le Ni(Pt) n'est disponible à STMicroelectronics.

Le cobalt

Le Co peut être une piste à explorer. C'est le métal déjà utilisé pour former les contacts sur Si dans l'intégration actuelle à l'aide d'un procédé SALICIDE. La phase visée est celle de faible résistivité : CoSi_2 qui se forme à haute température avec une température à 800 °C voire 850 °C (53). Or, pour les germaniures de Co, le film se dégrade dès 750 °C (4) : la formation de germaniure de Co aux températures de formation du CoSi_2 semble alors difficilement contrôlable et reproductible. De plus, à STMicroelectronics, les équipements de dépôt n'ont pas la capacité de déposer de manière conforme du Co au fond des tranchées car le dépôt n'est pas assez directionnel alors que dans le procédé choisi pour la co-intégration (figure 2.1), le dépôt du métal intervient après l'ouverture des contacts, au fond des tranchées.

Le titane

Le Ti quant à lui est déjà déposé au fond des tranchées pour la formation des contacts au moment du dépôt de la barrière Ti/TiN. Le Ti sert de sous-couche d'accroche pour le remplissage Tungstène. Sa forte réactivité vis-à-vis de la chimie du dépôt CVD du W (WF_6) oblige à déposer du TiN par-dessus pour éviter tout problème de délamination. Ce TiN joue aussi le rôle de protection à l'oxydation du Ti. Le Ti est aussi utilisé pour former les contacts via le procédé SALICIDE LAST. La barrière joue alors aussi le rôle de métal pour la formation du siliciure. Aucun frein d'intégration n'est donc identifié pour l'utilisation du Ti : la CMP et le dépôt en fond de tranchées sont déjà réalisés avec ce matériau à STMicroelectronics.

1.4.1.2 Du point de vue de l'ohmicité théorique des contacts

Dans cette étude, le Si est dopé n et le Ge est dopé p . Pour obtenir des contacts ohmiques, comme vu dans la section 1.3.1.1, il s'agirait donc théoriquement de contacter ces deux matériaux avec un métal ayant un travail de sortie qui réponde à la condition :

$$\Phi_{pGe} < \Phi_m < \Phi_{nSi} \quad (1.45)$$

Or, le travail de sortie maximum du Ge vaut $\Phi_{Ge} = 5.13$ eV et le travail de sortie maximum du Si vaut $\Phi_{Si} = 4.79$ eV (33). Donc $\Phi_{Si} < \Phi_{Ge}$. Il est alors impossible de répondre à la condition donnée par l'équation 1.45. Le tableau 1.2 résume les travaux de sortie des métaux usuels et notamment ceux utilisés pour les contacts dans l'industrie (Co, Ti et Ni). En général, le travail de sortie diffère pour chaque face d'un échantillon monocristallin. C'est le cas du Ni pour lequel trois valeurs différentes sont reportées dans la littérature. On remarque que :

- le Co ne répond à la condition pour former un contact ohmique ni sur n-Si ($\Phi_{Co} > \Phi_{nSi}$) ni sur p-Ge ($\Phi_{Co} < \Phi_{pGe}$);
- le Ni peut, dans un cas seulement ($\Phi_m = 5,04$, répondre à la condition pour former un contact ohmique sur p-Ge ($\Phi_{Ni} > \Phi_{pGe}$) mais jamais sur n-Si ($\Phi_{Ni} > \Phi_{nSi}$);
- le Ti répond à la condition pour former un contact ohmique sur n-Si $\Phi_{Ti} < \Phi_{nSi}$ mais pas sur p-Ge $\Phi_{Ti} < \Phi_{pGe}$.

Théoriquement, le Ti est donc le seul à pouvoir former un contact ohmique sur une surface au moins pour toutes conditions. En pratique, les contacts ne seront pas formés par le métal déposé sur le semi-conducteurs : le métal sera en effet consommé pour former un intermétallique par réaction à l'état solide avec le Si ou le Ge, mais il est intéressant de noter que sans réaction à l'état solide, c'est avec le Ti que nous avons le plus de chance d'obtenir des contacts ohmiques.

TABLEAU 1.2 – Travaux de sortie des métaux usuels (54)

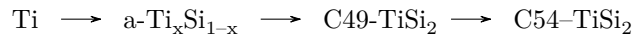
Métal	Travail de sortie Φ_m (eV)
Ti	4.33
Co	5.00
Ni	5.22/5.04/5.35
W	4.55/4.63/5.22/4.45/4.46/4.32
Ta	4.25/4.15/4.80/4.00
Al	4.20/4.06/4.26
Au	5.47/5.37/5.31

Que ce soit du point de vue de l'intégration ou de l'ohmicité des contacts, le Ti est le métal le plus adapté pour parvenir à la co-intégration de contacts performants sur n-Si et p-Ge. Dans cette thèse, nous nous concentrons donc sur ce métal. Cependant, ce sont les siliciures et les germaniures de métal formés à l'interface métal-semiconducteur qui déterminent la qualité d'un contact. Pour finir ce chapitre introductif, nous présentons alors plus précisément l'état de l'art concernant la formation des siliciures et germaniures de Ti ainsi que les performances électriques des jonctions qu'ils forment avec le n-Si et le p-Ge.

1.4.2 Les siliciures et germaniures de Ti

Siliciures de Ti

Le diagramme figure 1.28 présente le diagramme binaire Si/Ti. Il met en évidence 5 phases stables thermodynamiquement : Ti_3Si , Ti_5Si_3 , Ti_5Si_4 , $TiSi$ et $TiSi_2$. Dans le cas de films minces, toutes ces phases ne sont pas observées et des phases métastables apparaissent. La séquence de phases typique observée est séquentielle et suit l'ordre suivant (3, 6, 56-58) :



A basse température, plusieurs auteurs ont rapporté l'apparition d'une phase intermédiaire amorphe composée d'un mélange de Ti et Si (56, 59). Au-dessus de 400 °C, plusieurs phases ont été rapportées en coexistence avec la phase C49- $TiSi_2$, comme la phase $TiSi$ (60) ou les phases Ti_5Si_3 et Ti_5Si_4 (61). Au dessus de 550 °C, la phase C49- $TiSi_2$ est prédominante (62). La transformation de la phase C49- $TiSi_2$ en C54- $TiSi_2$ a fait l'objet de nombreuses études (56, 63-67), car la phase C54 est favorable pour la formation des contacts en raison de sa stabilité et de sa faible résistivité, comme en témoigne le tableau 1.3. Cette transformation consiste en un réarrangement d'atomes et un transport local d'atomes.

La phase C49 possède une structure orthorhombique base centrée, de type ABA et la phase C54 cristallise quant à elle dans la structure orthorhombique face centrée de type ABCDA, comme illustré dans la figure 1.29.

La transformation C49- $TiSi_2 \longrightarrow$ C54- $TiSi_2$ suit un processus de germination - croissance. La force motrice pour la transformation est faible et est principalement déterminée par la variation d'entropie associée au changement de structure. Des études microstructurales ont révélé que la germination de la

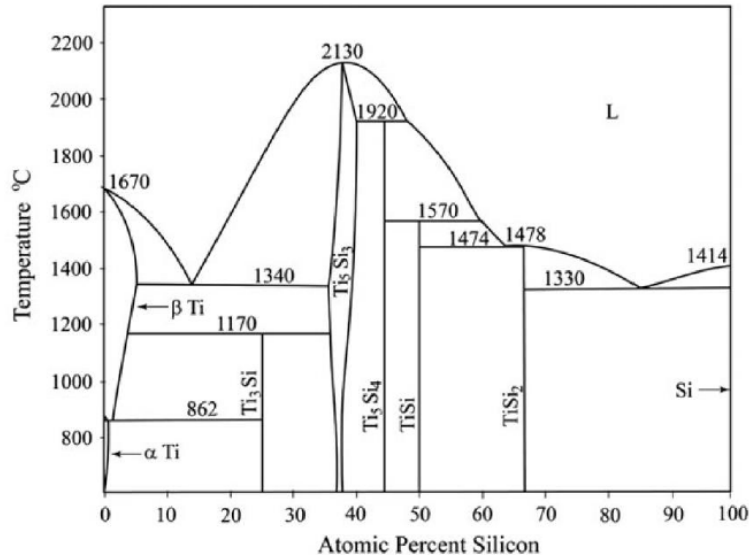
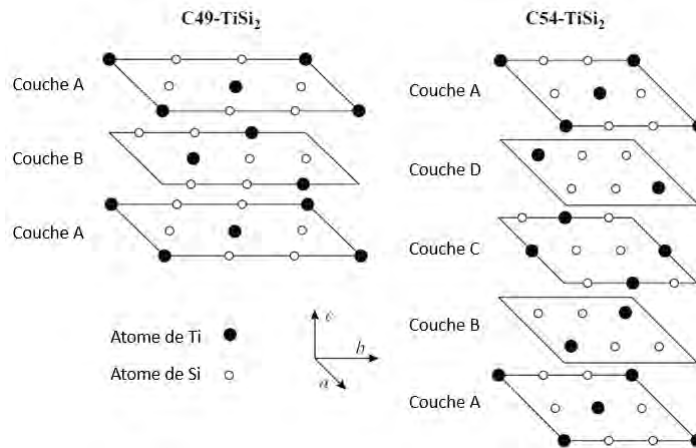


FIGURE 1.28 – Diagramme de phases du système binaire Ti/Si (55).

TABLEAU 1.3 – Quelques caractéristiques métallurgiques des phases C49-TiSi₂ et C54-TiSi₂

Siliciure	C49-TiSi ₂	C54-TiSi ₂	Références
Résistivité $\mu\Omega.cm$	80-100	13-20	(68)
nm de Si consommé par nm de métal	2,27	2,27	(68)
nm de siliciure formé par nm de métal	2,51	2,51	(68)
Énergie d'activation (eV)	$2,88 \pm 0,3$	$5,6 \pm 0,2$	(56)

FIGURE 1.29 – Structure cristallographique et arrangement atomique dans la maille élémentaire de (a) C49-TiSi₂ ($a = 0.362$ nm ; $b = 1.376$ nm, $c = 0.360$ nm) et (b) C54-TiSi₂ ($a = 0.825$ nm, $b = 0.478$ nm, $c = 0.854$ nm) (69).

phase C54 se fait aux jonctions triples des joints de grains du siliciures C49-TiSi₂, comme le montre l'image de microscopie TEM présentée sur la figure 1.30.

Quand les dimensions des composants sont faibles, la probabilité de présence des jonctions triples dans les contacts est diminuée : cela entraîne une difficulté à former la phase C54 dans les contacts de faible dimensions (*Fine-Line Effect*) (5, 65, 71). De plus, la température de formation de la phase C54 est repoussée lorsque l'épaisseur du Ti déposée diminue (72, 73), ou lorsque la concentration en dopants à la surface du Si augmente (58, 74). D'autre part, les conditions de recuit (75) et l'orientation du substrat de Si (5) impactent aussi sur les siliciures de Ti obtenus dans le système. Enfin la dégradation de la

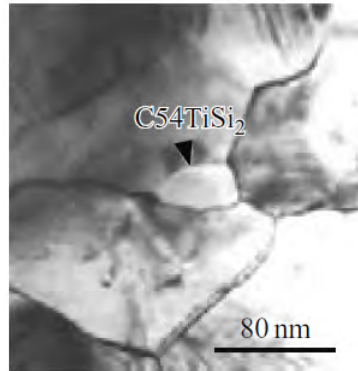


FIGURE 1.30 – Image TEM planaire : le germe de la phase C54 se trouve à la jonction triple des joints de grains de la phase C49. L'échantillon a été formé à partir de 25 nm de Ti déposé. Le germe de C54 a été identifié grâce à de la microdiffraction d'électron (70).

couche de siliciure par agglomération intervient à plus basse température dans le cas où l'épaisseur du Ti est faible (76-79). L'agglomération des couches est un phénomène de dégradation morphologique connue dans les siliciures. Dans ce processus, comme schématisé dans la figure 1.31, le film devient discontinu (formation d'îlots) par gravure aux joints de grains, puis formation de trous, puis démouillage. La force motrice de ce phénomène est la minimisation des énergies de surface ou d'interface (80, 81).

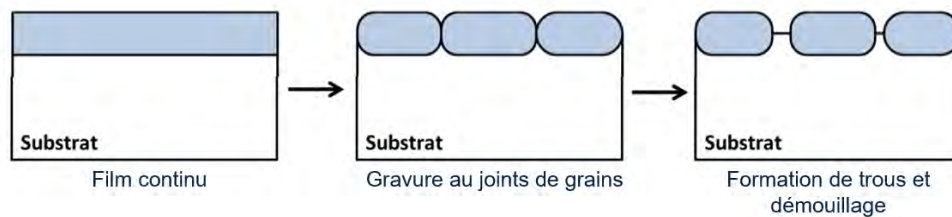


FIGURE 1.31 – Schématisation du processus d'agglomération dans les films minces.

La formation des siliciures de Ti dans un film mince suit une séquence de phase séquentielle, qui débute par une phase amorphe et qui termine sur la phase de faible résistivité C54-TiSi₂. Elle se forme au dessus de 700 °C par une réaction polymorphique C49-TiSi₂ → C54-TiSi₂. La formation de cette phase dépend du nombre de sites de germination qui se situent principalement aux jonctions triples des joints de grains de phase C49. La dégradation du film par agglomération intervient plus facilement lorsque la couche est mince et que les dimensions des contacts sont faibles.

Germaniures de Ti

La figure 1.32 montre le diagramme binaire du système Ti/Ge et met en évidence trois composés stables thermodynamiquement : Ti₅Ge₃, Ti₆Ge₅ et TiGe₂.

Dans les films minces, la phase Ti₆Ge₅ apparaît entre 400 °C et 500 °C, par un processus contrôlé par la diffusion suivi de la germination de la phase TiGe₂ entre 650 °C et 800 °C (83, 84). Plusieurs études rapportent la présence de la phase Ti₅Ge₃, en coexistence avec les autres phases, dès 400 °C (85-88). D'autres études rapportent que la phase Ti₆Ge₅ apparaît en premier, suivie de la phase Ti₅Ge₃ (89, 90). Toutes les études comportant des températures de RTA supérieures à 600 °C rapportent l'apparition de la phase TiGe₂ à haute température (83, 85, 86, 89). La figure 1.33 permet de comparer les différentes phases observées dans les systèmes étudiés dans la littérature, dans le cas de recuits rapides.

Comme cela a été montré dans le système Ti/Si, les différentes conditions de procédé ont certainement un impact sur la formation des phases dans le système Ti/Ge (épaisseur du Ti déposée, état de surface du Ge et conditions de recuit notamment). Par exemple, Luo et al. ont montré que la formation des germaniures entre 350 °C et 600 °C était plus rapide dans le cas où le Ge était amorphe en surface avant le dépôt du Ti (à la suite d'une pré-amorphisation par implantation) (88). Contrairement au système

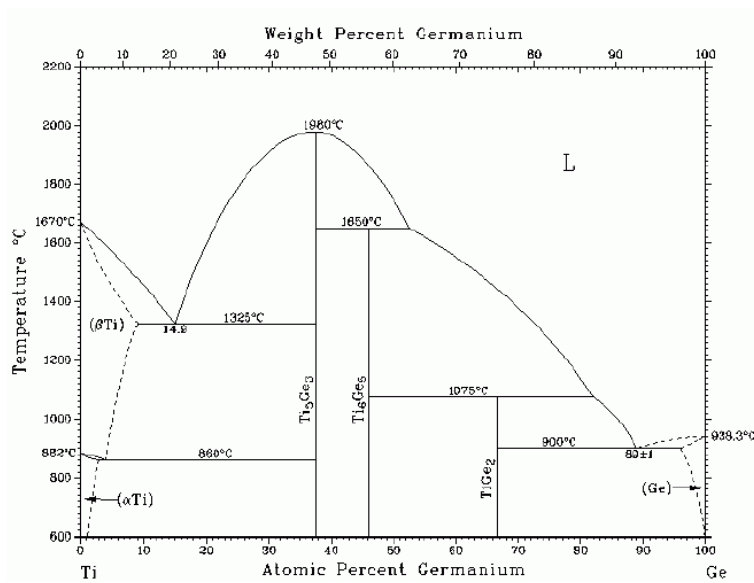


FIGURE 1.32 – Diagramme de phase du système Ti/Ge (82).

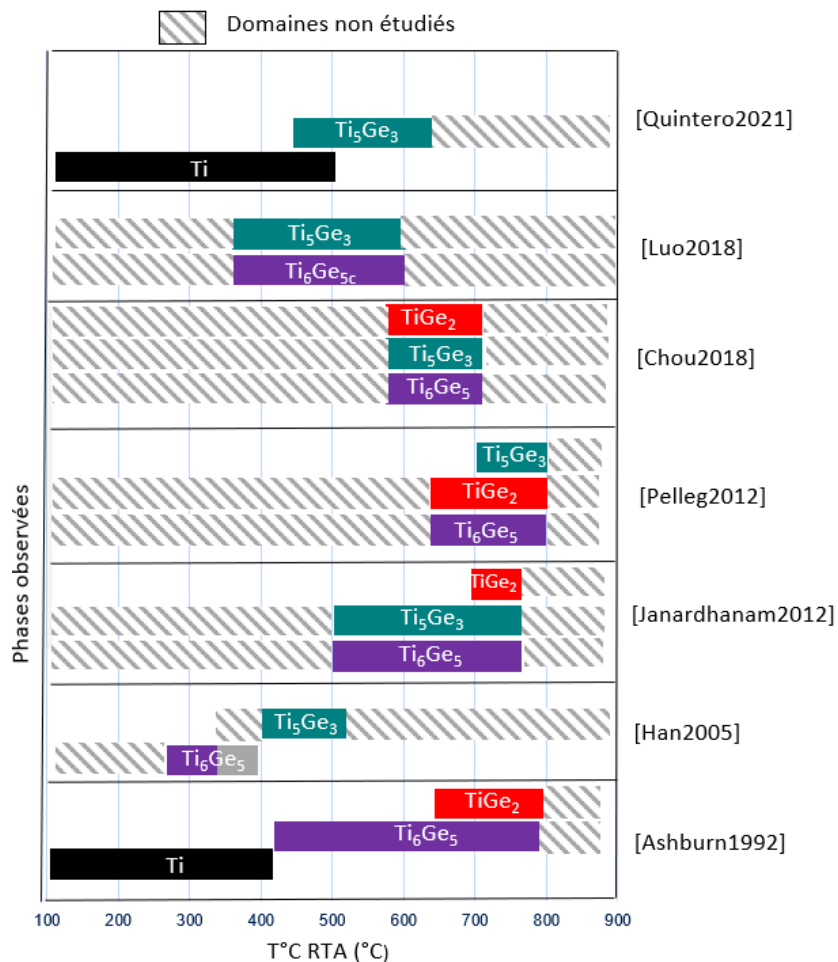


FIGURE 1.33 – Phases observées dans les différentes études sur le système Ti/Ge en films minces recuits par RTA selon les températures testées (83, 85-89).

Ti/Si, il n'y a pas eu d'étude à notre connaissance dédiée aux impacts des conditions de procédé (dopage, préparation de surface...) ou de l'épaisseur du Ti sur l'évolution du système Ti/Ge.

D'un point de vue des mécanismes de réaction, le Ge est l'espèce diffusante majoritaire dans la formation

de la phase TiGe₂, qui est limitée par la germination (84). C'est aussi la phase de plus faible résistivité de couche, comme rapporté dans le tableau 1.4.

TABLEAU 1.4 – Quelques caractéristiques métallurgiques des germaniures de Ti

Germaniure	Ti ₅ Ge ₃	Ti ₆ Ge ₅	TiGe ₂	Références
Résistivité $\mu\Omega.cm$	210	150	23	(84, 88)
Structure Cristallographique	Hexagonale	Orthorhombique	Orthorhombique	International Centre for Diffraction Data

La séquence de phase des germaniures de Ti en films minces est moins étudiée que celle des siliciures de Ti et la présence ou non des trois phases Ti₆Ge₅, Ti₅Ge₃ et TiGe₂ fait l'objet de discordance dans la littérature. La phase TiGe₂ est celle de plus faible résistivité et sa formation est limitée par la germination.

1.4.3 Les performances électriques des contacts Ti/n-Si et Ti/p-Ge dans la littérature

La résistivité de contact spécifique ρ_c qui permet de caractériser électriquement les contacts a été définie. En utilisant ce paramètre, il est possible de faire un état des lieux des performances électriques des contacts à base de siliciures et de germaniures de Ti existants dans la littérature.

Ti/n-Si

Les évaluations des performances électriques des contacts Ti/ n-Si ont commencé dès la fin des années 1980. Plusieurs études (91-94) ont évalué les hauteurs de barrière aux interfaces TiSi₂/Si dopé *n* et *p*. Comme indiqué dans le tableau 1.5, le minimum de hauteur de barrière est associée à la présence de la phase C54-TiSi₂. C'est aussi la phase de plus faible résistivité de couche.

TABLEAU 1.5 – Hauteurs de barrière de Schottky mesurées pour les contacts Ti_xSi_{1-x}/Si (94)

Siliciure	a-Ti _x Si _{1-x}	C49-TiSi ₂	C54-TiSi ₂
Hauteur de barrière sur n-Si (eV)	0.52	0.58	0.48
Hauteur de barrière sur p-Si (eV)	0.59	0.51	0.54

Le consensus, jusqu'au nœuds 14 nm et l'introduction des technologies 3D FinFET (*Fin Field-Effect Transistor*), était alors de former cette phase pour obtenir les meilleures performances électriques dans les dispositifs. Cependant, comme vu dans la partie théorique 1.3, former un contact performant électriquement ne dépend pas seulement de la résistivité de couche et de la hauteur de barrière à l'interface. Un équilibre est à trouver entre les différentes influences dans la résistance totale du contact.

En effet, depuis l'arrivée des nouvelles architecture de transistors (FinFET) avec des contacts de faibles dimensions et un siliciure de surface de plus en plus faible, la résistance à l'interface entre le semi-conducteur et le siliciure est considérée comme prépondérante devant la résistance de couche du siliciure (4, 5, 95). Former la phase C54-TiSi₂ n'est alors plus recherché, et des recuits à plus basse températures sont tolérés (59). Les auteurs montrent même que les meilleurs résultats de résistivités de contact sont obtenues en présence de la phase amorphe a-Ti_xSi_{1-x} (51, 96).

Pour que les valeurs de résistivités soient minimales, un travail a été réalisé sur l'affinement de la barrière de Schottky par un fort dopage à l'interface. C'est le cas de Yu *et al.*, qui ont obtenu des résistivités de contact de $1.5 * 10^{-9} \Omega.cm^2$ pour un dopage au phosphore de concentration $2.10^{21} cm^{-3}$ (97) grâce à l'utilisation de la pré-amorphisation par implantation (PAI) à base de Ge. La PAI permet de limiter la diffusion des dopants loin de l'interface tout en favorisant l'activation de ceux-ci pendant la croissance épitaxiale de la phase solide (SPER). Avec une PAI par du phosphore le record de résistivité de contact mesurée sur ce système a été atteint : $8.4 * 10^{-10} \Omega.cm^2$ (98).

Ti/p-Ge

Dans son étude sur l'ancrage du niveau de Fermi dans le germanium, Dimoulas *et al.* (99) rapporte qu'en général et indépendamment du travail de sorti du métal, les hauteurs de barrière aux interfaces M/ n-Ge sont significativement plus élevées qu'aux interfaces M/ p-Ge. Ceci vient d'un niveau de Fermi ancré près de la bande de valence du Ge et explique le fait que des contacts ohmiques sont plus facilement obtenus pour des contacts sur p-Ge que sur n-Ge (100).

Dans leur étude sur les interfaces Ti/Ge pour le Ge dopé *n* ou *p*, Hutin *et al.* (101) mesurent en effet une résistivité de contact $\rho_{cp} = 3.1 * 10^{-8} \Omega.cm^2$ sur le p-Ge contre une résistivité $\rho_{cn} = 1.6 * 10^{-5} \Omega.cm^2$ sur n-Ge. Ils utilisent la méthode CBKR et leurs échantillons sont recuits à 450 °C pendant plusieurs minutes.

Comme les contacts sur n-Ge sont sources de plus de difficultés, ils ont fait l'objet de plus d'études que sur p-Ge. Sur le système Ti/ n-Ge en particulier, les études ont toutes pour but d'alléger l'effet de l'ancrage du niveau de Fermi afin d'obtenir un contact ohmique (85-87, 102). Janardhanam *et al.* obtiennent un contact de comportement ohmique après un recuit à 700 °C.

Sur p-Ge, les études se font plus rares. Sur germanium dopé bore, Dixit *et al.* (103) ont calculé les hauteurs de barrière de Schottky pour les trous à l'interface entre les différents germaniures et le germanium. La plus faible valeur est obtenue pour la phase C54-TiGe₂, comme en stipule le résultat de leurs calculs dans le tableau 1.6. Ils montrent aussi que la hauteur de barrière à l'interface dépend de l'orientation cristallographique du Ge. La figure 1.34 présente leurs résultats de mesure de résistivité de contact par la méthode TLM comparés avec ceux calculés. Les couches ont été formées par un traitement thermique dont la nature n'est pas précisée dans l'article. Les auteurs parviennent à obtenir un contact ohmique pour des concentrations en dopant supérieures à $1 * 10^{20} cm^{-3}$. Les résistivités de contact diminuent avec la concentration en dopant, jusqu'à une valeur de $3 * 10^{-9} \Omega.cm^2$ pour une concentration de $1 * 10^{21} cm^{-3}$ (103).

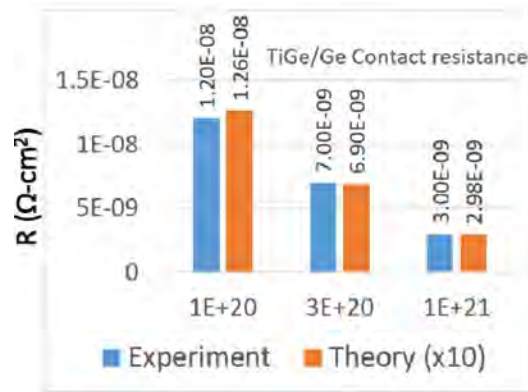


FIGURE 1.34 – Résultats de résistivité de contacts pour des contacts Ti/p-Ge avec plusieurs dopages simulés et mesurés par TLM (103).

TABLEAU 1.6 – Hauteurs de barrière de Schottky calculées pour les contacts Ti_xGe_y/p-Ge. Le calcul repose sur l'hypothèse que les états de surface ont la même influence dans le Ge dopé *n* et *p* et que $\Phi_{bn} + \Phi_{bp} = E_g(Ge)$ (103)

Germaniure	Ti ₅ Ge ₃	Ti ₆ Ge ₅	TiGe ₂
Hauteur de barrière sur n-Ge (eV)	0.369	0.392	0.443
Hauteur de barrière sur p-Ge (eV)	0.291	0.268	0.217

1.4.4 Phases visées pour l'intégration dans le SPAD Ge

Sur Si

Que ce soit par les procédés SALICIDE ou SALICIDE LAST, la phase C54-TiSi₂, qui se forme à partir de 800 °C environ, est la phase visée pour la formation des contacts Ti-Si/Si à STMicroelectronics, car

son efficacité a été prouvée pour la bonne performance des dispositifs. En effet, nous avons vu que c'est la phase la plus stable thermodynamiquement et celle de plus faible résistivité de couche (5, 56). Pourtant, nous venons de voir que plusieurs auteurs ont récemment montré que des recuits à 550 °C, qui forment une couche de siliciure amorphe à l'interface Ti/Si, permettaient d'obtenir les meilleures résistivités de contact (ρ_c). Cependant, ces travaux concernent les technologies 3D FinFETs, avec des épaisseurs de Ti déposées inférieures à 10 nm et des tailles de contacts d'environ 0,02 μm *0,02 μm (95-97). Dans ces types de contacts, comme la surface du siliciure est très réduite, l'impact de sa résistance de couche (R_s) sur la résistance totale de la tranchée de contact est négligé devant la résistance à l'interface entre le siliciure et le Si (R_i) (5, 95).

A STMicroelectronics, l'épaisseur de Ti imposée dans les cavités de contacts sur le Ge est de 17,5 nm. Cette épaisseur a donc été celle sélectionnée pour la formation des contacts sur Si et Ge. De plus, la taille des contacts dans le SPAD Ge est d'environ 0,1 μm *0,1 μm . La surface des siliciures de Ti est donc relativement élevée par rapport à celle dans les publications évoquées précédemment. La résistivité de couche du siliciure ρ_s n'est donc pas considérée comme négligeable devant la résistivité spécifique interfaciale ρ_i . Ainsi, nous avons débuté l'étude en visant la formation de la phase C54-TiSi₂ pour le siliciure de Ti.

Sur Ge

Il n'y a pas encore eu d'étude approfondie sur les contacts Ti-Ge/Ge à STMicroelectronics. L'amélioration de la résistance des contacts sur le germanium est d'ailleurs recherchée. Actuellement, la phase supposée présente dans les contacts sur Ge dans le dispositif visé est la phase Ti₆Ge₅, mais cela n'a pas été vérifié. Cette supposition se base sur le budget thermique imposé et la littérature, mais au vu de l'absence de consensus sur la séquence de phase dans ce système, il nous semble très difficile de confirmer ou infirmer cette hypothèse sans une étude approfondie du système.

En raisonnant de la même manière que pour le système Ti/Si, il est logique que l'on cherche à former la phase de plus faible résistivité de couche pour former les contacts sur p-Ge. C'est la phase TiGe₂ qui répond à ce critère car elle est 7 fois moins résistive que la phase Ti₆Ge₅. De plus, elle présente la plus faible hauteur de barrière pour les trous lorsqu'elle est en contact avec le p-Ge.

Pour former des contacts performants sur n-Si et p-Ge et au vu des dimensions des contacts dans le SPAD Ge et de l'épaisseur de Ti déposé relativement élevées, nous essaierons de minimiser les résistivités de couche des phases formées. Les phases qui répondent le mieux à ce critère sont la phase C54-TiSi₂ du côté du Si et la phase TiGe₂ du côté du Ge.

Conclusions du chapitre et positionnement de la thèse

Dans ce chapitre, le fonctionnement du capteur infrarouge SPAD Ge, ses applications, et le processus de fabrication de ses contacts ont été brièvement présentés. Des contacts sur n-Si et p-Ge intégrés à deux étapes avant et après l'épithaxie du Ge rendent sa fabrication coûteuse et non-conventionnelle en terme de règle de contamination des équipements. La co-intégration des contacts sur Si et Ge proposée dans cette thèse répond à cette problématique. L'intégration des contacts par un procédé SALICIDE LAST avec une métallisation Ti a été choisie comme piste de recherche pour atteindre cet objectif.

Nous avons aussi montré que pour parvenir à la co-intégration de contacts performants sur Si et Ge, il était essentiel de d'effectuer des dopage optimaux et une préparation de surface efficace sur Si et Ge et de former des germaniures et des siliciures adaptés. Dans notre étude que nous présenterons dans les chapitres suivants, les choix d'un procédé de dopage du Ge et d'un compromis de préparation de surface commune au Si et au Ge se basent sur les études de l'impact des dopants dans le système Ti/p-Ge et de l'impact de différents traitements de surface sur Si et Ge. Pour évaluer ces aspects, la spectrométrie de photoélectrons X (XPS) et la spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS) ont été utilisés.

A la suite de l'état de l'art sur les siliciures de Ti et les germaniures de Ti et les dimensions des contacts dans le SPAD Ge, nous avons conclu qu'il serait judicieux de chercher à former les phases $C54\text{-TiSi}_2$ et TiGe_2 , car ce sont les phases de plus faibles résistivités et celles qui induisent les plus faibles hauteurs de barrière pour les porteurs dans les deux systèmes. Pour choisir un procédé de recuit communs, il faut comprendre comment évoluent les systèmes Ti/n-Si et Ti/p-Ge au sein des contacts du SPAD Ge avec la température. Pour cela, nous avons étudié les séquences de phases et l'évolution de la morphologie des systèmes sur des échantillons pleine plaque qui reproduisent les conditions de dopages présentes dans les contacts du SPAD Ge. Des techniques comme la diffraction au rayon X (XRD) ou la microscopie à force atomique (AFM), entre autres, ont permis cette étude.

Dans ce chapitre, nous avons aussi abordé le sujet de la performance électrique des contacts après leur intégration dans un dispositif. Dans cette thèse, ce thème a été étudié grâce à des premiers tests d'intégration d'une série de procédés dans un processus de fabrication industriel et la mesure des résistivités de contact avec des structures CBKR.

Afin de développer la présentation des résultats de notre étude, nous commencerons, dans le chapitre suivant, par présenter les dispositifs expérimentaux utilisés. Nous continuerons dans le chapitre 3 en présentant une étude métallurgique des systèmes Ti/n-Si et Ti/p-Ge. Dans le chapitre 4, nous aborderons les problématiques liées aux étapes du dopage du Ge et de la préparation de surface intervenant avant la réaction à l'état solide dans l'intégration des contacts. Enfin, le chapitre 5 présentera une étude sur les résistivités de contacts dans les systèmes Ti/n-Si et Ti/p-Ge. Il sera l'occasion de discuter des différents aspects présentés afin de conclure sur un procédé commun conseillé.

Références

1. P. VINES *et al.*, *Nature communications* **10**, 1-9 (2019).
2. E. D. PALIK, *Academic press* **3** (1998).
3. F. M. D'HEURLE, *Journal of Electronic Materials* **27**, 1138-1147 (1998).
4. M. A. RABIE, S. MIRZA, Y. HU, Y. M. HADDARA, *Journal of Materials Science : Materials in Electronics* **30**, 10031-10063 (2019).
5. C. LAVOIE *et al.*, *ECS Transactions* **77**, 59-79 (2017).
6. L. J. CHEN, *Metal silicides : An integral part of microelectronics*, t. 57, p. 24-30.
7. P. RODRIGUEZ *et al.*, *IEEE International Interconnect Technology Conference and 2015 IEEE Materials for Advanced Metallization Conference (IITC/MAM)*, 107-110 (2015).
8. B. ONSIA *et al.*, *Solid State Phenomena* **103**, 27-30 (2005).
9. S. RIVILLON, Y. J. CHABAL, F. AMY, A. KAHN, *Applied Physics Letters* **87**, 253101 (2005).
10. P.-E. RAYNAL, thèse de doct., 2019.
11. P. PONATH, A. POSADAS, A. DEMKOV, *Applied Physics Reviews* **4**, 021308 (2017).
12. O. ABBES, Theses, Aix Marseille Université, 2013.
13. P. GAS, F. D'HEURLE, *Applied Surface Science* **73**, 153-161 (1993).
14. D. MANGELINCK, *Handbook of Solid State Diffusion* **2**, 379-446 (2017).
15. J. CHRISTIAN, *Pergamon*, 1-22 (1965).
16. B. IMBERT, thèse de doct., Grenoble INP, 2009.
17. F. M. D'HEURLE, P. GAS, *Journal of Materials Research* **1**, 205-221 (1986).
18. E. A. KOUADRI BOUDJELTHIA, thèse de doct., 2012.
19. K. COFFEY, L. CLEVINGER, K. BARMAK, D. RUDMAN, C. THOMPSON, *Applied physics letters* **55**, 852-854 (1989).
20. V. VOVK, G. SCHMITZ, R. KIRCHHEIM, *Physical Review B* **69**, 104102 (2004).
21. G. LUCENKO, A. GUSAK, *Microelectronic engineering* **70**, 529-532 (2003).
22. M. PASICHNYY, A. GUSAK, *Defect and Diffusion Forum* **277**, 47-52 (2008).
23. L. KLINGER, Y. BRECHET, G. PURDY, *Acta materialia* **46**, 2617-2621 (1998).
24. M. EL KOUSSEIFI, K. HOUMMADA, T. EPICIER, D. MANGELINCK, *Acta Materialia* **99**, 1-6 (2015).
25. D. MANGELINCK, M. EL KOUSSEIFI, K. HOUMMADA, F. PANCIERA, T. EPICIER, *Microelectronic Engineering* **199**, 45-51 (2018).
26. M. EL KOUSSEIFI, K. HOUMMADA, F. PANCIERA, C. LAVOIE, D. MANGELINCK, *Acta Materialia* **198**, 100-110 (2020).
27. U. EVANS, *Trans. Am. Electrochem. Soc* **46**, 247 (1924).
28. B. E. DEAL, A. GROVE, *Journal of applied physics* **36**, 3770-3778 (1965).
29. F. M. D'HEURIE, C. LAVOIE, P. GAS, J. PHILIBERT, *Springer Berlin Heidelberg*, 283-332 (1999).
30. U. GÖSELE, K.-N. TU, *Journal of Applied Physics* **53**, 3252-3260 (1982).
31. F. NEMOUCHI, thèse de doct., Université Paul Cézanne, 2005, 1 vol. (251 p.)
32. F. M. D'HEURLE, P. GAS, J. PHILIBERT, *Solid State Phenomena* **41**, 93-102 (1995).
33. S. SZE, K. NG, *Physics of Semiconductor Devices*, Hoboken, A John Wiley & Sons, 2007.
34. S. POUCH, thèse de doct., Université Lille 1, 2015.
35. D. K. SCHRODER, *John Wiley & Sons* (2015).
36. E. GHEGIN, thèse de doct., Université Paris Diderot, 2017.
37. H. BERGER, *1969 IEEE International Solid-State Circuits Conference. Digest of Technical Papers* **12**, 160-161 (1969).
38. H. MURRMANN, D. WIDMANN, *IEEE Transactions on Electron Devices* **16**, 1022-1024 (1969).
39. H. BERGER, *Journal of the Electrochemical Society* **119**, 507-514 (1972).

40. S. S. COHEN, *MRS Online Proceedings Library Archive* **18** (1982).
41. H. BERGER, *Solid-state electronics* **15**, 145-158 (1972).
42. A. GOETZBERGER, R. SCARLETT (1964).
43. G. REEVES, H. HARRISON, *IEEE Electron device letters* **3**, 111-113 (1982).
44. I. A. SMIRNOV, S. V. KALININ, *2011 International Conference and Seminar on Micro/Nanotechnologies and Electron Devices Proceedings*, 162-164 (2011).
45. S. J. PROCTOR, L. W. LINHOLM, *IEEE Electron Device Letters* **3**, 294-296 (1982).
46. T. A. SCHREYER, K. C. SARASWAT, *IEEE Electron Device Letters* **7**, 661-663 (1986).
47. M. FINETTI, A. SCORZONI, G. SONCINI, *IEEE electron device letters* **5**, 524-526 (1984).
48. W. LOH, S. SWIRHUN, T. SCHREYER, R. SWANSON, K. SARASWAT, *IEEE Transactions on Electron Devices* **34**, 512-524 (1987).
49. A. SCORZONI, M. FINETTI, *IEEE Transactions on Electron Devices* **35**, 386-388 (1988).
50. A. S. HOLLAND, G. K. REEVES, P. W. LEECH, *IEEE Transactions on Electron Devices* **51**, 914-919 (2004).
51. H. YU *et al.*, *2016 IEEE Symposium on VLSI Technology* (2016).
52. B. IMBERT *et al.*, *Microelectronic Engineering* **87**, Materials for Advanced Metallization 2009, 245-248 (2010).
53. K. -. GOTO *et al.*, *IEEE Transactions on Electron Devices* **46**, 117-124 (1999).
54. D. R. LIDE, *CRC press* **85** (2004).
55. P. NASH, A. NASH, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* **8**, 6-14 (1987).
56. L. CLEVINGER *et al.*, *Journal of Applied Physics* **76**, 7874-7881 (1994).
57. L. M. GIGNAC, V. SVILAN, L. A. CLEVINGER, C. CABRAL, C. LAVOIE, *MRS Proceedings* **441**, 255 (1996).
58. K. MAEX, *Materials Science and Engineering : R : Reports* **11**, vii-153 (1993).
59. T. H. YANG, K. S. CHI, L. J. CHEN, *Journal of Applied Physics* **98**, 034302 (2005).
60. K. HOLLOWAY, R. SINCLAIR, *Journal of applied physics* **61**, 1359-1364 (1987).
61. M. WANG, L. CHEN, *Applied physics letters* **59**, 2460-2462 (1991).
62. Z. MA, Y. XU, L. ALLEN, S. LEE, *Journal of applied physics* **74**, 2954-2956 (1993).
63. D. LEVY, J. P. PONPON, A. GROB, J. J. GROB, R. STUCK, *Applied Physics A* **38**, 23-29 (1985).
64. J. B. LASKY, J. S. NAKOS, O. J. CAIN, P. J. GEISS, *IEEE Transactions on Electron Devices* **38**, 262-269 (1991).
65. R. MANN, L. CLEVINGER, *J. Electrochem. Soc* **141** (1994).
66. S.-i. OGAWA, T. KOUZAKI, T. YOSHIDA, R. SINCLAIR, *Journal of Applied Physics* **70**, 827-832 (1991).
67. L. ESPOSITO *et al.*, *Journal of Applied Physics* **128**, 085305 (2020).
68. L. J. CHEN, *Iet* **5** (2004).
69. A. MOURoux, thèse de doct., Institutionen för elektronisk systemkonstruktion, 1999.
70. M. LIN *et al.*, *Applied Physics Letters* **64**, 1003-1005 (1994).
71. R. MANN *et al.*, *Applied physics letters* **67**, 3729-3731 (1995).
72. H. JEON, G. YOON, R. NEMANICH, *Thin Solid Films* **299**, 178-182 (1997).
73. H. JEON, C. SUKOW, J. HONEYCUTT, G. ROZGONYI, R. NEMANICH, *Journal of applied physics* **71**, 4269-4276 (1992).
74. R. BEYERS, R. SINCLAIR, *Journal of Applied Physics* **57**, 5240-5245 (1985).
75. S.-L. ZHANG *et al.*, *Journal of Applied Physics* **85**, 2617-2626 (1999).
76. K. SAENGER, C. CABRAL JR, L. CLEVINGER, R. ROY, S. WIND, *Journal of applied physics* **78**, 7040-7044 (1995).
77. F. LA VIA *et al.*, *Microelectronic engineering* **50**, 139-145 (2000).

78. H. NORSTRÖM, K. MAEX, P. VANDENABEELE, *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics Processing and Phenomena* **8**, 1223-1231 (1990).
79. G. GEORGIU, H. ABIKO, F. BAIOCCHI, N. HA, S. NAKAHARA, *Journal of the Electrochemical Society* **141**, 1351 (1994).
80. C. V. THOMPSON, *Annual Review of Materials Research* **42**, 399-434 (2012).
81. D. SROLOVITZ, S. SAFRAN, *Journal of Applied Physics* **60**, 247-254 (1986).
82. H. OKAMOTO, *Journal of phase equilibria and diffusion*, 1-1 (2012).
83. S. P. ASHBURN *et al.*, *Journal of Electronic Materials* **21**, 81-86 (1992).
84. O. THOMAS, F. M. D'HEURLE, S. DELAGE, *Journal of Materials Research* **5**, 1453-1462 (1990).
85. V. JANARDHANAM, J.-S. KIM, K.-W. MOON, K.-S. AHN, C.-J. CHOI, *Microelectronic Engineering* **89**, 10-14 (2012).
86. C. CHOU, H. CHANG, Y. WU, *IEEE Electron Device Letters* **39**, 91-94 (2018).
87. D. HAN *et al.*, *Microelectronic Engineering* **82**, 93-98 (2005).
88. X. LUO *et al.*, *Japanese Journal of Applied Physics* **57**, 07MA02 (2018).
89. J. PELLEGG, R. ELIAHU, A. BARKAI, G. LEVI, *AIP Advances* **2**, 032185 (2012).
90. J. PELLEGG, R. SHNECK, R. ELIAHU, *AIP Advances* **4**, 067116 (2014).
91. M. ABOELFOTOH, K.-N. TU, *Physical Review B* **34**, 2311 (1986).
92. D. C. CHEN, P. MERCHANT, J. AMANO, *Journal of Vacuum Science & Technology A* **3**, 709-713 (1985).
93. S. MURARKA, *Academic press* (1983).
94. H. LIAUH, M. CHEN, J. CHEN, L. CHEN, *Journal of applied physics* **74**, 2590-2597 (1993).
95. P. ADUSUMILLI *et al.*, *2016 IEEE Symposium on VLSI Technology*, 1-2 (2016).
96. S. MAO, J. LUO, *Journal of Physics D : Applied Physics* **52**, 503001 (2019).
97. H. YU *et al.*, *IEEE Transactions on Electron Devices* **63**, cited By 12, 4632-4641 (2016).
98. H. NIIMI *et al.*, *IEEE Electron Device Letters* **37**, 1371-1374 (2016).
99. A. DIMOULAS, P. TSIPAS, A. SOTIROPOULOS, E. K. EVANGELOU, *Applied Physics Letters* **89**, 252110 (2006).
100. V. JANARDHANAM *et al.*, *Journal of The Electrochemical Society* **158**, H846 (2011).
101. L. HUTIN *et al.*, *Journal of the Electrochemical Society* **156**, H522 (2009).
102. A. CHAWANDA *et al.*, *Journal of Alloys and Compounds* **492**, 649-655 (2010).
103. H. DIXIT *et al.*, *IEEE Transactions on Electron Devices* **64**, 3775-3780 (2017).

Chapitre 2

Techniques expérimentales

Table des matières

Introduction du chapitre	46
2.1 Élaboration des échantillons	48
2.1.1 Échantillons pleine plaque pour les études des systèmes Ti/n-Si et Ti/p-Ge . .	48
2.1.2 Procédé de fabrication du lot électrique	51
2.2 Méthodes de caractérisation	55
2.2.1 Mesures 4 pointes : mesure de la résistance de couche (R_s)	55
2.2.2 Diffraction des rayons X (XRD)	56
2.2.3 Microscopie à force atomique (AFM)	59
2.2.4 Microscopie électronique à transmission (TEM) et la Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX)	60
2.2.5 Spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS)	60
2.2.6 Spectrométrie de photoélectrons X (XPS)	61
2.3 Extraction des résistivités de contacts	65
2.3.1 Extraction de ρ_c	65
Conclusion du chapitre	66

Introduction du chapitre

Dans le chapitre 1, la présentation du contexte et des contraintes d'intégration nous ont permis de conclure sur une série de procédés (brique) à développer pour parvenir à la co-intégration des contacts sur Si et Ge pour le produit SPAD Ge. L'intégration est de type SALICIDE LAST, et les intermétalliques à former sont à base de Ti. Son schéma est rappelé dans la figure 2.1. On retrouve la série de 5 étapes qui sont (1) la préparation de surface (2) le dépôt métal (3) la germaniuration et siliciuration (4) le remplissage W et (5) la *CMP*. L'étape de germaniuration et siliciuration est l'étape sur laquelle nous avons porté le plus d'attention. Une étude a aussi été menée sur l'étape de préparation de surface.



FIGURE 2.1 – Schéma des co-procédés à développer pour la co-intégration des contacts sur Si et Ge.

Pour tester la co-intégration des contacts sur Si et Ge, nous avons implémenter cette brique dans un processus de fabrication déjà existant à STMicroelectronics. Ce processus a pour but de fabriquer un produit photonique avec notamment un photodétecteur en Si et un modulateur optique en Ge. Des structures de tests de type CBKR (*Cross-Bridge Kelvin Resistor*) sur les contacts p-Ge et n-Si sont localisées dans le chemin de découpe de ces plaques : le développement du processus de fabrication a donc aussi donné la possibilité d'évaluer la performance électrique des contacts formés par la co-intégration.

Afin d'évaluer la performance électrique des contacts du produit SPAD Ge obtenus par la co-intégration, nous avons modifié les dopages dans le processus de fabrication du dispositif photonique, pour les adapter à ceux des contacts du SPAD Ge. Ensuite, nous avons testé plusieurs températures de recuit, dans l'objectif d'évaluer à quelle température un point commun se dégage entre les contacts sur n-Si et p-Ge en terme de performance électrique.

D'autre part, le développement de cette intégration a permis de mettre en avant plusieurs verrous. Ils ont fait l'objet d'études complémentaires sur pleine plaque que nous présenterons dans ce manuscrit telles que :

- la préparation de surface commune sur Si et Ge ;
- le dopage bore dans le Ge.

Ces études concernent les étapes qui interviennent avant le dépôt Ti/TiN.

Enfin, pour connaître la nature des couches formées en fonction des différentes températures, une étude métallurgique des systèmes Ti/n-Si et Ti/p-Ge a été menée. Pour cela, les systèmes existants au niveau des contacts du SPAD Ge ont été reproduits sur pleine plaque (en termes d'épitaxies, de dopage et de conditions de procédé). Pour s'affranchir de tout problème d'oxydation, une encapsulation TiN a été effectuée sur les plaques. Ils ont ensuite été recuits à différentes températures entre 500 °C et 950 °C, par recuit rapide de 30 s. Ces empilements en pleine plaque ont pu être caractérisés plus aisément et rapidement que s'ils étaient inclus et confinés dans une structure.

Pour résumer, trois types d'échantillon ont été élaborés.

1. Des échantillons pleine plaque reproduisant les interfaces Ti/n-Si et Ti/p-Ge dans les contacts du SPAD Ge, pour l'étude métallurgique concernant l'évolution des systèmes avec la température de recuit. Pour réaliser cette étude, la mesure de la résistance de couche (R_s), la diffraction aux rayons X (XRD), la spectroscopie à force atomique (AFM) et la microscope électronique à transmission (TEM) ont été utilisées.
2. Des plaques à motif issues d'un processus de fabrication existant à STMicroelectronics que nous avons adaptées pour établir une co-intégration des contacts sur Si et Ge. Les plaques contiennent une zone qui intègre des structures CBKR (présentées dans le chapitre 1). Elles serviront à étudier les performances électriques des contacts co-intégrés obtenus. Pour évaluer comment évoluent les performances avec la température de recuit, nous avons extrait les résistivités de contacts sur n-Si et p-Ge après différents procédés de recuit rapide : les mêmes que ceux effectués sur les échantillons pleine plaque. De plus, la TEM et l'EDX (spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie) ont été utilisées pour observer la morphologie des contacts formés.

3. Des échantillons pleine plaque pour les études complémentaires concernant les étapes qui précèdent le dépôt Ti/TiN : les détails de leur fabrication seront donnés dans le chapitre dédié à ces études (chapitre 4). La première étude concerne l'impact et le comportement des dopants bore dans le système Ti/Ge. La spectroscopie de masse des ions secondaires (SIMS) a été utilisée pour caractériser la distribution des dopants bore dans les germaniures. L'impact des dopants dans l'évolution du système Ti/Ge a été étudié à l'aide des mêmes outils de caractérisation que ceux évoqués précédemment (R_s , XRD, AFM, TEM).

Une autre étude concernant l'effet des préparations de surface avant le dépôt métal sur le Si et le Ge a été menée en utilisant la spectroscopie photoélectronique X (XPS) et l'AFM.

La majorité des échantillons ont été préparés par des procédés industriels à STMicroelectronics. Pour certaines études, nous avons profité de la plus grande flexibilité qu'offre la salle blanche du CEA-Leti pour tester, par exemple, différents procédés de préparation de surface.

Dans ce chapitre, nous commençons par décrire l'élaboration des différents échantillons puis nous décrivons les méthodes utilisées pour les caractériser.

2.1 Élaboration des échantillons

Nous commençons par détailler l'élaboration des échantillons pleine plaque ayant servis à l'étude métallurgique des systèmes Ti/n-Si et Ti/p-Ge. Ensuite, nous décrirons le procédé d'élaboration des plaques à motifs qui incluent la co-intégration des contacts Ti/n-Si et Ti/p-Ge.

2.1.1 Échantillons pleine plaque pour les études des systèmes Ti/n-Si et Ti/p-Ge

Les empilements TiN/Ti/Si et TiN/Ti/Ge ont été élaborés sur des substrats 300 mm différents. Les étapes de préparation des échantillons sont résumées dans la figure 2.2 puis détaillées dans les paragraphes suivants.

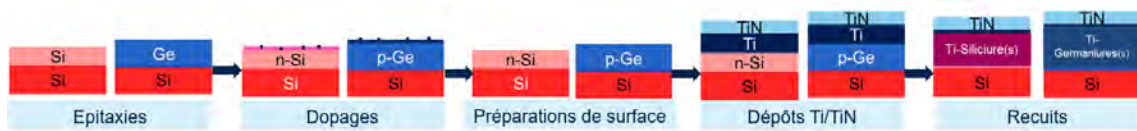


FIGURE 2.2 – Schéma des étapes pour la préparation des échantillons pleine plaque.

Epitaxies

Les substrats utilisés sont des plaquettes 300 mm de Si faiblement dopées en bore. Dans le procédé du SPAD Ge, les contacts sur Si sont repris sur une couche de Si épitaxiée de 1,1 μm d'épaisseur et faiblement dopée en bore. Cette étape d'épitaxie est donc conservée pour l'étude des empilements TiN/Ti/Si. De même, pour l'étude des contacts sur Ge, une couche de Ge de 300 nm non dopée est épitaxiée sur le substrat. Elle est réalisée par le procédé RPCVD (Reduced Pressure Chemical Vapor Deposition).

Dopage des couches épitaxiées

Les dopages appliqués aux couches épitaxiées ont pour but de reproduire les conditions présentes au niveau des contacts du SPAD Ge. Le procédé pour fabriquer les plaquettes de Si, dopage inclut, est résumé dans la figure 2.3. L'étape de dopage est constituée de plusieurs implantations successives.

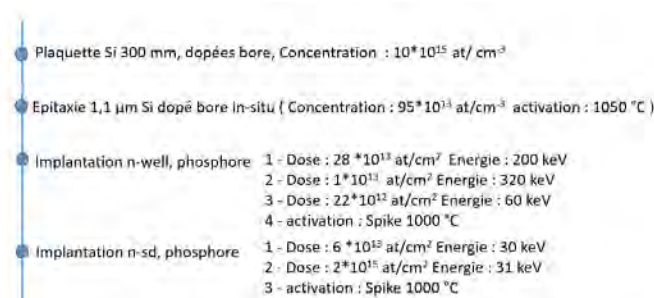


FIGURE 2.3 – Procédé d'élaboration des plaques de Si.

L'activation des dopants dans le Si a été réalisée par des recuits rapides de type "*spike*" à 1000 °C. Le *spike* consiste à chauffer à une très forte température pendant un temps très court. Le profil de la température en fonction du temps pour un procédé *spike* à 1053 °C a été mesuré sur l'équipement utilisé (Centura) et le résultat est présenté dans la figure 2.4. La forme de la courbe est commune à tous les *spikes*, quelle que soit la température maximale atteinte.

Pour suivre l'intégration initiale du SPAD Ge, les plaquettes de Ge ont été dopées au bore par implantation par le procédé décrit dans la figure 2.5. Nous n'avons pas appliqué de recuit d'activation de dopants sur les plaques de Ge, car le procédé utilisé entraînait une dégradation de sa surface. Nous en discuterons dans le chapitre 4.

Préparation de surface

Deux préparations de surface différentes, résumées dans le tableau 2.1, ont été appliquées sur Si et Ge. Elles consistent en un enchaînement d'une étape de nettoyage humide et d'une étape de nettoyage

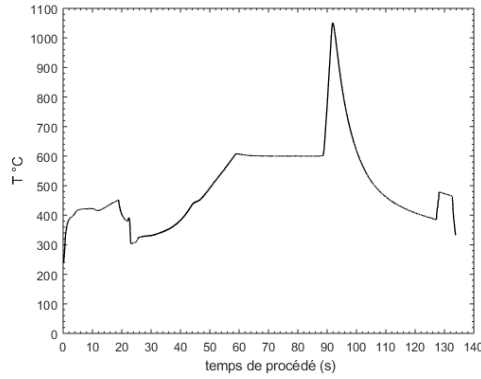


FIGURE 2.4 – Courbe de température d'un procédé spike à 1053 °C à STMicroelectronics.

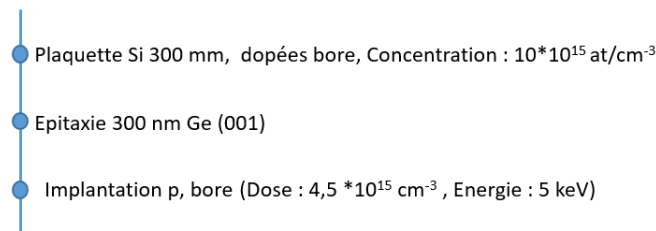


FIGURE 2.5 – Procédé d'élaboration des plaques de Ge

plasma. Sur Si, l'étape de nettoyage humide comprend une désoxydation à base d'acide fluorhydrique (HF), une étape servant à retirer les particules et les composés organiques (*Standart Clean Particle Removal* : SC1), une étape servant principalement à retirer les contaminants métalliques à base d'acide chlorhydrique (HCl) et une étape de rinçage à base d'eau désionisée (DSI). L'étape humide côté Ge ne comprend qu'une partie de désoxydation et un rinçage, lui-même à base d'alcool isopropylique pour éviter d'exposer le Ge à l'eau, car comme vu dans le chapitre 1, l'exposition du Ge à l'eau entraîne une gravure rapide de ce dernier par un cycle oxydation-dissolution de l'oxyde dans l'eau.

TABLEAU 2.1 – Préparations de surface sur Si et sur Ge.

Étapes	Si	Ge
Nettoyage humide	HF 5% + SC1 + HCl 1% + DSI	HF 0.5% + IPA
Nettoyage plasma <i>in situ</i>	Siconi 10 nm - 60 s	SiCoNi 10 nm - 60 s

La deuxième étape de nettoyage est effectuée à travers un procédé appelé Siconi schématisé dans la figure 2.6. C'est un plasma embarqué dans la machine de dépôt, ce qui permet de ne pas exposer les plaquettes à l'air entre la préparation de surface et le dépôt métal. Il retire sélectivement les oxydes de Si. Il est reconnu pour son efficacité et largement utilisé en industrie sur les surfaces de Si (1-6). Des travaux assez récents ont aussi montré que le traitement par Siconi permettaient de retirer les oxydes GeO_2 sur les surfaces SiGe (7, 8). La Siconi se déroule en trois étapes, schématisées dans la figure 2.6. Quand les oxydes sont soumis aux espèces générées par la plasma déporté (étape 1), des sels sont formés (étape 2). Ces derniers sont éliminés par sublimation pendant un recuit final (étape 3). Nous détaillerons l'effet de la Siconi sur le Ge dans le chapitre 4, au sein d'une étude dédiée au choix d'une préparation de surface commune au Si et au Ge.

Le procédé de Siconi peut être adapté selon deux paramètres principalement :

1. l'épaisseur d'oxyde (SiO_2) censée être gravée par la recette (liée à la quantité de réactif induit par le plasma et la durée de l'étape de gravure) ;
2. le temps de recuit pour la sublimation des sels formés par réaction entre le plasma déporté et l'oxyde.

Ces deux paramètres sont formalisés dans le nom des recettes présentées dans cette thèse. Par exemple la recette standard est la Siconi 5 nm - 60 s, ce qui signifie qu'elle est calibrée pour éliminer 5 nm d'oxyde SiO_2 et que la plaque sera soumise au recuit de sublimation pendant 60 s.

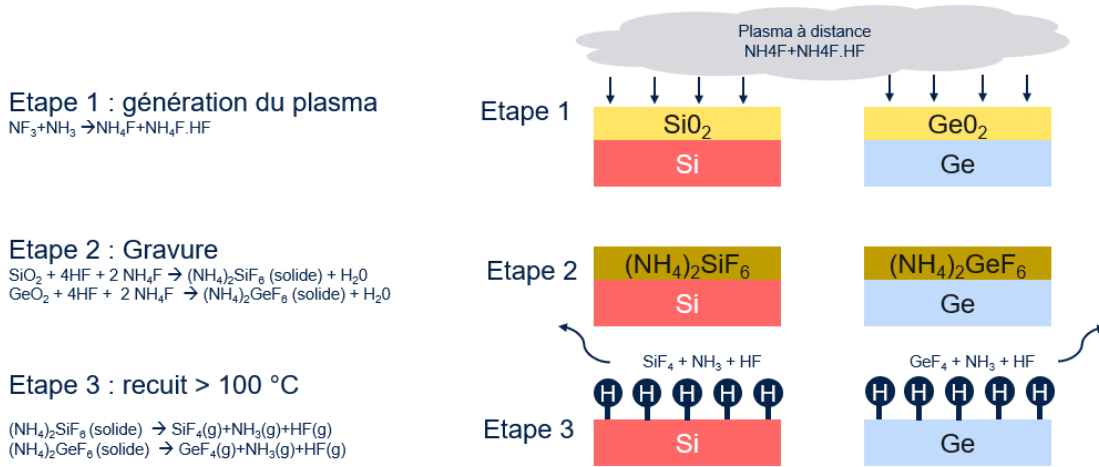


FIGURE 2.6 – Schéma du procédé Siconi sur Si et sur Ge.

Dépôts Ti/TiN

Comme explicité dans le chapitre 1, c’est le dépôt Ti qui a été choisi pour développer cette thèse. Afin de s’adapter aux contraintes d’intégration existantes sur Ge à STMicroelectronics, 17.5 nm de Ti ont été déposés par dépôt en phase vapeur grâce à un dépôt physique en phase vapeur assistée par radio fréquence (RF-PVD). Ce dépôt a été choisi en vue de l’utiliser dans les plaques à motifs pour sa meilleure capacité à déposer les épaisseurs de métal prévues au fond des cavités (dépôt directionnel) par rapport à un dépôt par PVD classique.

Après le dépôt du Ti, 10 nm de TiN a été déposé dans le même équipement, donc sans remise à l’air des plaques. Cette couche joue le rôle de barrière à la diffusion de l’oxygène vers le Ti. A STMicroelectronics, deux techniques différentes sont utilisées pour réaliser le dépôt du TiN. La première consiste en dépôt chimique en phase vapeur (CVD). La deuxième est un dépôt de couche mince atomique (ALD). Dans une étude réalisée par L.Esposito au cours de sa thèse, le Ti sous le TiN déposé par CVD s’est oxydé lors d’une expérience par XRD *in situ* (9). L’encapsulation avec le TiN ALD a permis d’éviter cette oxydation. Nous avons alors choisi d’utiliser le dépôt TiN ALD pour nos échantillons.

Le dépôt ALD est réalisé couche par couche, en plusieurs fois. Le TiN est obtenue à partir du coréactant H₂ et du précurseur nommé TDMAT (tétrakis(diméthylamino)titane : Ti[N(CH₃)₂]₄) (10). La plaque est chauffée à 370 °C par le socle et les gaz sont adsorbés à la surface de la plaque pour former un composé solide. Après retrait du TDMAT non réagi par un flux de N₂, les chaînes carbonées sont libérées par un plasma de densification et seul la couche de TiN est conservée. Enfin un second flux à base d’Ar est réalisé. Ces étapes forment un cycle ALD, qui est répété autant de fois que nécessaire jusqu’à obtenir l’épaisseur de TiN voulue.

Un descriptif des caractéristiques principales des techniques de dépôts utilisés sur les pleine plaque pendant ma thèse est présenté dans le tableau 2.2. L’équipement utilisé est un de type *Endura* de l’équipementier *Applied Materials* présent à STMicroelectronics.

TABLEAU 2.2 – Techniques de dépôt appliquées pour l’élaboration des échantillons pleine plaque et caractéristiques principales.

Techniques de dépôts	Définition	Caractéristiques principales
RF PVD	Dépôt Physique en Phase Vapeur par pulvérisation cathodique assistée par RF	Plus directionnel que la PVD classique. Faible budget thermique : dépôt à température ambiante
ALD	Atomic Layer Deposition	Très Conforme, fort budget thermique (1 Å/s à T=370 °C)

Recuits

Les plaques ont été recuites par recuits thermique rapides (*Rapid Thermal Annealing* : RTA) de 30 s à différentes températures, sous diazote (N_2) dans un équipement de type *Centura d'Applied Materials*. La figure 2.7 présente la courbe de température pour un RTA à 500 °C pendant 30 s.

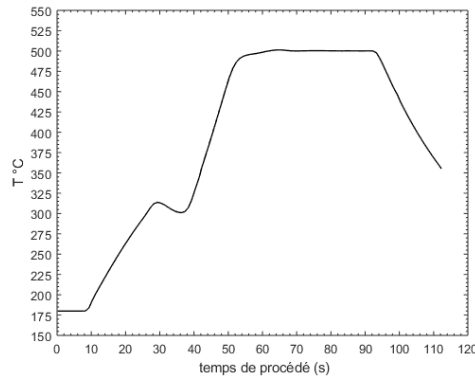


FIGURE 2.7 – Profil de recuit d'un procédé RTA 500 °C - 30 s à STMicroelectronics.

Les températures de recuit varient par pas de 50 °C, entre 500 °C et 900 °C pour le système Ti/Ge et entre 550 °C et 950 °C pour le système Ti/Si.

2.1.2 Procédé de fabrication du lot électrique

Dans ce paragraphe, nous présentons l'intégration séquentielle initiale des contacts dans les plaques à motifs et nous expliquons la façon dont nous l'avons modifiée dans le but de :

- réaliser une co-intégration des contacts Ti/Si et Ti/Ge ;
- obtenir les mêmes niveaux de dopage que dans le cas du SPAD Ge ;
- élaborer les structures de test CBKR sur les contacts sur p-Ge et n-Si ;
- optimiser le temps du procédé en le réduisant le plus possible aux parties nécessaires à l'élaboration des structures de test.

Les substrats utilisés sont des substrats de silicium sur isolant (SOI). La première partie du procédé consiste à structurer la plaque afin d'obtenir les guides d'onde et les modulateurs. Les tranchées d'isolation peu profondes (STI) qui servent à isoler les différentes zones actives entre elles sont aussi réalisées. La figure 2.8 présente les empilements fabriqués au niveau des contacts sur Si et Ge dans les plaques à motifs avant et après la modification de l'intégration des contacts. Nous avons arrêté le procédé après le Métal 1, suffisant pour effectuer les tests électriques sur les contacts. Le "*BOTTOM Oxide*" correspond à la partie en oxyde du substrats SOI.

Les étapes initiales et modifiées sont présentées dans la figure 2.9 et détaillées ci-dessous.

Implantations dans le Si

Seules les implantations et activations intervenant au niveau des contacts ont été gardées. L'implantation appelée "n-sd" a été remplacée par celle présente dans le SPAD Ge, telle qu'elle est présentée dans la partie "Échantillons pleine plaque" 2.1.1.

Dépôts et gravure SIPROT

Le SIPROT ("*Si-Protection*") sert à protéger certaines zones de silicium de la siliciuration. Il s'agit d'un dépôt composé d'une couche de SiO_2 et de SiN suivi d'une Photo/Gravure pour dégager les zones de Si à siliciurer. Dans notre cas, bien que la siliciuration ait été supprimée, cette étape a été conservée afin d'éviter d'adapter toute la suite du procédé à un nouvel empilement.

Siliciuration

Cette brique consiste à former un siliciure de cobalt au niveau des futurs contacts. Elle est composée d'une préparation de surface avant dépôt, du dépôt du cobalt, d'un premier recuit (RTA1), d'un retrait sélectif (SE) et d'un deuxième recuit (RTA2). Pour parvenir à la co-intégration des contacts, toute la brique a été supprimée, hormis le nettoyage de surface humide avant le dépôt du masque dur pour la gravure de la cavité qui suit.

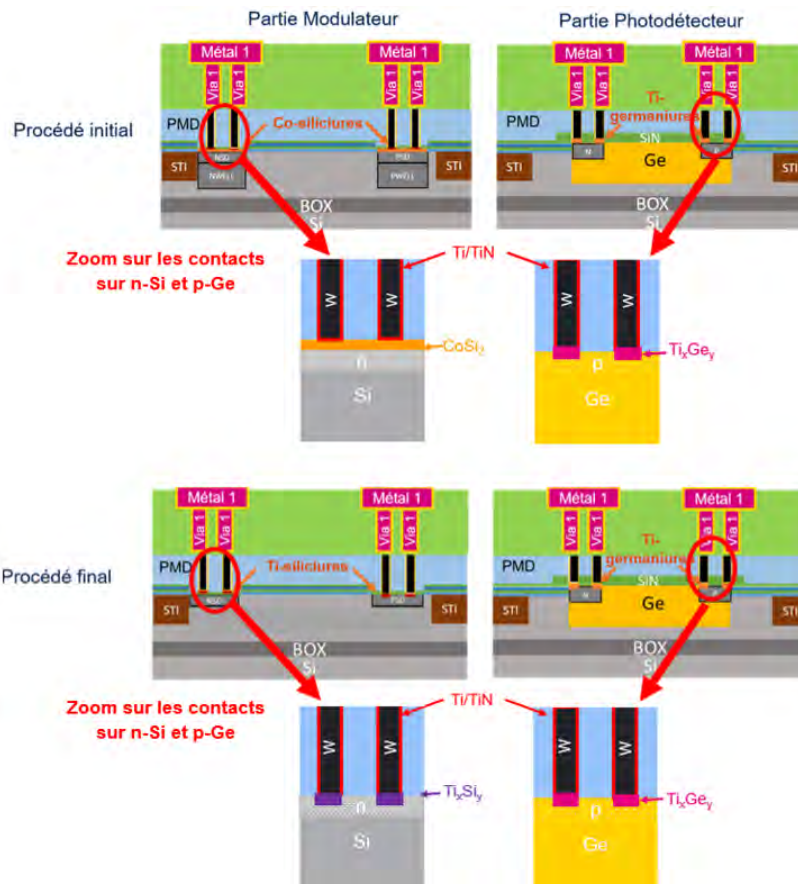


FIGURE 2.8 – Schéma des plaques à motifs après l'étape de Métal 1 selon le procédé initial et final.

Gravure et épitaxie Ge dopé bore in situ

Des cavités sont gravées aux endroits où le Ge sera épitaxié. Dans le procédé initial du SPAD Ge, le Ge est épitaxié sans dopage, puis il est dopé ensuite par implantation. L'activation des dopants n'était pas encore optimisée au début de cette thèse et nous verrons dans le chapitre 4 qu'elle a été source de difficultés. D'autre part, un procédé de dopage au bore *in situ* pendant l'épitaxie du Ge a été développé par une autre équipe au cours de la thèse. Elle répond mieux au cahier des charges du SPAD Ge, car la qualité cristalline du Ge, importante pour le bon fonctionnement du capteur, n'est alors pas endommagée par l'implantation. Elle permet aussi d'obtenir un niveau de dopage maximal à la surface du Ge, ce qui est optimal pour la formation de contacts performants électriquement. Enfin l'activation n'est plus une problématique dans ce procédé puisque les dopants se placent directement en substitution au cours de l'épitaxie et sont donc actifs (11). Nous avons alors adopté ce procédé sur les plaques à motifs. Il se déroule sous un flux de diborane B_2H_6 dilué dans du H_2 , selon la méthode "LT/HT" améliorée de Luan *et al.* (12) qui suit les étapes suivantes :

- croissance à basse température (LT) pour faire une couche tampon (420 °C) ;
- croissance à plus haute température (HT) (620 °C) ;
- recuit final à 880 °C.

Dépôt Ge prot

Cette étape consiste en un dépôt d'une couche de 38 nm de SiN sur le Ge. Elle est primordiale dans le cas d'implantations et d'activations de dopants dans le Ge (voir chapitre 4) mais aussi pour le protéger des nettoyages humides.

Pre Metal Dielectric (PMD)

Cette étape concerne le dépôt d'une couche d'isolants et s'appelle ainsi parce qu'elle intervient sous le niveau de Métal 1 (première ligne de métal au-dessus des contacts).

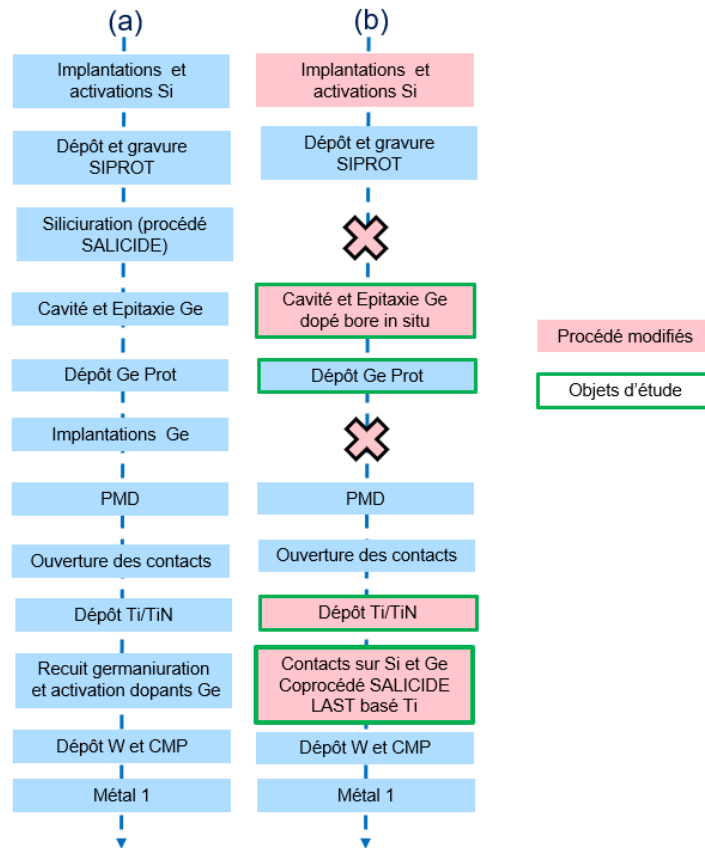


FIGURE 2.9 – Procédé de fabrication des contacts sur Si et Ge (a) initial existant à STMicroelectronics et (b) développé dans le cadre de cette thèse pour obtenir la co-intégration des contacts sur Si et Ge et l'élaboration des structures de test des contacts (CBKR).

Ouverture des contacts

Après cette étape, le Si et le Ge sont à nu au niveau des contacts. Comme le siliciure a été supprimé, l'arrêt de la gravure est intervenue sur le Si et sur le Ge plutôt que sur le siliciure et le Ge. La recette a tout de même été conservée et nous avons vérifié que la gravure des contacts sur Si s'était bien passée grâce à une coupe TEM présentée figure 2.10. On observe que la gravure s'est bien arrêté au niveau du Si.

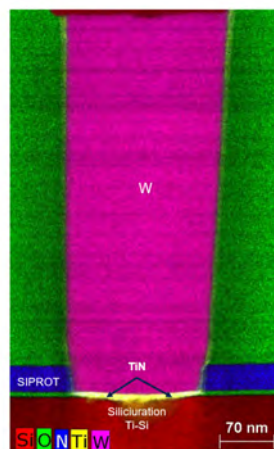


FIGURE 2.10 – Coupe TEM d'un contact sur Si après dépôt Ti/TiN, recuit RTA à 850 °C - 30 s dépôt W et métal 1. La gravure contact s'est bien arrêté au niveau du Si.

Dépôt Ti/TiN

Cette étape technologique contient le dépôt du Ti et du TiN ainsi que la préparation de surface avant les dépôts. Cette fois-ci, contrairement au cas des études sur pleine plaque, une préparation de surface commune pour le Si et le Ge a dû être utilisée. Ceci a constitué un verrou pour la co-intégration qui a fait l'objet d'une étude présentée dans le chapitre 4. L'enchaînement choisi est composé de la gravure humide utilisée sur le Ge (cf. tableau 2.1) suivi d'un procédé Siconi standard (Siconi 5 nm - 60 s) pour les lots à STMicroelectronics. Ensuite et sans remise à l'air, Le Ti et le TiN ont été déposés.

La volonté de départ était d'appliquer le même dépôt que celui utilisé sur les échantillons pleine plaque, c'est-à-dire le Ti par RF-PVD et le TiN par ALD. En effet, ce dépôt a été choisi pour (a) le côté directionnel de la RF-PVD et donc la capacité à déposer en fond de tranchée de manière optimale et (b) la meilleure barrière à la diffusion de l'oxygène du dépôt ALD en comparaison avec un dépôt CVD (§ 2.1.1). Seulement, au moment d'arriver à l'étape de dépôt pendant la fabrication des plaques contenant les contacts co-intégrés, l'équipement permettant d'effectuer la séquence de dépôt Ti RF-PVD/TiN ALD n'était plus disponible, et ce jusqu'à la fin de la thèse. Nous avons donc dû utiliser l'enchaînement présent dans l'intégration initiale du produit, c'est-à-dire le dépôt du Ti par IMP PVD suivi du dépôt du TiN par la technique CVD.

Bien que nous n'avions pas le choix, il nous a semblé intéressant de tester la capacité de ce dépôt déjà existant dans le dispositif à former des contacts sur Si et Ge simultanément. De plus, les problèmes d'oxydation du Ti observée avec le dépôt CVD (§ 2.1.1) ont été mise en évidence pendant une analyse *in situ* atteignant des températures supérieures à 700 °C, dans un équipement de caractérisation au laboratoire (9). Les recuits étaient donc plus long et l'atmosphère était moins bien contrôlée que dans le cas des recuits RTA utilisés à STMicroelectronics. Nous avons donc supposé que cette oxydation ne serait pas un problème pour la fabrication de nos contacts.

Dans la chambre dite "IMP" (Impulse) utilisée pour le dépôt du Ti, une bobine RF autour du plasma permet de densifier ce dernier. Le dépôt de TiN par CVD est obtenu à partir d'un mélange d'hélium et du précurseur TDMAT, de même que le dépôt ALD (§ 2.1.1). Le précurseur réagit à la surface de la plaque chauffée à 405 °C par le socle et les gaz sont adsorbés à la surface de la plaque pour former un composé solide. Ensuite, les chaînes carbonées sont libérées par un plasma N₂/H₂ afin de ne laisser que la couche de TiN (densification) (13). La technique de dépôt par CVD permet de réaliser un recouvrement de la cavité conforme (comprenant les flancs verticaux).

Contacts sur Si et Ge

Les plaques ont été recuites par les mêmes procédés RTA que sur les échantillons pleine plaque (RTA de 30 s) pour la formation conjointe des intermétalliques sur n-Si et p-Ge. Les températures de recuit varient par pas de 50 °C, entre 500 °C et 900 °C.

Dépôt Tungstène et Métal 1

Après les recuits, les cavités de contacts sont remplies avec du tungstène (W). Un premier niveau de métal, nécessaire à la pose des pointes pour les tests électriques a été réalisé. Ce niveau est constitué de lignes et vias de cuivre ainsi que d'isolant entre les parties métalliques.

Cette dernière étape permet de finaliser la fabrication des contacts sur Si et Ge.

2.2 Méthodes de caractérisation

Dans cette section, les techniques de caractérisation citées en introduction du chapitre sont présentées et leur intérêt dans le cadre de nos études sont précisés.

2.2.1 Mesures 4 pointes : mesure de la résistance de couche (R_s)

La méthode de mesure 4 pointes sur les échantillons pleine plaque nous a permis de réaliser une première caractérisation de l'évolution des systèmes Ti/Ge et Ti/Si avec la température de recuit.

Résistance de couche R_s

Soit une piste conductrice, telle que représentée figure 2.11. Sa résistance est donnée par la relation :

$$R = \rho * \frac{L}{S} = \rho * \frac{L}{e.W} [\Omega] \quad (2.1)$$

Avec ρ ($[\Omega.cm]$), la résistivité moyenne de couche de la piste. Le rapport L/W est associé à un "nombre de carré" et le rapport ρ/e est appelée résistance par carré ou résistance de couche R_s , en Ω/Sq . Pour mesurer cette résistance, la méthode 4 pointes est utilisée (14).

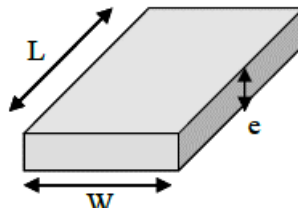


FIGURE 2.11 – Schéma d'une piste conductrice de longueur L, de largeur W et d'épaisseur e.

Montage de mesure

Soit un film d'épaisseur négligeable devant ses autres dimensions. Avec 4 pointes équidistantes, un courant I est injecté et une tension V est mesurée, tel que représenté dans la figure 2.12.

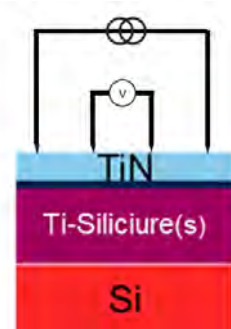


FIGURE 2.12 – Montage pour la mesure de résistance de couche (R_s) d'un siliciure de Ti.

On a :

$$\frac{V}{I} = K * R_s [\Omega] \quad (2.2)$$

Avec K, un coefficient caractéristique de la géométrie, qui dans notre cas vaut environ $\log(2)/\pi$. Par son montage et grâce à l'impédance infinie du voltmètre, cette méthode de mesure permet de s'affranchir des résistances parasites des pointes. Les mesures ont été réalisées en salle blanche du CEA-Leti. La résistance de couche (en Ω/Sq) est extraite directement à 49 points de mesure par plaques. Elle est moyennée sur toute la plaque.

La non-uniformité de mesure sur la plaque est aussi évaluée. Le taux de non-uniformité de la R_s sur la plaque U est calculé selon l'équation 2.3.

$$U = \frac{\sigma}{MOY} \times 100 \quad (2.3)$$

Avec σ l'écart-type et MOY la moyenne des valeurs de R_s . Les valeurs de U sont représentés avec les barres d'erreur sur la figure 2.13 décrite dans la partie qui suit.

Avantages et limites de la technique

L'évolution la R_s telle que représentée dans la figure 2.13 corrélée avec la littérature, donne des informations sur l'évolution des systèmes. En effet, bien que les pointes soient posées sur la couche de TiN, les variations mesurées sont liées aux couches d'intermétallique formées, pour deux raisons :

- le TiN est conçu pour être stable lorsque la température augmente donc n'induit pas de variation de R_s mesurée, (10, 15) ;
- la résistivité du TiN dépasse celle des siliciures et germaniures de Ti de plusieurs ordres de grandeurs (10, 16, 17). Ainsi, les charges passent préférentiellement par l'intermétallique formé en dessous du TiN.

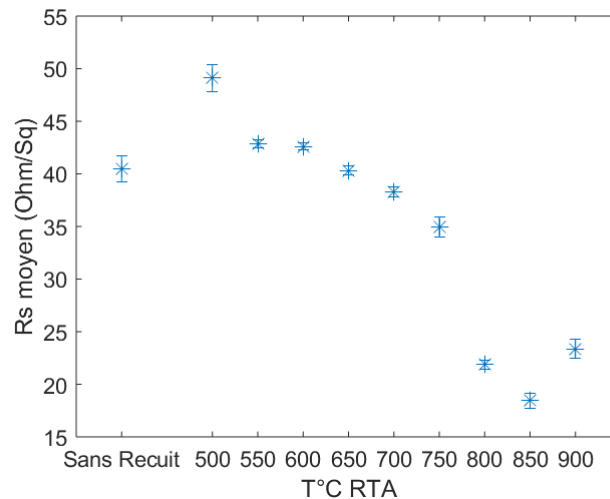


FIGURE 2.13 – Évolution de la R_s mesurée en fonction de la température de recuit d'un empilement TiN/Ti/Ge (dopants bore implantés et activés à 650 °C pendant 10 s).

Ainsi, par exemple :

- une diminution de R_s peut révéler l'apparition d'une phase de faible résistivité de couche ;
- une augmentation peut révéler la dégradation morphologique de la couche.

Cependant, les variations peuvent aussi provenir de la contribution du semi-conducteur en contact (avec une concentration différente de dopants à la surface en fonction de la température de recuit par exemple). Il est donc nécessaire de confirmer et corréler de telles hypothèses à l'aide d'autres techniques de caractérisation. La diffraction des rayons X (XRD) peut confirmer ou infirmer l'apparition des phases cristallines, et la microscopie à force atomique (AFM) peut confirmer ou infirmer la dégradation morphologique en surface des couches. Ces techniques complémentaires ont été utilisées et sont présentées ci-après.

2.2.2 Diffraction des rayons X (XRD)

Cette méthode permet de déterminer les phases présentes dans un matériau cristallin ainsi que leurs orientations.

Principe de mesure en mode Bragg-Brentano ($\theta/2\theta$)

Le principe est d'irradier un matériau avec des rayons X monochromatiques et d'analyser les rayons diffractés par la structure cristalline. Un rayon incident d'angle θ est envoyé et lorsque la condition de la loi de Bragg est respectée, c'est-à-dire lorsqu'un plan cristallin fait diffracter ce rayon, un détecteur

recueille un pic d'intensité pour le 2θ correspondant. La position en 2θ du pic d'intensité est associée à un plan cristallin (hkl) d'une phase. En balayant sur plusieurs angles d'incidence θ , il est donc possible d'extraire un spectre et de déterminer les phases présentes ainsi que leurs orientations cristallines. La figure 2.14 schématise ce principe pour un mode d'analyse Bragg-Brentano ($\theta/2\theta$), que nous appellerons le mode "*out-of-plane*". C'est le mode d'analyse le plus classique (18).

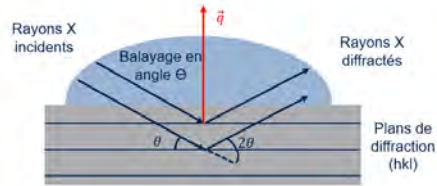


FIGURE 2.14 – Schéma du principe de la diffraction par rayons X. Configuration *out-of-plane*.

L'identification des phases a été réalisée à partir des fiches PDF (*Powder Diffraction File*) de la base de données de diffraction internationale (ICDD). Les mesures ont été effectuées au CEA-Leti, hors salle blanche.

Limites et compléments

Parfois, un pic peut correspondre à plusieurs phases différentes, comme dans le cas du système Ti/Ge. Par exemple, les raies 002 et 130 de la phase Ti_6Ge_5 sont toutes les deux indexées à $2\theta=34.24^\circ$ et la raie 002 de la phase Ti_5Ge_3 est indexée à $2\theta=34.27^\circ$. Le spectre XRD *out-of-plane* d'un échantillon de Ti/p-Ge recuit à 850°C pendant 30 s (figure 2.15) illustre cette problématique : la majorité des pics peuvent être reliés à plus d'une phase d'après les fiches PDF.

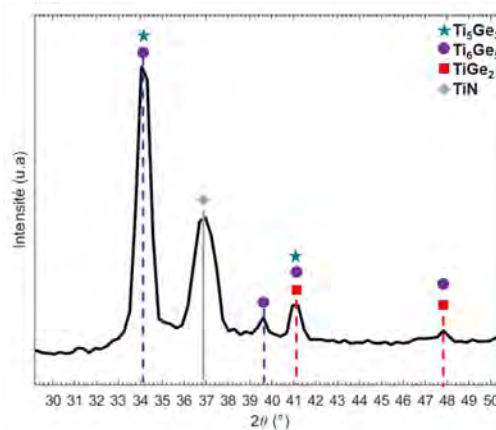


FIGURE 2.15 – Spectre XRD *out-of-plane* d'un échantillon de Ti/p-Ge recuit à 850°C pendant 30 s.

Dans le mode d'analyse *out-of-plane* tel que présenté dans la figure 2.14, seul le signal correspondant à la diffraction par les plans parallèles à la surface est collecté. Cela est bien adapté lorsque le matériau analysé présente de nombreuses orientations aléatoires. Cependant, les films sont souvent texturés, c'est-à-dire que les phases cristallines peuvent s'orienter préférentiellement selon un plan dans le film (19). Utiliser un seul mode d'analyse peut donc amener à omettre la présence d'une phase dans le cas où l'orientation préférentielle ne serait pas détectable par le mode en question. On peut alors compléter l'analyse par une analyse "*in-plane*".

Dans la configuration *in-plane*, le rayon incident est rasant par rapport à la surface de l'échantillon. Ainsi, les plans détectés sont ceux qui sont perpendiculaires à la surface. Ils sont aussi plus proches de la surface que dans le cas de la configuration *out-of-plane*. Les deux configurations sont schématisées dans la figure 2.16.



FIGURE 2.16 – Schéma des configurations (a) *out-of-plane* et (b) *in-plane* d'une analyse XRD (adapté de (20)).

La cartographie du réseau réciproque (IPRSM)

L'analyse couplée des configurations *in-plane* et *out-of-plane* dans le cas du système Ti/Ge ne permettait pas de conclure sur une séquence de phase, comme nous le verrons dans l'analyse des résultats. Pour différencier les phases entre elles, des cartographies mettant en avant les symétries présentes dans l'échantillon, permettant donc de remonter à leur arrangement cristallographique ont été acquises. Pour cela, l'échantillon tourne sur lui même selon un angle Φ : un spectre θ - 2θ en mode *in-plane* est acquis pour chaque angle Φ , comme dans l'exemple donnée dans la figure 2.17.a. Pour faciliter l'interprétation, les cartographies ont été intégrées sur une gamme de Φ qui exclut la contribution du Ge. Cela a permis d'obtenir un tracé de la somme sur Φ des intensités des pics en fonction de 2θ , qui peut être interprété de la même façon qu'un diffractogramme *in-plane* classique. Les diffractogrammes issus de l'intégration sont représentés dans la figure 2.17.b. Cette technique que nous appellerons IPRSM (*in-plane reciprocal space map*) a facilité la détection des pics et a permis de conclure sur une séquence de phase Ti/Ge observée.

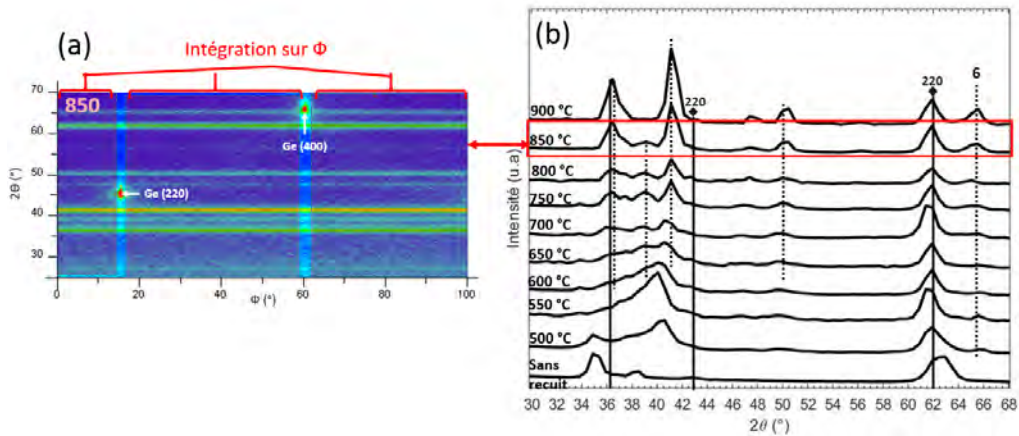


FIGURE 2.17 – (a) Cartographie IPRSM d'un système Ti/p-Ge recuit à 850 °C et (b) Intégration sur Φ des cartographies IPRSM pour toutes les températures de recuit testées.

Taille de cristallites

Pour mieux comprendre les mécanismes de formation des phases et les morphologies observées, la taille des cristallites est utile. L'analyse des pics des spectres XRD permet d'extraire ces tailles grâce à la formule de Scherrer, rappelée dans l'équation 2.4 (21).

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2.4)$$

Avec :

- D , la taille moyenne des cristallites (nm) ;
- K , la constante de Scherrer liée à la géométrie des cristallites, fixée ici à 0,89 ;
- λ la longueur d'onde du rayon X, ici : $CuK_{\alpha} = 0,154$ nm ;

- β la largeur à mi-hauteur du maximum du pic de diffraction choisi : cette mesure se fait directement sur le logiciel de *HighScore Plus* qui permet de traiter et de visualiser les diffractogrammes ;
- Θ , la moitié de l'angle de diffraction auquel est positionné le pic choisi, en degrés.

Nous avons utilisé les diffractogrammes *out-of-plane* pour calculer la hauteur des cristallites et les diffractogrammes *in-plane* pour calculer leur largeur.

2.2.3 Microscopie à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique (AFM) a servi à caractériser les différences d'état de surface des couches formées en fonction de la température de recuit. Cette technique a aussi servi à évaluer l'état de surface du Si et du Ge avant et après différentes préparations de surface.

Principe de mesure

Une pointe montée sur un micro-levier ("*cantilever*") balaie la surface de l'échantillon. Dans le mode d'analyse utilisé (contact intermittent ou "*tapping*"), le levier vibre grâce à une pastille piézo-électrique en contact avec son support. La topographie de surface de l'échantillon est déduite de l'amplitude de vibration du levier. Cette amplitude dépend elle-même des forces exercées entre les atomes de la surface et de la pointe. Ainsi, il est possible d'extraire une image (voir figure 2.18) représentant la topographie de l'échantillon (22). La résolution est de quelques angströms (Å).

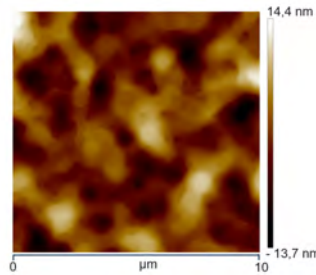


FIGURE 2.18 – Image AFM (scan de 10 µm x 10 µm) de la surface du Ge après épitaxie.

Dans notre étude, nous balayons des surfaces de 10 µm x 10 µm ou 5 µm x 5 µm et extrayons la moyenne quadratique de la rugosité (RMS : *Root Mean Square*) définie par la relation :

$$RMS = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (Z_i - Z_{moyen})^2}{N}} \quad (2.5)$$

Avec Z_i , Z_{moyen} et N qui correspondent respectivement la hauteur locale, la hauteur moyenne de la surface caractérisée et le nombre de points mesurés. L'incertitude de mesure de la RMS est estimée à $\pm 5\%$.

Avantages et limites de la technique

Cette technique est non destructive et assez rapide à mettre en place car il n'y a pas de préparation d'échantillon à faire. Elle peut même être utilisée au milieu d'un procédé de fabrication ("*in-line*"). Il est important d'avoir conscience qu'une image AFM est locale et ne représente pas forcément la totalité de la surface du wafer. Pour cette raison, il est judicieux d'observer l'échantillon au microscope optique d'abord pour observer l'homogénéité de surface ainsi que par microscopie à balayage pour caractériser la morphologie plus en détail.

Dans notre étude, l'observation par microscope optique nous a permis, pour le système TiN/Ti/Ge, de différencier différentes zones à la surface, qui aurait pu être omises si seules quelques images AFM avaient été effectuées. De plus, lorsque des singularités (vallon, bosses, trous...) sont présentes, il est judicieux d'adapter la fenêtre d'observation de l'AFM à leur tailles. Si elles sont de grande taille par rapport à la fenêtre d'observation, la singularité peut être exceptionnelle ou bien peut se répéter sur toute la plaque à une certaine fréquence. Dans notre étude, nous avons choisi de nous limiter à une seule taille de fenêtre d'observation pour l'analyse d'une même série d'échantillon pour permettre une première comparaison des morphologies, en gardant en tête cette limitation.

2.2.4 Microscopie électronique à transmission (TEM) et la Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX)

La TEM et l'EDX ont été utilisées pour observer la morphologie et la composition chimique des échantillons de TiN/Ti/(n-)Si ou (p-)Ge après recuits.

Principe de mesure

Un faisceau d'électrons de haute énergie est appliqué sur un échantillon mince et le traverse. Pour que l'échantillon soit transparent aux électrons, il mesure environ 100 nm d'épaisseur grâce à un usinage au faisceau d'ions concentrés (FIB). Une ensemble de lentilles focalise le faisceau d'électrons sur l'échantillon. Les électrons ayant interagi avec la matière de l'échantillon sont ensuite détectés sur un écran et une image en coupe transversale est reconstruite grâce à un ensemble de lentilles magnétiques (23). Les expériences ont été réalisées sur un Thermofisher Tecnai Osiris fonctionnant à 200 keV à STMicroelectronics. Le principale mode d'acquisition utilisé est le *scanning TEM*, qui permet de différencier différentes zones dans l'échantillon grâce aux contrastes dans l'image construite. Ces contrastes sont associés à des différences morphologiques, et non chimiques. Le mode HRTEM (high resolution TEM) a aussi été utilisé, et permet d'obtenir des images très haute résolution dans lesquelles les atomes sont discernables. Pour connaître la composition chimique ou élémentaire des différentes zones observées la technique EDX a été utilisée.

Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX)

L'équipement de microscopie utilisé est équipée de 4 détecteurs de spectroscopie de rayons X. Cette technique consiste à analyser les rayons X résultants de la désexcitation des atomes de l'échantillon. Un spectre constitué de pics caractéristiques des éléments en présence est acquis. Ceci permet de localiser les espèces dans la coupe TEM. Une quantification relative est aussi possible à partir de l'intensité des pics.

Limites des techniques

La TEM et l'EDX sont très puissantes pour caractériser les matériaux. Cependant, cela requiert une longue et délicate préparation d'échantillon. Les mesures d'épaisseurs sur les images TEM (incertitude estimée <5 %) sont à prendre avec précaution car elles dépendent de la calibration. De même, les mesures de profondeur et de concentration des espèces par EDX sont localisées et relatives : il est important de pondérer avec d'autre techniques de caractérisation. Enfin, la sensibilité de la technique est de l'ordre de 1 % at., ce qui n'est pas suffisant pour détecter les dopants dans la matrice par exemple.

2.2.5 Spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS)

La spectrométrie de masse est l'une des techniques les plus sensibles pour déterminer la composition de surface d'un échantillon (du ppm au ppb). Elle permet de détecter des atome de faibles masses, y compris l'hydrogène. Dans cette thèse, elle a été utilisée pour déterminer la composition des échantillons sur les 60 premiers nanomètres et a été indispensable pour :

- connaître la distribution des dopants dans les systèmes TiN/Ti/n-Si et TiN/Ti/p-Ge ;
- évaluer la présence de contaminants aux interfaces Ti/semi-conducteurs avant et après traitement de surface sur les semi-conducteurs.

Principe de mesure

La technique consiste à bombarder la surface d'un échantillon par un faisceau d'ions. Ce bombardement entraîne des "débris" dont une partie est ionisée et accélérée grâce à une différence de potentiel vers un spectromètre de masse. Le principe est schématisé dans la figure 2.19.

Les ions secondaires sont collectés au cours de l'érosion. Le spectromètre identifie les ions secondaires en fonction de leurs masses molaires grâce à un analyseur de masse. Ceci donne une analyse qualitative de la partie superficielle de la couche. Il est possible d'en déduire une analyse semi-quantitative de la concentration des espèces en présence ($at.cm^{-3}$) en fonction de la profondeur dans l'échantillon (nm). Pour cela, il est nécessaire d'étalonner la mesure en profondeur et la mesure de concentration.

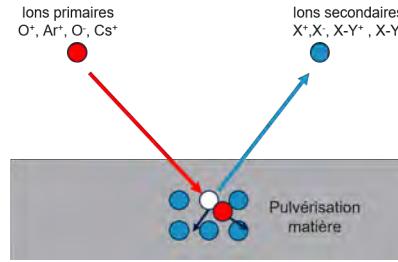


FIGURE 2.19 – Schéma du principe du SIMS

La puissance avec laquelle est bombardée la surface (en keV) et la masse des ions secondaires déterminent la vitesse de pulvérisation. Pour régler la sensibilité de la caractérisation, il est nécessaire d'adapter cette vitesse à la quantité d'éléments recherchés afin de ne pas atteindre les limites de détection. Plus la concentration en éléments recherchés est faible, plus il faut que la quantité de matière érodée soit grande pour que la quantité d'élément recherchés soit détectable.

Deux types d'équipements ont été utilisés : le ToF-SIMS (*Time-Of-Flight-SIMS*) et le SIMS à champ dynamique. La différence entre les deux réside dans l'analyseur de masse. Dans le ToF-SIMS, tous les ions sont détectés en parallèle ce qui rend l'analyse plus rapide. En revanche, la limite de détection est relativement faible. Dans cette thèse, elle a été utilisée pour observer l'oxydation dans les empilements TiN/Ti/Si et TiN/Ti/Ge. Elle nous a permis d'accéder aux ions complexes TiO^- et TiN^- .

Avec le SIMS à champ dynamique, la sélection en masse est effectuée par un champ magnétique. Cette technique est plus lente car l'analyse des masses se fait de manière séquentielle. A chaque fois qu'on démarre un profil, un élément à suivre est choisi. L'avantage par rapport au ToF-SIMS est la limite de détection du fait d'un courant d'analyse continue et plus élevé (de 10 à 500 nA). Dans cette thèse, le SIMS a été utilisé pour déterminer les profils des dopants dans les couches formées.

Limites et compléments

Pour le SIMS à champ magnétique, les erreurs d'estimation en profondeur sont de 5 nm environ dans la gamme 20 nm-1 μ m. L'incertitude de la concentration varie entre 5% et 20%. Aussi, des interférences de masses, et des artefacts aux interfaces provenant des effets de matrice peuvent entraîner des erreurs d'interprétation (24). Pour parvenir à une analyse des dopants dans les empilements TiN/Ti/SC en limitant les artefacts et les effets de matrice, différents modes d'analyses ont été utilisés. Pour détecter le Ti, TiN, Ge et Si, les ions primaires Cs^{2+} ont été utilisés à une puissance de 1 keV. Pour détecter le bore, des ions O^{2-} ont été utilisés à une puissance de 3 keV et pour détecter le phosphore, les ions Cs^{2+} à 2,5 keV.

Le ToF-SIMS n'a pas permis de détecter le carbone ou de différencier les oxydes formés dans les empilements. Pour approfondir l'analyse de surface, la technique XPS a été utilisée.

2.2.6 Spectrométrie de photoélectrons X (XPS)

La technique de spectrométrie de photoélectrons nous a permis d'évaluer l'efficacité des préparations de surface appliquée sur le Ge et le Si, en identifiant et en quantifiant la présence d'oxydes ou de contaminants. Elle est non destructive.

Principe de mesure

Le principe de la spectrométrie XPS est d'irradier un échantillon avec des rayons X d'énergie connue (1 à 2 keV). Les atomes de la matière absorbent les photons et émettent des électrons, qui emmagasinent la totalité de l'énergie des photons incidents. Les électrons se libèrent des atomes puis de la matière si leur énergie est assez élevée et se déplacent dans l'ultra vide (pression $< 10^{-7}$ Torr) avec une énergie cinétique E_c jusqu'à un photodétecteur. L'énergie de liaison des photoélectrons détectés est alors déduite de la mesure de leur énergie cinétique, grâce à la relation de conservation de l'énergie suivante :

$$E_L = h\nu - E_c \quad (2.6)$$

Avec :

— E_L = énergie de liaisons [J]

- E_c = énergie cinétique du photoélectron [J]
- $h.\nu$ = énergie du signal envoyé [J]

La collection des photoélectrons et leur classification selon leur énergie de liaisons permet d'obtenir un spectre XPS. Deux types d'information peuvent en être déduits :

- la composition chimique à la surface de l'échantillon ;
- l'environnement chimique des atomes présents dans l'échantillon : dans notre cas, cela nous a permis de connaître l'état d'oxydation du Si et du Ge.

L'équipement utilisé permet de sonder différentes épaisseurs dans l'échantillon grâce à différents angles Θ selon l'angle de collection sélectionné sur le photodectecteur. Le schéma du principe est présenté dans la figure 2.20. Dans notre cas, nous présenterons les résultats obtenus sur l'analyse de la proche surface, soit avec un angle Θ de 76.75° qui donne une information sur les 3 ± 1 premiers nanomètres à partir de la surface de l'échantillon.

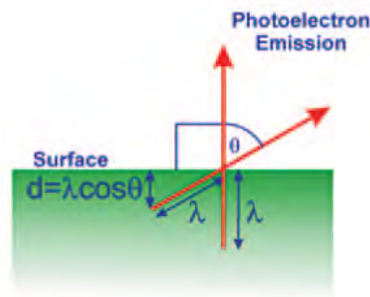


FIGURE 2.20 – Schéma du principe de l'XPS résolu en angle.

Analyse du Si

Pour connaître les éléments chimiques en présence à la surface, un balayage sur une grande plage d'énergie de liaison est d'abord effectué, comme présenté sur la figure 2.21. Il donne accès à différents pics associés à des énergies de liaisons, elles-mêmes associées à des orbitales atomiques.

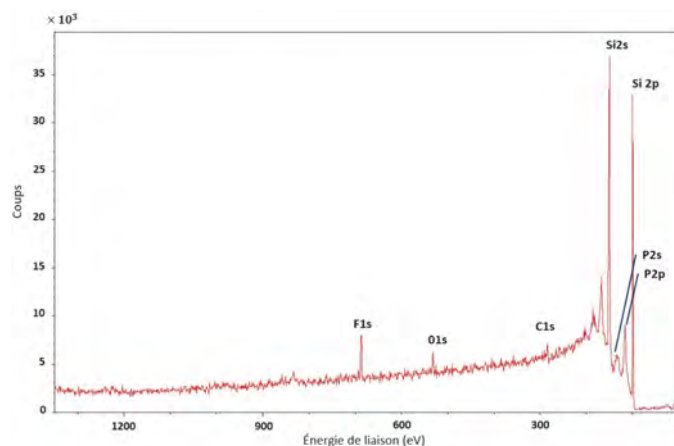


FIGURE 2.21 – Spectre XPS sur une large gamme d'énergie de liaison de la surface du Si (angle incident rasant) obtenu après le traitement Siconi.

Pour l'analyse de l'environnement chimique du Si en particulier, l'analyse est ciblée sur une faible gamme d'énergie de liaison autour du pic Si2p. En faisant une déconvolution, on observe que plusieurs pics sont compris dans l'enveloppe observée et sont décalés de quelques eV par rapport au pic de Si2p théorique. Or, l'énergie de liaison d'un atome dépend de l'orbitale qu'il occupe donc de sa charge nucléaire et de son environnement chimique. Les décalages observés permettent donc de caractériser les différents degrés d'oxydation ou la nature des éléments liés à l'atome Si. Un exemple de spectre XPS d'une plaquette Si mesurée suite à un stockage en salle blanche et sans préparation de surface autour du pic Si2p est

présenté figure 2.22. On observe les contributions de la couche d'oxyde en surface (Si_{O_x}) et du silicium au cœur de la plaque (Si_{SC}).

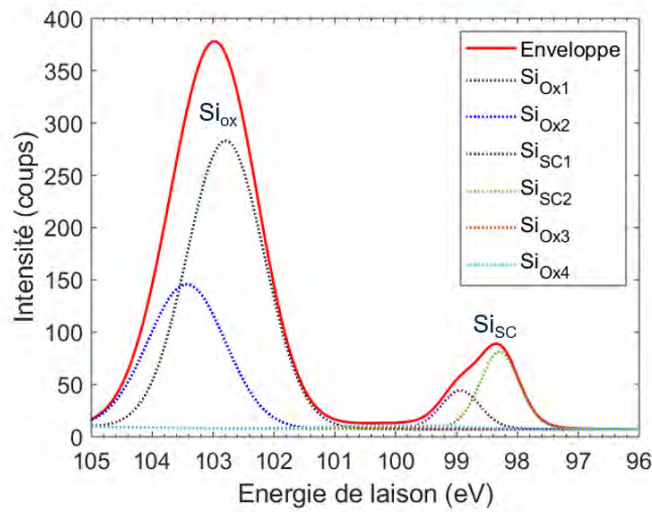


FIGURE 2.22 – Spectre XPS autour du pic Si2p et déconvolution du pic permettant de voir les états d'oxydation du silicium en surface de la plaquette.

Analyse du Ge

Le spectre XPS sur une large gamme d'énergie de liaison pour le Ge est présenté dans la figure 2.23.

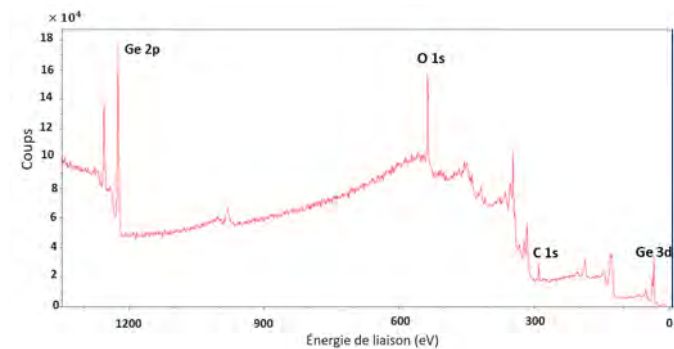


FIGURE 2.23 – Spectre XPS sur une large gamme d'énergie de liaison de la surface du Ge (angle incident rasant) obtenu après le traitement Siconi.

Entre 0 et 600 nm, les trois pics correspondant aux orbitales O1s, C1s et Ge3d sont visibles. A une énergie de liaison deux fois plus grande (env. 1200 nm), le pic correspondant à l'orbitale Ge2p est détecté.

Quand E_c augmente, E_L diminue (c.f équation 2.6). De plus, quand la profondeur dans l'échantillon augmente, E_c augmente aussi car il faut plus d'énergie pour que le photoélectron soit extrait. Donc E_L diminue avec la profondeur dans l'échantillon. De ce fait, les orbitales Ge2p et Ge3d correspondent à des profondeurs différentes dans l'échantillon. Le tableau 2.3 décrit les profondeurs scannées en fonction de ces deux orbitales d'électrons, dans le cas de l'analyse de la proche surface.

TABEAU 2.3 – Profondeur scannée en fonction des orbitales Ge3d et Ge2p.

Orbital	Ge3d	Ge2p
Profondeur d'analyse	1-10 nm	1-3 nm

Le pic Ge2p donne donc accès aux informations en extrême surface. Pour caractériser clairement la présence d'oxyde de Ge en surface de la plaque, nous utilisons donc ce pic. En revanche, pour établir les ratios de composition, nous choisissons de prendre en compte le pic Ge3d, et non Ge2p, car son

énergie de liaison est plus proche de celles des pics O1s et C1s. Ces énergies de liaison donnent donc des informations sur la même zone dans l'échantillon, ce qui nous permet de faire une comparaison. La zone de l'échantillon prise en compte pour établir les pourcentages de composition chimique est donc de 1 à 3 nm en partant de la surface de l'échantillon.

Limites et compléments

La surface du Si, et encore plus celle du Ge, s'oxydent rapidement au contact de l'air (8). Caractériser l'efficacité d'une préparation de surface *in situ* après une remise à l'air n'a donc pas de sens, à moins de maîtriser parfaitement le temps d'enchaînement entre l'application du traitement de surface et la mesure XPS. Pour remédier à cela, un système de mesure quasi *in situ* présent au CEA a été utilisé. Ce système propose de transférer les plaques en sortie de l'équipement de dépôt (sous une faible pression contrôlée d'azote) directement dans une valise de transport (sous vide statique) avant de mettre la plaque directement dans l'équipement XPS (sous vide secondaire). Aucune remise à l'air n'est alors effectuée et la mesure effectuée est donc représentative de l'état de surface du matériau suite à la préparation plasma *in situ* dans l'équipement de dépôt.

2.3 Extraction des résistivités de contacts

Dans la section précédente, les techniques relatives aux études des matériaux ont été présentées. Dans cette section, nous abordons les caractérisations électriques des contacts formés par les empilements des matériaux. Elles consistent à mesurer les résistances de contacts (R_c) et d'en extraire les résistivités de contact (ρ_c) sur les structures CBKR dans les plaques à motifs.

Les structures CBKR utilisées pour l'extraction des résistances de contacts se trouvent dans le chemin de découpe des plaques à motifs préparées selon le procédé décrit dans le paragraphe 2.9.

Pour l'extraction des résistivités de contact, nous avons vu que plusieurs modèles étaient décrits dans la littérature (Chapitre 1). Ils permettent de s'affranchir des résistances parasites. Pour appliquer ces modèles, il est nécessaire de connaître les dimensions de la structure. Celles-ci sont représentées dans la figure 2.24.

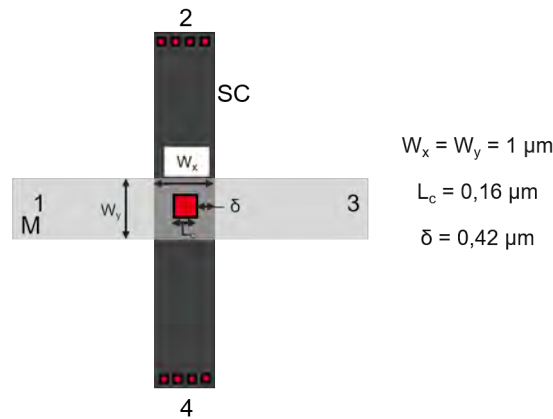


FIGURE 2.24 – Schéma d'une structure CBKR utilisée pour l'extraction des résistivités de contact et dimensions. SC : semi-conducteur et M : métal.

Les résistances Kelvin R_k ont été extraites à partir d'un courant imposé de 1 mA entre les branches 3 et 4 et de la mesure de tension entre les branches 1 et 2 comme il sera rappelée dans le chapitre 5. La mesure a été effectuée sur 9 mêmes CBKR disposées sur 9 puces réparties sur toute la plaque de 300 mm.

Pour extraire les caractéristiques I-V, 4 pointes sont utilisées. Une tension variant de - 1,5 V à 1,5 V a été imposée entre les branches 1 et 2 et un courant i a été mesuré entre les branches 3 et 4. La tension effective V a aussi été mesurée. 40 structures identiques ont été testées et les médianes entre les valeurs de i et V mesurées pour les 40 structures ont été calculées.

2.3.1 Extraction de ρ_c

Lorsque les I-V sont linéaires entre - 1 V et 1 V, nous considérons que les contacts sont ohmiques sur cette gamme de tension. L'extraction de la résistivité de contact ρ_c est donc possible. Pour ce faire, la méthode 2D qui permet de s'affranchir de l'effet de déviation du courant *current crowding* intervenant autour des contacts est utilisée (cf. chapitre 1 § 1.3.3.2). En effet, la méthode 0D souffre de problème de précision pour des résistivités inférieures à $10^{-6} \Omega.cm^2$ (25). Or, nous verrons que les résistivités de contacts obtenues sont inférieures à $10^{-7} \Omega.cm^2$. De plus, il a été démontré, par une comparaison entre modélisations et extractions par TLM, que le modèle 2D était le plus adapté aux petits contacts ($L_c < 0.75 \mu\text{m}$) (26). Ceci s'explique par la forte déviation du courant possible lorsque l'espace entre le bord du contact et le bord de la branche de semi-conducteur est grand.

Dans le modèle 2D, il est nécessaire de connaître les valeurs des résistances de couche du semi-conducteur R_{sh} (en Ω/Sq) pour calculer ρ_c . Elles ont été mesurées par la méthode 4 pointes sur des barreaux de semi-conducteur dopé et non-dopé. Ces barreaux étaient présents dans le chemin de découpe des plaques à motifs.

Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, la description du protocole expérimental utilisé dans cette thèse a été présentée. Pour l'étude métallurgique de l'évolution des systèmes Ti/p-Ge et Ti/n-Si avec la température de recuit, des échantillons pleine plaque dopés ont été réalisés. Pour certaines études liées à l'intégration, des échantillons pleine plaque ont été élaborés conjointement entre les salles blanches de STMicroelectronics et du CEA. Les techniques de caractérisation utilisées dans cette thèse et décrites dans ce chapitre sont :

- la mesure de la résistance de couche par la méthode 4 pointes,
- la diffraction des rayons X (XRD) en différents modes d'analyse (*in-plane*, *out-of-plane* et cartographie du réseau réciproque),
- la microscopie à force atomique (AFM),
- la microscopie électronique à transmission (TEM),
- la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX),
- la spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS) ainsi que
- la spectrométrie de photoélectrons (XPS).

Pour l'étude électrique des contacts co-intégrés, un procédé industriel a été repris et modifié à STMicroelectronics afin d'obtenir des structures de test CBKR dédiées à l'extraction des résistivités de contacts ρ_c . La méthode 2D est utilisée pour le calcul de ρ_c .

Les résultats de ces expérimentations sont présentés dans les chapitres suivants, en commençant par l'étude métallurgique sur l'évolution des systèmes avec la température dans les échantillons pleine plaque.

Références

1. J. KIKUCHI, M. IGA, H. OGAWA, S. FUJIMURA, H. YANO, *Japanese journal of applied physics* **33**, 2207 (1994).
2. H. NISHINO, N. HAYASAKA, H. OKANO, *Journal of applied physics* **74**, 1345-1348 (1993).
3. S. KALEM, *Applied surface science* **236**, 336-341 (2004).
4. M. KONUMA, E. BAUSER, *Applied physics letters* **61**, 2159-2161 (1992).
5. H. OGAWA, T. ARAI, M. YANAGISAWA, T. ICHIKI, Y. HORIIKE, *Japanese journal of applied physics* **41**, 5349 (2002).
6. B. JI, J. H. YANG, P. R. BADOWSKI, E. J. KARWACKI, *Journal of applied physics* **95**, 4452-4462 (2004).
7. M. LABROT, thèse de doct., Aix-Marseille, 2016.
8. P. RAYNAL *et al.*, *Microelectronic Engineering* **187-188**, 84-89 (2018).
9. L. ESPOSITO *et al.*, *Journal of Applied Physics* **128**, 085305 (2020).
10. J. ELAM, M. SCHUISKY, J. D. FERGUSON, S. GEORGE, *Thin Solid Films* **436**, 145-156 (2003).
11. H.-Y. YU, S.-L. CHENG, P. B. GRIFFIN, Y. NISHI, K. C. SARASWAT, *IEEE electron device letters* **30**, 1002-1004 (2009).
12. H.-C. LUAN *et al.*, *MRS Online Proceedings Library* **607**, 279-284 (1999).
13. N. ARCHER, *Thin solid films* **80**, 221-225 (1981).
14. L. J. van der PAUW, *Philips technical review* **20**, 220-224 (1958).
15. P. CAUBET *et al.*, *Journal of The Electrochemical Society* **155**, H625 (2008).
16. O. THOMAS, F. D'HEURLE, S. DELAGE, G. SCILLA, *Applied Surface Science* **38**, 27-36 (1989).
17. L. J. CHEN, *Iet* **5** (2004).
18. C. SURYANARAYANA, M. G. NORTON, in *X-ray Diffraction* (Springer, 1998), p. 3-19.
19. B. DE SCHUTTER, K. DE KEYSER, C. LAVOIE, C. DETAVERNIER, *Applied Physics Reviews* **3**, 031302 (2016).
20. A. QUINTERO, thèse de doct., université Paris-Saclay, 2020.
21. P. SCHERRER, *Math. Phys.* **2**, 98-100 (1918).
22. G. HAUGSTAD, *Atomic force microscopy : understanding basic modes and advanced applications* (John Wiley & Sons, 2012).
23. L. REIMER, *Transmission electron microscopy : physics of image formation and microanalysis* (Springer, 2013), t. 36.
24. L. PILLATSCH, thèse de doct., Institut National Polytechnique de Lorraine, 2010.
25. M. FINETTI, A. SCORZONI, G. SONCINI, *IEEE electron device letters* **5**, 524-526 (1984).
26. J. BORREL, thèse de doct., Lille 1, 2017.

Chapitre 3

Étude métallurgique : les systèmes Ti/n-Si et Ti/p-Ge

Table des matières

Introduction du chapitre	70
3.1 Étude de l'évolution du système Ti/n-Si avec la température	71
3.1.1 Évolution de la résistance de couche (R_s)	71
3.1.2 Diffraction des rayons X	71
3.1.3 Étude de la morphologie de surface	73
3.1.4 Discussions sur le système Ti/n-Si	73
3.2 Étude de l'évolution du système Ti/p-Ge avec la température	74
3.2.1 Évolution de la résistance de couche	74
3.2.2 Diffraction des rayons X	75
3.2.3 Étude de la morphologie de surface	83
3.2.4 Discussion sur le système Ti/p-Ge	84
3.3 Choix d'un recuit commun pour la formation de contacts sur n-Si et p-Ge	92
3.4 Étude approfondie des échantillons recuits à 850 °C	93
3.4.1 Le système Ti/n-Si à 850 °C	93
3.4.2 Le système Ti/p-Ge à 850 °C	95
Conclusion du chapitre	99

Introduction du chapitre

Dans ce chapitre, nous nous attardons sur les processus de formation des phases dans les systèmes Ti/n-Si et Ti/p-Ge dans le but de comprendre comment former conjointement des siliciures et des germaniures adaptés pour former des contacts performants dans le SPAD Ge.

La phase visée pour les contacts sur n-Si est la phase C54-TiSi₂ car elle est la plus stable et celle de plus faible résistivité dans le système Ti/Si. C'est la dernière à se former dans la séquence de phase, à environ 800 °C (cf. chapitre 1 §1.4.4). La phase de faible résistivité TiGe₂ est celle qui nous a semblé la plus adéquate pour former les contacts sur p-Ge. Elle se forme aussi en dernier, à partir de 700 °C environ.

Cependant, il n'y a pas de consensus quant à l'évolution des germaniures de Ti avec les températures de recuits (cf. chapitre 1 §1.4.4). De plus, les évolutions dans les systèmes dépendent de nombreux éléments comme les niveaux de dopage, les types de substrats ou les atmosphères de recuit. Il est alors nécessaire de comprendre comment évoluent les systèmes dans la configuration visée et dans les conditions de procédé existantes dans la salle blanche de Crolles.

Dans ce chapitre, nous présentons alors une étude systématique et comparative des deux systèmes qui ont subi les mêmes dépôts et les mêmes recuits dans les conditions de procédé de la salle blanche à STMicroelectronics. Pour connaître la séquence de phases des siliciures et germaniures de Ti dans le cas des contacts tels que dans le SPAD Ge, les analyses ont été effectuées sur pleine plaques reproduisant ce système. Cette étude est aussi l'occasion d'approfondir la connaissance actuelle du système Ti/p-Ge. L'étude métallurgique présentée ici porte sur les températures allant de 500 °C à 950 °C.

Le chapitre commence par présenter l'évolution du système Ti/n-Si. Ensuite, nous présentons une étude approfondie du système Ti/p-Ge et discutons plus longuement des résultats. L'analyse conjointe des résultats de résistance de couche, diffraction de rayons X, microscopie à force atomique et microscopie optique des deux systèmes permettra de justifier le choix d'une température de recuit commune pour laquelle une co-intégration peut être envisagée. Pour terminer, l'analyse plus poussée des échantillons de Ti/n-Si et Ti/p-Ge recuits à cette température commune sera décrite. Pour rappel, les échantillons et les méthodes de caractérisation ont été décrits dans le chapitre 2.

3.1 Étude de l'évolution du système Ti/n-Si avec la température

Dans cette section, nous étudions les échantillons de TiN/Ti/n-Si recuits à des températures différentes par RTA pendant 30 s sous azote (N_2). Pour rappel, le TiN (dépôt ALD) mesure 10 nm d'épaisseur, le Ti (dépôt RF-PVD) 17,5 nm et le Si a été dopé au phosphore par différentes étapes d'implantation. Les températures de recuit sont comprises entre 500 °C et 950 °C.

3.1.1 Évolution de la résistance de couche (R_s)

Dans la figure 3.1, l'évolution de la résistance de couche avec la température de recuit des intermétalliques obtenus par réaction entre le Ti et le n-Si est présentée.

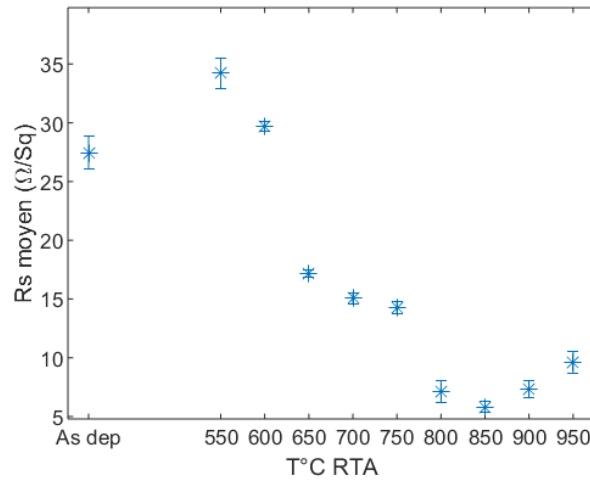


FIGURE 3.1 – Variation des résistances de couche avec les températures de RTA pour le système TiN/Ti/n-Si.

R_s commence par augmenter après le recuit à 550 °C. Ensuite, à partir de 600 °C, R_s diminue de 35 Ω/sq à 17 Ω/sq à 700 °C. A 800 °C, la résistance de couche diminue de nouveau pour atteindre son minimum à 850 °C. Pour finir, elle augmente jusqu'à 950 °C.

Quatre régimes peuvent être déduits de cette courbe :

- augmentation après le recuit à 550 °C ;
- première diminution entre 550 et 650 °C et stabilisation autour de 17 Ω/sq à 700 et 750 °C ;
- deuxième diminution à 800 °C et stabilisation autour de 7 Ω/sq ;
- augmentation de 850 à 950 °C.

Les résultats concernant l'évolution des phases (XRD) et de l'état de surface (AFM) permettront de comprendre ces différentes tendances. Ils sont présentés dans les paragraphes 3.1.2 et 3.1.3 puis discutés dans le paragraphe 3.1.4.

3.1.2 Diffraction des rayons X

La figure 3.2 présente la série de diffractogrammes obtenue pour six températures différentes de RTA, en mode *out-of-plane* (OOP).

Nous pouvons d'abord identifier le pic caractéristique du TiN 111, présent pour toutes les températures entre 36.8° et 37°. Dans l'échantillon non recuit et après le recuit à 550 °C, la présence du Ti est caractérisée par deux pics localisés à 35.1° et 38.2° qui correspondent aux raies 100 et 002. Entre l'échantillon non recuit et celui recuit à 550 °C, l'intensité des pics de Ti diminue, mais aucun autre pic n'est observé. Cela indique que le Ti est consommé en partie, en faveur d'un composé qui n'est pas détecté : cela sera discuté dans le paragraphe 3.1.4.

A 700 °C, les pics de Ti ne sont plus observable. Un nouveau pic est présent à 40.7° : il a été assimilé à la raie 131 de la phase C49-TiSi₂. A partir de 800 °C, ce pic disparaît progressivement au profit de deux

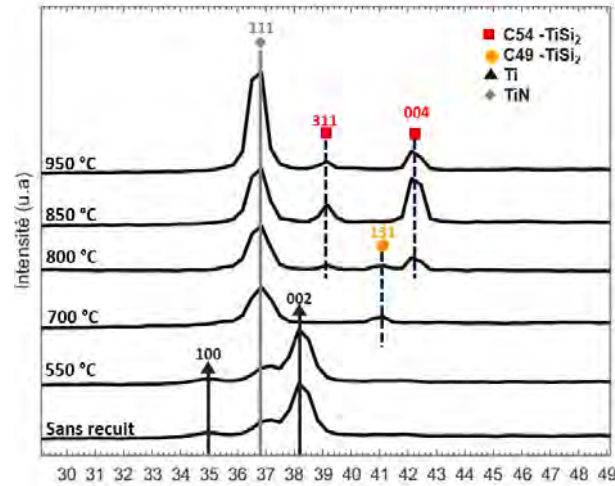


FIGURE 3.2 – Diffractogrammes en configuration *out-of-plane* (OOP) du système $Ti/n-Si$ recuit par RTA pendant 30 s.

pics à 39.2° et 42.3° , correspondant aux raies 131 et 004 de la phase $C54-TiSi_2$. A $850^\circ C$ et $950^\circ C$, la phase $C54$ est la seule phase observable. Toute la phase $C49$ s'est transformée en $C54$.

Cette analyse ne donne accès qu'aux grains dont les plans cristallographiques sont orientés parallèlement à la surface de l'échantillon. Il est alors possible que des phases aient été omises du fait de grains orientés différemment. Pour compléter l'identification des phases dans l'échantillon, une analyse en configuration *in-plane* (IP) a alors été effectuée. Elle permet d'obtenir des informations sur les plans perpendiculaires à la surface de l'échantillon, comme expliqué dans le chapitre 2. La figure 3.3 présente le résultat de cette analyse pour les mêmes échantillons que pour l'analyse OOP.

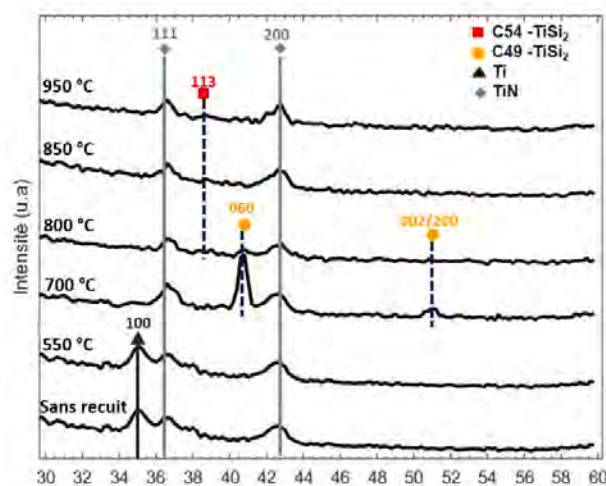


FIGURE 3.3 – Diffractogrammes en configuration *in-plane* (IP) du système $Ti/n-Si$ recuit par RTA pendant 30 s.

En mode IP, deux pics sont associés au TiN : le pic à 42.6° correspond à la raie 200 et le pic à 36.8° correspond à la raie 111. Le pic correspondant à la raie 100 du Ti est aussi observable dans l'échantillon sans recuit et recuit à $550^\circ C$. Il diminue en intensité à $550^\circ C$, mais tout comme dans le mode OOP, aucun autre pic n'est observé à cette température. A $700^\circ C$, deux nouveaux pics apparaissent aux angles $2\theta=40.7^\circ$ et $2\theta=51.1^\circ$ et sont apparentés aux raies 060 et 002 (ou 200) de la phase $C49-TiSi_2$. A $800^\circ C$, bien que les intensités soient faibles, on peut encore distinguer la présence du pic de $C49$ à 51.1° . Le deuxième pic est d'intensité trop faible par rapport au bruit de fond pour être visible. Un autre pic apparaît à $2\theta=38.3^\circ$. Il est associé à la raie 113 de la phase $C54$. Outre les pics de TiN , ce dernier reste le seul visible à 850 et $900^\circ C$.

Les deux modes d'analyses XRD sont cohérents. A 550 °C, le Ti est en partie consommé en faveur d'un composé non détecté. A 700 °C, la phase C49-TiSi₂ apparaît. A 800 °C, la phase C49-TiSi₂ est consommée en faveur de la formation de la phase C54-TiSi₂. A 850 et 900 °C, la phase C54-TiSi₂ est la seule phase observée.

3.1.3 Étude de la morphologie de surface

La figure 3.4 présente l'évolution de l'état de surface, mesurée par AFM, en fonction de la température de recuit pour les 6 mêmes échantillons que ceux observés par XRD. L'échantillon non recuit présente une surface de faible rugosité (0.6 nm) avec une morphologie de surface granuleuse : l'image montre que des grains de moins de 5 nm de hauteur ressortent sur toute la surface. Entre l'échantillon non recuit et celui recuit à 550 °C, il n'y a pas d'évolution notable de rugosité et de morphologie. A partir de 700 °C, l'aspect change : des bosses d'une dizaine de nanomètres de hauteur et des trous d'environ 5 nm de profondeur et plus larges que les grains observés apparaissent et la rugosité augmente de 0.6 nm à 3.7 nm. Cet état de surface reste stable jusqu'à 850 °C. A 950 °C, la rugosité augmente encore jusqu'à 5.7 nm.

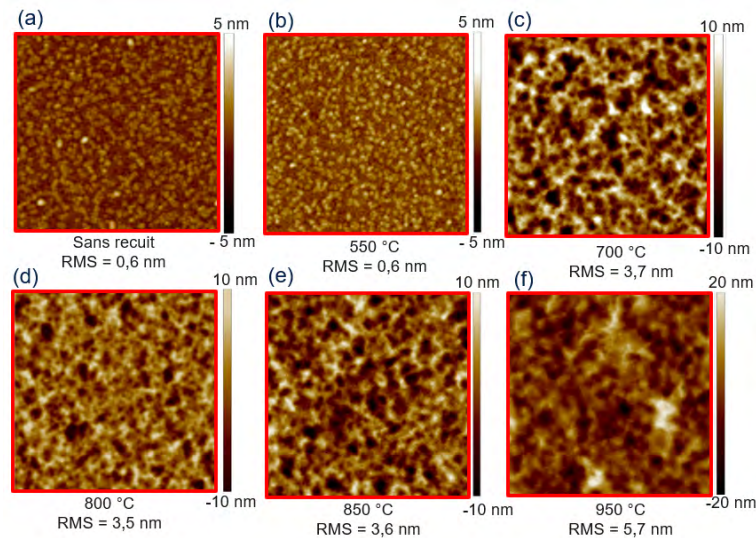


FIGURE 3.4 – Images AFM (scans 5 µm x 5 µm) de la surface des échantillons de TiN/Ti/n-Si recuits à différentes températures de RTA.

L'état de surface du système TiN/Ti/n-Si est modifié à partir de la température de recuit de 700 °C : augmentation de la rugosité et apparition d'une surface vallonnée. Il reste stable jusqu'à 850 °C. A 950 °C, une deuxième augmentation de rugosité est observée. La morphologie observée dans les échantillons recuits à 700, 800 et 850 °C se retrouve et est plus accentuée en terme de profondeur des trous et hauteur des bosses.

3.1.4 Discussions sur le système Ti/n-Si

Dans les analyses XRD (figures 3.2 et 3.3) nous avons observé que le Ti était consommé à 550 °C, mais qu'aucun autre pic prouvant la formation d'une phase n'apparaissait. De plus, la R_s augmente dès ce premier recuit à 550 °C, ce qui confirme que le Ti a été consommé et qu'une phase plus résistive que le Ti a été formée. Or, plusieurs études rapportent que la séquence de phases Ti/Si commence par la formation d'un composé amorphe $a\text{Ti}_x\text{Si}_{1-x}$ ($1-\beta$). Elle croit entre 350 °C et 600 °C dans un régime contrôlé par la diffusion (4). On peut alors supposer que cette phase amorphe se forme aussi dans notre système, et qu'elle est présente après le RTA à 550 °C. A 700 °C, l'apparition du disiliciure de titane C49-TiSi₂ s'accompagne d'un changement d'état de surface observée par AFM dans la figure 3.4. La courbe de R_s (figure 3.1) à cette température est stable autour de 17 Ω/sq. Comme le plateau commence à 650 °C, on peut conclure que la couche est entièrement formée de la phase C49-TiSi₂ à 650 °C, et qu'elle commence à se former avant cette température.

La deuxième diminution de R_s à 800 °C est concomitante avec la transition de la phase C49-TiSi₂ vers la phase C54-TiSi₂ observée en XRD. C'est attendu, puisque la résistivité de la phase C54 est plus de

cinq fois plus faible que celle de la phase C49 (5-8). Au-dessus de 850 °C, R_s augmente, ce qui peut être associé à l'augmentation de la rugosité à la surface, mesurée par AFM. Cette correspondance entre augmentation de rugosité et augmentation de R_s a été mise en évidence par plusieurs auteurs (9, 10).

Les trois analyses sont cohérentes. Les 4 régimes observés dans l'évolution de la R_s peuvent donc tous être mis en correspondance avec l'évolution du système observé par XRD et par AFM :

- augmentation après le recuit à 550 °C : consommation du Ti et formation d'un intermétallique amorphe $a\text{-Ti}_x\text{Si}_{1-x}$;
- première diminution entre 550 et 650 °C et stabilisation autour de 17 Ω/sq : formation de la phase C49-TiSi₂ entre 550 et 650 °C puis stabilisation du système entre 700 et 750 °C ;
- deuxième diminution à 800 °C et stabilisation autour de 7 Ω/sq : formation de la phase C54-TiSi₂ ;
- augmentation à 900 °C : début de la dégradation morphologique avec l'augmentation de la rugosité de la surface.

En combinant ce que rapporte la littérature et les trois caractérisations XRD, AFM et R_s on peut conclure sur la séquence de phases dans le système Ti/n-Si étudié ici. Le schéma de la figure 3.5 illustre les transitions subies par le système soumis à des températures de RTA croissantes.

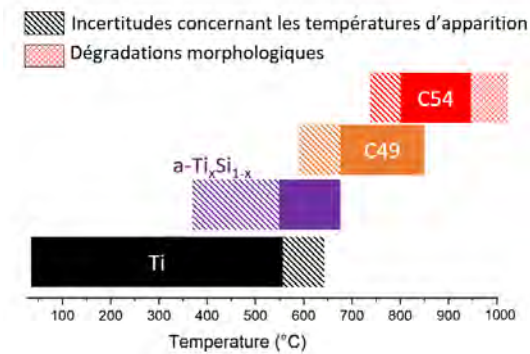


FIGURE 3.5 – Schéma de la séquence de phases du système Ti/n-Si déduites des analyses couplées de la XRD, la R_s et l'AFM des échantillons recuits *ex situ* par RTA pendant 30 s entre 550 °C et 950 °C.

Cette séquence de phases correspond à la littérature, à quelques différences de température de formation près. Ces différences peuvent venir des épaisseurs de Ti, des conditions de recuit, de l'orientation du substrat ou du dopage par exemple (11, 12).

3.2 Étude de l'évolution du système Ti/p-Ge avec la température

Dans cette section, nous étudions les échantillons de TiN/Ti/p-Ge recuits à des températures différentes, par RTA pendant 30 s sous N_2 . La même démarche que pour le système Ti/n-Si est utilisée avec l'analyse de l'évolution de la R_s qui sera ensuite mise en regard avec les analyses XRD et AFM, ainsi que la littérature. Pour rappel, les mêmes couches de TiN/Ti ont été déposées que dans le cas de l'étude sur Si. Les mêmes procédés de RTA ont été appliqués à l'exception d'un décalage de 50 °C vers les plus faibles températures pour ne pas atteindre le point de fusion du Ge (à 927 °C). Le Ge a été dopé au bore par implantation.

3.2.1 Évolution de la résistance de couche

Dans la figure 3.6, l'évolution de la résistance de couche avec la température de recuit des intermétalliques obtenus par réaction entre le Ti et le p-Ge est présentée.

Tout comme pour le Ti/n-Si, la résistance commence par croître après le premier recuit à 500 °C. Puis, les valeurs de R_s diminuent. Ensuite, R_s se stabilise autour de 36 Ω/sq entre 650 et 750 °C. Pour finir, la résistance de couche diminue jusqu'à atteindre 29 Ω/sq à 900 °C. Trois régimes peuvent être extraits de cette courbe :

- augmentation après le recuit à 500 °C ;

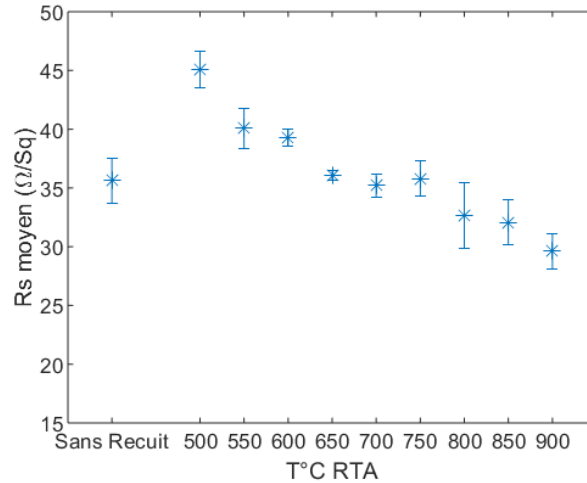


FIGURE 3.6 – Variation de la résistance de couche avec les températures de RTA pour le système TiN/Ti/p-Ge.

- première diminution et stabilisation autour de $36 \Omega/sq$ entre 550 et 750 °C ;
- deuxième diminution entre 750 et 900 °C jusqu'à $29 \Omega/sq$.

Les résultats concernant l'évolution des phases (XRD) et de l'état de surface (AFM) permettront de comprendre ces différentes tendances. Ils sont présentés dans les paragraphes 3.2.2 et 4.25 puis discutés dans le paragraphe 3.2.4.

3.2.2 Diffraction des rayons X

Dans la figure 3.7, les diagrammes de diffraction OOP du système Ti/p-Ge sont présentés pour 10 températures de recuits différentes.

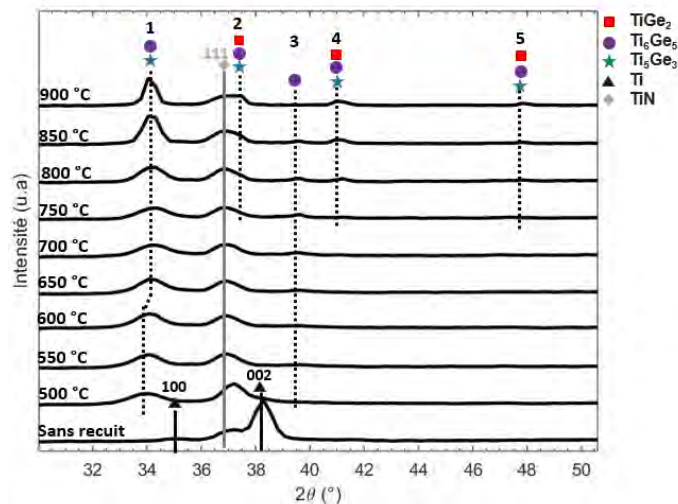


FIGURE 3.7 – Analyses XRD en configuration OOP du système Ti/p-Ge recuit par RTA pendant 30 s.

Pour l'échantillon sans recuit, tout comme pour le système Ti/n-Si (figure 3.2), un pic à environ 37° est observé pour tous les échantillons et est associé à la raie 111 du TiN. Deux pics correspondant aux raies Ti 100 et Ti 002 apparaissent à $35,1^\circ$ et $38,3^\circ$. A 500 °C, un faible pic de Ti reste observable et deux autres pics apparaissent (Pic #1 et #3).

D'après le diagramme de phase du système Ti/Ge présenté dans le chapitre 1, trois phases peuvent être observées : Ti_5Ge_3 , Ti_6Ge_5 et $TiGe_2$. Ces 3 phases présentent des raies de diffraction qui sont souvent très proches les unes des autres. Par exemple, l'angle de diffraction positionné à $2\theta=34,2^\circ$ peut correspondre aux raies 002 et 130 de la phase Ti_6Ge_5 ou à la raie 002 de la phase Ti_5Ge_3 .

De plus, il existe des disparités entre les différentes fiches PDF d'une même phase. Par exemple, l'angle de diffraction 48.1° peut être associé à la raie 220 de la phase Ti_5Ge_3 dans la fiche PDF 04-001-2420 mais n'existe pas dans la fiche PDF 00-005-0684. De ce fait, deux fiches PDF différentes ont été utilisées pour indexer les phases Ti_5Ge_3 et Ti_6Ge_5 et toutes les possibilités ont été prises en compte, dans la limite où la différence entre la position des pics observés et celle reportée dans les fiches PDF n'excédait pas $\pm 0.5^\circ$. Pour choisir ce critère d'écart, nous nous sommes basés sur l'écart maximal observé entre la position du pic associé à la raie TiN 111 sur les analyses en mode OOP et sa position de référence située à $2\theta = 36.7^\circ$ dans les deux fiches PDF.

En effet, dans les échantillons sans recuit et recuit à $550^\circ C$, le pic de TiN apparaît à 37.2° (figure 3.7), soit à -0.5° par rapport à la position de référence. Le pic se décale ensuite pour se placer à la position de référence lorsque des plus hauts budgets thermiques sont imposés aux échantillons. Les décalages des pics en fonction des températures de recuit peuvent être associés aux différences de contraintes dans le film et/ou à l'expansion thermique (13). Toutes les indexations possibles pour les pics observés dans le mode OOP sont résumées en annexe, dans la figure 5.20.

Le pic situé à $34,1^\circ$ (Pic #1) peut être attribuée à la fois aux phases Ti_6Ge_5 et Ti_5Ge_3 . Il augmente en intensité jusqu'à $900^\circ C$. Un léger décalage du pic vers les plus grands angles est observé à $650^\circ C$, ce qui peut correspondre à une transition de phase ou à un changement d'état de contrainte dans le film. Le pic #3 est situé à 39.6° et ne peut correspondre qu'à la phase Ti_6Ge_5 (raie 231 ou 312).

À $700^\circ C$, trois nouveaux pics apparaissent à 37.4° (Pic #2), $41,1^\circ$ (Pic #4) et $47,9^\circ$ (Pic #5). Ils peuvent être associés aux 3 phases Ti_5Ge_3 , Ti_6Ge_5 et $TiGe_2$. Les intensités de ces pics augmentent jusqu'à la température la plus élevée étudiée. De cette analyse, il ressort que la phase Ti_6Ge_5 s'est formée dès $500^\circ C$ et est restée présente jusqu'à la dernière température testée (Pic #3). Les pics #1, #2, #4 et #5 ne permettent pas de trancher quant à la coexistence des phases $TiGe_2$ et Ti_5Ge_3 avec la phase Ti_6Ge_5 car elles peuvent toutes être associées à cette dernière dans nos critères d'analyse.

L'accès aux plans perpendiculaires à la surface peuvent permettre d'éclaircir la séquence de phases. Pour cela, nous présentons les 10 diffractogrammes en mode IP dans la figure 4.8. Le même principe d'indexation que dans le cas OOP a été utilisé.

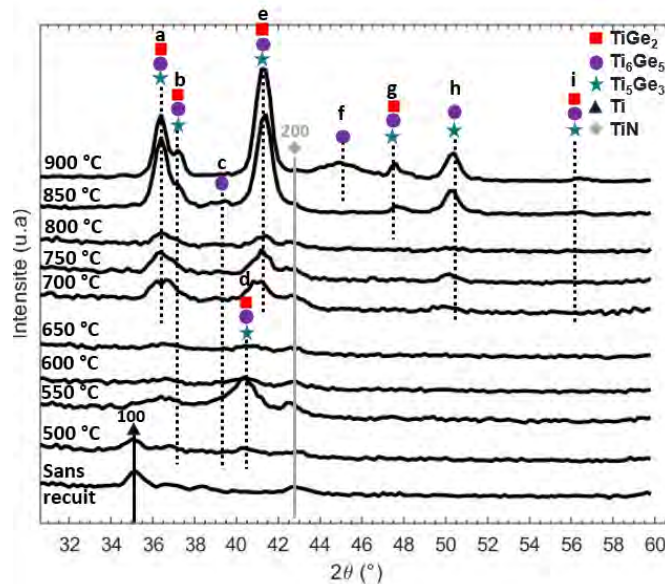


FIGURE 3.8 – Analyses XRD en configuration IP du système TiN/Ti/p-Ge recuit par RTA pendant 30 s.

On retrouve le pic situé entre $2\theta=42.9^\circ$ et $2\theta=42.6^\circ$ pour tous les échantillons analysés. Il correspond au TiN 200. La raie du Ti 100 est aussi observée à $2\theta=34.1^\circ$ pour l'échantillon sans recuit. Après le recuit à $500^\circ C$, le pic diminue en intensité, ce qui indique que le Ti est consommé en partie. Dans le même temps, les pics *b*, *c* et *d* apparaissent aux angles $2\theta=37.2^\circ$, 39.2° et 40.2° ce qui témoigne de l'apparition d'une ou plusieurs phases. Le pic *b* reste présent jusqu'à $900^\circ C$ et peut être associé aux 3 phases. Le pic *c* n'est plus visible à $900^\circ C$. Il ne peut être associé qu'à des raies de la phase Ti_6Ge_5 . Le pic *d* croît rapidement à $550^\circ C$ puis décroît et disparaît complètement à $700^\circ C$. Il peut lui aussi être associé aux trois phases.

Les trois pics qui apparaissent en même temps ont donc chacun un comportement différent. Ceci peut être dû au fait qu'ils correspondent à des phases différentes, mais aussi au fait qu'ils sont le résultat de la texturation d'une ou plusieurs phases lorsque la température augmente.

À 700 °C, les pics *a* (à 36.4°), *h* (à 50.3°) et *i* (à 56.4°) apparaissent et croissent jusqu'à 900 °C. Le pic *a* et le pic *i* peuvent être associées aux trois phases et le pic *h* peut témoigner de la présence des deux phases Ti_6Ge_5 et Ti_5Ge_3 . A 850 °C, le pic *g* qui peut être associé aux 3 phases se distinguent et croit. Enfin, à 900 °C, un large pic (Pic *f*) apparaît à la position $2\Theta=45^\circ$. Il ne peut être associé qu'à la raie 512 de la phase Ti_6Ge_5 .

En résumé, dans cette série de diffractogrammes, des pics apparaissent à 500 °C (Pics *b*, *c*, *d*), d'autres à 700 °C (Pics *a*, *h*, *i*), d'autre à 850 °C (Pic *g*) et d'autre à 900 °C (Pic *f*). L'un d'eux disparaît à 700 °C (Pic *d*) et un autre à 900 °C (Pic *f*). Il n'y a pas de logique qui se dessine dans l'évolution des phases. Nous associons cela à deux effets possibles :

1. les effets de texturation : au cours des recuits, une phase peut changer d'orientation préférentielle ;
2. la faible intensité de certains pics, ce qui empêche leur observation à certaines températures.

Pour s'affranchir des effets de texture possibles et tenter ainsi de différencier les phases, une analyse des 10 échantillons a été effectuée par cartographie de réseau réciproque IP.

3.2.2.1 Extraction des cartographies de réseau réciproque (*in-plane* reciprocal space map : IPRSM)

La figure 3.9 présente l'analyse IPRSM pour l'échantillon recuit à 850 °C. Cette analyse est en mode *in-plane* et donne donc accès aux plans perpendiculaires à la surface. Les cartographies obtenues pour les 9 autres températures ont la même signature (disponibles en annexe en figure 5.23). Des lignes et des spots de diffractions sont observés.

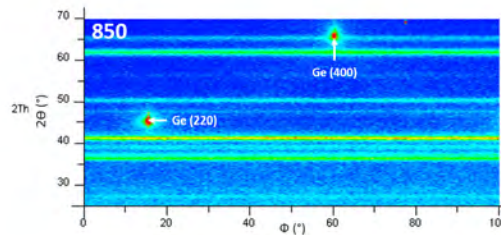


FIGURE 3.9 – Cartographie du réseau réciproque obtenue par analyse XRD *in-plane* (IPRSM) de l'échantillon TiN/Ti/p-Ge recuit à 850 °C pendant 30 s.

Les spots de diffraction sont localisés aux angles $2\Theta=45.4^\circ$ et $2\Theta=66.4^\circ$ sont attribués aux raies 220 et 400 du Ge. Le fait que la diffraction n'ait lieu qu'à des valeurs de Φ précises indique que la couche de Ge est texturée, c'est-à-dire qu'il y a une ou plusieurs orientations préférentielles dans cette couche. En effet, le Ge est épitaxié suivant la direction [001] et est de structure cubique face centrée. La simulation de la projection stéréographique des plans (110) et (100) dans le Ge orienté suivant la direction [001] avec le logiciel Carine est présentée dans la figure 3.10. Elle confirme que les plans (110) et (100), qui correspondent aux spots de diffraction de Ge observés, sont perpendiculaires aux plans (001). L'observation de ces spots est donc cohérente avec le fait que le Ge est monocristallin et que son épitaxie a eu lieu selon la direction [001].

Toutes les autres diffractions sont sous forme de lignes dans les cartographies IPRSM. Parmi les lignes, deux apparaissent à toutes les températures de recuit aux angles $2\Theta=42.6^\circ$ et 61.8° . Elle peuvent être associées aux raies 200 et 220 respectivement du TiN. Les autres lignes correspondent aux phases de germaniures formées.

La forme de ligne indique que la diffraction a lieu pour tous les angles Φ . Cela révèle que les couches sont polycristallines et que les différents grains sont orientés de manière aléatoire, au moins par rapport à la surface de l'échantillon, ce qui est caractéristique d'une texture de fibre. Aucune symétrie de plans dans les mailles, ne peut alors être mise en évidence avec ces analyses IPRSM. L'hypothèse de changements d'orientation préférentielle avec l'augmentation de la température ne peut donc pas être confirmée.

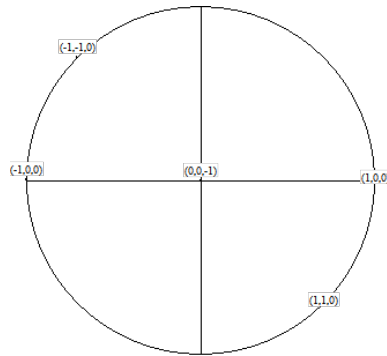


FIGURE 3.10 – Projection stéréographique des plans (100) et (110) dans la maille élémentaire du Ge orientée selon la direction [001].

Cependant, comme décrit dans le chapitre 2 (paragraphe 2.2.2), la rotation de l'échantillon sur lui-même selon l'angle Φ a permis d'obtenir des informations sur une plus grande quantité de grains. En intégrant tous les spectres obtenus sur toute la gamme angulaire Φ , on peut augmenter les intensités des pics et obtenir des diffractogrammes IP plus représentatifs de la totalité des grains présents dans les échantillons que dans une analyse IP simple telle que dans la figure 4.8. C'est l'analyse que nous présentons dans le paragraphe suivant.

3.2.2.2 Intégration sur Φ des cartographies de réseau réciproque

En intégrant sur Φ , on obtient une série de diffractogrammes présentée sur la figure 3.11.

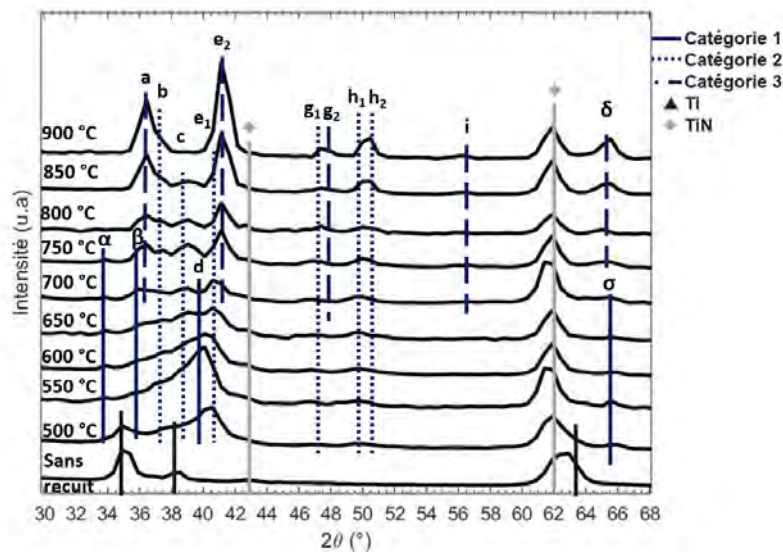


FIGURE 3.11 – Intégration sur Φ des cartographies de réseau réciproque obtenus par analyse XRD IP de l'échantillon TiN/Ti/p-Ge recuit entre 500 °C et 900 °C par RTA pendant 30 s et classification des pics par catégories en fonction de leur température d'apparition et disparition.

Les pics correspondant au TiN 200 et au TiN 220 aux angles $2\theta=42.6^\circ$ et $2\theta=61.8^\circ$ identifiés sur l'analyse IP (figure 4.8) sont aussi observés dans cette analyse. Dans l'échantillon sans recuit et recuit à 500 °C, le Ti est indexé aux positions $2\theta=35.1^\circ$, $2\theta=38.4^\circ$ et $2\theta=62.97^\circ$ qui correspondent aux raies 100, 002 et 110. Le Ti est complètement consommé à partir de 550 °C.

On retrouve aussi les pics identifiés dans l'analyse IP simple, indexés de a à i de la même manière que dans la figure 4.8. Ce mode d'analyse permet de mettre en évidence que les pics e , g et h correspondent chacun à deux pics proches l'un de l'autre (annotés par les couples e_1 , e_2 ; g_1 , g_2 et h_1 , h_2). De plus, quatre pics supplémentaires par rapport à l'analyse IP simple sont identifiables (Pics α , β , δ et σ).

Comme montré sur la figure 3.11, nous avons classé les pics en trois catégories, selon leur température d'apparition et de disparition. Une première catégorie correspond aux pics qui apparaissent à 500 °C et disparaissent à 700 °C voire à 750 °C. Elle est constituée des pics α , β , d et σ . La deuxième catégorie correspond aux pics qui apparaissent à 500 °C et augmentent en intensité jusqu'à la dernière température de recuit (900 °C). Elle est constituée des pics b , c , e_1 , g_1 , h_1 et h_2 . Enfin, la dernière catégorie de pics apparaît à 700 °C et croit fortement jusqu'à 900 °C. Ce sont les pics a , e_2 , g_2 , i et δ . Ces trois catégories se dégagent de manière plus claire que dans le cas des diffractogrammes obtenus en mode IP simple, car le mode IPRSM a permis d'obtenir des pics de plus grandes intensités et donc plus facilement distinguables. L'intérêt d'intégrer les diffractogrammes XRD sur une large gamme angulaire Φ est confirmé.

Les pics sont triés par catégorie et les phases qui peuvent être indexées à chaque pic selon le critère expliqué précédemment (décalage en valeurs de 2θ de $\pm 0.5^\circ$ maximum par rapport aux fiches PDF) sont récapitulées dans le tableau 3.1. Les détails de ces indexations (raies associées, fiches PDF utilisées, intensités et 2θ théoriques) sont en annexe (figure 5.22).

TABLEAU 3.1 – Indexation des pics en mode IPRSM possibles à $2\theta \pm 0.5^\circ$ près, catégorisation des pics selon leurs températures d'existence et extraction des phases communes aux pics d'une même catégorie.

#Pic	Catégories	Phases possibles ($\pm 0.5^\circ$)	Phases en commun
α	1	Ti ₅ Ge ₃ / Ti ₆ Ge ₅	Ti ₅ Ge ₃ /Ti ₆ Ge ₅
β		Ti ₅ Ge ₃ / Ti ₆ Ge ₅	
d		Ti ₅ Ge ₃ /Ti ₆ Ge ₅ /TiGe ₂	
σ		Ti ₅ Ge ₃ /Ti ₆ Ge ₅ /TiGe ₂	
b	2	Ti ₅ Ge ₃ /Ti ₆ Ge ₅ /TiGe ₂	Ti ₆ Ge ₅
c		Ti ₆ Ge ₅	
e_1		Ti ₅ Ge ₃ /Ti ₆ Ge ₅ /TiGe ₂	
g_1		Ti ₆ Ge ₅ /TiGe ₂	
h_1		Ti ₆ Ge ₅	
h_2		Ti ₅ Ge ₃ /Ti ₆ Ge ₅	
a	3	Ti ₅ Ge ₃ /Ti ₆ Ge ₅ /TiGe ₂	Ti ₆ Ge ₅ /TiGe ₂
e_2		Ti ₅ Ge ₃ /Ti ₆ Ge ₅ /TiGe ₂	
g_2		Ti ₆ Ge ₅ /TiGe ₂	
i		Ti ₅ Ge ₃ /Ti ₆ Ge ₅ /TiGe ₂	
δ		Ti ₅ Ge ₃ /Ti ₆ Ge ₅ /TiGe ₂	

Dans la troisième colonne du tableau, les phases communes pour tous les pics d'une même catégorie sont extraites. La catégorie 1 peut correspondre à la phase Ti₅Ge₃ et Ti₆Ge₅. Or, la phase Ti₆Ge₅ est la seule pouvant correspondre à la catégorie 2. De plus, tous les pics de la catégorie 1 sont décalés vers les plus petits angles, de 0.3° à 0.5° par rapport aux positions des raies de la phase Ti₅Ge₃ référencées (PDF 04-001-2420 et 00-005-0684). De même, pour tout les pics de la catégorie 2, les raies de la phase Ti₆Ge₅ sont très proches des positions 2θ de référence avec un décalage de 0.1° maximum (PDF 04-007-2980 et 00-021-0357). Nous concluons donc que la catégorie 1 correspond à la phase Ti₅Ge₃ et que la catégorie 2 correspond à la phase Ti₆Ge₅. Nous verrons dans la partie suivante que cela est en accord avec nos analyses par recuit *in situ* du système qui concluent que la phase Ti₅Ge₃ apparaît en premier et décroît pour disparaître à 540 °C.

La dernière catégorie correspondante aux pics qui apparaissent au-dessus de 700 °C ne peut donc correspondre qu'à la phase TiGe₂. Le fait que tous les pics sont décalés vers les plus petits angles par rapport aux 2θ des raies de référence de la phase TiGe₂ (PDF 04-001-2424) vient appuyer cette conclusion. Également, la phase TiGe₂ est celle qui apparaît à plus haute température d'après la littérature. Nous discuterons plus amplement de l'apparition de la phase TiGe₂ à haute température à la fin de cette section.

Ces analyses par IPRSM nous permettent alors d'aboutir à l'indexation totale de nos raies. Celles-ci sont représentées dans la figure 3.12 sur laquelle nous distinguons les 3 composés suivants :

- Ti₅Ge₃ : pics α , β , et d associés aux raies 002, 210 et 211 respectivement ;
- Ti₆Ge₅ : pics b , c , e_1 , g_1 , h_1 , h_2 σ associés aux raies 330, 620, 402, 422, 910, 631 et 10 0 2 respectivement ;
- TiGe₂ : pics a , e_2 , g_2 , i et δ associés aux raies 113, 220, 133, 311 et 331 respectivement.

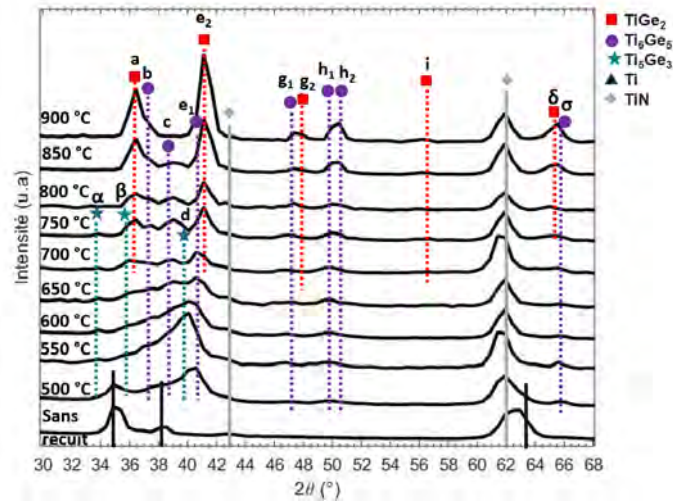


FIGURE 3.12 – Analyses XRD IPRSM intégrées en Φ du système Ti/p-Ge recuit par RTA pendant 30 s avec les indexations finales, déduites de l'analyse par catégorisation.

Cette indexation complète nous permet alors de représenter les résultats finaux des indexations pour le cas du mode OOP dans la figure 3.13. Nous pouvons associer le pic #1 (figure 3.13.a) aux phases Ti_5Ge_3 et Ti_6Ge_5 à partir de 500 °C puis seulement à la phase Ti_6Ge_5 à partir de 700 °C voir 750 °C. Le décalage du pic est donc associé à la disparition de la contribution du pic indexé à la phase Ti_5Ge_3 (Pic #1_a). Les pics #2, 4 et 5 sont associés à la phase $TiGe_2$ et le pic #3 qui apparaît pour toutes les températures de recuit peut être associé à la phase Ti_6Ge_5 .

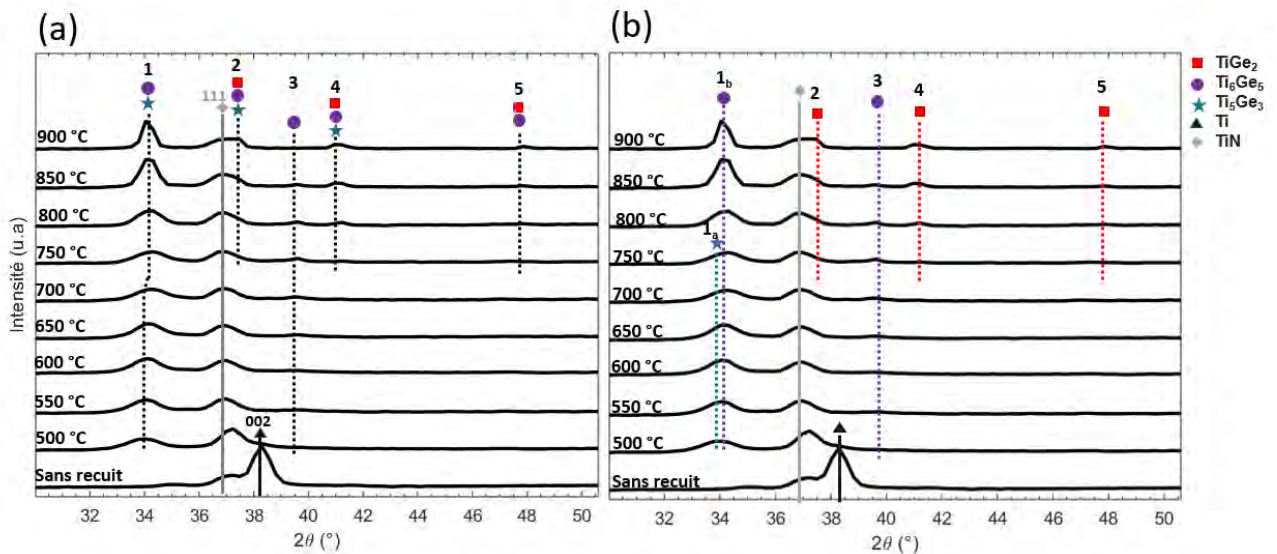


FIGURE 3.13 – Analyses XRD en configuration OOP du système Ti/p-Ge recuit par RTA pendant 30 s (a) avec toutes les indexations possibles et (b) avec les indexations finales, déduites de l'analyse des spectres IPRSM.

Les résultats des indexations pour le cas du mode IP sont présentés dans la figure 3.14. Certains pics ont été associés à plusieurs raies, proches les unes des autres en termes d'angle de diffraction (pics *a*, *e*, *g*, *h*). Les pics *g*, *h* initialement indexés pour des températures supérieures à 700 °C du fait de leur faible intensités ont été indexés dès la température de 500 °C. Le pic *f* n'est pas apparu dans l'analyse IPRSM. Il n'a été observé que pour une orientation précise de la phase Ti_6Ge_5 en mode IP simple et représente certainement une faible quantité de matière et des cristallites de petites tailles (car le pic est large). Les pics α et δ associés à la phase Ti_5Ge_3 ont été ajoutés. Ils peuvent être en effet distingués sur les spectres IP simples et permettent même de mieux comprendre la forme des diffractogrammes à basse température (apparition de larges bosses qui n'étaient pas associées à des pics dans l'analyse initiale).

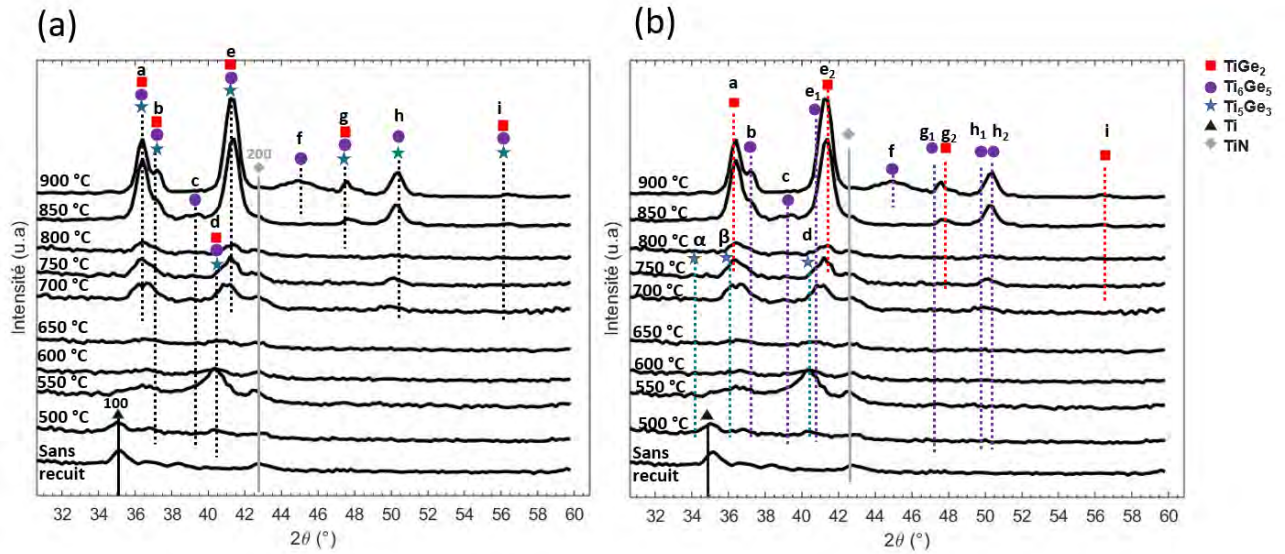


FIGURE 3.14 – Analyses XRD en configuration IP du système Ti/p-Ge recuit par RTA pendant 30 s (a) avec toutes les indexations possibles et (b) avec les indexations finales, déduites de l'analyse des spectres IPRSM.

Nous sommes donc parvenus à trouver une cohérence entre les différents mode d'analyse XRD grâce à l'analyse des spectres IRPSM intégrés en Φ , et la séquence de phases déduites de toutes ces analyses est schématisée dans la figure 3.15.

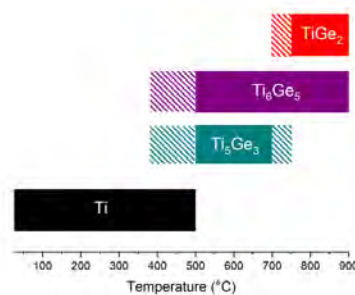


FIGURE 3.15 – Schéma de la séquence de phases Ti/p-Ge issue de l'analyse *ex situ* des diffractogrammes (recuits RTA pendant 30 s). Les parties hachurées correspondent aux zones de transition dans lesquelles il n'y a pas eu d'observation.

Nous concluons que les phases riches en Ti, c'est-à-dire les phases Ti_6Ge_5 et Ti_5Ge_3 coexistent dès 500 °C. A 550 °C, tout le Ti est consommé, et la phase Ti_5Ge_3 commence à décroître à 600 °C et disparaît à 700 °C voire à 750 °C tandis que la phase Ti_6Ge_5 reste présente jusqu'à 900 °C, plus haute température de recuit testée. A 750 °C, la phase $TiGe_2$ commence à apparaître et croît jusqu'à 900 °C.

3.2.2.3 Analyse *in situ*

Deux autres analyses ont été effectuées par recuit *in situ* : une en mode OOP et une en mode IP. Elles ont porté sur la gamme de température allant de 40 °C à 750 °C. Au-dessus de 750 °C, une délamination des couches de Ti et TiN a été observée, ce qui rendait l'analyse impossible. Aucune délamination n'a pourtant été observée jusqu'à 900 °C dans le cas des recuits rapides *ex situ* : ceci peut venir du fait que le budget thermique auquel sont soumis les échantillons est beaucoup plus important dans le cas de recuits *in situ* (7 min de recuit à chaque palier de 5 °C pour des températures allant de 40 °C à 900 °C contre 30 s de recuit pour une température précise comprise entre 500 °C et 900 °C pour les recuits rapides).

La cartographies obtenues pour les analyses *in situ* en mode OOP est présentée dans la figure 3.16. L'axe x représente l'angle de diffraction et l'axe y représente la température de recuit à laquelle le spectre a été

extrait. Pour faciliter la compréhension des indexations choisies, quelques spectres à des températures précises sont aussi représentés dans la figure 3.16.b.

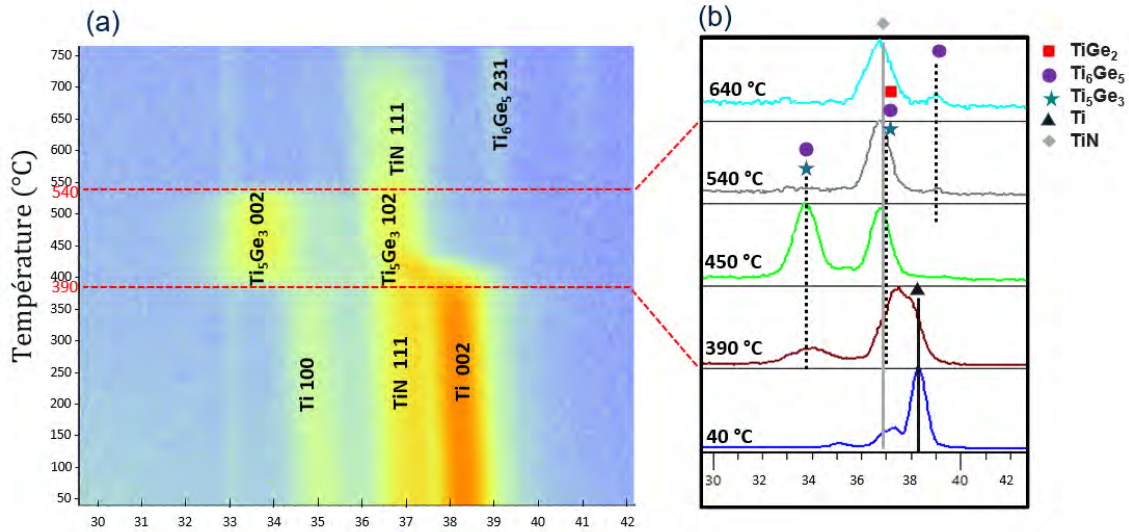


FIGURE 3.16 – XRD *in situ* du système Ti/p-Ge en mode OOP (a) cartographie des spectres pour les températures comprise entre 40 et 750 °C avec les indexations finales et (b) diffractogrammes obtenus à des températures précises (40 °C, 390 °C, 450 °C, 540 °C et 640 °C) avec toutes les indexations possibles.

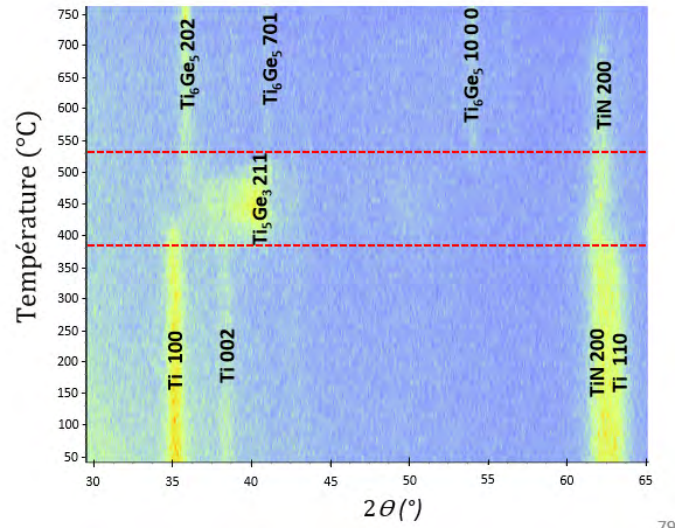
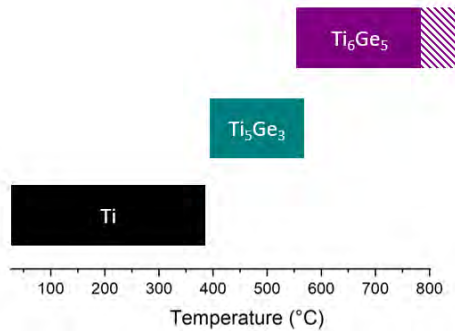
Un pic situé à $2\theta = 37^\circ$ présent sur toute la gamme de température peut être attribué au TiN 111, tout comme dans l'analyse *ex situ* présentée à la figure 3.13. Il apparaît dans l'épaule du pic associé à la raie 002 du Ti situé à $2\theta = 38.2^\circ$ qui décroît et n'est plus observé à 450 °C. Dès 390 °C, un autre pic apparaît autour de $34,2^\circ$. Il peut être attribué à la raie 002 de la phase Ti_5Ge_3 ou à la raie 002 de la phase Ti_6Ge_5 . Mais contrairement à ce qui est observé en *ex situ*, ce pic disparaît ensuite vers 540 °C au profit d'un autre pic qui croît à $39,2^\circ$. Ce dernier ne peut être associé qu'à la phase Ti_6Ge_5 (raie 231). On conclut donc que le premier pic à $34,2^\circ$ reflète l'apparition de la phase Ti_5Ge_3 . Cette phase se forme dès 390 °C et disparaît à 540 °C, température à laquelle la phase plus riche en germanium (Ti_6Ge_5) commence à croître.

D'autre part, on observe que le pic de TiN diminue en intensité sur la cartographie à partir de 540 °C. De plus, le pic de Ti semble se décaler vers 37° autour de la température à laquelle apparaît la phase Ti_5Ge_3 , ce qui donne un aspect de transition vers une autre phase. Pour expliquer cela, nous pouvons introduire un autre pic au niveau du pic de TiN à 37° . Comme précisé sur la figure 3.16.b, ce pic pourrait être associé à la phase Ti_5Ge_3 (raie 102), à la phase Ti_6Ge_5 (raie 330) ou même à la phase $TiGe_2$ (raie 131). Comme la courbure du pic de Ti apparaît à la température à laquelle apparaît la phase Ti_5Ge_3 et que la diminution en intensité du pic à 37° observé sur la cartographie intervient lorsqu'elle disparaît, nous avons associé ce pic à la phase Ti_5Ge_3 .

Pour appuyer ces hypothèses nous présentons l'analyse *in situ* du système en mode IP dans la figure 3.17. Un pic apparaît autour de 390 °C à l'angle $2\theta = 40,3^\circ$. Il peut être associé à la phase Ti_5Ge_3 et à la phase Ti_6Ge_5 , mais il disparaît au profit de 3 autres pics situés aux angles $35,7^\circ$, $41,0^\circ$ et $54,0^\circ$. La seule phase en commun qui peut être indexé à ces trois pics est la phase Ti_6Ge_5 (raies 202, 701 et 10 0 0). En effet le pic à $35,7^\circ$ ne peut correspondre à aucune raie de la phase Ti_5Ge_3 ni de la phase $TiGe_2$ et le pic à $54,0^\circ$ ne peut pas correspondre à la phase $TiGe_2$. Les trois pics sont donc associés à la phase Ti_6Ge_5 et le premier pic à $40,3^\circ$ est associé à la phase Ti_5Ge_3 .

L'analyse IP permet donc de confirmer les hypothèses émises lors de l'analyse OOP. A la fin de cette section, nous discuterons de la différence de séquence de phases observée dans le cas des analyses *ex situ* et *in situ*.

L'analyse *in situ* du système Ti/p-Ge met en évidence une formation des phases séquentielle dans laquelle la Ti_5Ge_3 apparaît sur une courte plage de température (390 °C - 540 °C). Elle est consommée en faveur de la croissance de la phase Ti_6Ge_5 qui croît jusqu'à 750 °C, plus haute température à laquelle nous avons eu accès dans cette analyse. La phase $TiGe_2$ n'est pas détectée dans la gamme de température étudiée. La figure 3.18 résume la séquence de phases observée.

FIGURE 3.17 – XRD *in situ* du système Ti/p-Ge en mode IP.FIGURE 3.18 – Schéma de la séquence de phases Ti/p-Ge issue de l'analyse *in situ* des diffractogrammes.

3.2.3 Étude de la morphologie de surface

La figure 3.19 montre l'évolution de l'état de surface du TiN/Ti/p-Ge avec la température. Tous les échantillons présentent une surface vallonnée dont l'origine est l'épitaxie du Ge (nous verrons dans le chapitre 4 que le Ge sans dépôt est aussi vallonné). Par conséquent, la rugosité varie peu avec l'augmentation de température. A 500 °C, des grains apparaissent à la surface et restent présents pour toutes les températures de recuit supérieures.

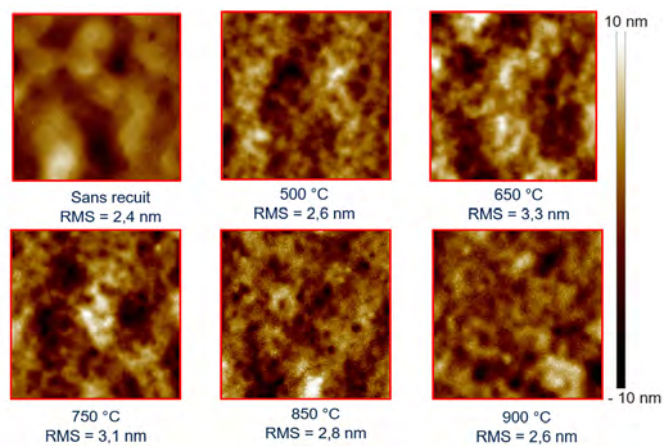


FIGURE 3.19 – Images AFM (scan : 5 µm x 5 µm) de la surface des échantillons de TiN/Ti/p-Ge recuits à différentes températures de RTA (30 s).

Des analyses complémentaires par microscopie optique ont été réalisées et sont représentées dans la figure 3.20. Elles mettent en évidence la présence de cercles plus clairs à partir de 750 °C, comme le montre la figure 3.20.a. Le diamètre de ces cercles augmentent avec la température de recuit, avec des diamètres de l'ordre de 50 μm à 750 °C et des diamètres supérieurs à 500 μm à 900 °C. Dans cet échantillon, certains cercles mesurent presque 700 μm de diamètre et d'autre mesurent environ 50 μm : leur croissance n'est pas homogène. Des analyses AFM présentées dans la figure 3.20.b comparent l'état de surface à l'intérieur et à l'extérieur de ces cercles. Elles montrent que la surface est plus rugueuse et que les grains sont plus grands à l'intérieur des cercles.

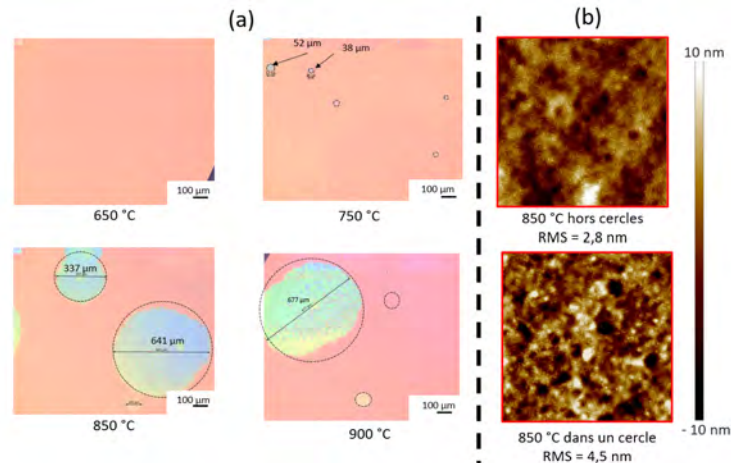


FIGURE 3.20 – (a) Évolution de la surface du système TiN/Ti/p-Ge avec la température de recuit RTA entre 650 °C et 900 °C observée au microscope optique (saturation + 300 %) : les cercles rugueux apparaissent à 750 °C et (b) images AFM (scan : 5 μm x 5 μm) prises à l'extérieur des cercles (en haut) et à l'intérieur (en bas) pour l'échantillon recuit à 850 °C. L'intérieur est plus rugueux que l'extérieur.

Après le recuit à 500 °C, des grains apparaissent à la surface des échantillons TiN/Ti/p-Ge (observations AFM). A partir de 750 °C, des cercles rugueux de diamètres croissants avec la température sont observés par microscopie optique à la surface des échantillons.

3.2.4 Discussion sur le système Ti/p-Ge

Dans cette partie, nous commençons par mettre en lien les différents résultats (R_s , XRD, AFM et microscopie optique) obtenus sur les échantillons recuits par RTA (recuits *ex situ*), à l'aide notamment des résultats rapportés dans la littérature. Ensuite, nous présentons une comparaison de nos résultats des analyses *in situ* avec la littérature. Pour finir nous discutons des différences observées entre les deux types d'analyses (*in situ* et *ex situ*).

3.2.4.1 Discussion sur les résultats *ex situ*

Les échantillons recuits par RTA, nous avons conclu que les phases Ti_5Ge_3 et Ti_6Ge_5 coexistaient entre 500 °C et 700 °C. On peut alors se demander si elles ont cru de manière simultanée ou si l'une a cru jusqu'à la consommation complète du Ti puis a été consommée pour la formation de l'autre.

Dans la figure 3.21, les spectres XRD sans recuits et après recuit à 500 °C du système en mode OOP (a) et en mode IPRSM (b) intégrés en Φ sont présentés. Dans le spectre OOP, le pic associé au Ti à $2\theta=38,4^\circ$ (raie 002) est encore visible à 500 °C et apparaît dans l'épaule du pic de TiN. En mode IPRSM, deux pics sont associés au Ti. Le pic à $35,1^\circ$ correspond à la raie 100 et le pic à $38,4^\circ$ correspond à la raie 002. Les deux pics sont clairement visibles à 500 °C. A cette température, les phases Ti_5Ge_3 et Ti_6Ge_5 ont aussi été identifiées. Les deux phases ont donc cru simultanément.

L'observation des deux phases Ti_5Ge_3 et Ti_6Ge_5 par XRD coïncide avec le changement d'aspect de morphologie de surface observée par AFM (figure 3.19). La phase Ti_5Ge_3 est ensuite consommée jusqu'à disparaître à 700 °C voire 750 °C, température à laquelle la germination de la phase TiGe_2 est observée. La phase TiGe_2 semble donc croître en consommant la phase Ti_5Ge_3 . Lorsque cette dernière est consommée entièrement à 750 °C, la phase TiGe_2 continue à croître, en consommant la phase Ti_6Ge_5 , mais cette dernière reste présente jusqu'à la plus haute température de recuit (900 °C).

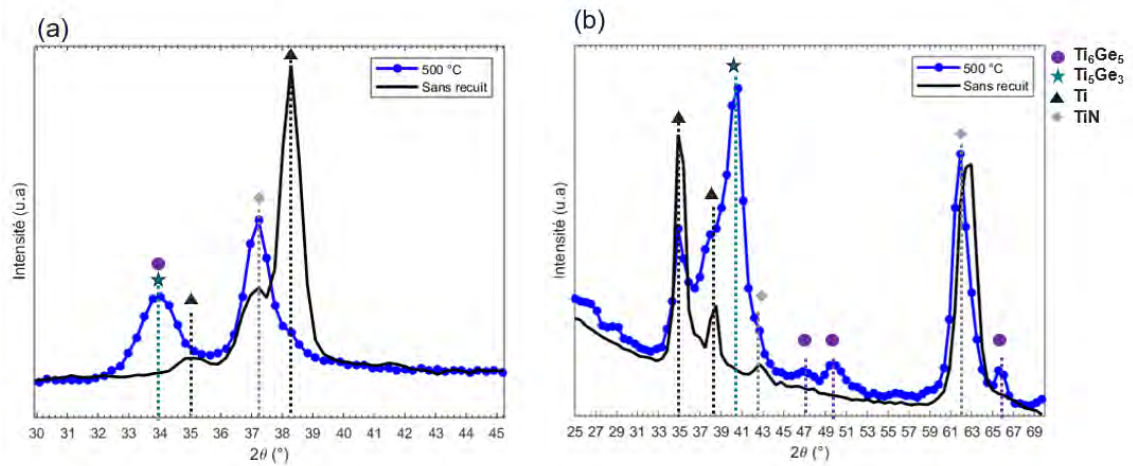


FIGURE 3.21 – Analyses XRD (a) OOP et (b) IPRSM intégrées en Φ des échantillons TiN/Ti/p-Ge sans recuit et recuit à 500 °C-30 s. On observe une croissance simultanée des phases Ti_5Ge_3 et Ti_6Ge_5 à 500 °C.

Le schéma présenté dans la figure 3.22 compare les résultats obtenus dans cette étude avec les résultats des études utilisant des recuits rapides de la littérature. On peut observer que la majorité des autres études rapportent que les phases Ti_6Ge_5 et Ti_5Ge_3 coexistent (14-17).

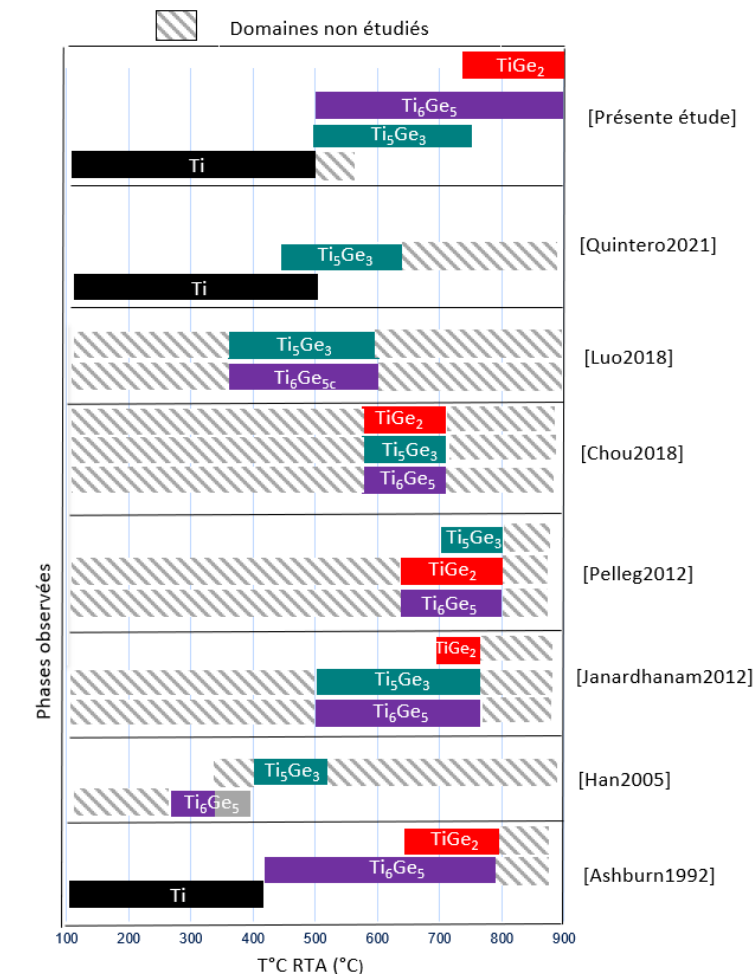


FIGURE 3.22 – Schéma comparant les phases observées lors de recuits RTA dans le système Ti/Ge dopé ou non dans la littérature (15-20) avec les résultats de la présente étude sur Ti/p-Ge.

Avec des RTA de 10 s, Ashburn *et al.* n'observent pas du tout la phase Ti_5Ge_3 (20). Cependant, ils n'ont réalisé qu'un type d'analyse XRD et le pic situé à 34.1° qu'ils indexent à la raie 002 de la phase Ti_6Ge_5 à basse température (figure 3.23) pourrait aussi être indexé à la raie 002 de la phase Ti_5Ge_3 . En effet, la raie 002 de la phase Ti_6Ge_5 se situe à 34.24° (PDF Ti_6Ge_5 04-007-2980) et la raie 002 de la phase Ti_5Ge_3 à 34.27° (PDF Ti_5Ge_3 00-005-0684) ce qui peut facilement engendrer des confusions.

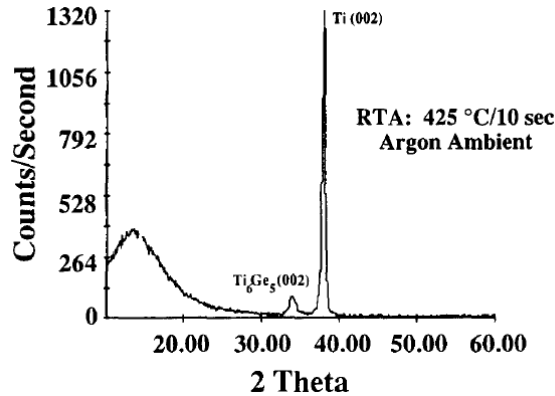


FIGURE 3.23 – Diffractogramme du système Ti/Ge recuit à 425°C pendant 10 s par Ashburn *et al.* (20).

L'apparition de la phase TiGe_2 observée dans les analyses XRD coïncide avec l'observation au microscope optique de cercles rugueux à la surface des échantillons (figure 3.20). Ces cercles ont aussi été observés par Thomas *et al.* (21) au microscope optique après un recuit à 650°C pendant 1 h, comme présenté dans la figure 3.24. Ils associent ces cercles à la croissance de la phase TiGe_2 , qui intervient après la croissance de la phase Ti_6Ge_5 . Dans notre cas, ce sont bien les deux phases que nous avons identifiées pour les échantillons recuits entre 750°C et 900°C . Tout comme dans nos observations, les cercles observés par Thomas *et al.* sont plus rugueux que le reste de l'échantillon formé de Ti_6Ge_5 . Ils notent que la forme en îlots est caractéristique d'une croissance contrôlée par la germination dans les films minces. Cela résulte de la germination discontinue, qui fait que les phases se développent de façon sphérique plutôt qu'en couches lisses (22).

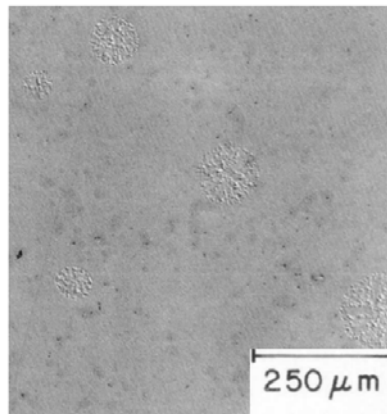


FIGURE 3.24 – Vue de la surface d'un échantillon de Ti/Ge recuit à 650°C au microscope optique dans l'étude de Thomas *et al.* Les îlots de TiGe_2 sont visibles du fait de leur plus grande rugosité par rapport au fond de Ti_6Ge_5 (21).

Les cercles ne coalescent qu'en partie, et les deux phases Ti_6Ge_5 et TiGe_2 coexistent jusqu'à la plus haute température de recuit testée (900°C). Il en va de même pour toutes les expériences avec des recuits rapides à hautes températures de la littérature : la phase TiGe_2 seule n'a jamais été observée, comme en témoigne le schéma en figure 3.22. En revanche, Thomas *et al.* obtiennent une couche homogène de TiGe_2 après leur recuit à 600°C pendant 1 h. C'est d'ailleurs ce qui leur a permis de déterminer la faible résistivité de couche de la phase TiGe_2 (7 fois plus faible que celle de la phase Ti_6Ge_5). Le budget thermique (temps de recuit vs. température) joue alors un rôle important dans la croissance de

la phase TiGe_2 , bien que celle-ci soit majoritairement contrôlée par le processus de germination (aspect thermodynamique). L'aspect cinétique qui tient compte de la croissance des germes est donc à prendre en compte pour comprendre et prévoir le comportement de la phase TiGe_2 .

L'inhomogénéité de la couche de TiGe_2 explique pourquoi la diminution de la R_s observée au-dessus de 700 °C (figure 3.6) est lente par rapport à ce qui serait attendu au moment de la formation de la phase de faible résistivité : en effet, peu de chemins continus de faible résistance sont disponibles pour le passage du courant.

3.2.4.2 Discussion sur l'évolution des phases *in situ*

Comparons les résultats obtenus pour l'évolution des phases dans le système Ti/p-Ge avec ceux disponibles dans la littérature dans le cas de recuits *in situ*. Dans leur analyse, Gaudet *et al.* identifient la phase Ti_6Ge_5 à partir de 550 °C et jusqu'à 900 °C . Elle est précédée par un composé non identifié qui commence à croître à 410 °C et est consommé complètement à 550 °C environ. Si on associe le composé non identifié à la phase Ti_5Ge_3 , nos analyses sont très semblables à celles de Gaudet *et al.* Dans les travaux de Quintero *et al.* (23), la même séquence a été trouvée *in situ*. La phase Ti_5Ge_3 apparaît entre 390 °C et 540 °C . Dans les deux études de la littérature, la rampe de température augmente jusqu'à 900 °C et aucune trace de phase TiGe_2 n'est identifiée. La comparaison des trois études est schématisée dans la figure 3.25.

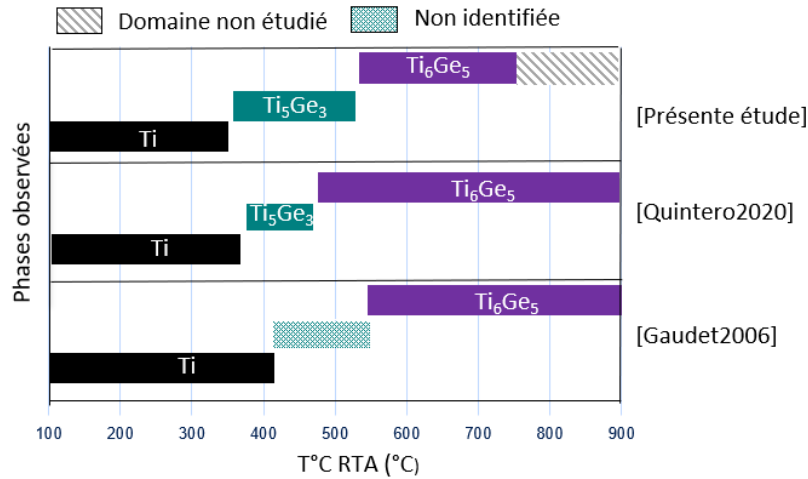


FIGURE 3.25 – Comparaison de la séquence de phases obtenue par analyse *in situ* dans (a) notre étude (b) l'étude de Quintero *et al.* (24) et (c) l'étude de Gaudet *et al.* (25).

3.2.4.3 Première phase à croître

La phase Ti_5Ge_3 est la première à croître dans les trois études. Une règle de thermodynamique (règle de Walsler-Benné (26)) dans les couples métal/semi-conducteur en films minces évoque que la première phase censée se former est celle qui a son point de fusion congruente le plus proche du plus bas eutectique en température dans le diagramme de phase. D'autre part, un modèle basé sur les variations d'enthalpies prédit que la première phase à croître dans un système métal/semi-conducteur est la phase congruente dont l'enthalpie de formation est la plus négative (27).

L'enthalpie de formation de la phase Ti_5Ge_3 s'élève à -69.8 kJ/mol , celle de la phase Ti_6Ge_5 est de -70.1 kJ/mol , et celle de la phase TiGe_2 est de -39.2 kJ/mol (28, 29) mais la seule phase à fusion congruente dans le cas du diagramme de phase Ti-Ge (cf chapitre 1) est la phase Ti_5Ge_3 . D'un point de vue thermodynamique, il est donc attendu que ce soit la phase Ti_5Ge_3 qui croisse en premier.

D'un point de vue cinétique, nous avons vu dans le chapitre 1 que selon la règle d'Heurle *et al.*, pour un composé A_mB_n ou $m/n \geq 2$, la première phase à croître est celle dont la croissance est la plus rapide, c'est-à-dire celle dont l'élément majoritaire diffuse le plus vite. Dans le cas du Ti_5Ge_3 l'élément majoritaire est le Ti. Or, le coefficient d'auto-diffusion du Ti est de $8,6 \cdot 10^{-6}\text{ cm}^2/\text{sec}$ (30) tandis que le coefficient d'auto-diffusion du Ge est de $2,5 \cdot 10^{-13}\text{ cm}^2/\text{sec}$ (31). On a bien $D_{0-\text{Ti}/\text{Ti}} \gg D_{0-\text{Ge}/\text{Ge}}$: l'élément majoritaire est celui qui diffuse le plus vite dans le cas de la phase Ti_5Ge_3 . Dans la phase Ti_6Ge_5 , le Ti est aussi majoritaire, mais le ratio Ti / Ge est plus faible (1,6 pour le cas de la Ti_5Ge_3 et 1,2 pour la phase Ti_6Ge_5) :

le Ti est "plus majoritaire" dans la phase Ti_5Ge_3 que dans la phase Ti_6Ge_5 , ce qui est concordant avec le fait que la phase Ti_5Ge_3 croît avant la phase Ti_6Ge_5 . Enfin, dans la troisième phase en compétition ($TiGe_2$), l'élément majoritaire (Ge) est celui qui diffuse le moins vite : il est donc cohérent que cette phase ne croît qu'après les phases riches en Ti. Nous tenons tout de même à nuancer cette analyse car que cette règle n'est normalement applicable que pour les composés A_mB_n avec $m/n \geq 2$, ce qui n'est pas le cas pour les phases Ti_5Ge_3 et Ti_6Ge_5 .

Les modèles thermodynamiques et cinétiques sont donc en faveur de l'apparition de la phase Ti_5Ge_3 en premier dans la séquence de phases.

3.2.4.4 Comparaison des analyses *in situ* et *ex situ*

Les observations *in situ* et *ex situ* diffèrent dans les séquences de phases observées, comme résumé dans le schéma 3.26. La partie hachurée dans la partie *in situ* correspond à la plage de température sur laquelle nous n'avons pas pu extraire de diffractogrammes pendant les analyses. Cependant nous émettons l'hypothèse qu'elle correspond au domaine d'existence de la phase Ti_6Ge_5 , par comparaison avec la littérature (23, 25), et parce que c'est ce que nous avons obtenu avec une autre série d'échantillon présentée dans le chapitre suivant. Dans la partie *ex situ* du schéma, les barres hachurées correspondent aux domaines de transitions.

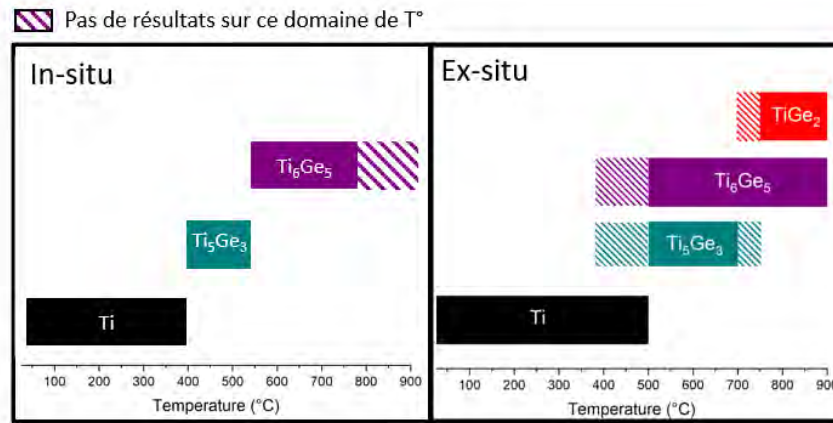


FIGURE 3.26 – Comparaison des séquences de phases de Ti/Ge observées dans les analyses *in situ* (à gauche) et *ex situ* (à droite) sous forme schématisée.

Les budgets thermiques que subissent les échantillons sont très différents entre les analyses *ex situ* après les recuits RTA et les analyses *in situ*. En *ex situ*, l'échantillon reste à la température T pendant 30 s et revient à la température ambiante rapidement (voir le profil de recuit RTA dans le chapitre 2 § 2.1.1), alors qu'en *in situ*, l'échantillon est maintenu à chaque palier de température pendant 7 mn, le temps d'acquies un diffractogramme. Dans notre cas, il y a un pallier tous les 5 °C, à partir de 40 °C. La comparaison directe des deux analyses n'est donc pas aisée. Cependant, dans la discussion présentée dans la suite, nous nous servons de cette différence pour mieux comprendre :

1. les mécanismes de croissance de la phase $TiGe_2$ et
2. les mécanismes de croissance des phases Ti_5Ge_3 et Ti_6Ge_5 .

Dans cette partie, nous discutons d'abord de la différence concernant la présence de la phase $TiGe_2$ puis de la différence entre les domaines d'existences des phases Ti_6Ge_5 et Ti_5Ge_3 .

Germination de la phase $TiGe_2$

En *ex situ*, la phase $TiGe_2$ commence à apparaître à 750 °C alors qu'en *in situ*, aucune trace de $TiGe_2$ n'est observée jusqu'à 750 °C dans notre cas et même jusqu'à 900 °C dans la littérature. Comme rappelé dans le paragraphe 3.2.4.1, la littérature rapporte que la croissance de cette phase est limitée par la germination (21).

Pour qu'une phase germe, il faut que la diminution d'énergie libre associée à la création de la nouvelle phase (force motrice ΔG) dépasse le coût en énergie de surface ($\Delta\sigma$) nécessaire à la création de cette phase. On peut alors définir une énergie critique (ΔG^*), appelée "barrière de germination" fonction de

ces deux paramètres, comme détaillé dans le chapitre 1 (équation 1.7). La barrière de germination est proportionnelle à $\frac{\Delta\sigma^3}{\Delta G^2}$ (22).

On peut donc interpréter la non-germination de la phase TiGe₂ du point de vue de la force motrice ou du point de vue de l'énergie d'interface. Nous proposons ici une interprétation du point de vue de la force motrice. Cela concerne des systèmes idéaux, dans lesquels il n'y a pas de défaut : lorsque des défauts sont présents, on parle de germination hétérogène. La barrière de germination correspond à la thermodynamique de la germination.

Force motrice

Dans le cas *in situ*, la réaction qui nécessiterait la formation de la phase TiGe₂ serait Ti₆Ge₅ + 7Ge = 6TiGe₂ (réaction 1) associée à la diminution ΔG_1 (appelée force motrice de la réaction). On remarque que dans le cas *ex situ*, la phase TiGe₂ germe alors même que la phase Ti₅Ge₃ est présente. Il est alors possible que la phase TiGe₂ se forme par la réaction Ti₅Ge₃ + 7Ge = 5TiGe₂ (réaction 2), associée à la diminution d'énergie libre de Gibbs ΔG_2 . La variation d'énergie libre d'énergie de Gibbs lors de la formation d'une phase peut s'exprimer selon l'équation 3.1.

$$\Delta G_f = \Delta H_f - T\Delta S \quad (3.1)$$

En première approximation, on considère que l'enthalpie de formation est environ égale à la variation d'énergie de Gibbs :

$$\Delta G_f \approx \Delta H_f \quad (3.2)$$

Les valeurs d'enthalpies de formation des germaniures de titane trouvées dans la littérature sont résumées dans le tableau 3.2.

TABLEAU 3.2 – Valeurs des enthalpies de formation des phases intervenants dans le système Ti/Ge étudié.

Phases	x_{Ge} (%)	ΔH_f (kJ/mol)	Références
Ti ₅ Ge ₃	0.38	-69.8	(28)
Ti ₆ Ge ₅	0.46	-70.1	(28)
TiGe ₂	0.65	-39.2	(29)
TiGe ₂	0.65	-39.2	(29)
Ti	0	0	
Ge	1	0	

A partir de ces valeurs, nous pouvons tracer un diagramme d'énergie libre simplifié pour représenter les deux forces motrices ΔG_1 et ΔG_2 (figure 3.27). Nous pouvons observer que la première réaction est défavorable énergétiquement, puisque la force motrice ΔG_1 est positive, contrairement à la deuxième réaction. D'un point de vue thermodynamique, il est donc attendu que la phase TiGe₂ n'apparaissent pas lorsque seule la phase Ti₆Ge₅ est présente (cas *in-situ*). Dans le cas *ex situ*, il reste du Ti₅Ge₃ à hautes températures et la force motrice pour que la phase TiGe₂ germe à partir de la phase Ti₅Ge₃ est négative : la réaction est donc favorable énergétiquement. A noter que dans le cas *ex-situ*, la germination n'est possible que si le Ti₅Ge₃ est en contact avec le Ge.

Croissance des phases riches en Ti

Nous avons conclu que les phases Ti₆Ge₅ et Ti₅Ge₃ avait une croissance simultanée à 500 °C dans le cas du recuit RTA. Au-dessus de 500 °C nous avons pu observer que les deux phases coexistent jusqu'à 700 voire 750 °C. En *in situ*, la croissance ne semble pas simultanée et la phase Ti₅Ge₃ croit en premier puis est consommée pour la croissance de la phase Ti₆Ge₅. Nous tentons d'expliquer ces différences dans ce paragraphe.

Dans le chapitre 1, nous avons évoqué le fait que dans la plupart des cas, la croissance des phases est séquentielle dans les films minces alors qu'elle est simultanée dans le cas de couple de diffusion. Plusieurs modèles ont été proposés pour expliquer cela (32, 33), dont le modèle de Gösele que nous utilisons ici pour discuter des résultats. Dans ce modèle, si la première phase à croître atteint une épaisseur critique avant la consommation de la totalité des réactifs, alors une deuxième phase peut croître simultanément avec la première.

Le schéma figure 3.28 décrit le système Ge/Ti₆Ge₅/Ti₅Ge₃/Ti représenté tel que dans le modèle de Gösele. L'élément majoritaire dans les phases Ti₅Ge₃ et Ti₆Ge₅ est le Ti, donc en s'appuyant sur la règle

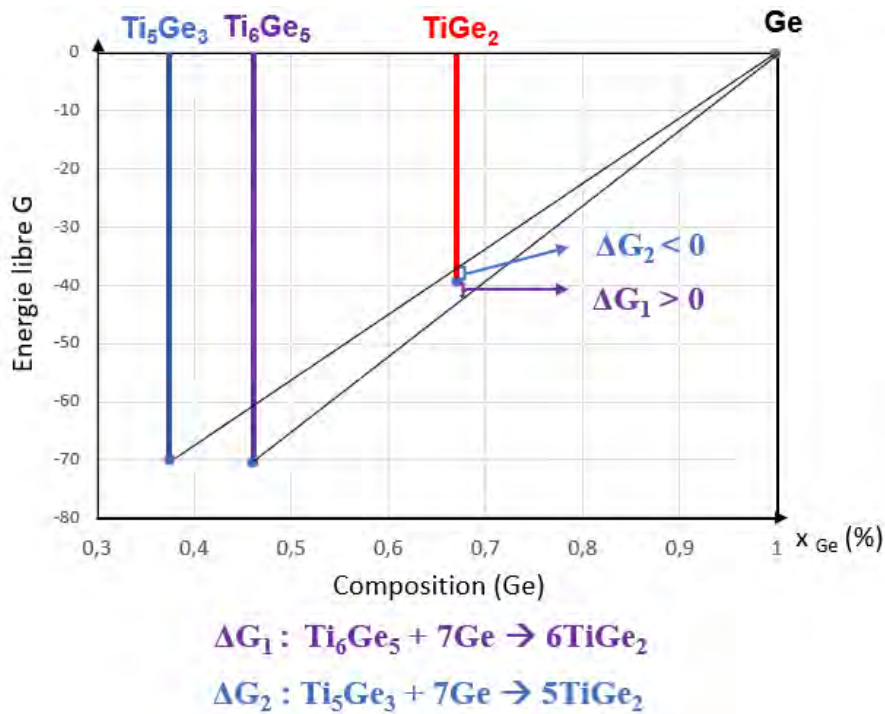
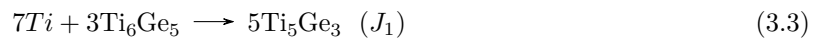


FIGURE 3.27 – Représentation schématique d'un diagramme d'énergie libre illustrant la force motrice pour la formation de la phase TiGe_2 à partir de la réaction du Ge avec la phase Ti_6Ge_5 et la réaction du Ge avec la phase Ti_5Ge_3 .

du Cu_3Au , nous supposons que l'espèce diffusante majoritaire dans ces phases est le Ti (34). Dans le schéma, J_1 est le flux d'atomes de Ti dans la phase Ti_5Ge_3 et J_2 le flux d'atome de Ti dans la phase Ti_6Ge_5 . Détaillons d'abord les façons dont se forment les phases dans ce système.

- Formation de la phase Ti_5Ge_3 : diffusion de Ti à travers la phase Ti_6Ge_5 avec le flux J_1 et réaction à l'interface (1) entre le Ti et le Ti_6Ge_5 selon la réaction 4.2.4.



- Formation de la phase Ti_6Ge_5 : diffusion de Ti à travers la phase Ti_6Ge_5 avec le flux J_2 , réaction à l'interface (2) entre le Ti et le Ge Ti_6Ge_5 selon la réaction 3.4 et dissolution de la phase Ti_5Ge_3 à l'interface (1) selon l'équation 3.5 libérant ainsi du Ti.

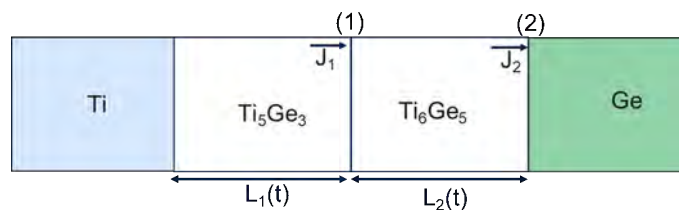


FIGURE 3.28 – Modèle de croissance pour les deux phases Ti_6Ge_5 et Ti_5Ge_3 , schématisé par analogie au modèle de Goesele présenté dans le chapitre 1.

D'après ce modèle, et comme la phase Ti_5Ge_3 semble être la première phase qui croît la croissance simultanée est possible lorsque :

$$\frac{dL_2}{dt} > 0 \quad (3.6)$$

Comme démontré dans l'annexe C, cela revient à dire que :

$$\begin{cases} \frac{5}{7}\Omega_1(J_1 - J_2) > 0 \\ (\frac{25}{42}J_2 - \frac{3}{7}J_1)\Omega_2 > 0 \end{cases} \quad (3.7)$$

La croissance simultanée des deux phases est donc possible lorsque :

$$\frac{25}{42}J_2 - \frac{3}{7}J_1 = 0 \quad (3.8)$$

Supposons que la croissance de la phase Ti_6Ge_5 est limitée par la diffusion et que la croissance de la phase Ti_5Ge_3 est contrôlée par les réactions aux interfaces. On peut alors exprimer les flux J_1 et J_2 comme suit :

$$J_1 = -x_1 N_1 \frac{D_1 \Delta \mu_1}{k_B T l_1} = \frac{\alpha_1}{l_1} \quad (3.9)$$

et

$$J_2 = -x_2 N_2 \frac{K_2 \Delta \mu_2}{k_B T} = R_2 \quad (3.10)$$

Donc la phase Ti_6Ge_5 croît en même temps que la phase Ti_5Ge_3 lorsque cette dernière atteint l'épaisseur critique suivante :

$$l^* = \frac{18}{25} \frac{\alpha_1}{R_2} \quad (3.11)$$

Cette épaisseur dépend des paramètres α_1 et R_2 qui dépendent eux-mêmes de différents paramètres physiques (équations 3.9 et 3.10). Pour aller plus loin et comprendre ce qui a entraîné la différence de régime de croissance des phases riches en Ti dans les systèmes recuits *in situ* et *ex situ*, il nous semble nécessaire de recourir à des expériences supplémentaires ainsi qu'à des simulations afin d'estimer les paramètres manquants.

3.2.4.5 Résumé de la discussion

Dans cette discussion sur la formation des phases dans le système Ti/p-Ge, nous avons conclu que la première phase à croître est la phase Ti_5Ge_3 . Ensuite, nous avons discuté de la différence entre croissance simultanée des phases Ti_5Ge_3 et Ti_6Ge_5 dans le cas de recuits RTA et croissance séquentielle dans le cas de l'analyse *in situ* en utilisant le modèle de Gösele. Nous avons exprimé une épaisseur critique l^* que la phase Ti_5Ge_3 doit atteindre pour que la phase Ti_6Ge_5 croisse de manière simultanée avec elle. Cette épaisseur s'exprime en fonction de différents paramètres physiques que nous n'avons pas pu déterminer au cours de cette thèse.

D'autre part, nous avons discuté sur le fait que la germination de la phase TiGe_2 n'avait pas lieu dans le cas *in situ*, contrairement au cas *ex situ*. En comparant les forces motrices approximatives pour les réactions de formation de la phase TiGe_2 , nous en avons conclu que la croissance de la phase TiGe_2 à partir de la réaction de la phase Ti_5Ge_3 avec le Ge est énergétiquement favorable alors qu'elle ne l'est pas à partir de la phase Ti_6Ge_5 . Une température plus élevée est nécessaire pour passer la barrière de germination dans le deuxième cas. La phase TiGe_2 peut donc croître plus facilement lorsque la phase Ti_5Ge_3 est en contact avec le Ge.

Dans ces interprétations, le dopage du Ge n'a pas été pris en compte. Pourtant, il a été montré que la redistribution des dopants pendant la siliciuration ou la germaniuration pouvait impacter les séquences de phases (12, 13, 35). Nous développerons cet aspect dans le chapitre 4.

3.3 Choix d'un recuit commun pour la formation de contacts sur n-Si et p-Ge

La volonté de co-intégrer les contacts sur Si et Ge nous amène à choisir un point de procédé commun. Pour cela, comme vu dans l'introduction, nous visons les phases C54-TiSi₂ et TiGe₂ pour la formation des contacts sur Si et Ge respectivement. De plus, pour que les couches puissent être intégrées dans un dispositif, il est nécessaire qu'elles soient uniformes et non dégradées morphologiquement. Le schéma dans la figure 3.29 compare les évolutions des systèmes étudiés avec la température de RTA.

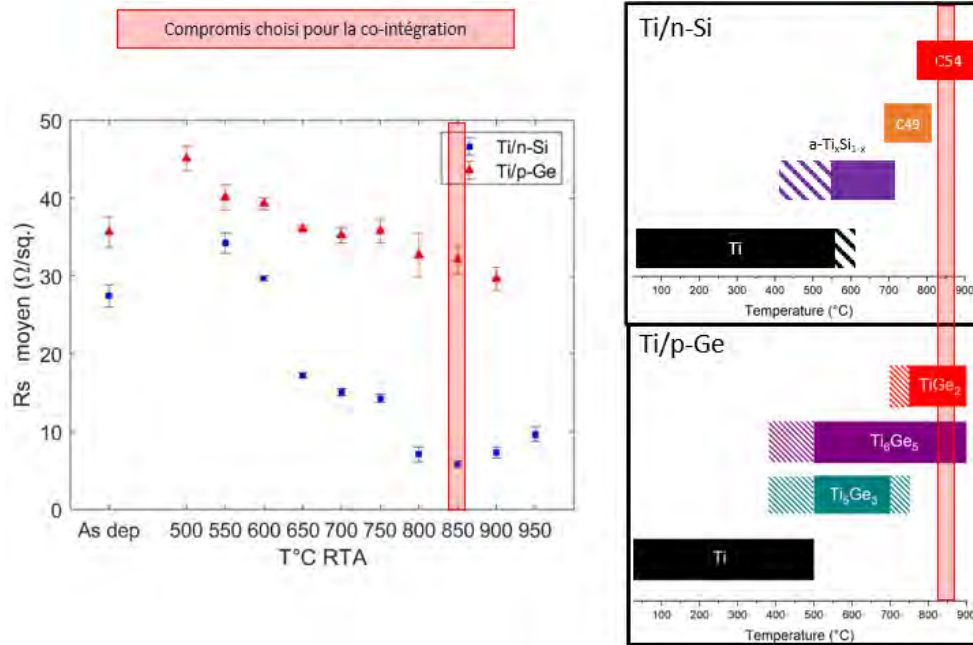


FIGURE 3.29 – Comparaison de l'évolution de la résistance de couche (à gauche) et des phases (à droite) avec la température dans les systèmes Ti n-Si et Ti/p-Ge recuits par RTA pendant 30 s.

Le recuit à 850 °C correspond au minimum de résistance de couche pour le système Ti/n-Si. En effet, la phase C54-TiSi₂ est la seule présente dans le système à partir de cette température. Cela est favorable pour la formation de contacts de faible résistance globale et uniforme sur la plaque. Dans le système Ti/p-Ge, à 850 °C, les phases Ti₆Ge₅ et TiGe₂ sont en coexistence, et la R_s est proche du minimum obtenu. Le minimum de R_s pour ce système est atteint à la dernière température de recuit (900 °C), température à partir de laquelle commence à ré-augmenter la R_s du système Ti/n-Si. En effet, à 900 °C, la surface du Ti/Si commence à devenir plus rugueuse, ce qui laisse penser qu'une dégradation morphologique commence à cette température. C'est aussi une température proche du point de fusion du Ge, qui est de 927 °C, et nous ne souhaitons pas nous en approcher pour ne pas dégrader le dispositif.

Sur cette base, nous avons alors choisi de sélectionner le recuit à 850 °C comme un premier compromis pour la co-intégration des contacts. L'étude approfondie des échantillons recuits à cette température est alors nécessaire pour appuyer ou non ce choix. La section suivante présente les résultats obtenus sur ces échantillons.

3.4 Étude approfondie des échantillons recuits à 850 °C

En se basant sur un premier ensemble de caractérisation (Rs, XRD, AFM) à différentes températures de RTA entre 500 °C et 950 °C, le point à 850 °C a été choisi comme un compromis acceptable pour la co-intégration. Dans cette section, nous étudions plus précisément les échantillons recuits à cette température à l'aide d'images TEM, d'analyses EDX, d'analyses SIMS, et d'analyses plus précises des diffractogrammes à 850 °C. Ceci permettra de mieux évaluer la capacité des couches formées à cette température à constituer des contacts de bonne qualité.

3.4.1 Le système Ti/n-Si à 850 °C

La figure 3.30.a présente une observation TEM d'une coupe transversale d'un échantillon de TiN/Ti/n-Si recuit à 850 °C pendant 30 s. Les figures 3.30.b et 3.30.c représentent les analyses EDX correspondantes à cette image. La partie haute de l'image correspond à une couche de protection nécessaire à la préparation de la lame à observer. En dessous de cette couche de protection, une couche d'une quinzaine de nanomètres puis une couche de 25 nm sont observées. La première couche est composée d'azote et de Ti. Elle correspond donc à la couche de TiN. La couche de 25 nm est composée de Ti et de Si. C'est donc le siliciure de Ti. Sur la figure 3.30.c, on observe que sa composition est homogène sur toute l'épaisseur avec une concentration moyenne en Si de 65 % et en Ti de 35 %, ce qui correspond à un rapport Si/Ti proche de 2, et donc à un composé TiSi_2 . En bas de l'image, le Si est observé.

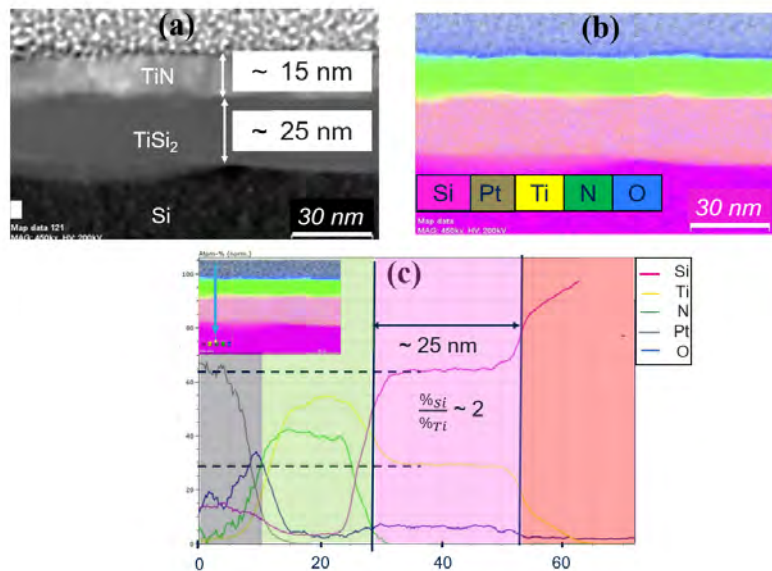


FIGURE 3.30 – Image TEM (a) et analyses EDX du système TiN(10 nm)/Ti(17.5 nm)/Si après un recuit à 850 °C pendant 30 s.

D'autre part, la figure 3.31 présente les diffractogrammes OOP et IP de l'échantillon recuit à 850 °C. Ils mettent en évidence que seule la phase C54-TiSi₂ est observée : c'est donc le siliciure observé sur l'image TEM. La mesure de largeur à mi-hauteur des pics correspondant à la phase C54 permet, à l'aide de la formule de Scherrer, de déterminer la taille des cristallites formées. Le diffractogramme OOP donnant accès aux plans parallèles à la surface indique que les cristallites mesurent environ 20 nm de hauteurs ce qui est représentatif de la hauteur de la couche de siliciure.

D'après Chen et al. (36), le ratio d'épaisseur [siliciure formé]/[Ti déposé] pour la phase C54-TiSi₂ est de 2.51. Sachant que 17.5 nm de Ti ont été déposés, la couche de TiSi₂ devrait mesurer 44 nm, contre 25 nm mesuré ici. L'incertitude de mesure sur ces équipements a été estimée inférieure à 5 % soit d'une amplitude de ± 0.05 nm pour 25 nm. A priori, la différence avec l'épaisseur attendue ne peut donc pas être expliquée par les incertitudes de mesure.

Pour vérifier les mesures, les profils en profondeur des concentrations de Ti, N et Si mesurés par SIMS ont été réalisés sur l'échantillon précédent ainsi que sur l'échantillon non recuit. Les résultats sont présentés sur la figure 3.32. Les différentes interfaces et couches identifiées sont indiquées sur les profils, en prenant en compte que l'interface est définie par le point d'inflexion de chaque courbe. Les deux premiers

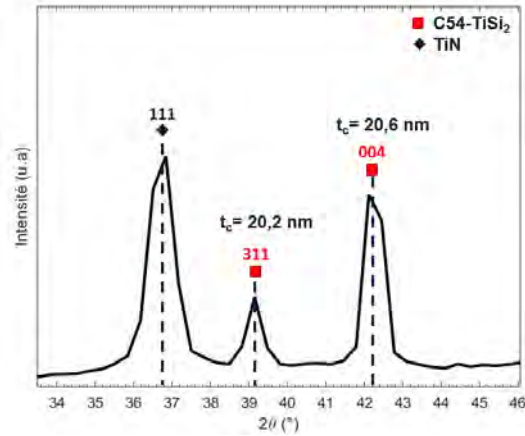


FIGURE 3.31 – Résultat de mesure de la hauteur des cristallites dans la phase C54-TiSi₂ par la formule de Scherrer sur les raies de la phase apparaissant à 850 °C dans le spectre OOP.

nanomètres ne sont pas pris en compte pour la mesure de la profondeur car l'allure des courbes de 0 à 2 nm est associée à un artefact de mesure. La quantification en profondeur a été réalisée, mais pas celle en concentration.

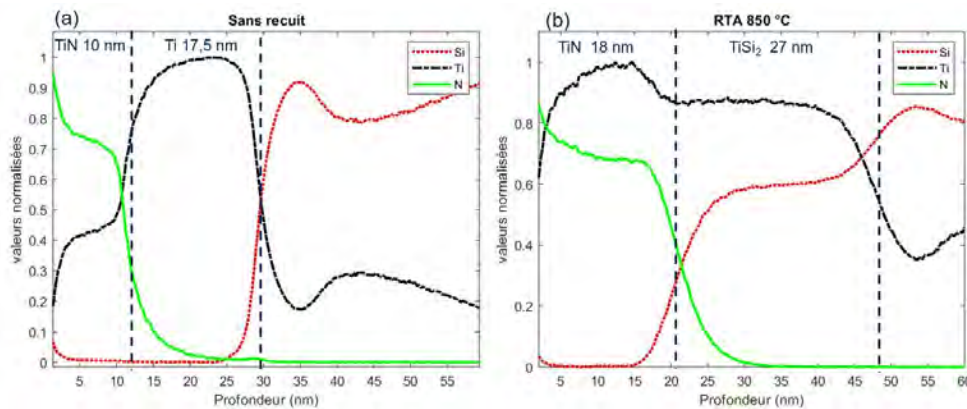


FIGURE 3.32 – Profils de concentration du Ti, N, et Si mesurés par SIMS (a) après dépôts et (b) après le recuit RTA de 30 s à 850 °C.

Les courbes de l'échantillon sans recuit révèlent une épaisseur de Ti de 17.5 nm, qui correspond bien à l'épaisseur de Ti déposé : l'exactitude de la mesure est alors confirmée. Dans l'échantillon recuit, les courbes révèlent un mélange de Si et de Ti sur une épaisseur de 27 nm. Ceci confirme l'ordre de grandeur des épaisseurs mesurées par TEM et EDX. Le ratio [siliciure formé]/[Ti déposé] est donc de 1.5 environ ce qui est bien inférieur à celui attendu (2.51). Tout le Ti a pourtant été consommé. De même, dans ses travaux, L. Esposito a obtenu un siliciure de 18 nm d'épaisseur pour 11 nm de Ti déposé. Son ratio est donc de 1.6 environ (37). Ces expériences ne sont donc pas en accord avec le ratio théorique calculé par *Chen et al.*, avec une valeur plus proche de 2.5.

Outre cette épaisseur de Ti/Si inattendue, tous les moyens de caractérisation utilisés dans le système TiN/Ti/n-Si s'accordent sur le fait que l'épaisseur du TiN après recuit ne correspond pas à l'épaisseur déposée. Dans l'analyse SIMS de la figure 3.32, le TiN présente une épaisseur de 10 nm avant recuit et de 18 nm après le recuit. Dans l'image TEM de la figure 3.30, l'épaisseur mesurée de TiN est de 15 nm environ.

A partir des diffractogrammes, nous avons alors évalué la taille des cristallites de TiN. Son évolution avec la température est décrite dans la figure 3.33.

On observe que la taille des cristallites de TiN augmente considérablement avec la température. Cela pourrait être lié à la dilatation thermique de la couche, mais le coefficient de dilatation thermique du TiN ne permettrait pas un si grand écart de dimension. En effet, le coefficient de dilatation du TiN étant de $9,4 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ (38), une augmentation de dimension de 0.08 nm devrait être observée à $T = 850$ °C.

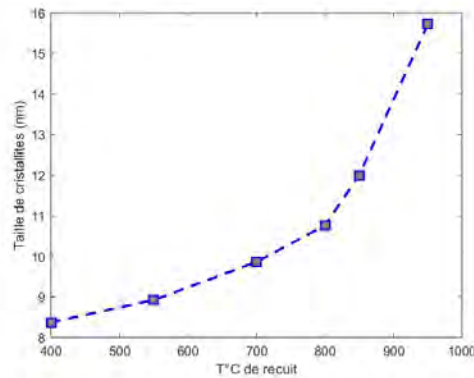


FIGURE 3.33 – Évolution avec la température de recuit de la hauteur des cristallites de TiN déterminée par le calcul de Scherrer sur le pic de TiN observé dans l'analyse OOP.

Ce serait alors imperceptible dans nos couches.

D'autre part, bien que la quantification en concentration par le SIMS de la figure 3.32 n'ait pas été effectuée, les valeurs relatives de concentration de Ti et de N dans le TiN sont intéressantes : avant le recuit, la concentration en N est plus élevée que celle du Ti dans le TiN. Après le recuit, le contraire est observé. Ceci peut être expliqué par la présence de carbone et d'oxygène dans l'échantillon, ce qui modifierait la quantification des éléments mesurés et les propriétés du TiN. Le dépôt par la technique ALD peut être la source de la présence de cette matière organique au sein du TiN.

Une autre hypothèse permettrait de mettre en lien la faible épaisseur de siliciure et de l'augmentation de l'épaisseur de la couche de TiN : celle d'une non stabilité de la couche de TiN et d'une consommation du Ti sous-jacent par une interaction entre les deux couches. Wang *et al.* ont montré dans leur étude sur les contacts TiN/Ti/n-Si recuit à 700 °C, que dans les mêmes conditions que dans notre étude (30 s sous N₂), une partie des atomes d'azote N diffusait dans le Ti sous-jacent pendant le RTA et formait le composé Ti₂N, en même temps que se formait le siliciure de Ti (39). Ceci signifie qu'une partie du Ti est consommé pour la formation du Ti₂N et une autre pour la formation du siliciure. Cependant, dans leur étude, la couche de Ti₂N formée par ce processus est d'une épaisseur comparable à la couche de TiN initialement observée. Ceci n'explique donc pas la forte augmentation de l'épaisseur de la couche de TiN que nous observons après les RTA. Une autre hypothèse serait que l'azote de l'atmosphère de recuit ait diffusé à travers la couche de TiN pour venir réagir avec le Ti et former une couche supplémentaire de TiN.

Jauberteau *et al.* ont observé pour la première fois la formation du TiN au détriment du TiSi₂ dans le cas de la formation de bicouche TiN/Ti par un recuit sous NH₃ de Ti/Si (40). Ils remarquent que cela est en accord avec les données thermodynamiques puisque l'enthalpie de formation du TiN est inférieure à celle du TiSi₂ (-338 kJ/mol pour le TiN et -134 kJ/mol pour la phase TiSi₂). De par la cinétique de croissance des deux composés, ce mécanisme n'est détectable qu'à partir de 800 °C (41). Dans notre cas, en supposant que le N ait diffusé aux joints de grains dans le TiN pour atteindre le TiSi₂, on peut penser qu'une partie du siliciure a été transformé en TiN pendant le RTA à 850 °C.

Dans la partie suivante, nous verrons comment s'est comporté le TiN dans le système Ti/p-Ge et essaierons de conclure sur ces épaisseurs non comprises.

Dans le système Ti/n-Si, une couche uniforme de C54-TiSi₂ est formée après le recuit à 850 °C. Elle mesure 20 à 25 nm environ, qui est aussi la hauteur des cristallites de C54 mesurée.

3.4.2 Le système Ti/p-Ge à 850 °C

La micrographie de l'échantillon TEM présentée sur la figure 3.34 met en évidence une première couche fine au-dessus d'une deuxième couche fine. Dessous, plusieurs "poches" distribuées non uniformément sont observables.

En réalisant une observation à plus fort grandissement d'une poche, on obtient la micrographie TEM présentée sur la figure 3.35.

La poche mesure 130 nm de large et 50 nm de profondeur. Au-dessus d'elle, 2 couches de 15 nm et

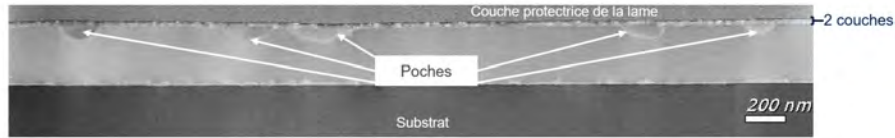


FIGURE 3.34 – Micrographie TEM correspondant à l'échantillon $TiN/Ti/p-Ge$ recuit à 850 °C pendant 30 s.

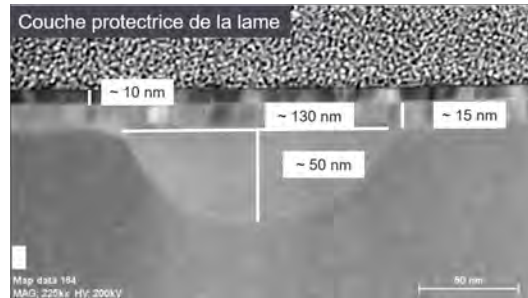


FIGURE 3.35 – Micrographie TEM correspondant à l'échantillon $TiN/Ti/p-Ge$ recuit à 850 °C : focus sur une poche.

10 nm d'épaisseur s'étendent. Nous discuterons de cela à la fin de ce paragraphe. L'analyse EDX du système présentée à la figure 3.36 montre que la poche est constituée d'un mélange de Ge et de Ti, soit d'un germaniure. De même pour la couche juste au-dessus. Enfin la couche de 10 nm qui surplombe les germaniures est composée de Ti et de N : elle correspond donc à la couche de TiN déposée par ALD. Dans ce cas l'épaisseur du TiN correspond bien à l'épaisseur déposée.

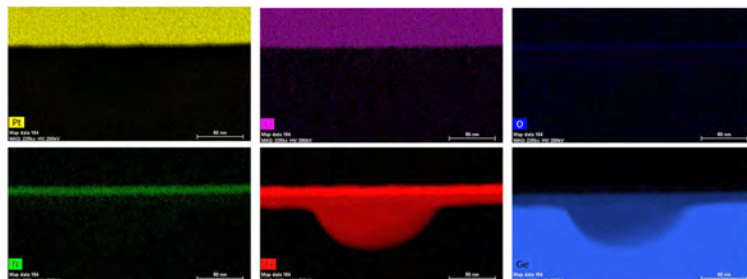


FIGURE 3.36 – Analyse EDX de l'échantillon $TiN/Ti/p-Ge$ recuit à 850 °C pendant 30 s.

Les profils SIMS avant et après le recuit à 850 °C présentés dans la figure 3.37 permettent de vérifier les épaisseurs des couches. Dans l'échantillon sans recuit, les épaisseurs mesurées correspondent aux épaisseurs déposées avec 10 nm de TiN et 17.5 nm de Ti. Après le recuit à 850 °C , les 10 nm de TiN restent intacts. Une partie contenant du Ge et du Ti à concentration constante mesure 15 nm de profondeur, ce qui correspond à la première couche fine. Ensuite, la courbe du Ti ne diminue pas de manière abrupte. Ceci peut être dû à la présence des poches. Nous avons vu dans le chapitre 2 traitant des techniques expérimentales, que le SIMS permettait de faire une analyse sur une zone mesurant environ $100\text{ }\mu m \times 100\text{ }\mu m$ soit environ 1000 fois plus grand que le diamètre d'une poche. Elle présente donc une moyenne sur une surface pouvant contenir des centaines de poches de $Ti-Ge$ distribuées non uniformément. La trainée observée sur le profil de Ti peut donc s'expliquer par ces poches.

De plus, les valeurs relatives de concentration de TiN et de Ti sont aussi inversées entre l'état sans recuit et après recuit. Dans ce cas aussi, nous l'associons à la présence de matière organique dans la couche de TiN .

Cette morphologie de poches distribuées non-uniformément est surprenante, car cela n'a jamais été rapportée dans la littérature pour ce système. En revanche la morphologie en forme de poche sous une couche d'un autre germaniure est comparable à l'observation de la morphologie de la phase $TiGe_2$ observée dans la littérature, comme représenté sur l'image prise au microscope électronique à balayage par Pelleg *et al.* dans la figure 3.38.

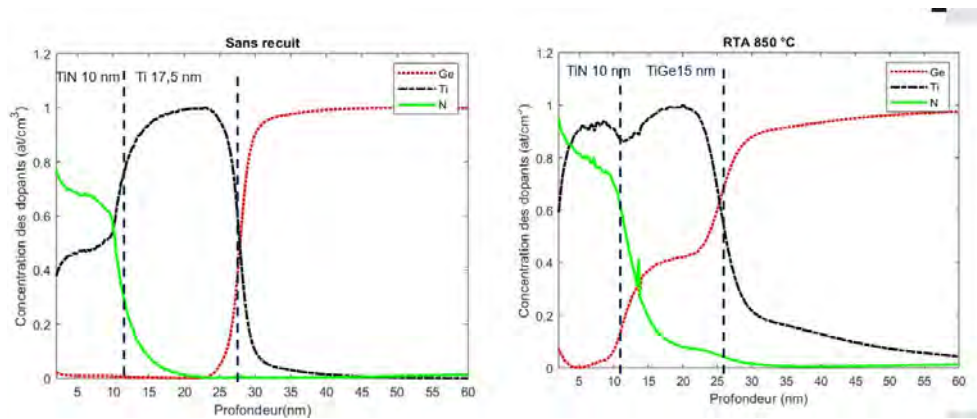


FIGURE 3.37 – Profils de concentration du Ti, N, et Ge mesurés par SIMS (a) après dépôts et (b) après le recuit RTA de 30 s à 850 °C.

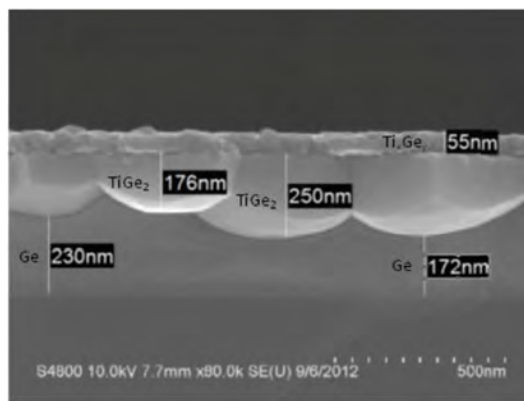


FIGURE 3.38 – Illustration de la morphologie de la phase TiGe_2 dans un système TiN (10 nm)/Ti (100 nm)/Ge recuit à 850 °C pendant 120 s (42).

Dans notre analyse XRD (paragraphe 3.2.2), nous avons conclu que l'échantillon de TiN/Ti/p-Ge recuit à 850 °C était constitué d'un mélange d'une phase riche en titane Ti_6Ge_5 et d'une phase riche en germanium TiGe_2 . Par comparaison avec la morphologie décrite dans la figure 3.38, le plus probable est que les poches correspondent à la phase TiGe_2 qui a germé et commencé à croître sous la phase Ti_6Ge_5 . Dans le cas de Pelleg *et al.*, les épaisseurs de Ti déposées sont supérieures à 100 nm et les temps de recuit sont 4 fois plus long que dans notre cas. Cela a probablement favorisé la croissance des poches de TiGe_2 pour qu'elle parviennent à coalescer entre elles.

La figure 3.39 représente un grossissement au niveau du bord de la poche grâce à la technique HRTEM avec une identification des différentes phases observées, selon la conclusion de nos analyses. Elle permet de montrer que la poche ne représente qu'un seul cristallite car une seule orientation est observée, alors que la couche du dessus correspond à plusieurs orientations différentes.

Dans la figure 3.20, nous avons vu que des îlots plus rugueux et de diamètres croissants avec la température de recuit se formaient en surface des échantillons de Ti/p-Ge. Il sont détectés à partir de 750 °C par microscope optique. Nous avons associé ces îlots à la croissance de la phase TiGe_2 . A 850 °C, ils mesurent entre 50 μm et 700 μm et sont donc beaucoup plus grands que les poches observées ici.

Un amas de poche peut induire une déformation de surface, par transmission de la déformation aux couches supérieures. Cela est en accord avec le fait que les transformations dans les siliciures (ou germaniures) coïncident avec les changements de morphologie de surface comme remarqué dans les paragraphes 3.1.4 et 3.2.4.1.

Concernant le comportement du TiN dans le cas du système TiN/Ti/p-Ge, aucune évolution d'épaisseur avec la température n'a été observée. Dans l'image TEM de la figure 3.36, la couche mesurée est de 10 nm après le recuit à 850 °C. Comme représenté dans la figure 3.40, les cristallites de TiN mesurent 8 nm de hauteur, ce qui indique bien que qu'ils n'ont pas subi d'augmentation de taille telle que dans le cas du système avec le siliciure de Ti.

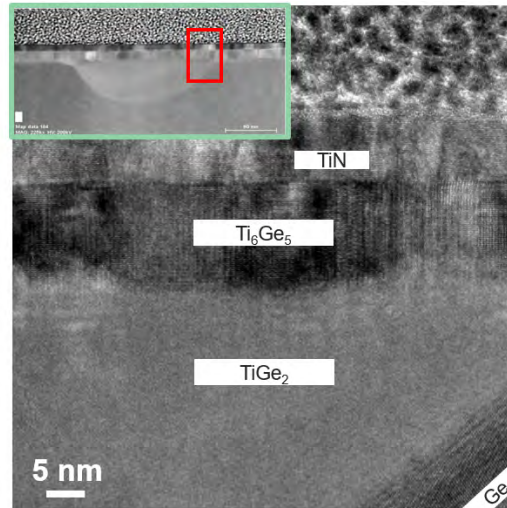


FIGURE 3.39 – Image obtenue à l’HRTEM du bord de la poche et identification des phases conclues de nos analyses.

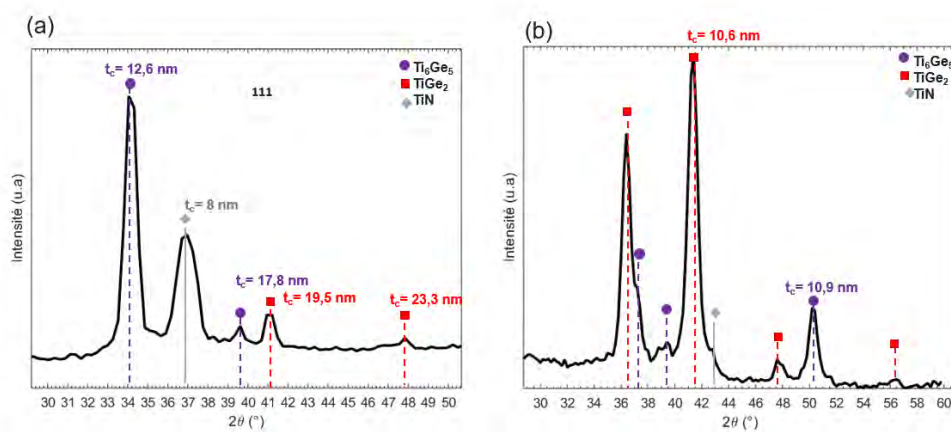


FIGURE 3.40 – Mesure de la taille des cristallites de TiGe_2 , Ti_6Ge_5 et TiN dans l’échantillon de $\text{TiN}/\text{Ti}/\text{p-Ge}$ recuit à 850 °C pendant 30 s, à l’aide de la formule de Scherrer appliquées sur les pics des diffractogrammes en mode (a) OOP pour la mesure en hauteur et (b) IP pour la mesure en largeur.

L’une des hypothèses émises pour le système $\text{Ti}/\text{n-Si}$ porte sur la nitruration de la couche de TiSi_2 par le N de l’atmosphère de recuit. L’argument thermodynamique avancé par Jauberteau *et al.* (40) pour appuyer cette hypothèse devrait être d’autant plus valable dans le cas du système $\text{Ti}/\text{p-Ge}$, car les enthalpies de formation des phases Ti_6Ge_5 et TiGe_2 présentes à 850 °C sont plus élevées que celle du TiSi_2 donc encore plus élevées par rapport à celle du TiN ($-70,1\text{ kJ/mol}$ pour la phase Ti_6Ge_5 , $-39,2\text{ kJ/mol}$ pour la phase TiGe_2 et -338 kJ/mol pour le TiN (28, 29)).

De plus, bien qu’elle ait observé une épaisseur de TiSi_2 plus faible qu’attendue et bien qu’elle ait utilisé le même dépôt ALD et déposer une même épaisseur de TiN (10 nm) L. Esposito n’a pas observé cette augmentation en épaisseur du TiN avec le recuit (37).

Finalement, nous considérons que la forte augmentation de l’épaisseur du TiN observée dans l’étude du système $\text{Ti}/\text{n-Si}$ est un phénomène marginal, que nous ne sommes pas parvenus à comprendre.

Du côté du $\text{Ti}/\text{p-Ge}$, la morphologie est plus perturbée, avec des poches de germaniure de 50 nm de profondeur non uniformément distribuées sous une couche de Ti_6Ge_5 de 10 nm environ. La couche de Ti_6Ge_5 est polycristalline tandis que chaque poche semble monocristalline.

Conclusion du chapitre

Ce chapitre a permis de présenter l'aspect métallurgique de l'évolution des systèmes Ti/n-Si et Ti/p-Ge présents au niveau des contacts du SPAD Ge dans le but de trouver un premier point de procédé commun pour la co-intégration des contacts sur les deux systèmes. L'étude a permis de :

1. comprendre la façon dont évoluent les phases dans ces systèmes ;
2. comprendre la façon dont évoluent les états de surface avec la température ;
3. évaluer la morphologie des couches à 850 °C, choisi comme un premier compromis pour la co-intégration.

Plusieurs résultats ont pu être mis en avant :

1. la séquence de phases dans le système Ti/n-Si correspond à celle observée dans la littérature ;
2. l'étude du système Ti/p-Ge sur une large gamme de température a permis de mieux comprendre comment il évolue. Il en ressort que (1) la phase Ti_5Ge_3 apparaît en premier (2) les phases Ti_6Ge_5 et Ti_5Ge_3 croissent simultanément si la phase Ti_5Ge_3 atteint une épaisseur critique l^* avant que tout le Ti soit consommé, ce qui est le cas lors du recuit RTA à 500 °C (3) la diffusion peut être limitante pour la croissance de la phase $TiGe_2$ (4) sa germination est facilitée lorsque la phase Ti_5Ge_3 est en contact avec le Ge, ce qui n'est pas le cas lorsque seule la phase Ti_6Ge_5 est présente.
3. à 850 °C la phase C54- $TiSi_2$ visée est la seule présente et est sous forme d'une couche uniforme ;
4. à 850 °C, la morphologie du germaniure de Ti est perturbée avec des poches de $TiGe_2$ distribuées non uniformément sous une fine couche de Ti_6Ge_5 , ainsi qu'avec l'apparition d'îlots rugueux en surface manifestant la croissance de la phase $TiGe_2$.

Le recuit à 850 °C n'est pas adapté tel quel pour la co-intégration dans un circuit électronique, du fait de la morphologie perturbée du côté du système Ti/p-Ge. Il est possible que cette morphologie puisse être améliorée avec l'utilisation de procédés supplémentaires tels que la pré-amorphisation par implantation (PAI). L'impact de la PAI sur le système Ti/Ge a été étudié par Luo *et al.* et Chou *et al.* (17, 18). Dans ces deux études, les films de Ti déposés sont d'épaisseurs inférieures à 10 nm et les températures de recuit n'excèdent pas 700 °C, donc l'effet de la PAI sur le comportement de la phase $TiGe_2$ n'est pas abordé. Les études montrent en revanche que la germaniuration est plus rapide grâce à cette technique (couche de Ti/Ge obtenues plus épaisses pour des mêmes procédés de recuit).

Une autre façon de parvenir à la co-intégration serait d'abaisser la température de recuit, car il est très probable que la morphologie des couches de germaniure ne soit pas perturbée avant que la phase $TiGe_2$ apparaisse. Or, à plus basse température, la phase C54- $TiSi_2$ n'est pas totalement formée du côté du système Ti/n-Si. De nombreuses recherches pour abaisser la température de formation de la phase C54- $TiSi_2$ ont été menées. Certaines ont rapporté que la PAI permettait d'abaisser cette température de plus de 150 °C (5, 43-45).

D'autres procédés déjà existants dans l'intégration présentée ici peuvent aussi impacter la morphologie ou la séquence de phase. En effet, les dopants ou les oxydes peuvent agir comme des barrières à la diffusion et agir sur la cinétique de croissance des phases (12) et donc sur leur morphologie. Le chapitre 4 se propose donc d'aborder l'impact des étapes de dopage et de préparation de surface sur la séquence de phase et la morphologie du Ti/p-Ge, encore peu connu par rapport à leur impact sur le système Ti/n-Si. Ceci nous permettra de mieux évaluer si des changements peuvent être introduits dans les procédés déjà existants dans la brique étudiée.

Enfin, pour choisir le compromis à 850 °C, nous avons considéré que les résistances de couche des siliciures et germaniures n'étaient pas négligeables par rapport aux résistances d'interface avec les semi-conducteurs. Cette hypothèse reste à vérifier : elle sera discutée dans le chapitre 5 traitant des caractérisations électriques des contacts co-intégrés développés au cours de cette thèse.

Références

1. S. MAO, J. LUO, *Journal of Physics D : Applied Physics* **52**, 503001 (2019).
2. H. YU *et al.*, *IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM)*, 21.7.1-21.7.4 (2015).
3. W. LUR, L. J. CHEN, *Applied Physics Letters* **54**, 1217-1219 (1989).
4. I. J. M. M. RAAIJMAKERS, K.-B. KIM, *Journal of Applied Physics* **67**, 6255-6264 (1990).
5. J. B. LASKY, J. S. NAKOS, O. J. CAIN, P. J. GEISS, *IEEE Transactions on Electron Devices* **38**, 262-269 (1991).
6. R. MANN, L. CLEVINGER, *J. Electrochem. Soc* **141** (1994).
7. S.-i. OGAWA, T. KOUZAKI, T. YOSHIDA, R. SINCLAIR, *Journal of Applied Physics* **70**, 827-832 (1991).
8. D. LEVY, J. P. PONPON, A. GROB, J. J. GROB, R. STUCK, *Applied Physics A* **38**, 23-29 (1985).
9. C. OSBURN *et al.*, *Applied Surface Science* **53**, 291-312 (1991).
10. K. MAEX, *Applied Surface Science* **53**, 328-337 (1991).
11. C. LAVOIE *et al.*, *ECS Transactions* **77**, 59-79 (2017).
12. K. MAEX, *Materials Science and Engineering : R : Reports* **11**, vii-153 (1993).
13. F. NEMOUCHI *et al.*, *ECS Transactions* **6** (2007).
14. B. DE SCHUTTER, K. DE KEYSER, C. LAVOIE, C. DETAVERNIER, *Applied Physics Reviews* **3**, 031302 (2016).
15. V. JANARDHANAM, J.-S. KIM, K.-W. MOON, K.-S. AHN, C.-J. CHOI, *Microelectronic Engineering* **89**, 10-14 (2012).
16. J. PELLEG, R. ELIAHU, A. BARKAI, G. LEVI, *AIP Advances* **2**, 032185 (2012).
17. X. LUO *et al.*, *Japanese Journal of Applied Physics* **57**, 07MA02 (2018).
18. C. CHOU, H. CHANG, Y. WU, *IEEE Electron Device Letters* **39**, 91-94 (2018).
19. D. HAN *et al.*, *Microelectronic Engineering* **82**, 93-98 (2005).
20. S. P. ASHBURN *et al.*, *Journal of Electronic Materials* **21**, 81-86 (1992).
21. O. THOMAS, F. M. D'HEURLE, S. DELAGE, *Journal of Materials Research* **5**, 1453-1462 (1990).
22. F. D'HEURLE, *Journal of materials research* **3**, 167-195 (1988).
23. A. QUINTERO *et al.*, *Microelectronic Engineering* **252**, 111667 (2022).
24. A. QUINTERO, thèse de doct., université Paris-Saclay, 2020.
25. S. GAUDET, C. DETAVERNIER, A. J. KELLOCK, P. DESJARDINS, C. LAVOIE, *Journal of Vacuum Science & Technology A* **24**, 474-485 (2006).
26. R. WALSER, R. BENE, *Applied Physics Letters* **28**, 624-625 (1976).
27. R. PRETORIUS, R. DE REUS, A. VREDENBERG, F. SARIS, *Materials Letters* **9**, 494-499 (1990).
28. S. ZAREMBO, R. J. KEMATICK, C. E. MYERS, E. J. COTTS, *Journal of Alloys and Compounds* **306**, 78-86 (2000).
29. R. W. BITTNER, C. COLINET, J.-C. TEDENAC, K. W. RICHTER, *Journal of alloys and compounds* **577**, 211-216 (2013).
30. F. DYMENT, C. LIBANATI, *Journal of materials science* **3**, 349-359 (1968).
31. M. VALENTA, C. RAMASASTRY, *Physical Review* **106**, 73 (1957).
32. U. GÖSELE, K.-N. TU, *Journal of Applied Physics* **53**, 3252-3260 (1982).
33. F. HODAJ, A. GUSAK, *Acta materialia* **52**, 4305-4315 (2004).
34. F. M. D'HEURLE, P. GAS, J. PHILIBERT, *Solid State Phenomena* **41**, 93-102 (1995).
35. M. LEMANG, thèse de doct., Aix-Marseille, 2018.
36. L. J. CHEN, *Iet* **5** (2004).
37. L. ESPOSITO *et al.*, *Journal of Applied Physics* **128**, 085305 (2020).
38. M. GIRLEANU, thèse de doct., Université de Haute Alsace-Mulhouse, 2010.

39. L.-L. WANG, W. PENG, Y.-L. JIANG, B.-Z. LI, *IEEE Electron Device Letters* **36**, 597-599 (2015).
40. I. JAUBERTEAU *et al.*, *AIP Advances* **8**, 095105 (2018).
41. M. WILLEMSSEN, A. KUIPER, A. READER, R. HOKKE, J. BARBOUR, *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics Processing and Phenomena* **6**, 53-61 (1988).
42. J. PELLEGG, R. SHNECK, R. ELIAHU, *AIP Advances* **4**, 067116 (2014).
43. Q. XU, C. HU, *IEEE Transactions on Electron Devices* **45**, 2002-2009 (1998).
44. Z. XIAO *et al.*, *MRS Proceedings* **181**, 167 (1990).
45. H. KUWANO, J. R. PHILLIPS, J. W. MAYER, *Applied Physics Letters* **56**, 440-442 (1990).

Chapitre 4

Impact du dopage B du Ge et du traitement de surface sur les propriétés des contacts

Table des matières

Introduction du chapitre	104
4.1 Dopage bore du Ge	105
4.1.1 Introduction	105
4.1.2 Description des échantillons	105
4.1.3 Effet des dopants B sur l'évolution du système Ti/ p-Ge	107
4.1.4 Morphologie à 850 °C	111
4.1.5 Redistribution des dopants pendant la germaniuration	112
4.1.6 Discussions	112
4.2 Intégration d'une préparation de surface commune sur Si et Ge	118
4.2.1 Problématique	118
4.2.2 Plasmas <i>in situ</i> sur la surface du Si	119
4.2.3 Plasmas <i>in situ</i> sur la surface du Ge	121
4.2.4 Bilan pour le Ge et le Si	123
4.2.5 Impact des traitements <i>in situ</i> sur l'évolution du système Ti/Ge	126
4.2.6 Discussions	127
4.2.7 Effets d'une séquence de préparation de surface commune sur les interfaces Ti/Si et Ti/Ge	128
4.2.8 Conclusion de l'étude	130
Conclusion du chapitre	131

Introduction du chapitre

Dans le chapitre précédent, nous nous sommes concentrés sur l'état des contacts après le dépôt Ti/TiN et après le recuit de siliciuration/germaniuration pour tendre vers un compromis de procédé pour la co-intégration des contacts sur Si et Ge. Or, les étapes précédentes dans l'intégration jouent aussi un rôle important sur la formation et la performance des contacts. Dans le schéma de la figure 4.1 les deux étapes qui précèdent le dépôt et le recuit sont représentées (étape 1 et 2).

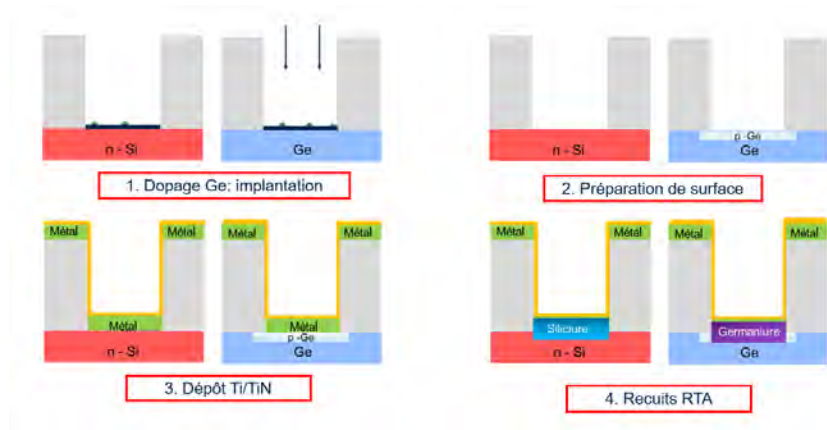


FIGURE 4.1 – Étapes intervenant avant le recuit et la formation des siliciures et germaniures dans l'intégration des contacts.

Dans ce chapitre, nous présentons les études qui ont été menées sur les étapes du dopage du Ge et de la préparation de surface. Nous commençons par étudier l'impact des dopants bore implantés dans le Ge sur l'évolution du système Ti/Ge (étape 1 dans le schéma 4.1). Dans la deuxième partie, nous nous concentrons sur la problématique de la préparation de surface commune à appliquer sur Si et Ge pour que les contacts puissent être co-intégrés (étape 2). Nous présentons une étude ayant pour but de trouver le meilleur compromis de préparation de surface commune sur Si et Ge.

4.1 Dopage bore du Ge

4.1.1 Introduction

Dans le chapitre 3 nous avons étudié l'évolution des systèmes Ti/p-Ge et du Ti/n-Si avec la température et nous avons sélectionné un premier point de compromis acceptable pour la co-intégration des contacts sur le Si et le Ge à 850 °C. Après le recuit à 850 °C, nous avons montré que le germaniure était composé des phases Ti_6Ge_5 et $TiGe_2$ et qu'il présentait une morphologie non-uniforme donc non-favorable à la formation de contacts optimaux. Nous pouvons nous demander si les dopants bore implantés en surface du Ge avant le dépôt Ti/TiN ont un rôle sur la spécificité de la morphologie à 850 °C et sur la coexistence des phases dans le système.

Dans cette partie, l'impact des dopants bore sur la formation des couches de germaniure est alors étudié. Nous évaluons cet effet en comparant les résultats obtenus sur le système TiN/Ti/p-Ge avec des mêmes échantillons sans dopage.

4.1.2 Description des échantillons

Les échantillons de TiN/Ti/p-Ge dopés par implantation à un même niveau de dopage et une même profondeur d'implantation que dans les contacts du SPAD Ge, sont comparés avec des échantillons non dopés. Pour élaborer les échantillons non dopés, nous avons été contraints d'effectuer le dépôt Ti/TiN dans un autre équipement que celui utilisé pour la fabrication des échantillons dopés. Dans cet équipement, la technique de dépôt RF-PVD n'était pas disponible et c'est par la technique PVD IMP (*Ionised Metal Plasma*) que le Ti a été déposé. Dans les deux cas, l'équipement est de type Endura et les dépôts se font sous plasma d'argon.

Dans la chambre de dépôt IMP PVD, une bobine RF autour du plasma crée un couplage inductif qui permet la densification du plasma. Cela résulte en un dépôt plus uniforme que dans le cas d'un dépôt PVD classique.

Dans la chambre RF-PVD, l'effet uniformisant est encore plus renforcé grâce à la présence d'une source radio fréquence qui apporte une puissance RF à la cible. De plus, un magnétron permet augmenter le parcours des électrons dans le plasma, de diminuer la tension appliquée à la cible et de diminuer l'énergie des atomes pulvérisés. Les dommages causés par le bombardement sur la plaque sont alors minimisés par rapport à un dépôt PVD classique.

Le TiN a été déposé par ALD, de même que pour les échantillons dopés.

4.1.2.1 Implantation

Pour rappel, le dopage a été effectué par implantation à une dose de $8 * 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ et une énergie de 18 keV. Le but de cette étape d'implantation est de doper fortement en surface pour minimiser la résistance de contact sans pénétrer le Ge, afin de limiter sa détérioration et donc la détérioration des caractéristiques optiques du dispositif. Les plaques sans recuits des deux séries d'échantillons comparés dans cette partie sont schématisées dans la figure 4.2.

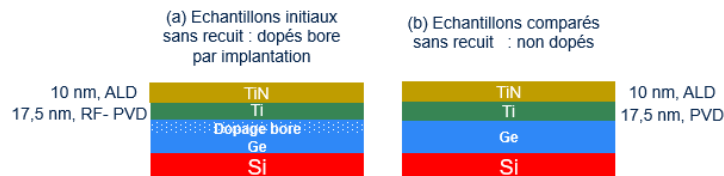


FIGURE 4.2 – Schéma des échantillons sans recuit des séries comparées dans cette partie. (a) : série de référence avec le Ge dopé au bore par implantation avant le dépôt du Ti et du TiN. (b) : série d'échantillons non dopés.

4.1.2.2 Activation

L'activation des dopants est une étape critique durant laquelle les défauts induits par l'implantation sont réduits et les dopants prennent place en substitution dans le réseau du Ge pour pouvoir être actifs (en générant des trous supplémentaires, pour un dopage de type p). Dans le cas du Ge, il a été montré

que la majorité du bore implanté était activée immédiatement après l'implantation, que ce soit pour des faibles doses (10^{10} cm^{-2}) ou des fortes doses ($5.10^{13} - 5.10^{16} \text{ cm}^{-2}$) (1). D'après ces études, un procédé d'activation par un recuit n'est donc pas nécessaire.

De plus, le bore diffuse très peu et est peu soluble dans le Ge (2). Le coefficient de diffusion du bore dans le Ge à 850 °C est de $1.5 (\pm 0.3) \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$ soit deux ordres de grandeur plus faible que celui des autres éléments du groupe 3 du tableau périodique (Al, Ga...). La solubilité du bore dans le Ge à 850 °C a aussi été calculée par Uppal *et al.* et s'élève à $5.5 (\pm 1.0) \cdot 10^{18} / \text{cm}^3$. Pour comparaison, la solubilité du phosphore dans le Ge est de $2 \cdot 10^{20} / \text{cm}^3$ à 600 °C (3) et son coefficient de diffusion dans le Ge est de $4.4 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$ entre 650 et 850 °C (4).

Au cours de l'élaboration de nos échantillons, un recuit d'activation à 650 °C pendant 10 s a été testé sur les plaques de Ge. Or, après toutes les étapes de fabrication dont l'étape d'activation, les images TEM d'un échantillon TiN/p-Ge recuit à 850 °C ont montré que la surface était fortement détériorée. L'une de ces images est présentée dans la figure 4.3. Des "creux" mesurant jusqu'à 100 nm de profondeur et de différentes largeurs (entre 100 nm et 1 µm) sont observées.

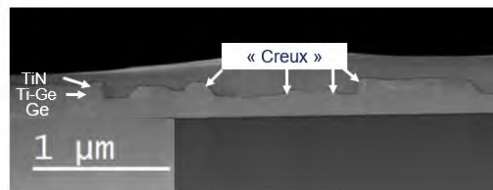


FIGURE 4.3 – Image TEM d'un échantillon de TiN/Ti/p-Ge dont le procédé de fabrication contient une activation des dopants bore après l'implantation à 650 °C pendant 10 s.

Pour connaître l'origine de cette dégradation, une observation par AFM a été effectuée après chaque étape du processus de fabrication des échantillons. Les images AFM obtenues après l'épitaxie du Ge, l'implantation du bore et après l'activation sont présentées sur la figure 4.4.

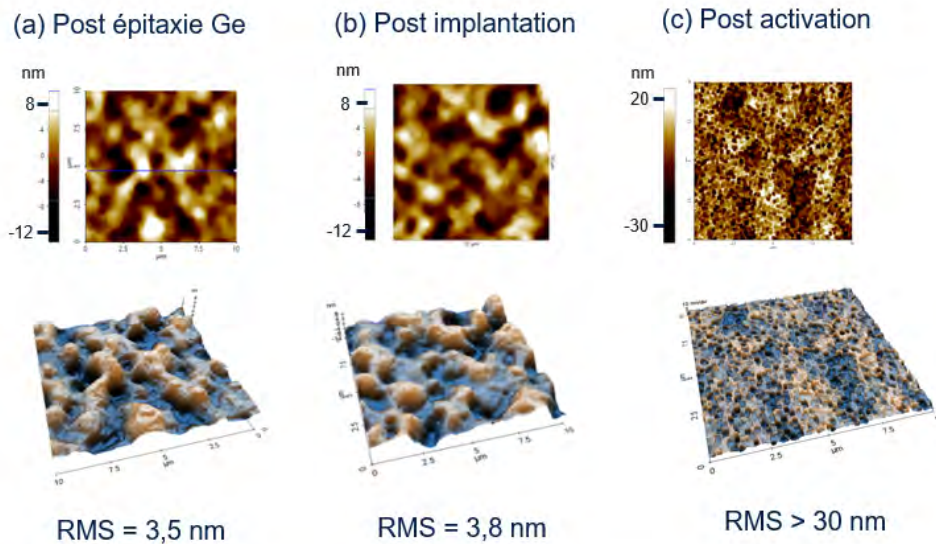


FIGURE 4.4 – Observation par AFM (scan de 10 µm x 10 µm) de la surface d'un échantillon de Ge (a) après l'épitaxie Ge, (b) après l'implantation de dopants bore et (c) après le recuit d'activation à 650 °C pendant 10 s.

On retrouve la surface vallonnée telle qu'observée dans le chapitre 3 dès l'épitaxie et après l'implantation. La différence de hauteur entre les différents vallons ne varie pas significativement après l'implantation (figure 4.4.a et b). Après le recuit d'activation, la morphologie change et des creux de plusieurs dizaines de nanomètres de profondeur apparaissent sur toute la surface. Cette morphologie rappelle celle observée

sur l'image TEM à la fin du procédé. Nous concluons alors que la dégradation de surface apparaît lors du recuit d'activation du bore dans le germanium.

L'atmosphère du recuit d'activation est l'azote majoritairement, mais il contient aussi 5% d'oxygène. Dans les recuits standards à STMicroelectronics, cette part d'oxygène est laissée pour plusieurs raisons comme le fait de recouvrir le Si d'une fine couche d'oxyde afin d'éviter l'évaporation des particules en surface qui contaminerait l'équipement. Or, le Ge s'oxyde très rapidement : à température ambiante et à l'air libre, 0.5 nm de GeO_2 croît en 10 s (5). D'autres type d'oxyde se forment aussi, principalement le GeO (6). Dans notre cas, la température d'activation est de 650 °C, et la cinétique est certainement accélérée par la haute température. De plus, l'oxyde GeO est volatil et s'évapore dès 390 °C (6-8). Le GeO présent en surface s'est donc volatilisé pendant le recuit entraînant une première dégradation de surface. Mais le plus impactant est le mécanisme décrit par plusieurs auteurs lors de recuits des systèmes GeO_2/Ge : à partir de 390 °C environ, le Ge réagit avec le GeO_2 pour former le composé GeO à l'interface GeO_2/Ge ($\text{GeO}_2 + \text{Ge} \rightarrow 2\text{GeO}$). Le composé GeO diffuse ensuite jusqu'à la surface et s'évapore. Ce processus est connu comme étant le premier facteur de dégradation de surface du Ge oxydé (7-12). Nous concluons que le Ge a été dégradé pendant le recuit sous N_2 contenant une part d'oxygène, par un cycle rapide oxydation du Ge - évaporation de l'oxyde GeO.

Une couche de 8 nm de SiN à la surface du Ge après son épitaxie permet d'éviter toute dégradation, comme le montre l'image AFM du Ge après le dépôt du SiN, l'implantation et l'activation des dopants bore (voir la figure 4.5). En effet, l'aspect vallonné *post* épitaxie est toujours présent et les creux ne sont pas observés. L'inconvénient de ce procédé est qu'il est nécessaire d'effectuer une gravure du SiN avant le dépôt du métal pour pouvoir former les germaniures.

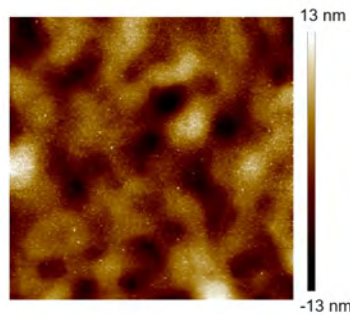


FIGURE 4.5 – Observation par AFM (scan de 10 μm x 10 μm) de la surface d'un échantillon de SiN/Ge après implantation de dopants bore et recuit d'activation à 650 °C pendant 10 s (RMS = 3,88 nm).

Le fait de couvrir le Ge par le SiN empêche le Ge d'être en contact avec l'oxygène présent dans l'atmosphère de recuit et évite donc son oxydation. De plus, plusieurs auteurs ont montré que recouvrir le GeO_2 par une couche d'isolant permettait de supprimer la diffusion du GeO à la surface et donc sa désorption (12, 13).

Pour résumer, l'activation des dopants bore dans le Ge :

- induit une dégradation de surface sévère du Ge s'il n'est pas protégé par une couche de SiN (ou autre isolant) dans le cas des procédés standards à STMicroelectronics ;
- n'est pas nécessaire pour une bonne activation du bore d'après certains auteurs (1) ;
- n'induit pas de diffusion du bore car son coefficient de diffusion dans le Ge est très faible par rapports aux autres dopants (14-17).

Compte-tenu de ces constats, et pour éviter de compliquer l'élaboration des échantillons par le dépôt et la gravure du SiN sur le Ge, nous avons alors choisi de ne pas appliquer d'activation des dopants bore sur les échantillons TiN/Ti/p-Ge étudiés dans cette thèse.

4.1.3 Effet des dopants B sur l'évolution du système Ti/ p-Ge

Dans cette partie, l'étude présentée a pour but d'évaluer l'impact des dopants bore implantés dans le Ge sur la formation et la morphologie des phases du système TiN/Ti/p-Ge lorsqu'il est soumis à des recuits RTA compris entre 500 et 900 °C.

4.1.3.1 Évolution de la résistance de couche

Dans la figure 4.6, les évolutions de la résistance de couche avec la température de recuit des systèmes TiN/Ti/Ge (Ge non dopé) et TiN/Ti/p-Ge (Ge dopé par implantation) sont présentés.

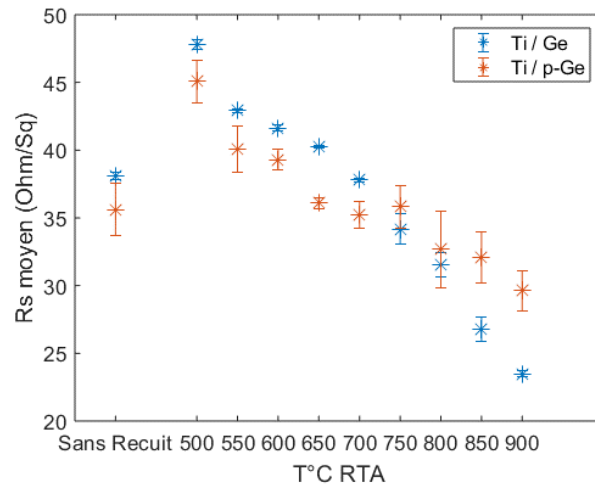


FIGURE 4.6 – Évolutions de la résistance de couche avec la température de recuit des systèmes TiN/Ti/Ge (Ge non dopé, courbe bleu) et TiN/Ti/p-Ge (Ge dopé par implantation, courbe orange).

Pour rappel, la R_s du système dopé a été décrite comme évoluant selon les trois régimes suivants :

- augmentation après le recuit à 500 $^{\circ}C$;
- première diminution et stabilisation entre 550 et 700 $^{\circ}C$;
- deuxième diminution entre 750 et 900 $^{\circ}C$.

L'évolution de la résistance de couche pour le système non dopé (Ti/Ge) est assez similaire, mais nous pouvons toutefois relever quelques différences. Sans recuit, la résistance de couche mesurée est, comme attendu, légèrement plus élevée pour le système non dopé que pour le système dopé (38 Ω/sq pour le système non dopé contre 35 Ω/sq pour le système dopé). De même que pour le système dopé, la R_s augmente à 500 $^{\circ}C$ (jusqu'à 48 Ω/sq). Entre 550 $^{\circ}C$ et 700 $^{\circ}C$, R_s diminue de 43 à 34 Ω/sq avec une pente $|p_1| = |-0.06|$, puis elle diminue de 32 Ω/sq à 23 Ω/sq entre 750 $^{\circ}C$ et 900 $^{\circ}C$ avec une pente $|p_2| = |-0.05| > |p_1|$. Les différences entre l'évolution de la R_s pour le système non dopé par rapport au système dopé sont donc les suivantes :

- il n'y a pas de stabilisation de la résistance de couche dans le cas non dopé : elle diminue constamment jusqu'à la dernière température testée ;
- dans le cas non dopé, la R_s atteint de plus faibles valeurs (23 Ω/sq) que dans le cas dopé (29 Ω/sq) bien que la valeur pour l'échantillon sans recuit soit plus élevée dans le cas non dopé. Il y a donc une diminution plus franche de la R_s dans le cas non dopé.

Nous discuterons de ces différences observées après avoir décrit l'évolution des phases et de la morphologie.

4.1.3.2 Diffraction des rayons X *ex-situ*

Pour comparer les séquences de phases dans le cas du Ge non dopé avec le cas du Ge dopé, des analyses XRD *ex-situ* en mode *out-of-plane* (OOP) et *in-plane* (IP) ont été effectuées.

Analyse *out-of-plane* OOP

Dans la figure 4.7, les diffractogrammes *out-of-plane* (OOP) obtenus sur les empilements de TiN/Ti/Ge avec (a) le Ge dopé au bore par implantation et (b) non dopé sont comparés. Les deux séries d'échantillons ont subi les mêmes recuits (RTA de 30 s).

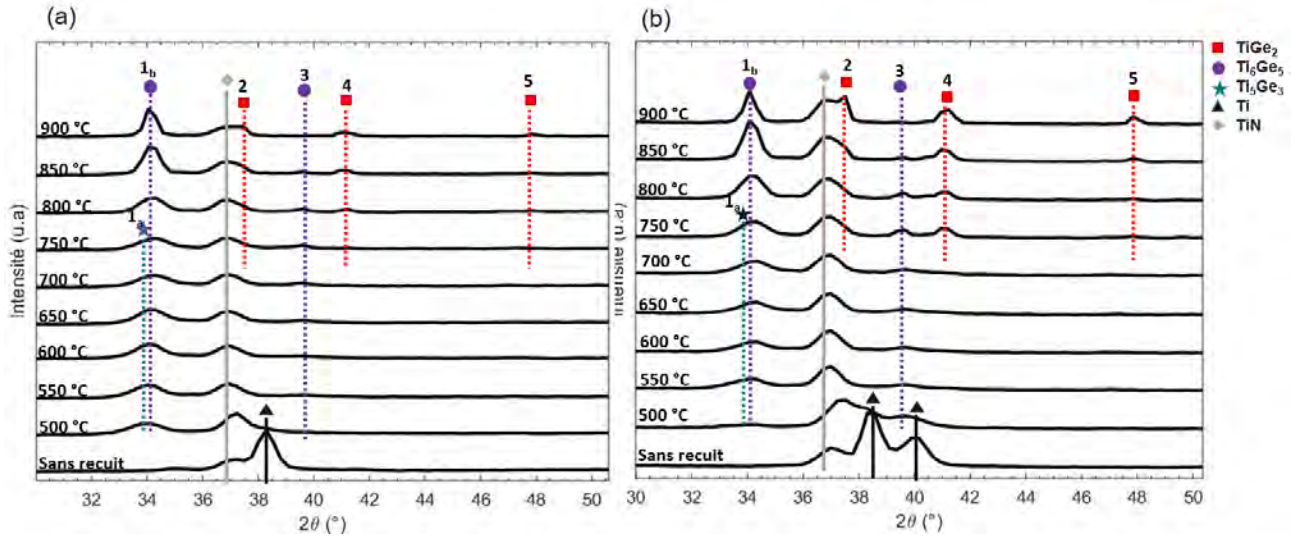


FIGURE 4.7 – Analyses XRD en configuration OOP des échantillons du système (a) TiN/Ti/p-Ge (Ge dopé au bore par implantation) et (b) TiN/Ti/Ge (Ge non dopé) recuits par RTA pendant 30 s à différentes températures.

Dans l'échantillon sans recuit, les pics assignés au Ti et au TiN apparaissent dans les deux cas. Dans le cas non dopé, un deuxième pic est associé au Ti : la texture du Ti déposé n'est donc pas la même dans les deux cas. Cela vient probablement du fait qu'un autre type de dépôt a été utilisé pour les échantillons non dopés. Lorsque la température augmente, il y a peu de différence entre les deux systèmes. Au-dessus de 750 °C, les pics associés à la phase TiGe₂ semblent plus intenses dans le cas non dopé. Par exemple, dans l'échantillon dopé et recuit à 900 °C, l'aire sous le pic à 37.4° associé à la raie 131 de la phase TiGe₂ (Pic #2) vaut 735 *cts* * 2 θ pour l'échantillon dopé et 2535 *cts* * 2 θ pour l'échantillon non dopé. Ceci peut signifier que la croissance de la phase TiGe₂ a été favorisée dans le cas non dopé par rapport au cas dopé.

Cette analyse concerne les plans parallèles à la surface de l'échantillon. Pour avoir des informations concernant les plans perpendiculaires à la surface et ainsi compléter cette analyse, nous avons aussi comparé les résultats obtenus en mode *in-plane* (IP). Ces résultats sont présentés dans le paragraphe suivant.

Analyse *in-plane* (IP)

Dans la figure 4.8, les diffractogrammes *in-plane* (IP) obtenus après les mêmes procédés de recuit (RTA de 30 s) pour des empilements de TiN/Ti/Ge avec (a) le Ge dopé au bore par implantation et (b) non dopé sont représentés.

Dans ce cas, les diffractogrammes des échantillons sans recuit présentent les mêmes pics pour les deux types d'échantillons. De plus, les pics sont plus facilement identifiables pour l'échantillon non dopé. Cela peut venir de la mesure en elle-même. L'observation du pic isolé à $2\theta=34^\circ$ qui correspond à la raie 002 de la phase Ti₅Ge₃ (Pic α) est visible à 750 °C dans le cas dopé alors qu'il ne l'est pas dans le cas non dopé. En augmentant en température, les phases TiGe₂ et Ti₆Ge₅ croissent dans les deux cas jusqu'à 900 °C. Dans le cas des échantillons non dopé (figure 4.8a), le ratio [intensité des pics/bruit] est assez faible et nous considérons donc que la comparaison des intensités et des aires sous les pics entre les deux cas n'est pas pertinente. De même que dans l'analyse des cartographies de réseau réciproque intégrées (c.f. chapitre 3, § 3.2.2.2), le pic *f* n'est pas visible dans le cas non dopé. Cela confirme que ce pic est anecdotique.

L'analyse IP confirme donc que les différences de séquences de phases entre le système dopé et non dopé sont faibles. Il semble que la phase Ti₅Ge₃ disparaisse à plus basse température dans le cas non dopé. Cela peut être lié à une croissance de la phase TiGe₂ par la consommation de la phase Ti₅Ge₃ plus rapide lorsque le Ge n'est pas dopé. Pour compléter ces observations et interprétations, nous avons observé la surface des échantillons au microscope optique.

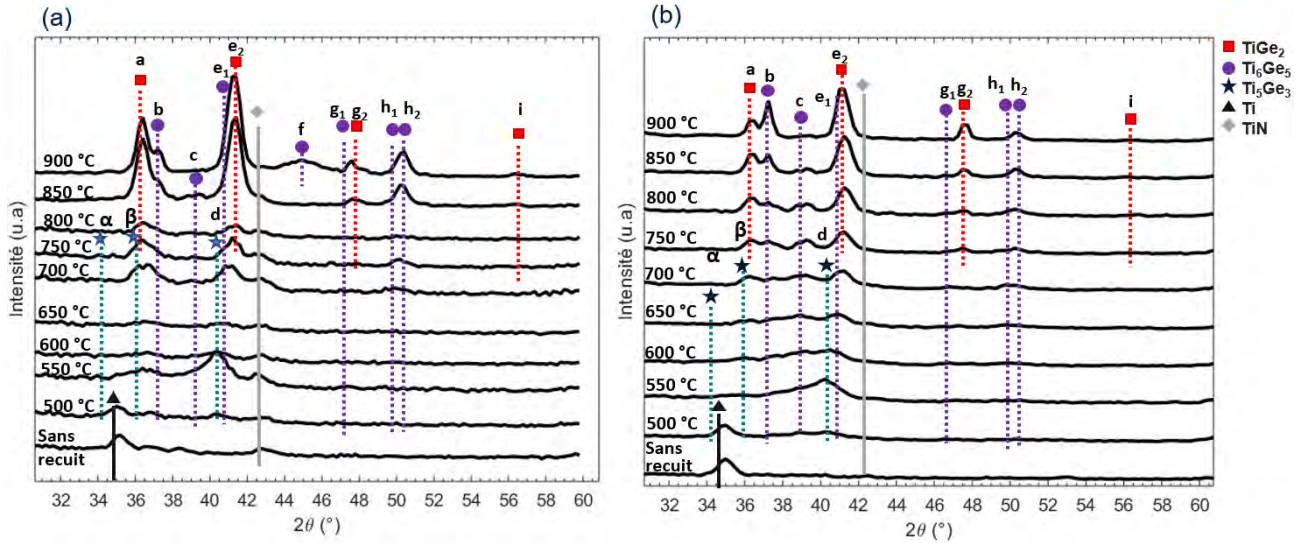


FIGURE 4.8 – Analyses XRD en configuration IP des échantillons du système (a) Ti/p-Ge (Ge dopé au bore par implantation) et (b) (a) Ti/Ge (Ge non dopé) recuit par RTA pendant 30 s.

4.1.3.3 État de surface

Dans ce paragraphe, nous comparons l'évolution de l'état de surface avec la température dans le cas dopé et non dopé, grâce aux observations par microscope optique (figure 4.9). Dans le chapitre 3, nous avons associé la croissance d'îlots rugueux (figure 4.9.a) avec la croissance de la phase $TiGe_2$.

Dans le cas non dopé (figure 4.9.b), ces îlots sont aussi présents. À 650 °C, aucun îlot n'est observé, de même que dans le cas dopé. À 750 °C, il y a une plus forte présence d'îlots dans l'échantillon non dopé. En effet, dans le cas dopé, seul quelques îlots de moins de 100 μm de diamètre sont présents alors que dans le cas non dopé, il y a des îlots répartis sur toute la surface d'observation, et certains mesurent plus de 200 μm de diamètre. Cela confirme que la phase $TiGe_2$ a connu une germination et une croissance facilitées dans le cas non dopé par rapport au cas dopé. En conséquence, les îlots couvrent une plus grande surface de l'image 850 °C. Enfin, à 900 °C, la majorité des îlots ont coalescé dans le cas non dopé ce qui laisse penser que la croissance latérale de la phase $TiGe_2$ est pratiquement terminée.

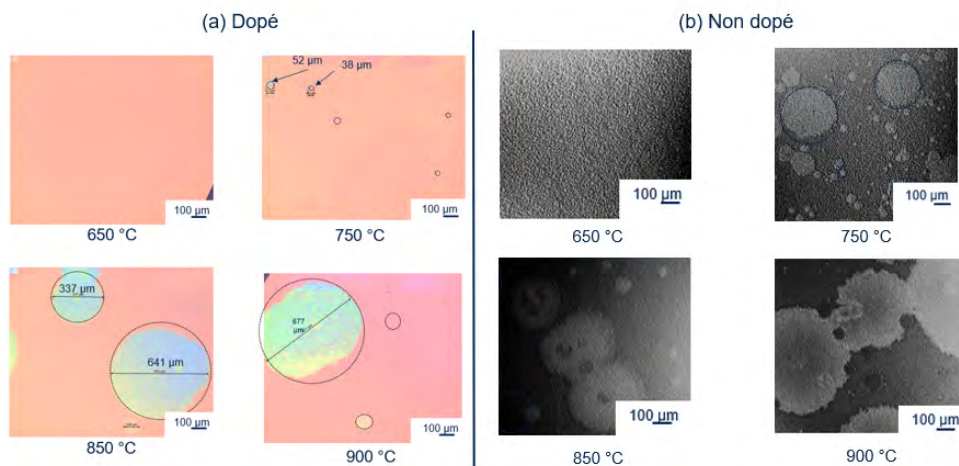


FIGURE 4.9 – Évolution de la surface du système (a) TiN/Ti/p-Ge et (b) TiN/Ti/Ge avec la température de recuit RTA entre 650 °C et observée au microscope optique. La densité et le diamètre des cercles rugueux sont plus grands dans le cas non dopé dès 750 °C.

Au vu de la forte présence des îlots à 750 °C dans l'échantillon non dopé, on peut penser qu'ils étaient présents dès 700 °C. Les images de la figure 4.10 présentent une comparaison de la surface des échantillons

non dopés après le recuit à 700 °C et après le recuit à 750 °C observée au microscope.

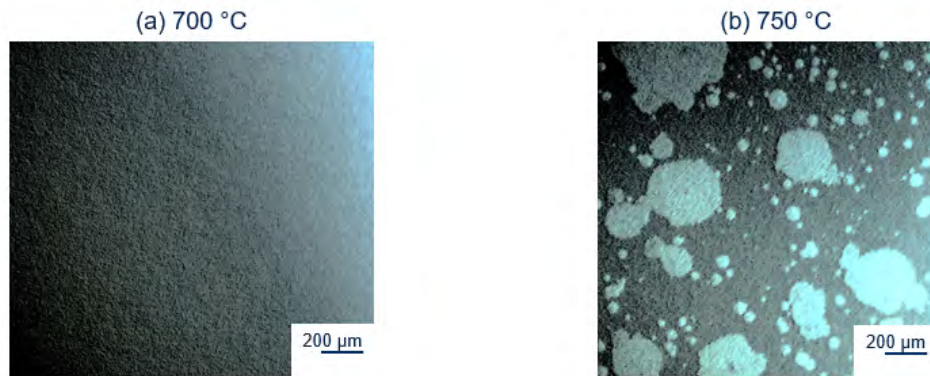


FIGURE 4.10 – Surface des échantillons TiN/Ti/Ge (Ge non dopé) (a) après un recuit à 700 °C - 30 s et (b) après un recuit à 750 °C - 30 s observées au microscope optique.

A 700 °C, il n'y a pas d'îlot observé. Plus localement et en profondeur, les images TEM présentées ci-après permettent d'approfondir l'observation de ce système.

4.1.4 Morphologie à 850 °C

Dans le chapitre 3, nous avons étudié plus spécifiquement l'échantillon recuit à 850 °C en vue de la co-intégration avec le siliciure de titane. Ici, nous comparons la morphologie observée lorsque que le système non dopé est recuit à cette température avec notre système de référence dopé. Les images TEM qui comparent les deux morphologies sont présentées dans la figure 4.11.

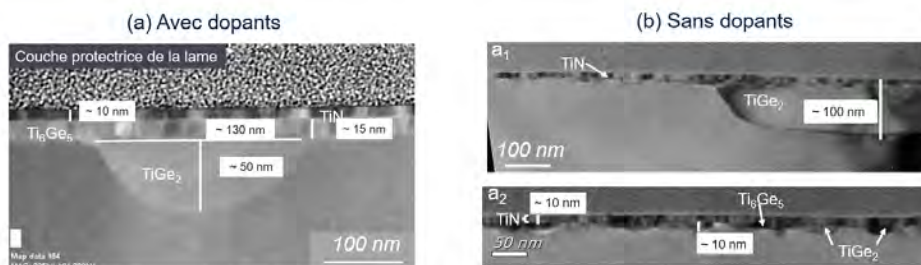


FIGURE 4.11 – Image TEM d'un échantillon de TiN/Ti/Ge recuit à 850 °C pendant 30 s avec (a) le Ge dopé au bore par implantation avant le dépôt Ti/TiN et (b) le Ge non dopé.

Pour rappel, dans le cas (a) avec dopant étudié dans le chapitre 3, la couche supérieure de 10 nm correspond au TiN. En dessous, une couche d'environ 15 nm correspond à la phase Ti_6Ge_5 qui supplante des poches de $TiGe_2$ distribuées non uniformément sur la plaque. La poche observée sur l'image TEM présentée mesure 130 nm de largeur et 50 nm de profondeur. Dans l'échantillon non dopé (b), sur l'image a_1 , on observe aussi une poche de $TiGe_2$. Elle est deux fois plus profonde que celles observées dans l'image (a) qui correspond à l'échantillon dopé. Dans l'image a_2 , un plus grand agrandissement est effectué sur la couche qui est au-dessus des poches. En surface, la couche plane de 10 nm correspond au TiN. En dessous, la couche est moins épaisse que dans le cas (a) (10 nm contre 15 nm). De plus, le bas de la couche est ondulé dans le cas de l'échantillon non dopé (b) alors qu'il est rectiligne dans le cas de l'échantillon dopé (a). Plus précisément, il semble que des petites poches se soient formées. Cette morphologie ondulée, ou sous forme de poches, est associée à la phase $TiGe_2$, comme montré dans le chapitre 3. Il subsiste quelques endroits dans lesquels aucune poche n'est observée : nous associons cela à la présence de la phase Ti_6Ge_5 sous la couche de TiN. Elle est tout de fois très peu perceptible. Les poches de $TiGe_2$ formées sont plus volumineuses et la couche de Ti_6Ge_5 est presque totalement remplacée par des petites poches de $TiGe_2$ de 10 nm de profondeur environ. Ceci confirme que la croissance de la phase $TiGe_2$ est plus avancée lorsque l'échantillon est sans dopant.

Pour comprendre d'où peuvent venir ces différences entre les systèmes dopés et non dopés, nous avons évalué la façon dont se redistribuent les dopants à cette température à l'aide de mesures SIMS, présentées dans le paragraphe suivant.

4.1.5 Redistribution des dopants pendant la germaniuration

La figure 4.12 montre les profils SIMS des espèces B, Ti, Ge et N dans les empilements TiN/Ti/p-Ge avant et après un recuit RTA à 850 °C pendant 30 s.

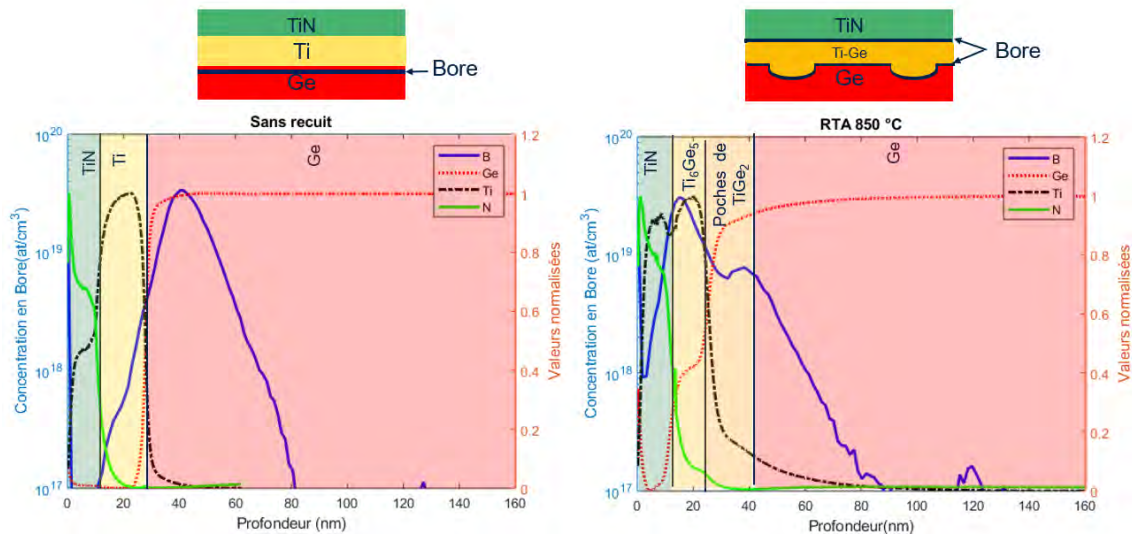


FIGURE 4.12 – Profils d'intensité de Ti, N, Ge et de concentration en bore mesuré au SIMS dans l'empilement TiN/Ti/p-Ge (dopé par implantation) (a) sans recuit et (b) après un recuit RTA à 850 °C pendant 30 s.

Avant le recuit, le maximum de dopant bore se trouve proche de l'interface Ti/Ge, ce qui correspond bien à l'implantation de surface appliquée sur le Ge avant le dépôt du Ti/TiN. Après le recuit, l'accumulation d'une grande quantité de dopant bore se trouve à l'interface TiN/Ti₆Ge₅. Une deuxième accumulation, de plus faible quantité est aussi présente au niveau de la trainée de Ti que nous avons associée à la présence des poches TiGe₂ distribuées non uniformément sous la couche de Ti₆Ge₅. Les schémas dans la figure 4.12 sont des tentatives d'interprétation des profils SIMS qui schématisent la localisation des dopants.

4.1.6 Discussions

4.1.6.1 Redistribution des dopants pendant la germaniuration

Aucune étude sur la redistribution des dopants pendant la germaniuration dans le système Ti/Ge n'a été publiée à notre connaissance, mais elle a été largement étudiée dans le cas des siliciures. Nous tentons alors d'interpréter ce que nous avons observé dans le Ti/Ge à la lumière des informations concernant les dopants dans les siliciures.

Hypothèse : ségrégation dûe à l'effet Kirkendall

L'accumulation des dopants à la surface du siliciure pendant la réaction métal/Si a été souvent observée, notamment dans le cas de l'As pendant la siliciuration Ni-Si (18-20). Les auteurs expliquent cela par l'effet Kirkendall. Dans un système dans lequel il y a un gradient de concentration, les sites vacants s'échangent avec l'espèce diffusante majoritaire. Lorsque l'espèce qui diffuse est le métal (comme dans le système Ni/Si), ceci induit que les lacunes se déplacent vers l'interface métal/siliciure au cours du recuit. L'interface devient alors un puit de lacune, qui se transforme en un groupe de cavités. Ces cavités deviennent des sites préférentiels pour la ségrégation des dopants par effet Kirkendall. Dans le cas de notre système Ti/Ge, l'espèce diffusante majoritaire est probablement le métal dans le cas de la formation des germaniures riches en métal (Ti₆Ge₅ et Ti₅Ge₃) donc il est possible que des cavités

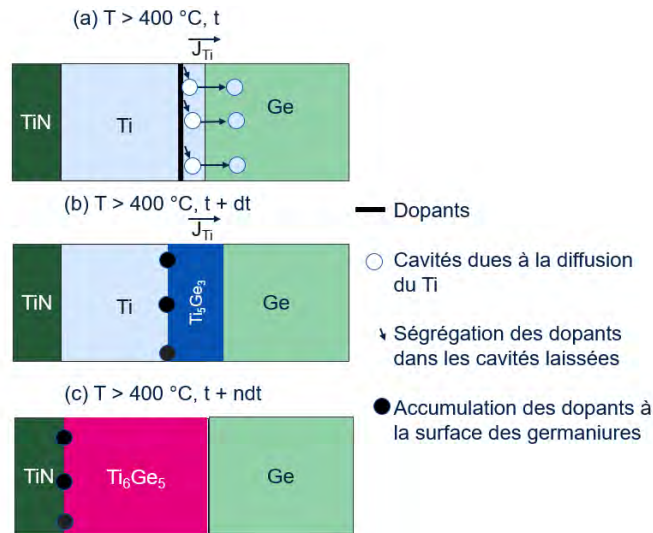


FIGURE 4.13 – Schéma de l'effet Kirkendall pendant la formation des germaniures dans le système Ti/p-Ge qui serait en partie responsable de l'accumulation des dopants bore à l'interface TiN/germaniures.

apparaissent aussi à l'interface avec le métal, et l'effet Kirkendall entraînerait alors une ségrégation des dopants dans cette zone, comme schématisée dans la figure 4.13.

Dans le paragraphe suivant, nous présentons un autre phénomène qui peut expliquer l'accumulation des dopants à l'interface TiN/germaniures.

Hypothèse effet "snowplow" (chasse-neige)

L'effet "snowplow" a été observé dans le cas du bore dans la séquence de phase du système Ti/Si. Généralement, la redistribution du bore pendant la siliciuration dans un système TiN/Ti/p-Si résulte en une accumulation de dopants à l'interface TiN/TiSi₂, un appauvrissement à l'interface TiSi₂/Si et une faible concentration en dopants dans le TiSi₂ (21-27).

Le mécanisme d'accumulation des dopants par l'effet snowplow dans le système TiN/Ti/Si est expliqué comme suit. La séquence de phase dans ce système passe d'abord par une phase amorphe a-Ti_xSi_{1-x} pour finir par la phase TiSi₂. Dans la phase amorphe, la solubilité du bore est plus élevée que dans la phase TiSi₂. L'interface a-Ti_xSi_{1-x}/TiSi₂ se déplace petit à petit vers le TiN. Le bore se déplace aussi vers le TiN, transporté dans la phase a-Ti_xSi_{1-x}. Ensuite, le a-Ti_xSi_{1-x} disparaît et le B est accumulé vers le TiN. Des *clusters* de bore se forment à l'interface par la formation des composés TiB₂ ou TiB, selon la quantité de bore disponible, car ils sont beaucoup plus stables que le composé TiSi₂. Ces précipités ont été observés clairement par Wedderhoff *et al.* par sonde atomique tomographique comme montré dans l'image 4.14.

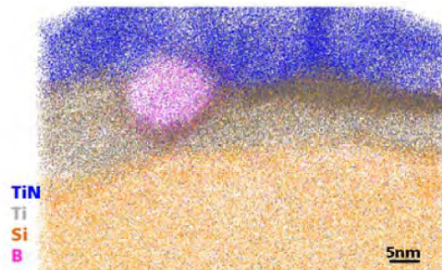


FIGURE 4.14 – Observation d'un précipité de bore à l'interface TiN/TiSi₂ par sonde atomique tomographique. Différentes couleurs sont utilisées pour cartographier chaque élément/molécule (27).

Dans notre cas, la phase Ti₅Ge₃ est la première phase à croître, puis elle est consommée lors de la croissance des phases Ti₆Ge₅ et TiGe₂. Pour simplifier et tenter d'expliquer comment pourrait intervenir ce phénomène dans notre système, nous ne prenons pas en compte la croissance de la phase TiGe₂.

Par analogie avec le système Ti/Si, si la solubilité du B est plus grande dans la phase Ti₅Ge₃ que dans la phase Ti₆Ge₅, alors il peut y avoir l'effet *snowplow* pour le bore et accumulation de celui-ci dans

la phase Ti_5Ge_3 jusqu'à ce qu'elle disparaisse à l'interface avec le TiN. Cet effet peut aussi expliquer l'appauvrissement en dopants à 40 nm de profondeur, ainsi que le creux au niveau des germaniures à 850 °C. La figure 4.15 schématise cet effet dans ce cas.

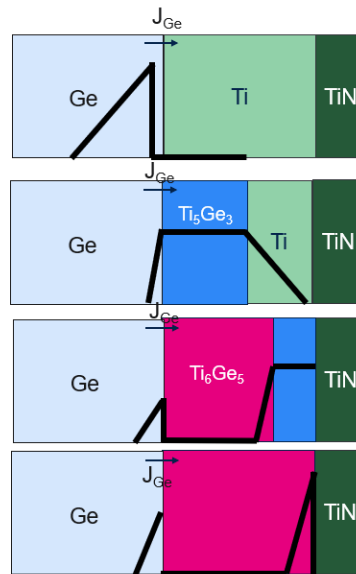


FIGURE 4.15 – Accumulation des dopants bore à l'interface TiN/germaniures par effet *snowplow* dans le cas où la solubilité de B dans la phase Ti_5Ge_3 est supérieure à la solubilité de B dans la phase Ti_6Ge_5 .

Les effets *snowplow* et Kirkendall peuvent donc tous les deux expliquer la redistribution des dopants pendant la germaniuration dans le système Ti/Ge. Il serait intéressant de vérifier si, comme dans le système Ti/Si, des composés TiB et TiB_2 se sont formés à l'interface avec le TiN.

4.1.6.2 Effet des dopants B sur la séquence de phase Ti/Ge

Nous résumons ci-après les différences constatées entre la séquence de phase Ti/Ge avec dopant et la séquence de phase sans dopant.

1. À 750 °C, la manifestation des îlots en surface est plus importante et développée dès lors où le Ge n'est pas dopé. Ces îlots sont associés à la phase $TiGe_2$ (figure 4.9).
2. L'observation par TEM de la morphologie des poches de $TiGe_2$ démontre qu'elles ont connu un développement accru lorsque le B est absent du système. Ajoutons également que la couche de Ti_6Ge_5 était plus fine et en partie transformée en $TiGe_2$.
3. Dans les analyses XRD en mode OOP (§ 4.1.3.2), la phase $TiGe_2$ semble plus développée dans le cas non dopé.
4. Dans les analyses en mode IP (§ 4.1.3.2), la disparition de la phase Ti_5Ge_3 paraît plus rapide.
5. La diminution de la R_s est plus brutale quand il n'y a pas de dopants. Nous notons aussi que l'augmentation de la pente à 750 °C coïncide bien avec l'apparition de la phase $TiGe_2$ de faible résistivité observée avec les autres techniques de caractérisation.

D'abord, ces observations concordent avec le fait que la phase $TiGe_2$ apparaît à 700 °C voire 750 °C, et qu'elle est plus développée lorsqu'il n'y a pas de dopant dans le système.

Or nous avons vu qu'une partie des dopants s'accumulaient à l'interface germaniure/Ge : la diffusion du Ge vers les sites de germination peut donc être freinée par ces dopants. Cela pourrait (1) empêcher certains nuclei de passer le rayon critique pour devenir des germes et (2) ralentir la croissance des germes une fois formés. Cette hypothèse concorde bien avec ce qui a été observé sur l'image TEM de la figure 4.11 c'est-à-dire (1) un ralentissement de la croissance des poches de $TiGe_2$ et (2) un ralentissement de la transformation de la phase Ti_6Ge_5 en phase $TiGe_2$.

Dans la figure 4.16, nous proposons un schéma résumant les mécanismes supposés qui interviennent pendant l'évolution des germaniures de Ti avec la température dans les cas avec et sans implantation de bore dans le Ge. Cinq étapes sont distinguées puis détaillées dans le tableau 4.1.

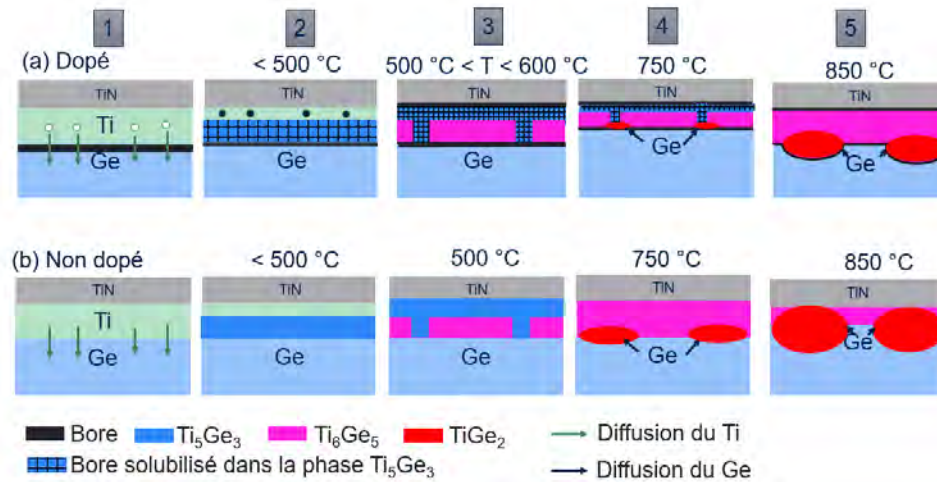


FIGURE 4.16 – Schéma de l'évolution des phases dans le système Ti/p-Ge avec la température de recuit RTA pour (a) le cas du Ge dopé B par implantation et (b) le cas non dopé. Les hypothèses émises dans cette partie concernant le comportement des dopants sont aussi schématisées.

TABEAU 4.1 – Tableau récapitulatif le comportement des dopants B au cours de l'évolution du système Ti/p-Ge. Les 5 étapes correspondent à celles schématisées dans la figure 4.16.

# Etapes	Comportement des germaniures	Comportement des dopants
1	Système avant recuit	dopants B proches de l'interface Ti/Ge
2	Croissance de la phase Ti_5Ge_3	Dilution de dopants dans la phase Ti_5Ge_3 Accumulation de dopants à la surface de Ti_5Ge_3 (effet Kirkendall)
3	Croissance de la phase Ti_6Ge_5	Accumulation des dopants à l'interface avec le TiN (effet <i>snowplow</i>) et Kirkendall Accumulation d'une minorité de dopant à l'interface avec le Ge (effet <i>snowplow</i>)
4	Germination de la phase $TiGe_2$	Barrière à la diffusion du Ge à l'interface avec le Ge
5	Croissance de la phase $TiGe_2$	Barrière à la diffusion du Ge à l'interface avec le Ge

Pour résumer, la séquence de phase Ti/Ge est peu affectée par la présence des dopants. Les phases apparaissent à des températures semblables. Les phases Ti_5Ge_3 et Ti_6Ge_5 croissent toutes les deux à 500 °C et la phase $TiGe_2$ germine à 750 °C, voire 700 °C dans les deux cas. Cependant, la présence de la phase $TiGe_2$ est plus marquée dans le cas non dopé. Nous avons expliqué cela par le fait qu'une barrière à la diffusion du Ge induite par l'accumulation des dopants aux interfaces retarde la croissance de la phase $TiGe_2$.

Intégration et performance des contacts par le dopage par implantation

Pour obtenir une faible résistance de contact, et donc un contact performant, la résistance à l'interface entre le germaniure et le Ge ($R_I(Ti-Ge/Ge)$) et la résistance de couche du germaniure ($R_s(Ti-Ge)$) qui sont représentées sur la figure 4.17, doivent être minimisées. Une forte concentration de dopants à l'interface Ti-Ge/Ge permet d'affiner la barrière Schottky à l'interface et donc de faciliter la conduction par effet de champ, minimisant ainsi $R_I(Ti-Ge/Ge)$.

Dans ce système, nous avons observé un appauvrissement en dopants à l'interface Ti-Ge/Ge ce qui n'est a priori pas favorable à la diminution de la résistance de contact. Pour éviter l'appauvrissement en dopants à l'interface Ti-Ge/Ge, un autre procédé de dopage a été envisagé : le dopage et l'activation des dopants *in situ* pendant l'épitaxie du Ge. Une recette d'épitaxie avec un tel dopage a été développée. Le profil SIMS du bore dans le Ge épitaxié sur pleine plaque par cette recette est présenté dans la figure 4.18.b. Nous le comparons avec le profil obtenu par implantation dans la figure 4.18.a.

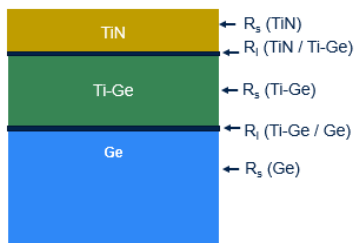


FIGURE 4.17 – Schéma des contributions à la résistance de contacts dans un contact contenant un germaniure de Ti.

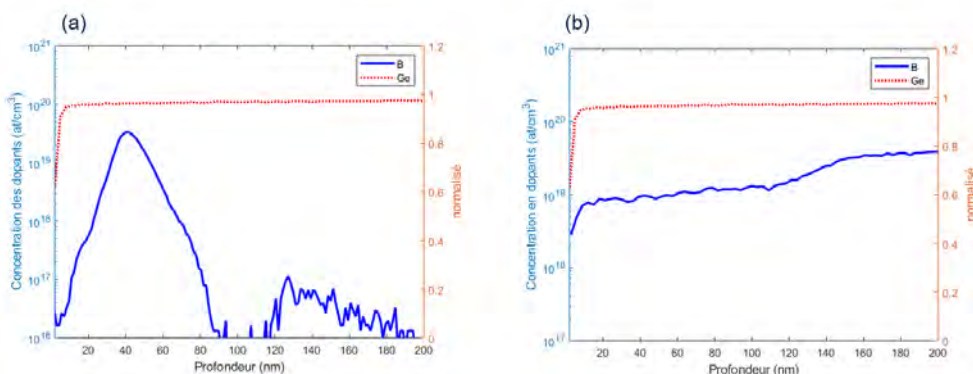


FIGURE 4.18 – Profils SIMS du bore dans le Ge (a) après le dopage par implantation après l'épitaxie du Ge vs (b) après le dopage *in situ* pendant l'épitaxie du Ge.

L'intérêt du profil *in situ* est que la concentration de dopants actifs est quasi-constante sur toute la couche de Ge. De ce fait, quelle que soit la quantité de Ge consommée et la quantité de dopants accumulée à l'interface TiN/germaniures pendant la germaniuration, une forte concentration de dopants sera toujours présente à l'interface germaniures/Ge. La résistance du semi-conducteur sous les contacts est aussi minimisée par ce type de dopage puisque les dopants sont présents et actifs sur la majorité de la profondeur de la couche.

L'image AFM de la surface du Ge dopé *in situ* pendant l'épitaxie est présentée dans la figure 4.19. Avec une morphologie comparable au Ge avant l'activation des dopants et une rugosité du même ordre de grandeur (cf figure 4.4.b), cette observation prouve que le dopage et l'activation des dopants bore *in situ* pendant l'épitaxie ne dégrade pas la morphologie de surface du Ge.

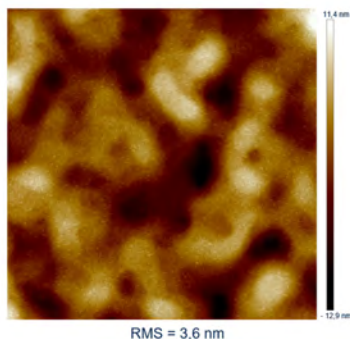


FIGURE 4.19 – Images AFM (scan de 10 µm x 10 µm) du Ge dopé *in situ* au bore.

D'autre part, dans ses travaux de thèse concernant le dopage dans le système Ni/Si, M. Lemang a montré que le système se comportait de la même façon dans le cas où il était dopé *in situ* et dans le cas où il n'était pas dopé, alors qu'une différence de cinétique était observée dans le cas où le Si était dopé par implantation (28). Si tel est le cas dans notre système, le dopage *in situ* aurait l'avantage de favoriser

la croissance de la phase de faible résistivité TiGe_2 , et donc de minimiser aussi la résistance de couche des germaniures.

De plus, bien que certains travaux sur l'activation des dopants B dans le Ge aient montré que l'activation se faisait à température ambiante (1), d'autres travaux ont montré que la résistance de contact dans le système Ti/p-Ge était affaiblie lors de l'amélioration du procédé d'activation (29). Il est donc intéressant d'assurer cette activation, et le procédé de dopage *in situ* permet d'activer les dopants directement pendant l'épitaxie. Enfin l'implantation induit des défauts dans le Ge, ce qui est défavorable pour le fonctionnement du dispositif.

Pour toutes ces raisons, nous avons choisi d'utiliser le dopage B *in situ* pendant l'épitaxie du Ge pour la fabrication du lot électrique.

Un autre aspect important pour la performance des contacts et leur intégration concerne la préparation de surface avant le dépôt Ti/TiN. Celui-ci est traité dans la deuxième partie de ce chapitre.

4.2 Intégration d'une préparation de surface commune sur Si et Ge

4.2.1 Problématique

Pour parvenir à la co-intégration des contacts sur n-Si et p-Ge, une préparation commune aux deux surfaces doit avoir lieu avant le dépôt du Ti (étape 2 dans la figure 4.1. Cette préparation a pour fonction de retirer l'oxyde natif et la contamination (métallique ou organique) en surface du semiconducteur tout en conservant sa qualité morphologique et cristalline afin que (1) les couches d'intermétalliques se forment sans encombre et (2) la résistance de contact soit minimale.

Dans l'intégration séquentielle existante à STMicroelectronics, deux préparations de surface différentes sont appliquées sur Si et Ge avant les dépôts métal. Dans les deux cas, il s'agit d'une séquence nettoyage humide/nettoyage plasma *in situ* par le procédé Siconi. Sur Si, le bain actuellement appliqué à STMicroelectronics consiste en une séquence SC1-HF (SC1 étant un mélange $\text{NH}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$). La solution SC1 permet de retirer la matière organique de la surface des substrats par un processus d'oxydation du Si/dissolution de l'oxyde de Si. Il en résulte une légère gravure et une fine couche d'oxyde à la surface (de l'ordre du nm). La solution de HF a pour but de retirer l'oxyde restant. Il passive aussi la surface de Si par des liaisons Si-H à la surface (30, 31). Par ce biais, une exposition à l'air de l'ordre de l'heure peut être tolérée entre un traitement HF et l'étape de dépôt (32, 33).

Sur Ge, seul un bain HF est appliqué. En effet, il a été montré que le nettoyage de type SC1 n'était pas applicable car il entraîne une gravure du Ge trop importante. Le Ge est beaucoup plus réactif que le Si et son oxyde GeO_2 est soluble dans l'eau (8, 34, 35). De plus, la stabilisation par la liaison Ge-H à la surface après un traitement HF n'est pas aussi efficace que sur Si, car la différence d'électronégativité entre le Ge et le F est inférieure à la différence d'électronégativité entre le Si et le F (les électronégativités du Si, du Ge et du F valent 1,90, 2,01 et 3,98 respectivement) (36, 37). L'oxydation du Ge lorsque qu'il est remis à l'air est donc beaucoup plus rapide que celle du Si, comme le montre la figure 4.20. Le HF seul peut cependant permettre de retirer la plupart de la contamination au carbone sur le Ge (36, 37).

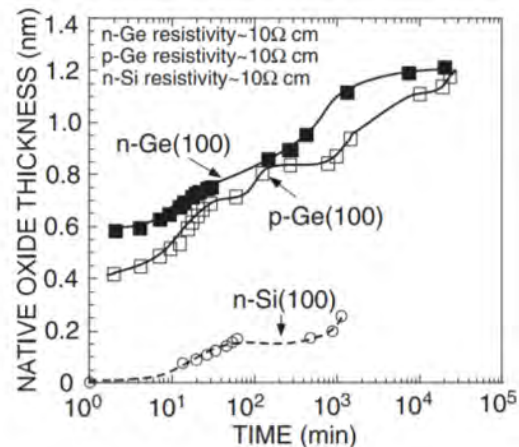


FIGURE 4.20 – Croissance de l'oxyde natif à l'air à la surface du Ge et du Si après des traitements désoxydants (HCl pour le Ge et HF pour le Si) (5).

Les préparations de surface *in situ*, c'est-à-dire sans remise à l'air entre le traitement de la surface et le dépôt sont aussi incluses dans les procédés en complément ou en remplacement des traitements par voie humide. Ceci permet d'éviter le problème de ré-oxydation entre le moment où le nettoyage chimique est fait et le dépôt. Comme la passivation du Ge n'est pas maîtrisée, il est essentiel que les préparations de surface *in situ* fonctionnent bien sur les deux surfaces pour permettre la co-intégration.

Actuellement, le procédé Siconi standard ("Siconi 5 nm – 60 s") est appliqué sur Si et Ge. Nous proposons de comparer son efficacité sur les deux surfaces avec un autre procédé de plasma *in situ* à base d'ions argon (procédé Ar). Le procédé Siconi a été explicité dans le chapitre 2 car c'est celui que nous utilisons pour la préparation des échantillons.

Le procédé Ar est un plasma qui entraîne un bombardement physique à base d'ions Ar^+ de la surface de la plaque. Sur Si, des études ont montré que ce type de traitement pouvait entraîner une détério-

ration de la morphologie de surface (38) et une augmentation de la hauteur de barrière de Schottky à l'interface métal/Si (39). Sur Ge pur, aucune étude n'a pour l'instant été publiée concernant l'effet du bombardement par des ions Ar^+ . Le Ge étant reconnu comme une surface plus sensible que celle du Si (8, 34, 35), le bombardement par des ions Ar^+ est souvent considéré comme trop abrasif pour cette dernière. Cependant, au CEA, plusieurs recettes de traitement Ar ont été développées avec des puissances de plasma plus faibles ayant pour but de ne pas endommager la surface. Dans cette étude, nous testons donc une recette faible puissance.

4.2.2 Plasmas *in situ* sur la surface du Si

Dans cette section, l'impact des traitements Ar et Siconi 5 nm - 60 s sur la morphologie de surface du Si est présenté grâce à des observations AFM. Ensuite l'efficacité de ces traitements sur le nettoyage des éléments carbonés et la désoxydation du Si est évalué par différentes analyses XPS.

Effet sur la morphologie de surface

Les images AFM de la surface du silicium avant et après les traitements de surface par plasma Ar et Siconi sont présentées dans la figure 4.21.

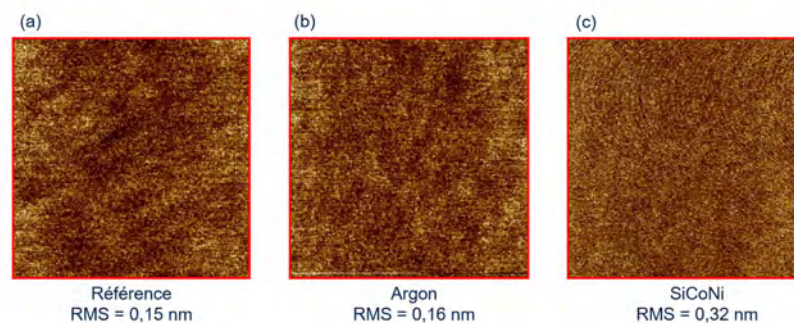


FIGURE 4.21 – Images AFM du Si (scan de $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$) (a) sans traitement (b) après un traitement Ar et (c) après un traitement Siconi 5 nm - 60 s de la surface du Si.

La rugosité de surface est faible pour tous les échantillons ($< 0.2\ \text{nm}$) et aucune différence de morphologie particulière ne ressort entre les différents cas. En revanche, on peut observer que la rugosité est équivalente à celle de l'échantillon de référence après le traitement Ar (RMS = 0.15 nm pour l'échantillon de référence et RMS = 0.16 nm après le traitement Ar). Ce traitement n'endommage donc pas la surface. Après le traitement par Siconi, la rugosité est deux fois plus grande et atteint 0.32 nm. Nous supposons que l'augmentation de rugosité est liée à la croissance de l'oxyde natif à la surface du Si lorsque l'échantillon a été remis à l'air entre le traitement Siconi et la mesure AFM. Nous verrons si cette hypothèse est plausible après la présentation de l'analyse XPS.

4.2.2.1 Nettoyage et désoxydation

Pour évaluer l'efficacité des traitements sur le nettoyage et la désoxydation, les traitements de surface ont été effectués sur une plaque nue dans l'équipement de dépôt avant qu'elle soit transférée sous vide à l'XPS (analyse quasi *in situ*). Deux types d'analyses XPS différentes ont été effectués :

1. une analyse de composition chimique ;
2. une analyse d'environnement chimique des atomes de Si.

Pour connaître la composition chimique à la surface du Si, les pics observés sont ceux qui correspondent au C1s (pour la teneur en carbone), O1s (pour la teneur en oxydes) et Si2p (pour la teneur en Si). La figure 4.22 montre la composition chimique dans les 10 premiers nanomètres à partir de la surface de la plaque de Si sans nettoyage, après un nettoyage par le plasma Ar et après un nettoyage par le procédé Siconi.

Sans traitement, la surface de la plaque est majoritairement composée d'oxygène avec une teneur en élément O de 49.8 % associé au pic O1s. Une part de carbone de 10.5 % est aussi détectée. Le reste est associé au Si (39.7 %). Le traitement Ar permet d'abaisser la part en oxydes à 19.3 %. La teneur en

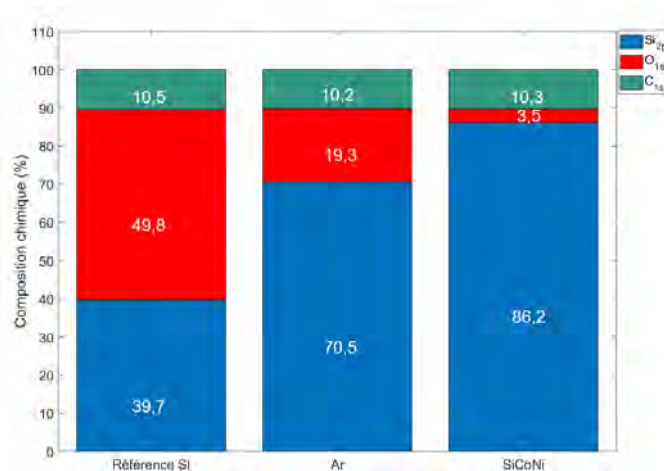


FIGURE 4.22 – Quantification sur les pics XPS donnant accès aux concentrations en élément oxygène, carbone et Si dans les 10 premiers nanomètres en partant de la surface de la plaque de Si sans traitement, après un traitement Ar et après un traitement Siconi 5 nm - 60 s.

carbone reste à 10.2 %. Après le traitement Siconi, la teneur en oxyde est encore plus faible avec 3.5 % associé au pic O1s. De même que pour l'Ar, la teneur en espèces carbonées reste constante.

Or on sait que le traitement Siconi consiste en un retrait sélectif (précisé dans le chapitre 2) qui permet de retirer sélectivement les oxydes de Si. Il n'est donc pas étonnant que ce procédé n'élimine pas les espèces carbonées de manière efficace. C'est d'ailleurs pour cette raison que pour la formation des contacts sur Si à STMicroelectronics, le traitement *in situ* est couplé à un traitement par voie humide au sein d'une séquence incluant une étape de SC1. Cependant, ces teneurs sont à relativiser, car une partie de la matière a été retirée après les traitements.

L'Ar est un procédé non-sélectif, car il grave de manière physique la surface. Augmenter la puissance du plasma Ar permettrait certainement de le rendre aussi efficace que le traitement Siconi. De même, il serait sans doute plus efficace pour l'élimination du C. Cependant, augmenter la puissance du plasma Ar risquerait d'endommager la surface du Ge en particulier.

Les spectres de haute résolution Si2p ainsi que leur déconvolution laissant apparaître les états d'oxydation du Si dans les cas sans traitement, après traitement Siconi et après traitement Ar sont présentés dans la figure 4.23. Les pics de Si_{SC} correspondent au silicium *bulk* (Si-SemiConducteur) et les pics de Si_{Ox} correspondent aux oxydes de silicium.

Dans l'échantillon de référence qui n'a pas subi de traitement, deux pics principaux apparaissent autour de 103 eV et 98.3 eV. Leur déconvolution laisse apparaître que le premier peut être décomposé en un doublet de pic de Si_{Ox} et le deuxième en un doublet de Si_{SC}. Les pics de Si_{Ox} sont beaucoup plus intenses que les pics de Si_{SC} ce qui confirme que la surface entre 0 et 10 nm de profondeur est majoritairement composée d'oxydes de Si. Le spectre XPS d'un substrat de Si oxydé issu de la littérature (article de Himpsel *et al.* (40)) est représenté dans la figure 4.24. Le pic correspondant au degré d'oxydation 4 (Si⁴⁺ dans le composé SiO₂) se trouve à une énergie de liaisons de 103 eV. Dans le spectre correspondant à l'échantillon de référence (figure 4.23.a), le pic d'oxyde est aussi situé à cette énergie. L'échantillon de référence est donc constitué d'une couche d'oxyde natif SiO₂.

Après le traitement par l'Ar (figure 4.23 "Post Ar-extra soft"), le doublet caractéristique du silicium est toujours présent. Un autre pic apparaît autour de l'énergie de liaison de 101.5 eV et est associé à un doublet de composé présentant un niveau d'oxydation inférieur à 4. Aucun pic correspondant au SiO₂ n'est observé. Le traitement Ar a donc été efficace pour retirer l'oxyde SiO₂, mais il reste une part de sous-oxydes. Après le traitement par Siconi, les pics de SiO₂ ne sont pas observés non plus et les pics de sous-oxydes sont très peu présents. Le traitement Siconi est donc efficace pour l'élimination de l'oxyde SiO₂ et des sous-oxydes de Si, comme cela a été démontré dans de nombreuses études (41-46).

La surface post-Siconi est donc mieux désoxydée que la surface post traitement Ar. Or, une surface dénuée d'oxyde est hyper réactive, donc la croissance de l'oxyde natif lors de la remise à l'air des échantillons est sans doute plus marquée sur la surface post-Siconi que sur la surface post traitement Ar. Ceci vient appuyer l'hypothèse émise dans l'analyse AFM pour expliquer la plus grande rugosité

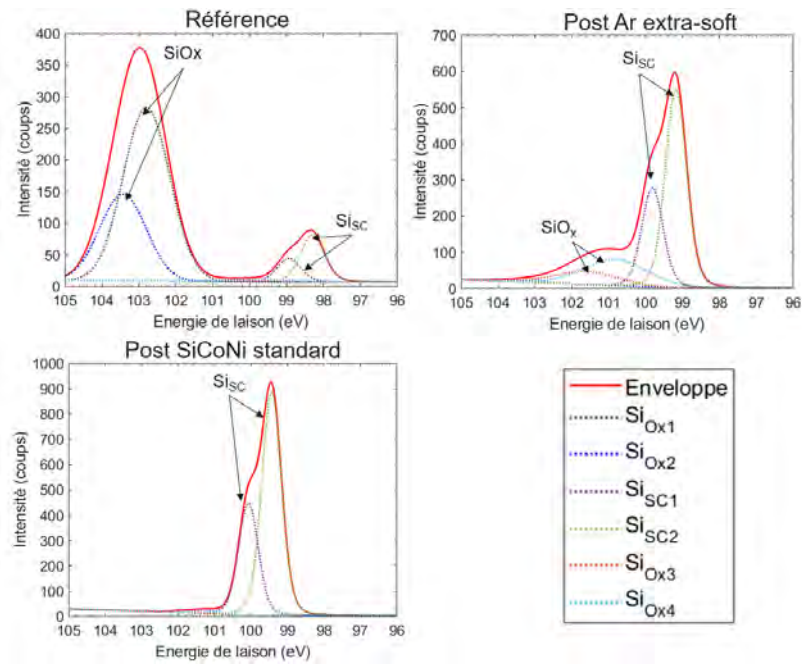


FIGURE 4.23 – Spectre XPS autour du pic Si2p et déconvolution du pic permettant de voir les états d'oxydation du silicium en surface de la plaque.

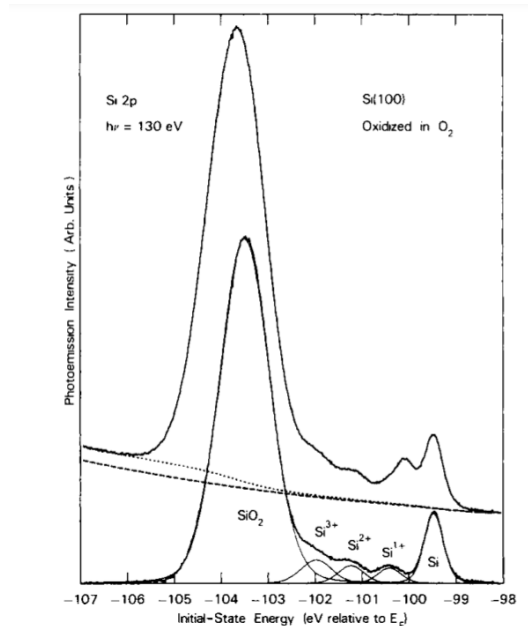


FIGURE 4.24 – Spectre XPS d'un substrat de silicium oxydé (40).

observée à la surface post Siconi (§ 4.2.2) : l'augmentation de la rugosité peut vraisemblablement être liée à la présence de l'oxyde natif en surface.

4.2.3 Plasmas *in situ* sur la surface du Ge

De la même façon que dans la partie précédente sur le Si, nous commençons par présenter l'impact des traitements sur la morphologie de surface de Ge puis l'effet des traitements sur la désoxydation et l'élimination du carbone à la surface du Ge. Les mêmes procédés que sur Si sont testés. En plus du traitement Siconi standard (5nm-60s), deux autres procédés Siconi renforcés sont testés. Dans le procédé "5 nm – 75 s", le recuit final est allongé (étape 3 du procédé décrit dans le chapitre 2, figure 2.6). Dans le procédé "10 nm – 90 s", non seulement le recuit final est allongé, mais en plus, l'étape de gravure est renforcée (étape 2).

4.2.3.1 Effet sur la la morphologie de surface

Les images AFM avant et après les traitements Ar et Siconi 5 nm – 60 s et 10 nm – 90 s sont présentés dans la figure 4.25.

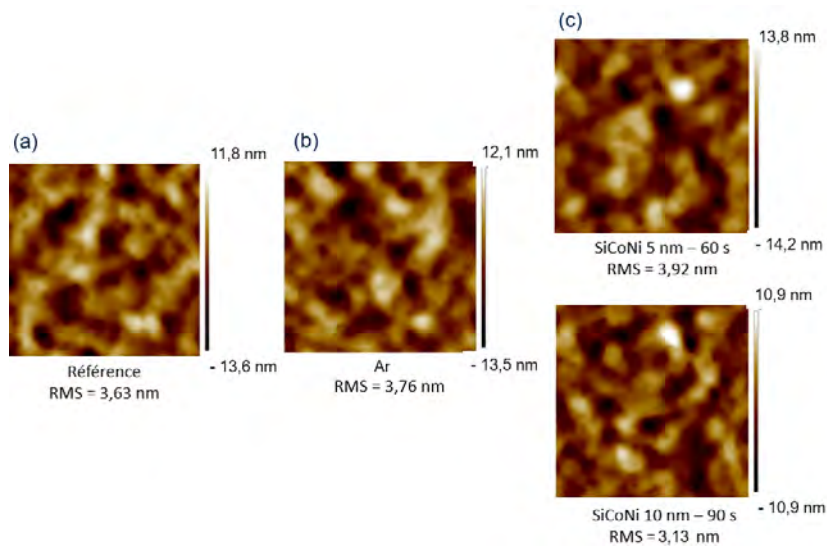


FIGURE 4.25 – Images AFM du Ge (scan : 10 µm x 10 µm) (a) sans traitement (b) après un traitement Ar et (c) après un traitement Siconi 5 nm – 60 s et 10 nm – 90 s de la surface de Ge.

La rugosité est comparable pour les trois cas, en restant entre 3 et 4 nm. De plus, la morphologie vallonnée observée dans la référence ne varie pas entre les trois échantillons. Lorsque le traitement Siconi est renforcé, la rugosité du Ge passe de 3.92 nm à 3.13 nm. Cependant, nous avons observé que la surface vallonnée du Ge épitaxié pouvait entraîner des variations de rugosité de ± 1 nm selon la localisation de l'analyse sur la plaque. Les variations de rugosité observées ici ne sont donc pas significatives.

4.2.3.2 Nettoyage et désoxydation

La figure 4.26 montre la composition chimique dans les 10 premiers nanomètres à partir de la surface de la plaque de Ge sans nettoyage, après un traitement par plasma Argon et après un traitement Siconi. Ce sont les mêmes recettes de plasma que celles utilisées pour le Si.

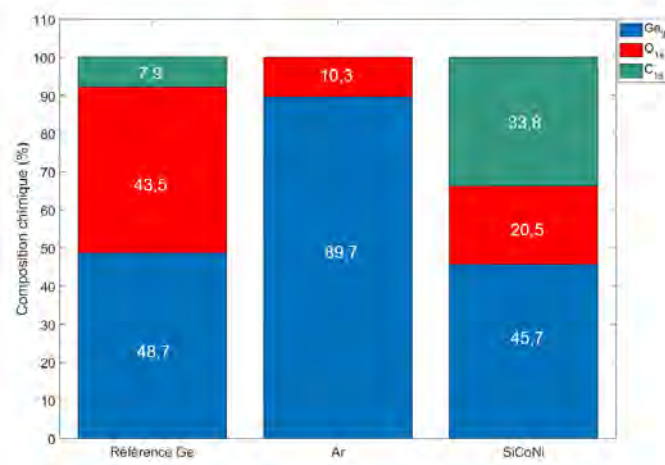


FIGURE 4.26 – Quantification sur les pics XPS O1s, C1s et Ge3d donnant accès aux concentrations en élément oxygène, carbone et Ge dans les 10 premiers nanomètres en partant de la surface de la plaque de Ge sans traitement, après un traitement Ar et après un traitement Siconi 5 nm - 60 s.

Dans l'échantillon non traité, la surface est composée de Ge à 48.7 %, d'oxydes à 43,5 % et de carbone à 7.9 %. Après le nettoyage Ar, le carbone n'est plus détectable. L'oxygène, donc les oxydes, sont aussi

majoritairement éliminés, puisque qu'ils ne représentent plus que 10.3 % de la teneur totale à la surface. En revanche, après le traitement Siconi standard, la teneur en oxygène diminue, mais n'atteint pas une valeur aussi faible que pour le traitement Ar (20.5 %). De plus, la teneur en carbone augmente, ce qui est surprenant.

Nous avons alors mesuré la composition chimique en surface du Ge après les procédés Siconi renforcés afin d'évaluer s'ils pouvaient améliorer le nettoyage de la surface. La figure 4.27 présente les résultats obtenus pour les trois différents procédés Siconi : le standard (5 nm – 60 s), celui avec un plus grand temps de recuit (5 n -75 s) et celui avec le plus grand temps de recuit et de gravure (10 nm – 90 s).

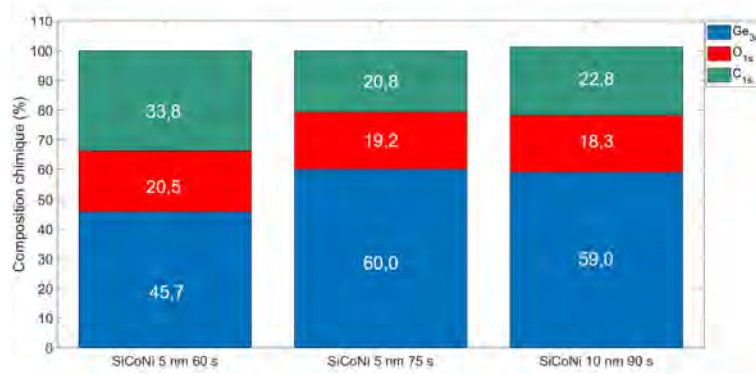


FIGURE 4.27 – Quantification sur les pics XPS O1s, C1s et Ge3d donnant accès aux concentrations en éléments oxygène, carbone et germanium dans les 10 premiers nanomètres de profondeur de la plaque de Ge après 3 différents traitements Siconi : standard (5 nm – 60 s), (5 nm – 75 s) et (10 nm – 90 s).

Lorsque le traitement Siconi est renforcé par un plus long temps de recuit (de 60 s à 75 s), la concentration en Ge augmente de 45.7 à 60 %, la teneur en carbone diminue de 33 à 20.8 % et la teneur en oxyde varie peu, en passant de 20.5 % à 19.2 %. En augmentant encore le temps de recuit et en augmentant le temps de gravure, les teneurs en oxyde et en carbone restent comparables (18.3 % pour la teneur en oxyde et 22.8 % pour la teneur en carbone).

Or, une étude sur les surfaces de SiGe a montré que le traitement par Siconi était efficace sur l'élimination des GeO₂ mais pas sur les sous-oxydes de Ge. Le fait que le renfort du traitement Siconi n'ait pas eu d'effet sur la teneur en oxydes sous-entend qu'il en va de même pour la surface du Ge. Pour compléter cette analyse et vérifier cette hypothèse, la figure 4.28 présente l'analyse de l'environnement chimique du Ge sans traitement après le traitement Ar et après le traitement Siconi 10 nm – 90 s.

Dans le spectre du Ge sans traitement et après la déconvolution, nous distinguons trois pics correspondant au Ge, aux sous-oxydes GeO_x et à l'oxyde le plus stable GeO₂ (6). Après le traitement Ar, les pics de GeO₂ et GeO_x ne sont pratiquement plus observables. Après le traitement Siconi, le pic de GeO₂ est aussi amoindri et le pic de GeO_x est plus intense que dans le cas du traitement Ar. Son intensité est de 2500 coups environ, de même que dans le cas du Ge non traité. Cela confirme que la Siconi ne permet pas d'éliminer les sous-oxydes de Ge.

4.2.4 Bilan pour le Ge et le Si

Pour le Si, les images AFM n'ont pas mis en évidence de détérioration de surface après le traitement Ar. Une légère augmentation de rugosité a été observée sur l'échantillon traité par Siconi (la RMS passe de 0.15 nm à 0.3 nm), mais cela a été lié à l'oxyde natif ayant cru lors de la remise à l'air de l'échantillon et non au procédé en lui-même. Pour le Ge, nous avons conclu qu'aucun des deux traitements n'entraînait une détérioration de la morphologie de surface.

Un bilan graphique des quantifications effectuées sur les surfaces Si et Ge à partir des spectres XPS est proposé dans la figure 4.29. Le graphique (a) représente les rapports O/Si et C/Si et le graphique (b) représente les rapports O/Ge et C/Ge pour différents traitements.

Sur Si (figure 4.29.a), le traitement Siconi est plus efficace que l'Ar pour éliminer les oxydes, avec un ratio O/Si de 0.4 contre 0.27 pour le traitement Ar. Les ratios C/Si sont comparables pour les deux traitements avec un ratio C/Si de 0.12 pour la Siconi et un ratio de 0.14 pour le traitement Ar pour un

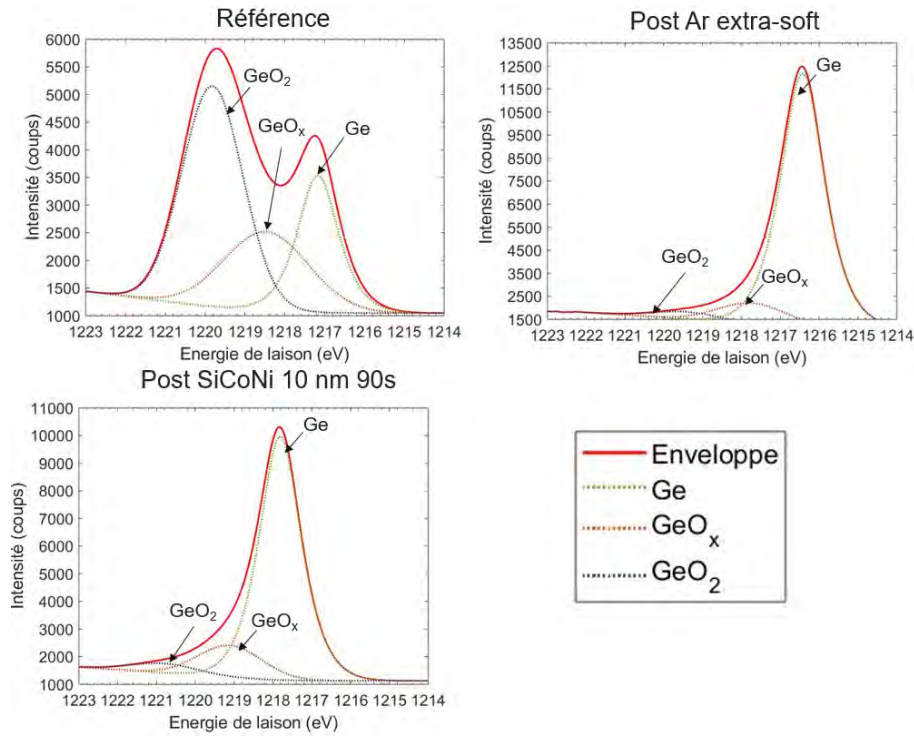


FIGURE 4.28 – Spectre XPS autour du pic Ge2p et déconvolution du pic permettant de voir les états d’oxydation du germanium en surface de la plaque (a) Sans traitement (b) après un traitement Ar (c) après un traitement Siconi 10 nm – 90 s.

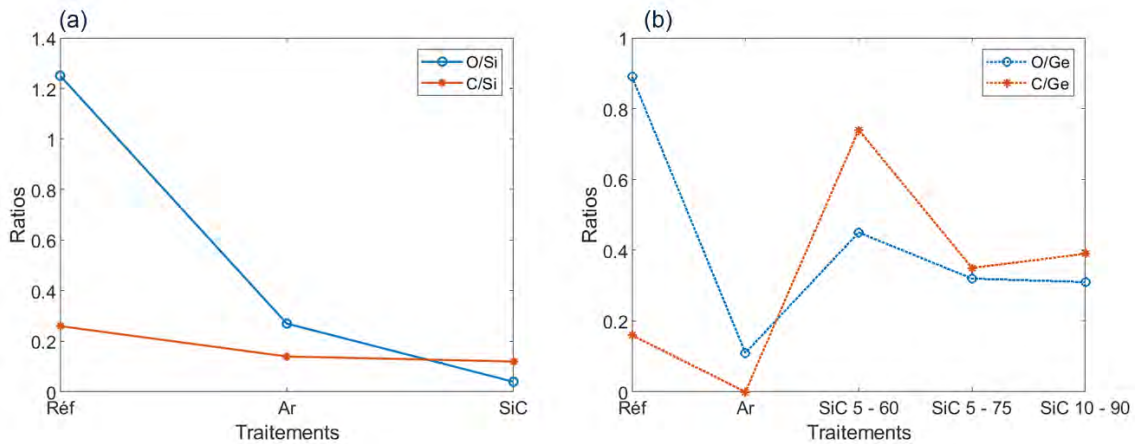


FIGURE 4.29 – Graphique bilan des couvertures de surface (10 premiers nm) par des oxydes (O) et des espèces carbonées (C) (a) du Si et (b) du Ge.

ratio de 0.26 sans traitement. Les deux traitements ont donc une efficacité limitée pour l’élimination de la contamination au carbone.

Sur Ge (figure 4.29.b), on observe que c’est l’Ar qui est le plus efficace pour l’élimination de l’oxyde, avec un ratio O/Ge de 0.11 contre un ratio de 0.45 pour la Siconi. En augmentant le temps de recuit et de gravure, la désoxydation ne s’améliore pas significativement. Ceci vient du fait que la Siconi ne réagit pas avec les sous-oxydes GeO_x , comme conclu dans le paragraphe 4.2.3.2. Le carbone n’est plus détectable après l’application du plasma Ar : il reste donc en très faible quantité. En revanche, le ratio C/Ge augmente de 0.16 à 0.74 après le traitement Siconi 5 nm – 60 s. L’augmentation est moins forte, mais se reproduit pour les autres traitements Siconi appliqués.

Sur des surfaces de SiGe (40 %) il a été montré que la Siconi ne permettait pas d’éliminer la contamination carbone (37). Nous supposons donc que c’est aussi le cas pour les surfaces de Ge. Cependant,

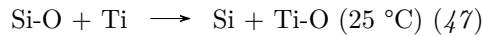
l'augmentation du ratio C/Ge n'a pas été observée dans le cas du SiGe. Nous ne savons pas expliquer cette augmentation de ratio.

Pour résumer, en se basant sur les analyses XPS, nous pouvons classer les traitements en fonction de la quantité d'oxyde et de carbone restant à la surface du Si et du Ge après les traitements de la manière suivante :

- pour la quantité d'oxydes à la surface du Si : Siconi < Ar < Sans traitement
- pour la quantité de carbone à la surface du Si : Ar \approx Siconi \approx Sans traitement
- pour la quantité d'oxydes à la surface du Ge : Ar < Siconi < Sans traitement
- pour la quantité de carbone à la surface du Ge : Ar < Sans traitement < Siconi.

Il n'y a donc pas de procédé commun "évident", aussi efficace sur une surface que sur l'autre qui ressort de cette étude. Or, la présence de contaminants et d'oxydes à la surface peut, selon les cas, impacter la formation des siliciures et germaniures et donc sur le procédé de formation des contacts.

Dans le cas du Ti/Si, une épaisseur d'oxyde critique a été déterminée, au-dessus de laquelle l'oxyde joue un rôle important dans la formation des siliciures de Ti (47). Elle correspond à l'épaisseur à partir de laquelle la provenance du Si pour former le TiSi₂ vient majoritairement de l'oxyde SiO₂ par rapport au Si. Elle a été quantifiée à 5 ± 1 nm. Au-dessus de cette épaisseur, les atomes de Si venant du substrat vers le Ti sont ralentis (barrière à la diffusion). Les liaisons Ti-O se forment plus rapidement que les liaisons Ti-Si par la réaction suivante :



La présence de la couche de SiO₂ à l'interface dans le système Ti/Si engendre alors une plus grande épaisseur de TiO_x et une plus faible épaisseur de TiSi₂ (47-49).

Dans le cas du Ge, d'après Ohta *et al.* (50) qui ont fait une analyse de l'interface GeO₂/Ti, une réaction d'oxydo-réduction entre les deux composés a lieu pendant le dépôt du Ti à température ambiante telle que :



Les oxydes de Ti formés sont principalement des sous-oxydes TiO_x ($x < 2$). La variation d'énergie de Gibbs de la réaction 4.1 est, en effet, supérieure pour la formation du TiO par rapport au TiO₂ (-270 kJ/mol et -200 kJ/mol respectivement) (50). On peut alors se poser la question : est-ce que cela a impact déterminant sur la séquence de phase dans le système Ti/Ge et donc sur la formation des contacts par réaction à l'état solide ? Dans la section suivante, nous tentons de répondre à cette question en présentant une comparaison de l'impact des traitements Siconi et Ar sur la séquence de phase Ti/Ge.

4.2.5 Impact des traitements *in situ* sur l'évolution du système Ti/Ge

Il est possible que de la même façon que cela a été observé dans le système Ti/Si (47-49, 51), la préparation de surface ait un impact sur les mécanismes de formation des phases dans le système Ti/Ge. Pour étudier cet impact, nous avons élaboré trois empilements TiN/Ti/Ge en pleine plaque avec les trois différentes conditions de préparation de surface *in situ* à l'étude dans cette section : (1) pas de traitement, (2) traitement Ar et (3) traitement Siconi 5 nm – 60 s. Une épaisseur de 300 nm de Ge a été épitaxiée sur Si à STMicroelectronics, puis une couche de 17.5 nm de Ti et une couche de 10 nm de TiN par PVD ont été déposées au CEA, dans le même équipement que celui utilisé pour les différentes préparations de surface. Ensuite, une analyse de l'évolution des systèmes avec la température a été effectuée par XRD *in situ* sur une gamme de température allant de la température ambiante à 900 °C.

Diffraction des rayons X *in situ*

La figure 4.30 présente les résultats de XRD *in situ* obtenus sur le système TiN/Ti/Ge avec les différentes préparations de surface. Le mode d'analyse est *out-of-plane* (OOP) et un diffractogramme est obtenu tous les 5 °C entre 40 °C et 900 °C. Nous avons pu noter que ces échantillons n'ont pas connu la même détérioration (délamination des couches) que dans le cas de l'analyse *in situ* du système TiN/Ti/p-Ge dans le chapitre 3. Nous avons alors pu obtenir des diffractogrammes jusqu'à 900 °C (contre 750 °C dans l'analyse *in situ* du chapitre 3). La différence entre les deux séries vient du fait qu'un autre équipement et d'autres techniques de dépôts ont été utilisées puisque l'étude sur les traitements *in situ* a été réalisée avec un équipement de dépôt du CEA et non de STMicroelectronics. Pour comparer les échantillons entre eux, nous nous basons sur celui traité par un plasma Ar (a) car d'après les analyses XPS (§ 4.2.4), ce traitement a permis d'obtenir une surface de Ge avec le moins d'oxyde et le moins de carbone. C'est donc la surface la plus "neutre".

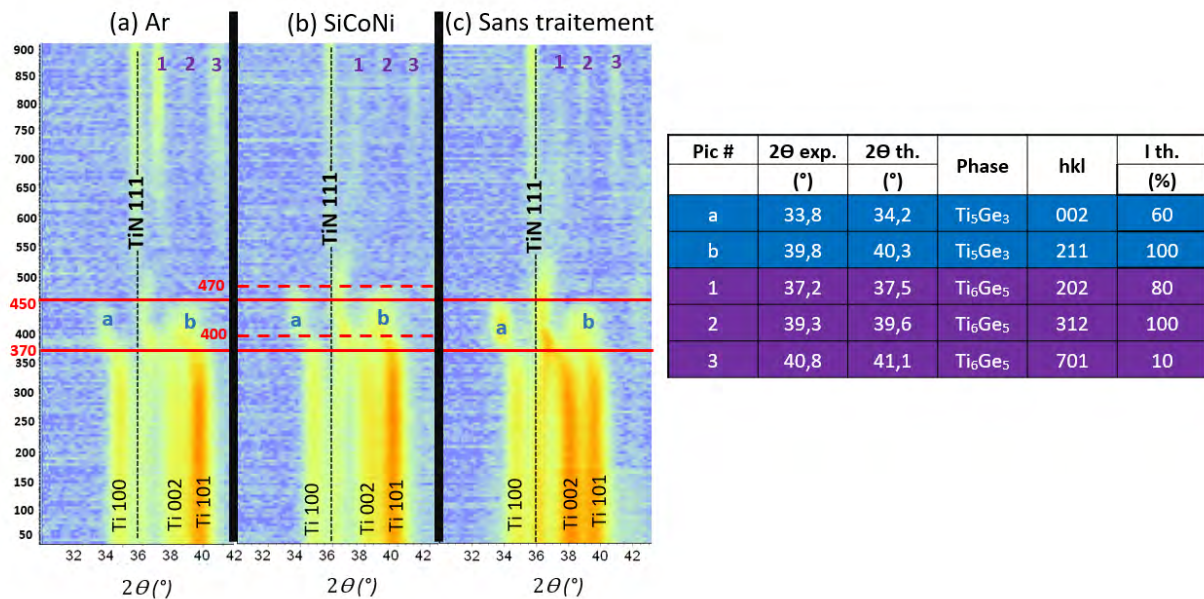


FIGURE 4.30 – XRD *in situ* en mode OOP de l'empilement TiN/Ti/p-Ge (a) avec un traitement par plasma Argon (b) avec un traitement Siconi 5 nm – 60 s et (c) sans préparation de surface.

Dans les trois échantillons, un pic apparaît sur toute la gamme de température à un angle 2θ autour de 36° . Il correspond à la raie 111 du TiN théoriquement située à $2\theta=36.7^\circ$. De plus, trois pics correspondants aux raies Ti 100, Ti 002 et Ti 101 apparaissent jusqu'à la température de 360°C , aux angles 35° , 38.4° et 40.1° respectivement. Différentes intensités relatives entre les pics de Ti sont observées selon les cas. Pour rappel, plus un pic est intense et plus il tend vers la couleur rouge.

- Dans le cas du traitement Ar (a), les pics associés aux raies 100 et 002 sont équivalents en terme d'intensité. Le pic 101 est le plus intense.
- Dans le cas du traitement Siconi (b), nous pouvons classer les pics par ordre décroissant d'intensité tel que : $101 > 002 > 100$.

- Dans le cas où aucun traitement de préparation de surface n'a été appliqué avant le dépôt (c), les pics associés aux raies 101 et 002 sont les plus intenses et sont aussi intenses l'un que l'autre. Le pic de la raie 100 est le moins intense.

Or, dans les fiches de références, la raie Ti 101 est la plus intense (100 % d'intensité relative) et les raies Ti 100 et 002 ont une intensité relative équivalente qui vaut environ 30 % (PDF 00-005-0682). Le cas (a) est donc celui qui est le plus proche des fiches PDF et le cas (c), sans traitement, est le plus éloigné. Nous en discuterons dans la partie suivante.

Lorsque les pics de Ti disparaissent, un pic apparaît à $2\theta = 33.8^\circ$ (Pic a) et un autre à $2\theta = 39.8^\circ$ (Pic b) dans les trois cas. Ils disparaissent ensuite en faveur de la croissance simultanée de 3 pics (#1, #2 et #3) à $2\theta = 37.2^\circ$, 39.3° et 40.8° respectivement. De la même façon que dans l'analyse du système Ti/p-Ge *in situ* décrite dans le chapitre 3, les premiers pics sont associés aux raies 002 et 211 de la phase Ti_5Ge_3 et les trois pics (#1, #2 et #3) sont associés aux raies 202, 312 et 701 respectivement de la phase Ti_6Ge_5 . Pour les échantillons (a) et (c), la phase Ti_5Ge_3 apparaît à $370^\circ C$ environ et disparaît à $450^\circ C$. En revanche, pour l'échantillon traité par Siconi, le pic associé à la phase Ti_5Ge_3 n'apparaît clairement qu'à $400^\circ C$ et il ne disparaît qu'à $470^\circ C$. Un retard dans le début de la séquence de phase semble donc être pris lorsque l'échantillon est traité par Siconi. Le début de croissance de la phase Ti_6Ge_5 est difficile à définir, car le rapport [signal]/[bruit] est faible. Cependant, nous considérons qu'elle remplace la phase Ti_5Ge_3 , donc que sa croissance débute lorsque la décroissance des pics de Ti_5Ge_3 commence. Enfin, les pics #1, #2 et #3 associés à la phase Ti_6Ge_5 sont plus marqués dans le cas de l'échantillon traité par un plasma Ar.

Pour résumer, la séquence de phase Ti/Ge est la même dans les trois cas étudiés (sans préparation de surface du Ge, avec un traitement Siconi et avec un traitement Ar). La phase Ti_5Ge_3 est la première à se former et elle est rapidement remplacée par la phase Ti_6Ge_5 , présente jusqu'à $900^\circ C$. Les différences principales observées entre les différentes conditions de préparation de surfaces sont :

- des rapports d'intensité des pics de Ti comparables avec ceux de références lorsque les échantillons sont traités, mais pas dans le cas où aucun traitement n'a été appliqué ;
- une plus haute température de transition (de $20^\circ C$ à $30^\circ C$) pour la formation des phases Ti_5Ge_3 et Ti_6Ge_5 dans le cas du traitement par Siconi ;
- des pics de Ti_6Ge_5 plus intenses dans le cas du traitement Ar.

Ces résultats sont discutés dans le paragraphe suivant.

4.2.6 Discussions

4.2.6.1 Séquence de phase Ti/Ge et traitements de surface

Nous notons d'abord que la séquence de phase Ti/Ge observée confirme celle que nous avons déduite de l'analyse par XRD *in situ* du système dans le chapitre 3. Il est aussi intéressant de noter que même sans traitement, les réactions ont lieu. Cela peut-être lié à la grande solubilité et diffusivité de l'oxygène dans le Ti. En effet, Yu *et al.* ont montré que 5 nm de Ti pouvait retirer 1 nm d'oxyde de Ge (52).

Concernant les rapports d'intensités des pics de Ti, rappelons que lorsque l'échantillon n'est pas traité, la surface est composée de GeO_2 , GeO_x et C. La présence des contaminants a probablement impacter l'interaction entre le Ti et le Ge lors du dépôt du Ti et donc l'orientation cristallographique des grains de Ti. En effet, lors d'un dépôt métal par PVD, l'arrangement des atomes s'adapte à la cristallinité du substrat. De plus, lors d'étude sur l'effet des contaminants sur la séquence de phase Ti/Si, il a été montré qu'à basse température ($< 500^\circ C$) les contaminants empêchaient le mélange des espèces Ti et Si pour la formation d'une couche amorphe (53). Si tel est le cas dans le système Ti/Ge, la présence des contaminants entraînerait une interface entre le Ti et le Ge différente, donc une orientation des pics de Ti différente.

Concernant la plus haute température de transition pour la formation des phases observée pour l'échantillon traité par Siconi, nous pourrions supposer que les sous-oxydes GeO_x restant après le procédé Siconi réagissent avec le Ti, et forment une barrière à la diffusion pour le Ge, entraînant ce léger retard. Néanmoins, ces derniers n'ont pas eu d'impact sur les températures de transition dans le cas de l'échantillon non traité, donc l'hypothèse n'est pas retenue.

Nous avons aussi observé que la teneur en carbone augmentait à la surface du Si après le traitement par Siconi. D'après Taubenblatt *et al.* (54), les résidus chimiques de C n'impactent pas la siliciuration dans le système Ti/Si, mais une couche de SiC de 5 Å à l'interface entre le Ti et le Si la bloque complètement.

Par analogie avec le système Ti/Si, nous supposons alors que la contamination carbone accrue du Ge après le procédé Siconi a entraîné une barrière à la diffusion pour le Ge, de même que la couche de SiC pour le Si dans le cas décrit par Taubenblatt *et al.*

Enfin, le fait que les pics correspondant à la phase Ti_6Ge_5 soient plus marqués dans le cas de l'échantillon traité à l'Ar peut être lié à la meilleure désoxydation et décontamination de la surface par cette technique de préparation. La probable réduction d'une partie des oxydes de Ge par le Ti à basse température (comme vu dans le paragraphe précédent) a pu laisser moins de Ti disponible pour la réaction Ti/Ge et donc pour la formation de la phase Ti_6Ge_5 .

Des analyses complémentaires seraient nécessaires pour mieux comprendre les mécanismes en jeu, mais nous pouvons conclure que la séquence de phase Ti/Ge est globalement peu affectée par les différents traitements de surface *in situ* appliqués avant le dépôt Ti/TiN. La température de transition entre les phases est décalée de 20 à 30 °C vers les plus hautes températures dans le cas du traitement Siconi. Nous en avons déduit que cela venait de l'augmentation de la contamination au carbone à la surface du Ge observée sur les échantillons traités par ce procédé.

4.2.6.2 Choix d'un procédé commun au Si et Ge

Le procédé Siconi est le plus standard et celui existant sur les procédés actuels et nous avons confirmé son efficacité sur la désoxydation de la surface du Si. Sur le Ge, l'Ar a été montré comme plus efficace, surtout pour éliminer les contaminants carbonés. De plus, nous avons vu qu'il n'était pas possible d'appliquer le traitement SC1, utilisé sur Si pour la décontamination carbone, sur Ge. Cependant, le HF peut aussi être une solution pour éliminer ces contaminants, comme cela a été montré sur les surfaces de Si ou de SiGe (55). Le Ge étant une surface plus sensible que le Si, l'effet de ce traitement HF sur la surface du Ge a été vérifié. Les images AFM dans la figure 4.31 présentent l'état de la surface de Ge avant et après le traitement. La morphologie est équivalente et la mesure de la rugosité aussi : le traitement HF n'endommage donc pas la surface du Ge.

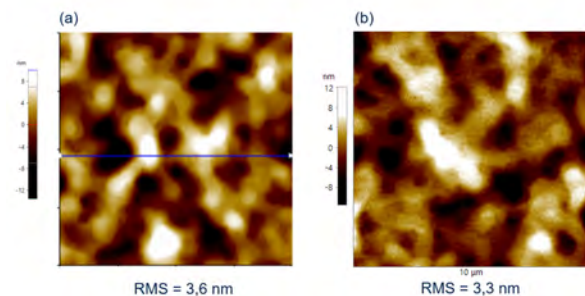


FIGURE 4.31 – Images AFM du Ge (scan de 10 µm x 10 µm) (a) sans traitement et (b) après un traitement HF de la surface de Ge, observé à STMicronics.

De plus, les différents traitements de surface *in situ* n'induisent pas un changement de séquence de phase déterminant dans le système Ti/Ge d'après notre observation par XRD *in situ* alors qu'il a été montré que les impuretés à l'interface Ti/Si pouvaient fortement endommager le processus et la qualité de la siliciuration (56). Nous faisons alors le choix de la séquence HF – Siconi comme compromis pour la co-intégration. Dans la partie suivante, nous évaluons l'efficacité de cette séquence en observant par ToF-SIMS les interfaces Ti/Si et Ti/Ge ayant subi ce traitement.

4.2.7 Effets d'une séquence de préparation de surface commune sur les interfaces Ti/Si et Ti/Ge

Dans cette section, nous présentons l'effet d'une même séquence de préparation de surface HF – Siconi sur les systèmes TiN/Ti/Si et TiN/Ti/Ge avant recuit grâce à des analyses ToF-SIMS. La séquence HF – Siconi a été étudiée sur la surface SiGe (55, 57), la surface GeSn (58), les matériaux III-V (59), mais jamais sur Ge et encore moins de manière parallèle sur Ge et Si. La solution de HF utilisée est diluée à 0,5 %. La Siconi utilisée est la Siconi standard (5 nm – 60 s). Le temps d'attente entre le nettoyage HF et l'entrée dans la machine de dépôt embarquant la Siconi a été de 5 minutes.

4.2.7.1 Interface Ti / Si

Dans la figure 4.32, les profils des espèces Ti, Si, TiO, N, C et O mesurés par ToF-SIMS sont présentés dans des échantillons de TiN (10 nm)/Ti (17,5 nm)/Si dont la surface n'a pas subi de traitement et après avoir été soumise au traitement HF – Siconi. Dans les deux échantillons, les interfaces TiN/Ti et Ti/Si sont mises en évidence au niveau des points d'inflexion des courbes.

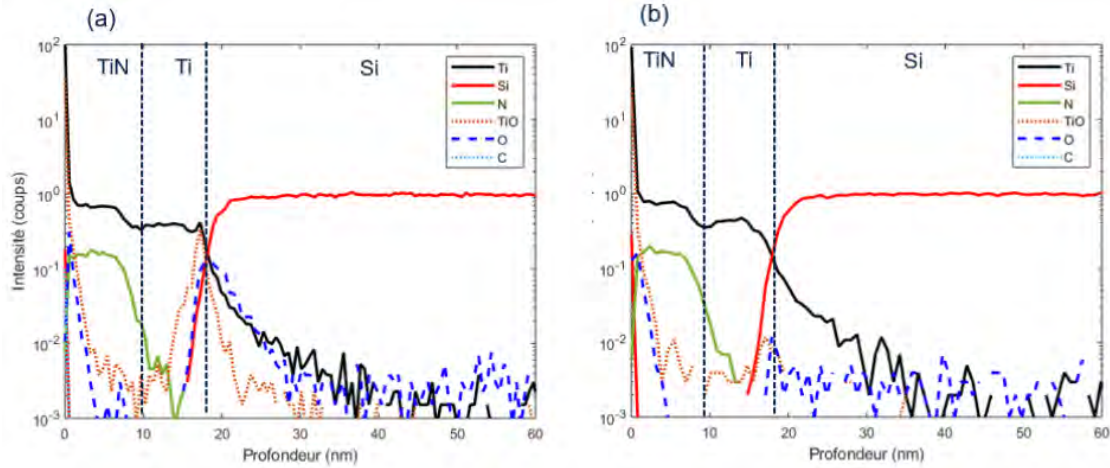


FIGURE 4.32 – Profils des espèces N, O, TiO, Ti, C et Si acquis au ToF-SIMS de l'empilement TiN/ Ti/ Si (a) sans préparation de surface avant dépôt Ti/TiN et (b) avec une préparation de surface HF – Siconi avant le dépôt Ti/TiN.

Dans l'échantillon sans traitement (a), un pic de TiO est observé à l'interface entre le Ti et le Si. Le signal correspondant à l'oxygène seul est aussi visible : celui-ci peut être lié aux oxydes de Ti ou de Si. Il est décalé de 2 nm environ vers la droite par rapport au profil de TiO, ce qui correspond à une couche d'oxyde plus profonde de 2 nm : il est donc en partie lié à l'oxyde de Si. Il est intéressant de voir qu'une partie de l'oxyde ait participé à l'oxydation du Ti. Cela confirme que la réaction 4.2.4 a eu lieu. Après le traitement HF – Siconi (figure 4.32.b), les signaux du TiO et O sont assimilables au bruit. Cela signifie que la désoxydation a été efficace sur Si. Le signal associé au carbone n'est pas détecté dans les échantillons : il est donc en très faible quantité avant le traitement.

4.2.7.2 Interface Ti / Ge

Sur la figure 4.33, les profils des espèces Ti, Ge, TiO, N et O mesurés par ToF-SIMS sont présentés dans des échantillons de TiN (10 nm)/Ti (17,5 nm)/Ge avec ou sans préparation de surface HF – Siconi. Les interfaces TiN/Ti et Ti/Ge sont mises en évidence de la même façon que pour le système sur TiN/Ti/Si.

Sans préparation de surface, les pics de TiO et O sont clairement visibles à l'interface Ti/Ge. De même que dans l'empilement sur Si, le signal associé à l'oxygène est décalé vers la droite par rapport au signal de TiO : il peut donc être associé en partie aux oxydes de Ge. Un faible signal correspondant au carbone est aussi visible à l'interface Ti/Ge.

Dans l'échantillon avec la préparation de surface, le signal du TiO est plus faible que celui sans traitement (0,1 coups contre 2 coups), mais il reste détectable. Cela vient probablement d'une ré-oxydation entre le HF et l'entrée dans la machine de dépôt qui a entraîné la croissance de sous-oxyde de Ge à la surface. Comme montré précédemment (§ 4.2.3.2), la Siconi n'a pas permis d'éliminer le GeO_x , d'où la présence d'oxygène à l'interface Ge/Ti après le dépôt. Ensuite, de même que dans le cas du Si, les liaisons Ti-O se sont probablement formées en cassant les liaisons Ge-O présentes avant le dépôt. Cependant, nous avons montré que cet oxyde n'avait pas d'impact déterminant sur la séquence de phase Ti/Ge.

Le carbone n'est plus détecté, ce qui indique que la séquence HF – Siconi a bien permis d'éliminer le carbone. La Siconi n'étant pas responsable de cette élimination, nous concluons que c'est le nettoyage humide à base de HF qui a permis de les éliminer. Or, nous avons supposé que le faible décalage de température de formation des phases, observé dans le cas du traitement Siconi, était lié à la présence de carbone. L'enchaînement HF – Siconi permettra donc d'éviter ce léger décalage.

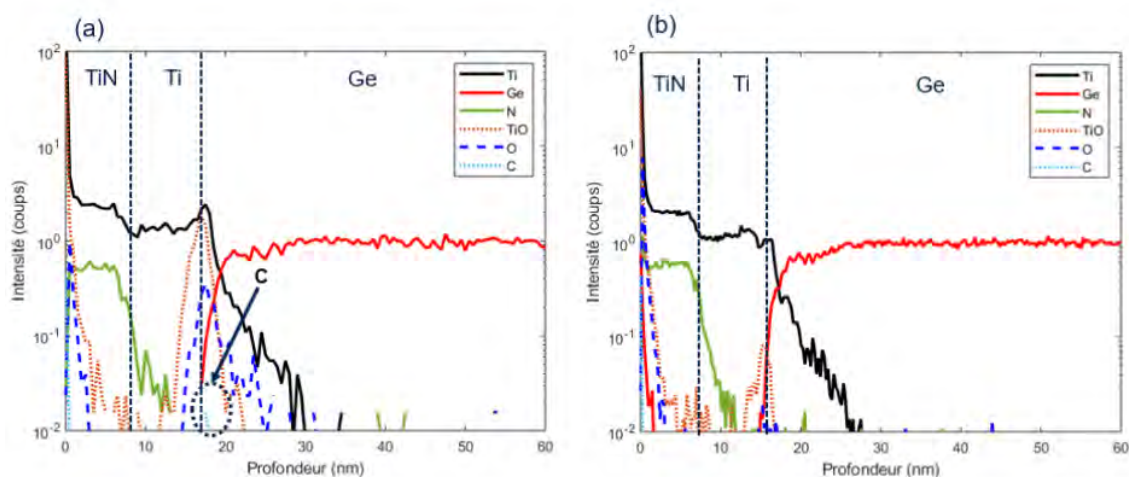


FIGURE 4.33 – Profils des espèces N, O, TiO, Ti, C et Ge acquis au ToF-SIMS dans l'empilement TiN/Ti/Si (a) sans préparation de surface avant dépôt Ti/TiN et (b) avec une préparation de surface HF – Siconi avant le dépôt Ti/TiN.

Pour conclure, la séquence HF – Siconi est satisfaisante sur Si et Ge pour retirer l'oxyde et le carbone en surface. Cela vient conforter le choix du compromis de plasma *in situ* choisi dans la partie 4.2.6.2.

4.2.8 Conclusion de l'étude

Dans cette étude, nous avons évalué l'impact des traitements de surface Ar et Siconi sur Si et Ge. Les images AFM n'ont pas mis en évidence de détérioration de surface dans les deux cas et pour les deux surfaces. Sur Si, nous avons démontré que le procédé Siconi était le plus efficace pour désoxyder la surface. Sur Ge, c'est l'Ar qui est le plus efficace pour retirer les éléments carbonés et les oxydes de la surface. Cependant, nous avons montré que quel que soit le traitement appliqué (Siconi ou Ar), la séquence de phase Ti/Ge est peu impactée. Le procédé Siconi a donc été choisi comme traitement *in situ* commun. Pour la partie traitement humide de la séquence, nous avons choisi d'appliquer un traitement HF sur Si et Ge, car le SC1 entraîne une gravure du Ge. En appliquant cette séquence aux systèmes Ti/Si et Ti/Ge en pleine plaque 300 mm, nous avons vérifié l'état des interfaces. Cela nous a permis de montrer que la séquence HF – Siconi permettait d'obtenir une interface sans oxydes du côté Si et un nettoyage partiel de la couche d'oxyde de Ge complété par une oxydation de la couche de Ti du côté du Ge. Ce résultat est en accord avec les conclusions de l'étude XPS montrant que le procédé Siconi n'élimine pas les sous-oxydes de Ge.

Les apports de connaissances de cette étude peuvent être résumés en plusieurs points :

1. la Siconi n'élimine pas les sous-oxydes de Ge ;
2. le traitement Ar utilisé n'élimine pas les sous-oxydes de Si ;
3. ni le traitement Siconi, ni le traitement Ar et ni le traitement HF ne détériore les surfaces du Ge ;
4. la Siconi entraîne une augmentation de la contamination au carbone à la surface du Ge, que nous n'avons pas su expliquer ;
5. ce carbone en plus grande quantité à la surface entraîne un décalage de 20 °C à 30 °C des températures de formation des germaniures vers les hautes températures ;
6. les oxydes natifs de Ge n'entravent pas la séquence de phase Ti/Ge ;
7. l'utilisation de la séquence HF – Siconi permet d'éliminer les oxydes en grande partie à l'interface Ti/Si et partiellement à l'interface Ti/Ge et elle permet d'éliminer les traces de C sur le Ge.

Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, nous nous sommes concentrés sur les étapes précédant la germaniuration et sili-
curation lors de la formation des contacts sur Si et Ge. Dans la première partie, l'impact du dopage
B du Ge sur la formation des contacts Ti/Ge a été étudié. Nous avons pu observer que le dopage par
implantation appliqué initialement dans le produit n'avait pas d'impact sur la présence des phases aux
différentes températures, mais qu'elle avait un impact sur la proportion de TiGe_2 et sur la morphologie
des échantillons recuits à 850 °C, avec de plus grandes poches de TiGe_2 formées, une plus fine couche
de Ti_6Ge_5 sous le TiN et une présence de cercles rugueux marquant la présence de la phase TiGe_2 plus
marquée dans le cas où il n'y avait pas de dopants. Cela a été expliqué par la barrière à la diffusion induite
par l'accumulation des dopants aux interfaces lors de la germaniuration. En conclusion et perspective
de l'étude, le dopage *in situ* a été proposé afin de permettre une meilleure répartition des dopants pour
une faible résistivité de contact, une meilleure qualité du Ge et donc un meilleur fonctionnement du
dispositif.

Dans la deuxième partie, nous nous sommes focalisés sur l'étape de préparation de surface avant le dépôt
Ti/TiN. La nécessité de trouver un procédé commun aux deux surfaces et les difficultés qui en découlent
ont été expliquées. Une étude par XPS a permis de comparer l'efficacité de différents traitements *in situ*
avant le dépôt métal (Siconi et plasma Argon) sur la décontamination et la désoxydation des surfaces
Si et Ge. Des observations par AFM ont permis de vérifier que ces traitements ne détérioraient pas
les surfaces. Nous avons alors proposé d'utiliser une séquence HF – Siconi pour les deux surfaces. Des
mesures par ToF-SIMS ont montré que les oxydes ont été éliminés en grande partie à l'interface Ti/Si et
partiellement à l'interface Ti/Ge grâce à ce procédé. Nous avons aussi montré que ces oxydes n'influaient
pas sur la séquence de phase Ti/Ge et que la séquence HF-Siconi permettait d'éliminer le C en surface
du Ge.

Pour la fabrication du lot électrique, dont les résultats de test seront présentés dans le chapitre suivant,
nous avons donc utilisé ces deux propositions pour la co-intégration des contacts sur Si et Ge : dopage
bore *in situ* du Ge et préparation de surface HF – Siconi commune avant le dépôt du Ti/TiN.

Références

1. Y. S. SUH *et al.*, *IEEE transactions on electron devices* **52**, 2416-2421 (2005).
2. S. UPPAL *et al.*, *Journal of Applied Physics* **90**, 4293-4295 (2001).
3. P. TSOUROUTAS, D. TSOUKALAS, I. ZERGIOTI, N. CHERKASHIN, A. CLAVERIE, *Materials Science in Semiconductor Processing* **11**, 372-377 (2008).
4. C. O. CHUI, K. GOPALAKRISHNAN, P. B. GRIFFIN, J. D. PLUMMER, K. C. SARASWAT, *Applied physics letters* **83**, 3275-3277 (2003).
5. S. K. SAHARI *et al.*, *Japanese Journal of Applied Physics* **50**, 04DA12 (2011).
6. K. PRABHAKARAN, T. OGINO, *Surface Science* **325**, 263-271 (1995).
7. X.-J. ZHANG *et al.*, *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films* **11**, 2553-2561 (1993).
8. P. PONATH, A. POSADAS, A. DEMKOV, *Applied Physics Reviews* **4**, 021308 (2017).
9. J. LAW, P. MEIGS, *Journal of The Electrochemical Society* **104**, 154 (1957).
10. K. PRABHAKARAN, F. MAEDA, Y. WATANABE, T. OGINO, *Applied Physics Letters* **76**, 2244-2246 (2000).
11. A. TORIUMI *et al.*, *Microelectronic Engineering* **86**, 1571-1576 (2009).
12. K. KITA *et al.*, *Applied surface science* **254**, 6100-6105 (2008).
13. M. KOBAYASHI *et al.*, *Journal of Applied Physics* **106**, 104117 (2009).
14. S. UPPALL *et al.*, *Journal of Applied Physics* **90** (2001).
15. A. SATTI *et al.*, *Applied Physics Letters* **87**, 172109 (2005).
16. Y.-L. CHAO, S. PRUSSIN, J. C. S. WOO, R. SCHOLZ, *Applied Physics Letters* **87**, 142102 (2005).
17. J. O. BORLAND, P. T. KONKOLA, *20th International Conference on Ion Implantation Technology (IIT)*, 1-4 (2014).
18. B. IMBERT, thèse de doct., Grenoble INP, 2009.
19. K. HOUMMADA, thèse de doct., Université Paul Cézanne-Aix-Marseille III, 2007.
20. Y.-L. JIANG, A. AGARWAL, G.-P. RU, X.-P. QU, B.-Z. LI, *The Fourth International Workshop on Junction Technology, 2004. IWJT'04.*, 139-142 (2004).
21. P. REVESZ, J. GYIMESI, E. ZSOLDOS, *Journal of Applied Physics* **54**, 1860-1864 (1983).
22. C. OSBURN *et al.*, *Journal of the Electrochemical Society* **135**, 1490 (1988).
23. P. GAS, V. DELINE, F. d 'HEURLE, A. MICHEL, G. SCILLA, *Journal of applied physics* **60**, 1634-1639 (1986).
24. V. PROBST *et al.*, *Journal of applied physics* **70**, 693-707 (1991).
25. C. FITZ, M. GOLDBACH, A. DUPONT, S. SCHMIDBAUER, *Microelectronic engineering* **82**, 460-466 (2005).
26. K. YANAGIHARA, S. HAYASHI, *Journal of Surface Analysis* **9**, 408-411 (2002).
27. K. WEDDERHOFF, M. OGIEWA, A. SHARIQ, S. TEICHERT, *AIP Conference Proceedings* **1395**, 74-79 (2011).
28. M. LEMANG, thèse de doct., Aix-Marseille, 2018.
29. H. YU *et al.*, *IEEE Electron Device Letters* **37**, 482-485 (2016).
30. Y. CHABAL, G. HIGASHI, K. RAGHAVACHARI, V. BURROWS, *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films* **7**, 2104-2109 (1989).
31. X. ZHANG, E. GARFUNKEL, Y. CHABAL, S. CHRISTMAN, E. CHABAN, *Applied physics letters* **79**, 4051-4053 (2001).
32. A. ABBADIE *et al.*, *Applied surface science* **225**, 256-266 (2004).
33. V. DESTEFANIS, J. HARTMANN, M. HOPSTAKEN, V. DELAYE, D. BENSACHEL, *Semiconductor science and technology* **23**, 105018 (2008).
34. S. RIVILLON, Y. J. CHABAL, F. AMY, A. KAHN, *Applied Physics Letters* **87**, 253101 (2005).
35. B. ONSIA *et al.*, *Solid State Phenomena* **103**, 27-30 (2005).

36. S. SUN *et al.*, *Applied Physics Letters* **88**, 021903 (2006).
37. P.-E. RAYNAL, thèse de doct., 2019.
38. P. N. K. DEENAPANRAY, F. D. AURET, G. MYBURG, *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena* **16**, 1873-1880 (1998).
39. S. ZHU *et al.*, *Semiconductor science and technology* **16**, 83 (2001).
40. F. HIMPSEL, F. MCFEELY, A. TALEB-IBRAHIMI, J. YARMOFF, G. HOLLINGER, *Physical review B* **38**, 6084 (1988).
41. J. KIKUCHI, M. IGA, H. OGAWA, S. FUJIMURA, H. YANO, *Japanese journal of applied physics* **33**, 2207 (1994).
42. H. NISHINO, N. HAYASAKA, H. OKANO, *Journal of applied physics* **74**, 1345-1348 (1993).
43. S. KALEM, *Applied surface science* **236**, 336-341 (2004).
44. M. KONUMA, E. BAUSER, *Applied physics letters* **61**, 2159-2161 (1992).
45. H. OGAWA, T. ARAI, M. YANAGISAWA, T. ICHIKI, Y. HORIIKE, *Japanese journal of applied physics* **41**, 5349 (2002).
46. B. JI, J. H. YANG, P. R. BADOWSKI, E. J. KARWACKI, *Journal of applied physics* **95**, 4452-4462 (2004).
47. R. BUTZ, G. RUBLOFF, P. HO, *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films* **1**, 771-775 (1983).
48. J. DONNELLY, N. BRUN, R. PANTEL, P. NORMANDON, *MRS Proceedings* **260**, 329 (1992).
49. C. HSU *et al.*, *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films* **5**, 1402-1406 (1987).
50. A. OHTA, T. FUJIOKA, H. MURAKAMI, S. HIGASHI, S. MIYAZAKI, *Japanese Journal of Applied Physics* **50**, 10PE01 (2011).
51. K. MAEX, *Materials Science and Engineering : R : Reports* **11**, vii-153 (1993).
52. H. YU *et al.*, *IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM)*, 21.7.1-21.7.4 (2015).
53. M. HEINTZE *et al.*, *Journal of Physics D : Applied Physics* **23**, 1076 (1990).
54. M. A. TAUBENBLATT, C. HELMS, *Journal of applied physics* **59**, 1992-1997 (1986).
55. P. RAYNAL *et al.*, *Microelectronic Engineering* **187-188**, 84-89 (2018).
56. G. BOMCHIL, G. GOELTZ, J. TORRES, *Thin Solid Films* **140**, 59-70 (1986).
57. M. LABROT, thèse de doct., Aix-Marseille, 2016.
58. P. RAYNAL *et al.*, *Microelectron. Eng* **203**, 38-43 (2019).
59. P. RODRIGUEZ *et al.*, *IEEE International Interconnect Technology Conference and 2015 IEEE Materials for Advanced Metallization Conference (IITC/MAM)*, 107-110 (2015).

Chapitre 5

Propriétés électriques des contacts Ti/n-Si et Ti/p-Ge

Table des matières

Introduction du chapitre	136
5.1 Méthodologie	137
5.2 Contacts sur n-Si	138
5.2.1 Évolution de R_k	138
5.2.2 Morphologie des contacts obtenus	138
5.2.3 Discussions	139
5.2.4 Extraction des résistivités de contact	144
5.3 Contacts sur p-Ge	147
5.3.1 Évolution de R_k	147
5.3.2 Morphologie des contacts obtenus	147
5.3.3 Discussions	148
5.3.4 Extraction des résistivités de contact	149
Conclusion du chapitre	151

Introduction du chapitre

Dans les chapitres précédents, nous avons étudié l'évolution des systèmes TiN/Ti/n-Si et TiN/Ti/p-Ge avec la température de recuit ainsi que les effets et le comportement des dopants bore au cours de l'évolution du système TiN/Ti/p-Ge. De plus, une étude sur les préparations de surface *in situ* a abouti à un procédé de préparation de surface commun sur Si et Ge. Dans ce chapitre, la briquette contact étudiée en détails dans les chapitres précédents est incorporée dans un procédé industriel afin d'évaluer la co-intégration, notamment en étudiant électriquement les contacts développés.

Dans la première section, nous commençons par préciser la méthodologie de mesure des caractéristiques électriques des contacts co-intégrés sur n-Si et p-Ge. Ensuite, nous présentons et discutons les résultats de résistance de contact obtenus pour les contacts sur n-Si. Des analyses TEM-EDX des contacts testés après 2 températures de recuits permettent d'alimenter la discussion. Finalement, nous présentons et discutons des valeurs de résistivité de contact extraites sur ces structures de test. Un cheminement similaire pour les contacts sur p-Ge est présenté dans la deuxième section. Nous concluons par un bilan des résultats sur n-Si et p-Ge, ce qui permet de faire ressortir un point de procédé de recuit commun que nous recommandons pour la co-intégration de contacts performants et adaptés à l'application dans le dispositif à l'étude dans la thèse.

5.1 Méthodologie

Les plaques ont suivi le procédé présenté dans la deuxième partie du chapitre 2. Les résistances Kelvin R_k ont été extraites à partir d'un courant imposé de 1 mA entre les branches 3 et 4 des croix de Kelvin (ou structures CBKR pour *Cross-Bridge Kelvin Resistor*) et de la mesure de tension entre les branches 1 et 2 comme rappelé dans la vue de dessus de la structure CBKR schématisée dans la figure 5.1. La mesure a été effectuée sur 9 mêmes croix de Kelvin disposées sur 9 puces réparties sur toute la plaque de 300 mm. Les valeurs reportées sont les moyennes des valeurs extraites sur les 9 structures et la barre d'erreur représente la répartition des valeurs (écarts-types). Nous présentons d'abord l'évolution de cette résistance, puis, afin de rendre les résultats plus comparables avec ceux de la littérature, nous discuterons des valeurs de ρ_c extraites à partir des valeurs de R_k .

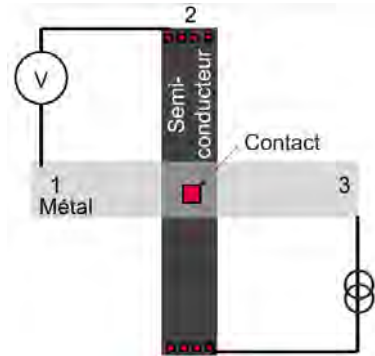


FIGURE 5.1 – Schéma d'une croix de Kelvin en vue du dessus et branchements pour l'extraction des résistances de contact R_k .

5.2 Contacts sur n-Si

5.2.1 Évolution de R_k

Dans cette partie, nous nous concentrons sur le système Ti/n-Si. L'évolution avec la température de recuit de la résistance de contact R_k est représentée dans la figure 5.2. Les contacts ont été formés suivant 11 conditions de recuit différentes (sans recuit, puis de 500 °C à 900 °C par pas de 50 °C).

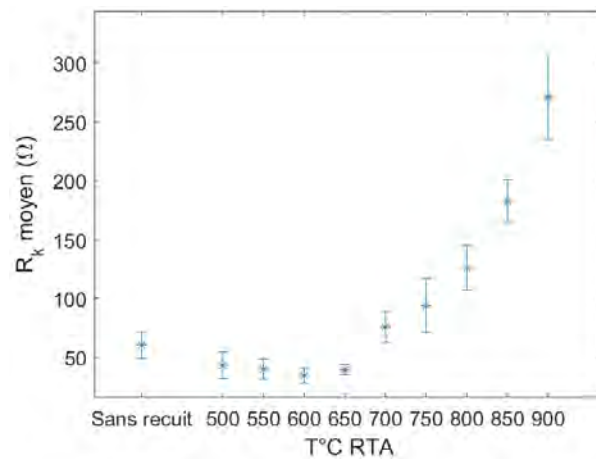


FIGURE 5.2 – Évolution de la résistance de contact R_k TiN/Ti/n-Si avec la température de recuit.

Lorsqu'aucun recuit n'est imposé, la résistance de contact est égale à 60.2 Ω . A 500 °C, elle diminue à 43.2 Ω et reste stable jusqu'à 650 °C. Le minimum de résistivité mesurée est de 34.6 Ω à 600 °C. A partir de 700 °C, R_k augmente fortement et de manière exponentielle jusqu'à 900 °C avec une résistance qui atteint 270 Ω . La répartition des valeurs de R_k augmente à partir de 700 °C. Trois régimes d'évolution différents peuvent donc être extraits :

1. diminution après le premier recuit à 500 °C ;
2. stabilisation entre 550 °C et 650 °C ;
3. augmentation exponentielle jusqu'à 900 °C.

5.2.2 Morphologie des contacts obtenus

Dans la figure 5.3, une analyse EDX sur un contact Ti/n-Si dans une structure de test après un RTA de 650 °C – 30 s, le remplissage du plug W, la CMP et le premier niveau de métal est représentée. Nous considérons la couche jaune sous le W comme correspondante en partie au TiN car bien que le bleu associé au N n'apparaît pas à ce niveau sur la cartographie EDX, une coexistence entre le Ti et le N est observée dans cette zone sur les profils EDX. De plus, le placement des interfaces à mi-hauteur des maximums atteints par les courbes sur les profils EDX mettent en évidence une zone de 3 nm environ pouvant correspondre à un siliciure (TiSi_x). La couche jaune correspond donc aussi à un siliciure de Ti. Il est à noter que l'image n'étant pas concentrée au niveau de l'interface Ti/Si, la résolution de l'analyse est assez faible. D'autre part, les bords de la cavité semblent être totalement oxydés. Cette affirmation est à pondérer car il est possible que la couche d'oxyde derrière le contact apparaisse par transparence à ce niveau. Enfin, les profils EDX mettent en évidence un pic d'oxygène proche de l'interface TiN/ TiSi_x . Il n'y a pas d'oxygène à l'interface TiSi_x/Si .

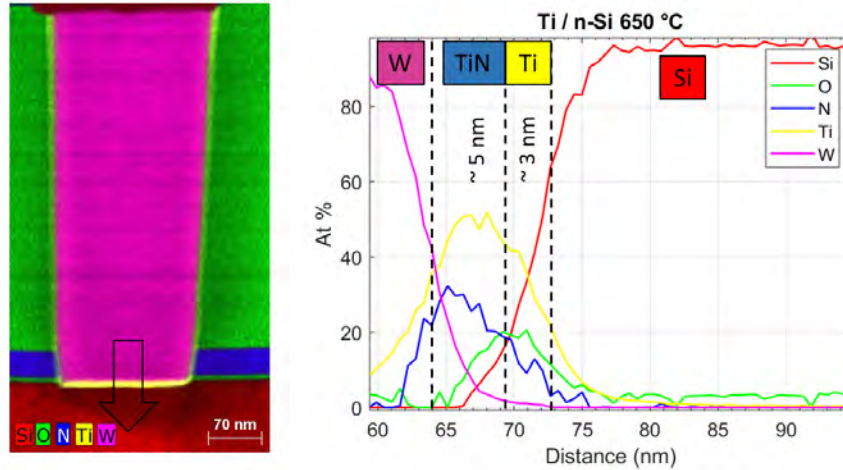


FIGURE 5.3 – Analyse TEM-EDX d'un contact Ti/n-Si formé avec un recuit à 650 °C pendant 30 s.

Dans la figure 5.4, une analyse EDX pour un recuit à 850 °C est présentée. A cette température de recuit, on s'attend à ce qu'un siliciure soit clairement formé (TiSi_2). Cependant, un siliciure de forme bombée n'apparaît qu'au milieu du contact. Il mesure jusqu'à 25 nm de profondeur.

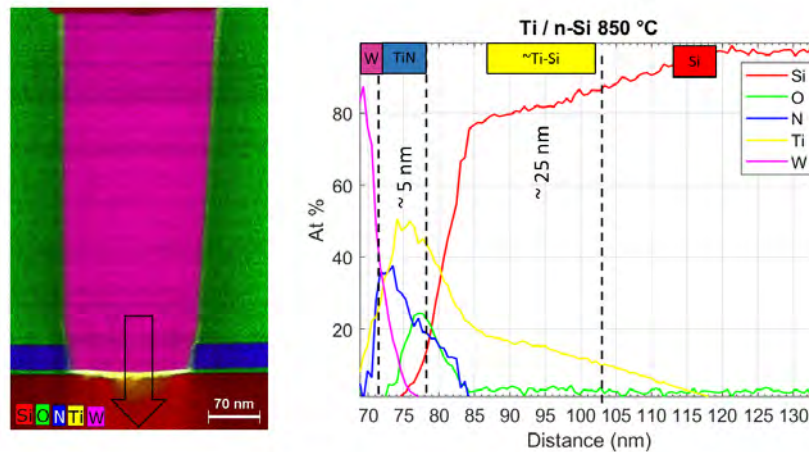


FIGURE 5.4 – Analyse TEM-EDX d'un contact Ti/n-Si formé avec un recuit à 850 °C pendant 30 s.

Ces observations sont discutées dans le paragraphe suivant.

5.2.3 Discussions

5.2.3.1 Oxygène à l'interface TiN/TiSi_x

Un pic d'oxygène a été observé dans les contacts après recuit au niveau de l'interface TiN/TiSi_x. Plusieurs hypothèses peuvent être émises pour expliquer ce pic d'oxygène :

1. la préparation de surface utilisée a laissé une part d'oxyde à la surface du Si qui a diffusé pendant le dépôt et le recuit vers l'interface avec le TiN ;
2. avant le dépôt W, les plaques se sont oxydées en surface et l'oxygène a diffusé à travers la couche de TiN pour atteindre l'interface TiN/TiSi_x.

Pour évaluer l'hypothèse 1, nous avons repris les échantillons étudiés dans la deuxième partie du chapitre 4. Ce sont des empilements TiN/Ti/Si sur pleine plaque avec ou sans la préparation de surface HF – Siconi avant le dépôt TiN/Ti (qui est le traitement de surface appliqué dans les contacts présentés ici). Un échantillon avec traitement de surface et un sans ont été recuit par un RTA sous N₂ pendant 30 s à 850 °C. Nous avons aussi gardé un échantillon traité et un échantillon non traité sans recuit. Pour les 4 échantillons, nous avons mesuré par ToF-SIMS les profils du TiO et du O afin de comprendre comment se distribue l'oxygène dans les différents systèmes recuits. Les profils sont présentés dans la figure 5.5.

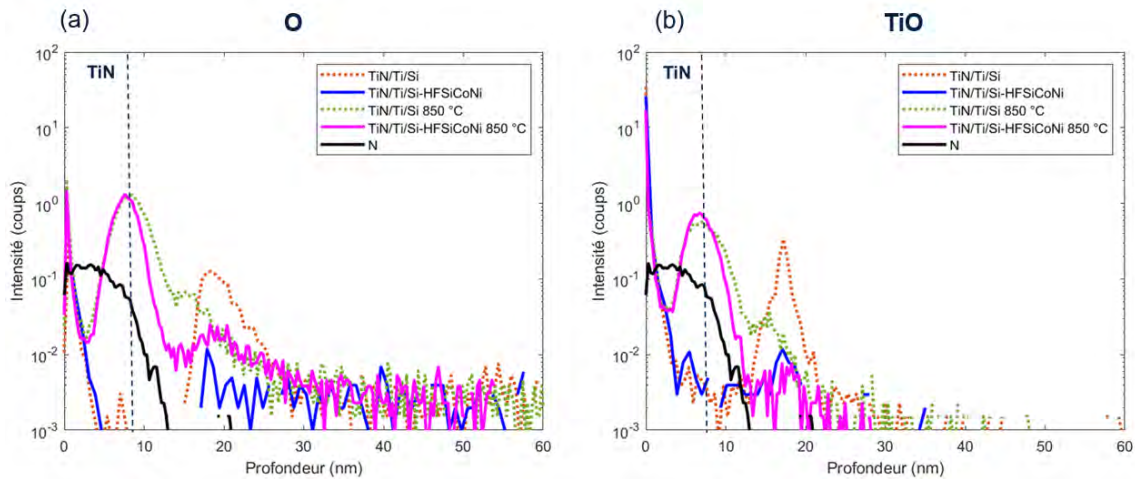


FIGURE 5.5 – Profils du O (image a) et du TiO (image b) mesuré par ToF-SIMS dans l'empilement TiN/Ti/Si pour 4 configurations différentes : sans traitement et sans recuit ("TiN/Ti/Si"), sans traitement et avec un recuit à 850 °C pendant 30 s sous N₂ ("TiN/Ti/Si 850 °C"), avec un traitement HF – Siconi et sans recuit ("TiN/Ti/Si-HFSiCoNi") et avec un traitement HF – Siconi et un recuit à 850 °C pendant 30 s ("TiN/Ti/Si-HFSiCoNi 850 °C"). Le profil du N est aussi représenté pour situer l'interface avec le TiN.

Après l'enchaînement HF – Siconi, l'oxygène et le TiO sont en très faible quantité dans l'échantillon sans recuit. Après le recuit, un pic d'oxygène apparaît à l'interface avec le TiN, et ce, même si il n'y avait plus d'oxyde dans l'empilement avant le recuit. Le profil est tout à fait superposable avec celui de l'échantillon pour lequel aucun traitement de surface n'a été appliqué : cela confirme bien que ce pic d'oxyde à l'interface avec le TiN n'est pas dû à une mauvaise préparation de surface du Si avant le recuit (hypothèse 1) mais bien à la diffusion de l'oxygène à travers la couche de TiN. Nous voyons aussi que le pic d'oxygène (image a) et du TiO (image b) après recuit sont comparables : la majorité de l'oxygène présent a donc oxydé le Ti à l'interface TiN/TiSi_x.

Il est admis que l'oxydation du TiN est contrôlée par le phénomène de diffusion de l'oxygène dans l'oxyde TiO₂ qui se forme à sa surface (1-3). L'oxydation en surface est donc à priori prépondérante par rapport à une diffusion de l'oxygène à travers la couche. Cependant il a été montré que l'oxygène pouvait aussi pénétrer à travers la couche de TiN (4, 5) et une étude incluant un dépôt TiN CVD, a conclu sur le fait que le TiN n'était pas une bonne barrière à la diffusion de l'oxygène (6). De plus, à STMicroelectronics, le fait de remplacer le dépôt TiN CVD par le dépôt TiN ALD a permis d'éviter l'oxydation des couches de Ti/TiN dans d'autres dispositifs : ces résultats complémentaires sont parvenus dans la même période de temps que ceux présentés ici.

Nous retenons donc l'hypothèse 2, qui suppose que l'oxygène présent dans le contact vient d'une diffusion de l'oxygène à travers la couche de TiN. Les plaques ont en effet été exposées à l'oxygène lors du recuit et du changement d'équipement qui interviennent entre le dépôt Ti/TiN et le dépôt W. Dans tous les cas, l'oxydation du Ti à cette interface témoigne de l'effet "getter" connu pour ce métal, par lequel il est capable d'éliminer les oxydes dans un empilement en s'oxydant lui-même (7, 8).

5.2.3.2 Influence de la résistivité des siliciures sur la performance des contacts

Dans le chapitre 3, nous nous sommes concentrés sur la recherche de la phase C54-TiSi₂ pour obtenir des contacts performants en supposant que la résistivité de couche du siliciure était un facteur prépondérant dans la performance des contacts dans ce type de dispositif. Il est alors intéressant de vérifier cette hypothèse, en tentant de comparer les résultats de résistance de couche obtenus en pleine plaque et les résultats de résistance de contact présentés dans ce chapitre.

Dans la figure 5.6, la variation de R_k et la variation de R_s du système TiN/Ti/Si mesurée en pleine plaque sont présentées.

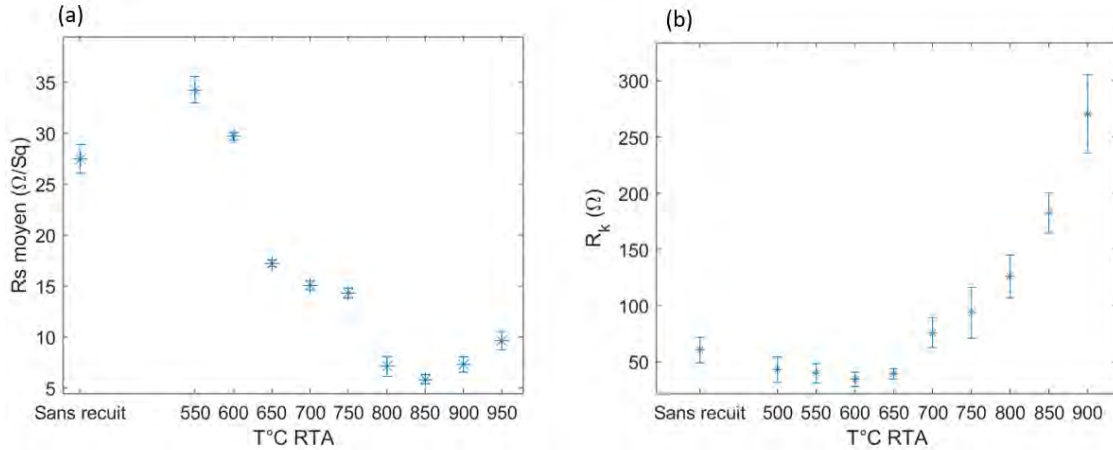


FIGURE 5.6 – (a) Variation de résistance de couche mesurée sur les échantillons pleine plaque TiN/Ti/n-Si et (b) Variation de la résistance de contact R_k mesurée sur les contacts Ti/n-Si ($0.16 \mu\text{m} \times 0.16 \mu\text{m}$).

Les deux tendances ne se suivent pas. Après le premier recuit, donc lorsque se forme la couche amorphe sur les échantillons pleine plaque, R_k diminue. Ensuite, la résistance de contact varie peu jusqu'à $650 \text{ }^\circ\text{C}$ alors que la résistance de couche diminue par la formation de la phase C49-TiSi₂ en pleine plaque. A plus haute température, lorsque la phase C54-TiSi₂ se forme dans les échantillons pleine plaque, la résistance de contact augmente. Enfin, la résistance de couche associée à un début de dégradation morphologique ne commence qu'à $900 \text{ }^\circ\text{C}$ en pleine plaque, alors que la résistance de contact (figure 5.6.b) augmentent dès $650 \text{ }^\circ\text{C}$.

Rappelons d'abord que le comportement en pleine plaque est peut être différent par rapport au comportement dans un environnement confiné. En effet, comme évoqué dans le chapitre 1, de nombreuses études ont porté sur la difficulté de formation de la phase C54-TiSi₂ dans des lignes de faibles dimensions (ce phénomène est appelé le "*Fine-Line effect*"). Sa croissance est contrôlée par la germination et elle a besoin de joints de grains triple de la phase C49-TiSi₂ pour germer. Plus les dimensions sont faibles, et plus la probabilité de présence d'une jonction triple dans un contact est faible (9). De ce fait, dans un ensemble de structures sous formes de lignes d'épaisseur inférieure à $0,25 \mu\text{m}$, une grande répartition de résistance de couche a été mesurée après un recuit à haute température ($> 800 \text{ }^\circ\text{C}$). Cela traduit le fait que la phase C54 ne s'est pas formée dans toutes les structures (10-13). Dans notre cas, les contacts sont carrés et mesurent $0,16 \mu\text{m}$ de côté : cet effet est donc attendu. Il pourrait expliquer l'augmentation de la dispersion des valeurs de R_k à haute température.

De plus, plusieurs études sur l'impact des dimensions sur l'agglomération ont été menées et mettent en avant le fait que ce phénomène est favorisée lorsque les dimensions des structures diminuent et que l'épaisseur du film de Ti déposé est mince (14-17). Nous supposons que la morphologie observée sur la figure 5.4 correspond à ce phénomène. L'agglomération n'est pas contrôlée et la fréquence, le lieu et la taille des îlots de siliciures formés sont aléatoires : ceci peut aussi engendrer une augmentation de la dispersion des valeurs de résistance R_k telle qu'observée à partir de $700 \text{ }^\circ\text{C}$.

Enfin, il semble qu'une épaisseur de Ti plus faible ait été déposée en fond de contact qu'en pleine plaque, puisque la zone dans laquelle le Ti est présent à $650 \text{ }^\circ\text{C}$ n'excède pas 10 nm alors que l'épaisseur visée était de $17,5 \text{ nm}$ pour le Ti et de 5 nm pour le TiN. Or, plus l'épaisseur du Ti est faible et plus le phénomène d'agglomération est favorisé (16). De même, plus la couche de Ti est fine et plus la température de formation de la phase C54 est élevée (18).

Ces éléments montrent bien qu'il est impossible d'évaluer si la phase C54-TiSi₂ de faible résistivité est apparue ou non au fond des contacts étudiés ici. Les études pleine plaque et au fond des cavités ne sont donc pas directement comparable en terme de température de formation de la phase C54-TiSi₂. Cependant, nous considérons que la phase n'a pas pu apparaître à plus basse température dans le cas des contacts confinés que dans le cas des échantillons pleine plaque, puisque le confinement ou la faible épaisseur de Ti a tendance à entraver sa formation. La phase apparaît à $800 \text{ }^\circ\text{C}$ en pleine plaque. La faible résistance de contact jusqu'à $650 \text{ }^\circ\text{C}$ ne peut donc pas être liée à la présence de cette phase. Il semble alors que la variation de la résistance de couche n'est pas le phénomène qui contrôle majoritairement la variation de la résistance de contact dans ce cas. Dans le chapitre 1, nous avons évoqué le fait que

les meilleurs résistivités de contact dans les études les plus récentes du système Ti/n-Si, sont obtenues en présence d'une phase amorphe, qui présente pourtant une résistivité élevée par rapport à celles des phases TiSi_2 (19, 20). Cependant ces résultats concernent des siliciures de faibles dimensions pour les technologies avancées (transistor FinFET), dans lesquelles la résistivité à l'interface est considérée comme prépondérante devant la résistivité de couche du siliciure. Dans le cas de notre étude, les contacts de plus grande dimensions et les épaisseurs de Ti plus élevées que pour les FinFETs ont justifié la volonté de STMicroelectronics de ne pas négliger la résistivité de couche et de chercher à former la phase C54 de faible résistivité pour former les contacts dans le dispositif.

Néanmoins, l'étude de Liauh *et al.* (21) vient nuancer cette approche. Les épaisseurs et les tailles de contacts sont plus grandes que dans notre cas et pourtant, ils concluent aussi que la meilleure résistance de contact est obtenue en présence d'une phase amorphe. Pour préciser, ils déposent 40 nm de Ti et leurs contacts sont carrés et mesurent 1,2 μm de côté alors que dans notre étude, nous déposons 17,5 nm de Ti et nos contacts sont carrés et mesurent 0,16 μm . Leurs résultats de résistances de couche, résistances de contact et hauteurs de barrière pour les électrons sont présentées dans la figure 5.7. Ils ont effectué des recuits entre 150 °C et 900 °C pendant 30 s sur des systèmes Ti/ n-Si. Premièrement, on remarque que la variation de la résistance de contact est comparable à celle que nous avons observé. Ensuite, à 900 °C, ils montrent que le minimum de hauteur de barrière et de résistance de couche est atteint, du fait de la formation de la phase C54- TiSi_2 (figures 5.7.a et 5.7.b), mais que la résistance de contact est à son maximum (figures 5.7.c). Ils expliquent ces variations par la position des dopants par rapport à l'interface siliciures/Si, et montrent que la résistance de contact augmente lorsque l'interface siliciures/Si se trouve après la zone implantée. Nous pouvons alors nous demander si nous pouvons interpréter nos résultats de la même manière. C'est l'objet du paragraphe suivant.

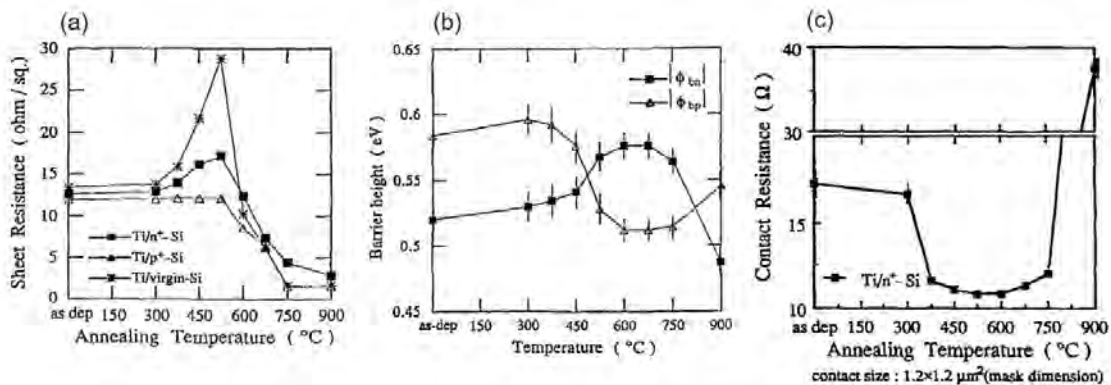


FIGURE 5.7 – Variation des paramètres (a) résistances de couche (b) hauteurs de barrière et (c) résistance de contact en fonction de la températures de recuit pendant 30 s pour des systèmes Ti/ n-Si dans l'étude de Liauh *et al.* (21).

5.2.3.3 Influence des dopants P

La variation de la résistance de contact en fonction de la température de recuit mesurée dans l'étude de Liauh *et al.* suit la même tendance que dans notre étude sur ce système (21). Leur hypothèse pour expliquer cette variation repose sur la position des dopants par rapport à l'interface. Ils expliquent l'augmentation de résistance à partir de 750 °C par le fait que l'interface siliciure/Si se trouve en dessous du pic de dopage (dopage à l'arsenic). Ceux-ci se redistribuent dans le siliciure en ségrégeant à sa surface laissant ainsi l'interface siliciure/Si appauvrie en dopant. Dans le cas de notre étude, on peut alors se demander où se trouve l'interface siliciure/Si par rapport aux dopants. On peut aussi se demander comment se redistribuent les dopants dans le cas où l'interface dépasse la zone implantée.

Dans notre étude, les contacts sont dopés au phosphore (P). Pour situer l'interface siliciure/Si par rapport aux dopants présents dans les contacts étudiés, et pour comprendre comment ils se redistribuent pendant la siliciuration, nous avons mesuré les profils de dopants P avant et après recuit dans des empilements TiN/Ti/Si en pleine plaque. Dans les échantillons pleine plaque, 3 étapes d'implantations au phosphore ont été effectuées (n-iso, n-well et n-sd). Dans les contacts, par volonté de simplifier le procédé tout en gardant des propriétés comparables à celles du produit visé, nous n'avons conservé que l'implant le plus proche de la surface, c'est à dire l'implant n-sd, composé de 2 étapes :

1. dose : 6.10^{13} at/cm² Énergie : 30 keV

2. dose : $2.10^{15} \text{ at/cm}^2$ Énergie : 31 keV

Les profils de dopants sur pleine plaque avant et après un recuit à 850 °C pendant 30 s sont présentés dans la figure 5.8. Les schémas au-dessus des graphiques sont une tentative d'interprétation des courbes. Comme nous nous intéressons aux dopants proches de la surface, nous avons réduit l'observation entre 0 et 60 nm, fenêtre dans laquelle le premier pic de dopage correspondant à l'implantation n-sd est visible avant le recuit (figure 5.8.a).

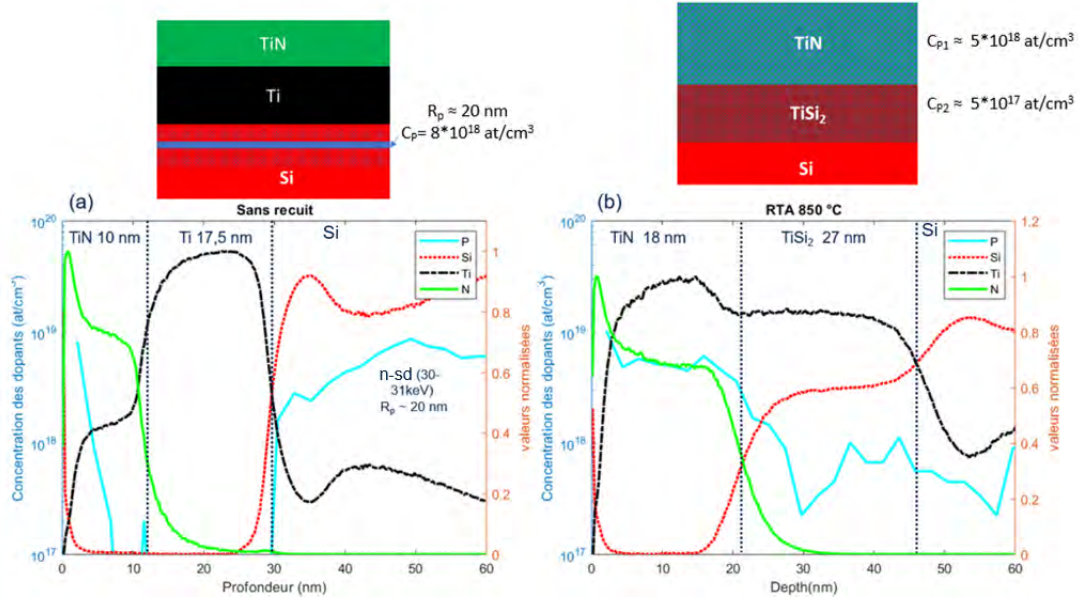


FIGURE 5.8 – Distribution des dopants phosphore dans le système TiN/Ti/n-Si en pleine plaques (a) avant et (b) après un recuit à 850 °C pendant 30 s. Au-dessus : tentative de schématisation de la distribution des dopants dans les couches issue des courbes.

Dans l'échantillon avant recuit (figure 5.8.a), après le positionnement des interfaces, nous pouvons observer les zones correspondantes au TiN qui mesure 10 nm, la zone qui correspond au Ti mesurant 17,5 nm puis la zone correspondant au Si qui commence à partir de 30 nm de profondeur environ. Autour de 50 nm de profondeur, le pic de dopants P correspondant à l'implantation n-sd est observé. Après le recuit (figure 5.8.b), on observe que les dopants P ont diffusé à travers le siliciure pour se retrouver en majorité au niveau du TiN. Dans la littérature, les dopants P sont en effet considérés comme des dopants qui diffusent très rapidement dans le TiSi_2 (22, 23). La redistribution du phosphore dans le siliciure de Ti passe donc par un appauvrissement en dopants à la surface du Si, donc à l'interface siliciure/Si. Ceci entraîne une diminution de la concentration de dopant phosphore actif (N_d pour le cas d'un dopage de type n) à l'interface avec le Si, ce qui amène à une augmentation de ρ_c . En effet, la résistivité spécifique de contact ρ_c comprend la résistivité spécifique interfaciale ρ_i qui définit la conduction à l'interface avec le semi-conducteur. ρ_i n'est pas mesurable, et dépend de la tension appliquée, la hauteur de barrière à l'interface Φ_B et la concentration de dopants actifs à l'interface (N_d). En considérant la conduction par effet de champ (mode FE : *Field Effect*) ρ_i est proportionnelle à $\exp(|\Phi_B| / N_d^{1/2})$ (24).

Dans le cas de notre contact recuit à 850 °C, le siliciure aggloméré a atteint une épaisseur de 25 nm, c'est-à-dire qu'il a atteint le pic maximum de phosphore dû à l'implantation n-sd (à 20 nm de profondeur dans le Si). La distribution des dopants a donc été impactée par la siliciuration. L'augmentation de R_k à haute température peut être due à une combinaison entre le phénomène d'agglomération et la redistribution des dopants dans le siliciure qui atteint et dépasse en profondeur le pic maximal de dopage. Les dopants se redistribuent donc en désertant majoritairement l'interface siliciure/Si pour s'accumuler au niveau du TiN. Dans la figure 5.9, nous tentons de décrire ce mécanisme dans un schéma.

Les 3 étapes schématisées peuvent être décrit comme suit :

- (a) Sans recuit : le pic maximal de dopants P se trouve dans le silicium, à 20 nm de profondeur, et le Ti de moins de 5 nm est déposé sur le Si, recouvert par le TiN.
- (b) 500 °C – 650 °C : à basse température, le siliciure croît sous forme d'une couche fine de $\text{aTi}_x\text{Si}_{1-x}$ puis de C49- TiSi_2 . L'épaisseur de la couche est trop faible pour que l'interface siliciure/Si outrepasse

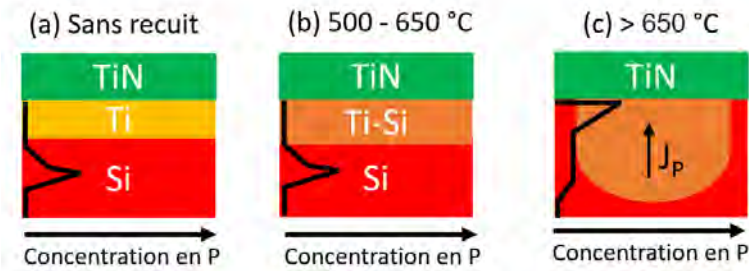


FIGURE 5.9 – Schéma du phénomène d’agglomération combiné au phénomène de redistribution des dopants P dans le siliciure source de l’augmentation de la résistance de contact au-dessus de 650 °C (hypothèse).

le pic de dopants P. En effet, l’épaisseur attendue pour un disiliciure de Ti est de 12.5 nm pour 5 nm de Ti déposé.

- (b) > 650 °C : le phénomène d’agglomération commence. Le démouillage a pour conséquence de former des siliciures plus épais et la limite des 20 nm est dépassée. Les dopants se redistribuent donc dans le siliciure en s’accumulant au niveau du TiN (figure 5.9.c).

Dans le paragraphe suivant, nous mettons en avant une autre hypothèse pour expliquer l’évolution de la résistance de contact avec la température.

5.2.3.4 Influence de la morphologie à l’interface

Que ce soit dans notre étude ou dans celle de Liauh *et al.*, Zaima *et al.*, Yu *et al.*, ou Mao *et al.* (19-21, 25), il y a une corrélation entre l’existence de la phase amorphe $a\text{Ti}_x\text{Si}_{1-x}$ et le minimum de résistivité de contact obtenu, et ce, pour différentes profondeurs d’implantation et pour différentes épaisseurs de Ti déposées. Yu *et al.* soulèvent cette coïncidence et propose une explication qui n’est pas basée sur la théorie des contacts existantes (19). En effet, ils expliquent que la nanostructure de la couche de siliciure $a\text{Ti}_x\text{Si}_{1-x}$ mélangée avec des grains de différentes phases cristallines dont la phase C49-TiSi₂, entraîne un plus faible *gap* de potentiel entre le Si et le siliciure que lorsque les couches sont composées d’une phase cristalline continue. Lorsqu’une couche continue est formée, la gravure aux joints de grains commence rapidement ce qui augmente le *gap* de potentiel à l’interface siliciure/Si. Cela affaiblit le passage de charges par effet tunnel. Ils comparent ce *gap* qualitativement à une intercouche d’isolant et montrent que quelques angströms de variation peuvent induire des différences de résistivité de contact de plusieurs ordres de grandeur. Cette piste demanderait à être creusée dans d’autres travaux complémentaires.

5.2.4 Extraction des résistivités de contact

5.2.4.1 Résultats

La variation de la résistivité de contact calculée par les modèles 0D et 2D est présentée dans la figure 5.10.

Les valeurs de résistivités extraites selon le modèle 0D basé sur l’hypothèse que toutes les charges passent directement par le contact sans être perturbées par la géométrie de la structure de test varient entre $8,9 \cdot 10^{-9} \Omega \cdot \text{cm}^2$ à 600 °C et $6,9 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot \text{cm}^2$ à 900 °C. Avec le modèle 2D, les valeurs extraites sont encore plus faibles, variant de $4,7 \cdot 10^{-10} \Omega \cdot \text{cm}^2$ à 500 °C et $5,9 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot \text{cm}^2$ à 900 °C. Aux températures auxquelles la résistance est minimale (entre 550 °C et 650 °C), les résistivités calculées sont négatives et ne sont donc pas reportées sur cette courbe.

5.2.4.2 Discussions

Dans le modèle 2D, la chute de tension supplémentaire qui peut-être induite par le passage du courant entre le contact et le bord du barreau de semi-conducteur actif (effet *current crowding*), comme schématisée dans la figure 5.11 est prise en compte.

La chute de tension supplémentaire s’ajoute au V_k mesurée, et surestime R_k de la quantité $R_{g\acute{e}om}$. La résistance supplémentaire $R_{g\acute{e}om}$ est en série avec la résistance de contact que l’on veut mesurer R_c .

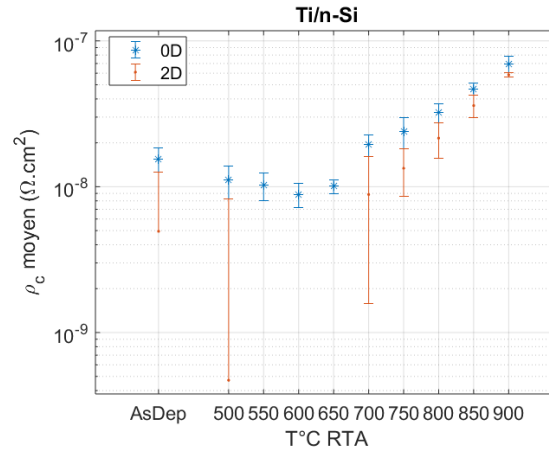


FIGURE 5.10 – Résistivités de contact en fonction de la température de recuit (RTA 30 s) extraites à partir des valeurs de R_k sur le système TiN/Ti/n-Si calculées avec le modèle 0D et 2D. Les contacts dans les structures Kelvin mesurent $0.16\mu\text{m} * 0.16\mu\text{m}$.

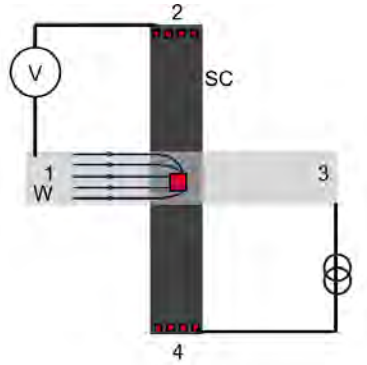


FIGURE 5.11 – Schéma du *current crowding* dans une croix de Kelvin dont le modèle 2D a pour but de s'affranchir.

L'expression de R_k dans le modèle 2D est rappelée dans l'équation 5.1.

$$R_k = R_c + R_{g\acute{e}om} = \frac{\rho_c}{L^2} + \frac{4R_{sh}\delta^2}{3W_xW_y} \left[1 + \frac{\delta}{2(W_x - \delta)} \right] [Ohm] \quad (5.1)$$

Avec :

- ρ_c la résistivité de contact spécifique à extraire ;
- L^2 l'aire du contact ;
- R_{sh} la résistance de couche du semi-conducteur sous-jacent (Ω/Sq) ;
- W_x et W_y les largeurs des barreaux de semi-conducteur et de métal ;
- δ la zone entre le bord du contact et le bord du barreau de semi-conducteur.

Les valeurs négatives de ρ_c viennent du fait que $R_k < R_{g\acute{e}om}$. Nous n'avons pas trouvé de tels cas dans la littérature. Pour vérifier que les valeurs obtenues sont tout de même significatives, nous avons caractérisé les I-V pour 40 structures identiques. Sur chaque structure, une tension est imposée sur une plage de -1.5 V à 1.5 V et un courant i est mesuré. Une compliance de 8 mA est imposée. La tension effective V est aussi mesurée. Les médianes entre les valeurs de i et V mesurées pour les 40 structures sont calculées. Les I-V résultantes pour les plaques recuites à 650 °C et 850 °C pendant 30 s sont présentés dans la figure 5.12.

Même si la courbe à 650 °C semble plus linéaire que celle à 850 °C, la compliance induit une plus faible plage de tension visible sur son I-V ([-0.03 – 0.03 V] pour 650 °C contre [-0.2 – 0.15 V] pour 850 °C). L'ohmicité sur une même plage de tension est donc comparable pour les deux températures. Les points à 1 mA utilisés pour l'extraction des R_k se trouvent dans la zone linéaire, donc ohmique : leurs valeurs

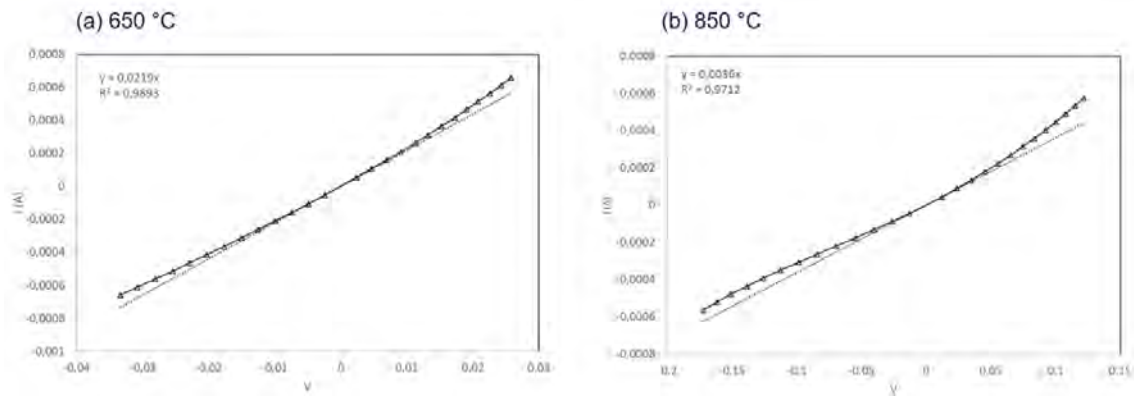


FIGURE 5.12 – I-V obtenues sur les CBKR du système Ti/n-Si recuit à (a) 650 °C et (b) 850 °C (30 s de recuit)

sont donc significatives. En traçant une courbe de tendance linéaire passant par 0 (zone linéaire), nous pouvons recalculer ρ_c et vérifier les valeurs obtenues avec R_k .

A 650 °C, nous trouvons $\rho_{c(2D)} = 1,08 \cdot 10^{-9} \Omega \cdot \text{cm}^2$ et à 850 °C, $\rho_{c(2D)} = 6,03 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot \text{cm}^2$. Les valeurs sont légèrement supérieures à celles obtenues en passant par R_k , rendant ainsi possible l'extraction de la résistivité à 650 °C. Avec cette méthode, la valeur à 600 °C reste négative. Nous pouvons conclure que les résistivités sont effectivement très faibles et non mesurables avec ce type de structures. Les valeurs négatives sont probablement dues à la forte résistance du semi-conducteur (R_{sh}) et à un espace entre le bord du contact et les bords des barreaux de semi-conducteurs (δ) relativement élevé. En effet, R_{sh} est élevée car l'implant est plus profond que dans le cas d'autres dispositifs à STMicroelectronics (implant n-sd compris entre 6 keV et 20 keV pour des dispositifs photoniques contre un implant à 30 keV dans ce cas par exemple). Pour extraire de si faibles résistivités de contact, nous recommandons donc d'ajouter des structures de test sur les plaques avec des δ plus faibles.

Pour résumer, le contact est ohmique et de résistivité minimale ($\approx 1 \cdot 10^{-9} \Omega \cdot \text{cm}^2$) à 600 °C et 650 °C. Les valeurs de résistivité obtenues sont de l'ordre de grandeur des résistivités obtenues dans les FinFETs (26). Dans notre cas, l'épaisseur du siliciure obtenue à 600 °C et 650 °C avec un dépôt de moins de 5 nm de Ti en fond de tranchée a probablement permis de placer l'interface au niveau du pic de dopants tout en assurant la formation d'une couche de morphologie favorable à l'intégration d'un contact dans un dispositif. Au-dessus de 650 °C la combinaison de la dégradation morphologique et de la redistribution dans le siliciure entraîne une forte augmentation de la résistance de contact. L'autre hypothèse pour expliquer la faible résistivité de contact en dessous de 700 °C est que le mélange phase amorphe et grains de phases cristallines (dont la phase C49-TiSi₂) est la meilleure configuration pour permettre une faible résistivité de contact.

5.3 Contacts sur p-Ge

Dans cette section, nous étudions les résultats de caractérisation électrique des contacts Ti/p-Ge.

5.3.1 Évolution de R_k

L'évolution de la résistance de contact R_k avec la température de recuit de RTA mesurées sur les structures Kelvin sont présentées dans la figure 5.13.

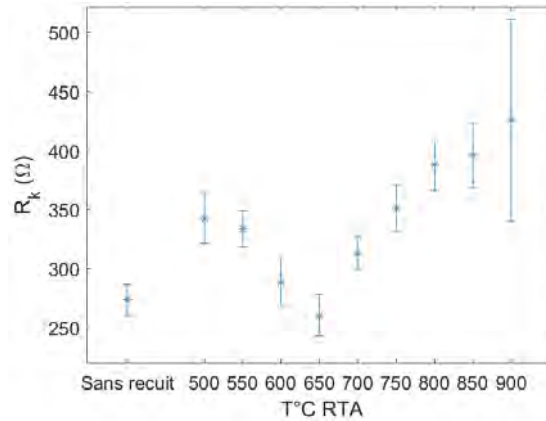


FIGURE 5.13 – Évolution de la résistance de contact R_k TiN/Ti/p-Ge avec la température de recuit.

Lorsqu'aucun recuit n'est imposé, la résistance de contact R_k est de l'ordre de 273Ω . A 500°C , elle augmente à 343Ω puis diminue. Le minimum de résistivité mesurée est $R_k = 260 \Omega$ à 650°C . Ensuite, la résistance augmente jusqu'à 900°C température à laquelle elle atteint 425Ω . Trois régimes peuvent donc être extraits dans cette évolution :

1. augmentation après le premier recuit ;
2. diminution pour atteindre un minimum à 650°C ;
3. augmentation jusqu'à 900°C .

La dispersion des valeurs reste comparable pour toutes les températures testées sauf à 900°C , où elle augmente fortement.

5.3.2 Morphologie des contacts obtenus

Les analyses TEM-EDX des contacts sur Ge après les recuits à 650°C et 850°C sont présentées dans les figures 5.14 et 5.15.

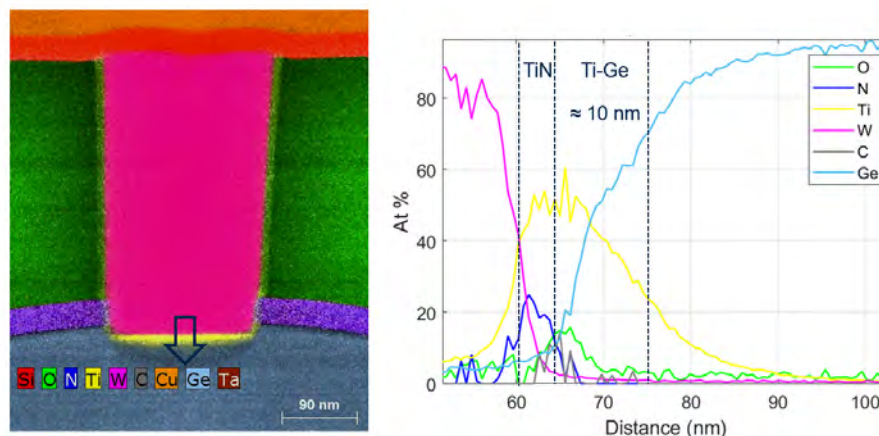


FIGURE 5.14 – Analyse TEM-EDX d'un contact Ti/p-Ge formé avec un recuit à 650°C pendant 30 s.

A 650°C (figure 5.14), une couche uniforme de germanium de 10 nm d'épaisseur environ est formée. Nous notons que le germanium formé est plus épais que le siliciure à une même température de recuit.

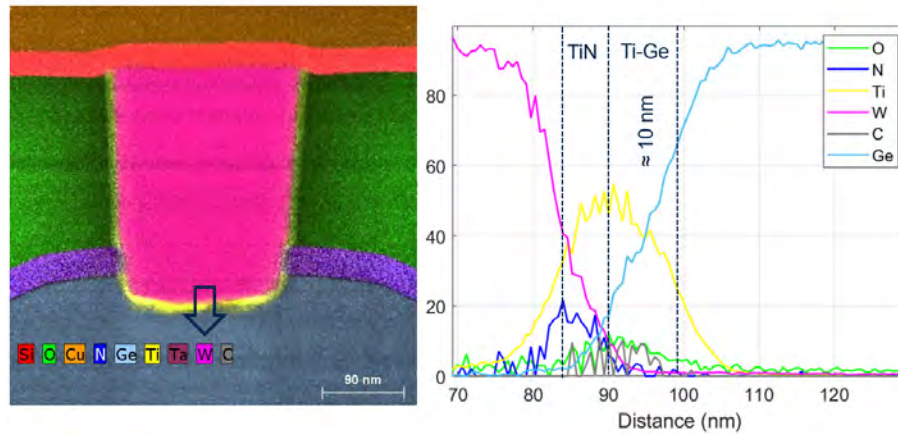


FIGURE 5.15 – Analyse TEM-EDX d'un contact Ti/p-Ge formé avec un recuit à 850 °C pendant 30 s.

Cela peut être lié au fait que les contacts sont moins profonds sur Ge que sur Si, et donc à un dépôt plus épais en fond de cavité. A 850 °C (figure 5.15), une morphologie plus perturbée est observée avec une couche de germaniure localement extrêmement fine voire trouée.

5.3.3 Discussions

De la même façon que dans le cas des contacts sur n-Si, nous discutons ici des paramètres influant la variation de la résistance de contact R_k .

5.3.3.1 Influence de la résistivité des germaniures sur la performance des contacts

Dans la figure 5.16, la mesure de la résistance de couche et le schéma récapitulatif des phases existantes en fonction des températures de recuits de RTA sont rappelés.

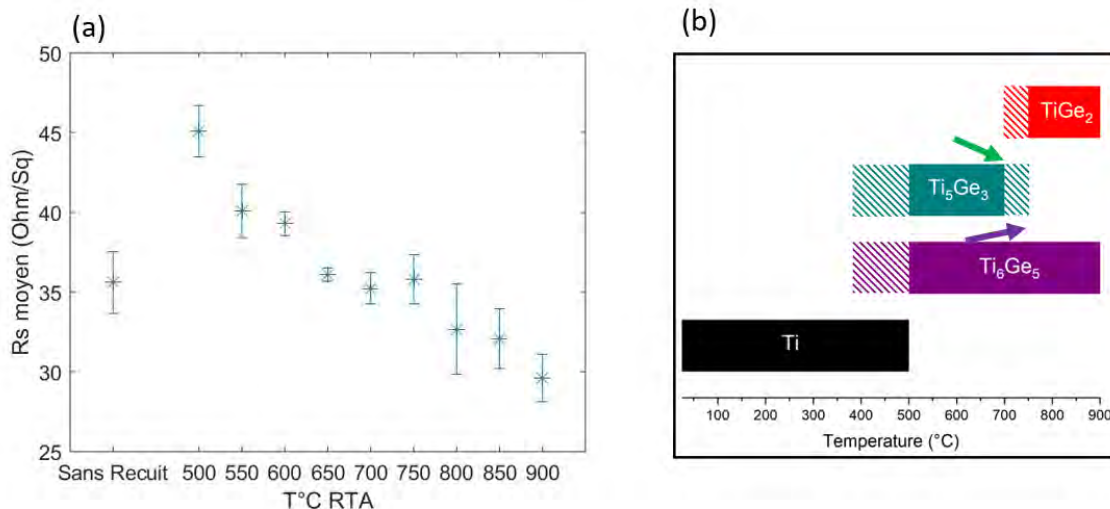


FIGURE 5.16 – (a) Variation de résistance de couche mesurée sur les échantillons pleine plaque TiN/Ti/p-Ge et (b) Schéma récapitulatif des phases existantes aux différentes températures de RTA, conclusion de l'étude présentée dans le chapitre 3.

Dans les échantillons pleine plaque, la phase Ti_5Ge_3 est en décroissance après 600 °C alors que la phase Ti_6Ge_5 croît avec l'augmentation de la température. Or, la résistance de couche diminue dans cette plage de température, ce qui laisse penser que la résistivité de couche la phase Ti_6Ge_5 est plus faible que celle de la phase Ti_5Ge_3 . Si le même mécanisme a eu lieu dans les contacts, la croissance de la phase Ti_6Ge_5 peut-être liée à la diminution de la résistance de contact R_k jusqu'à 650 °C. R_k augmente ensuite jusqu'à 900 °C. Or, la phase de faible résistivité $TiGe_2$ apparaît à partir de cette température dans les

échantillons pleine plaque. L'augmentation de R_k ne semble donc pas coïncider avec la diminution de R_s , ce qui laisserait entendre qu'elle ne contrôle pas l'évolution de R_k à partir de 650 °C.

Cependant, de même que dans le cas du système Ti/n-Si, les températures de formation des phases en environnement confiné diffèrent sûrement des températures de formation en pleine plaque, et d'autant plus pour la croissance de la phase TiGe₂ contrôlée par la germination. De plus, le système Ti/Ge est complexe et l'impact des dimensions sur l'évolution du système n'a pas été étudié. Il ne nous semble donc imprudent de conclure sur l'influence des phases et de leur résistivités de couche sur la variation de la résistance de contact observé ici. Il en va de même pour l'influence de la hauteur de barrière de Schottky pour les trous que les phases induisent lorsqu'elle sont en contact avec le p-Ge.

5.3.3.2 Influence des dopants

Plusieurs auteurs ont montré que le mode de conduction principale sur p-Ge était l'effet de champ à travers la barrière de Schottky (*field effect*) (27, 28). Nous avons vu que les dopants bore ségrègent majoritairement à la surface du germaniure lorsqu'il se forme. Cependant, nous avons adopté le dopage *in situ* pendant l'épitaxie du Ge pour éviter cette appauvrissement en assurant une concentration en dopants constante à l'interface germaniure/Ge (chapitre 4). Il semble donc que la variation de la résistance de contact avec la température n'est pas liée aux dopants.

5.3.3.3 Influence de la morphologie de couche

Nous avons vu que la formation de la phase TiGe₂ dans les échantillons pleine plaque s'accompagne d'une détérioration de la morphologie de la couche (formation de poches distribuées non uniformément). Dans le cas des contacts dans un environnement confiné, une détérioration de la couche est aussi observée à 850 °C, tandis qu'une couche uniforme semble être formée à 650 °C. Cette dégradation peut perturber le passage du courant et être la cause de l'augmentation de la résistance de contact au-delà de 650 °C. Les caractéristiques I-V à 650 °C et 850 °C présentées dans la figure 5.17 montrent que la couche uniforme donne lieu à un contact quasi-ohmique alors que la couche dégradée formée à 850 °C donne lieu à un contact très asymétrique, donc non-ohmique.

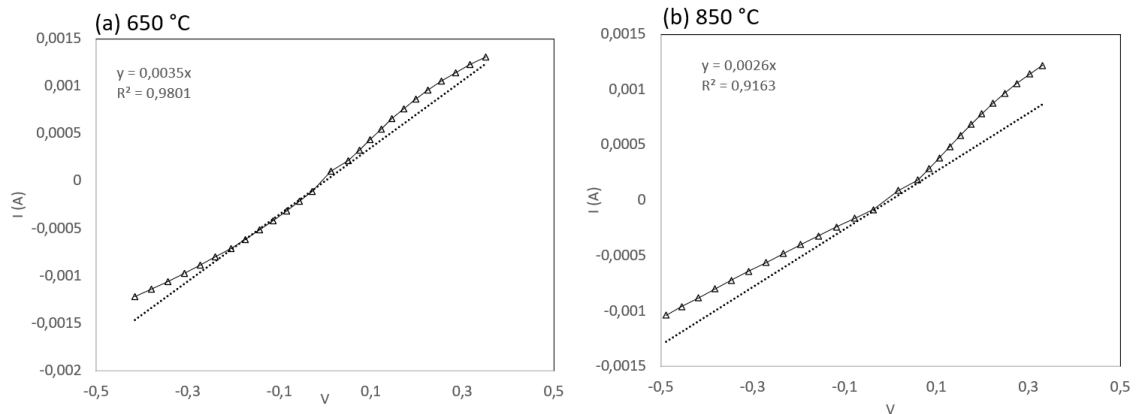


FIGURE 5.17 – I-V obtenues sur les CBKR du système Ti/p-Ge recuit à (a) 650 °C et (b) 850 °C (30 s de recuit)

Nous en concluons que la dégradation morphologique implique une augmentation de la résistance de contact et un passage d'un comportement quasi-ohmique à un comportement non-ohmique. De même que dans les échantillons pleine plaque, nous pouvons supposer que la dégradation morphologique observée dans les contact est induite par la formation de la phase TiGe₂.

5.3.4 Extraction des résistivités de contact

5.3.4.1 Résultats

La variation de la résistivité de contact calculée par les modèles 0D et 2D est présentée dans la figure 5.10. La résistivité de contact minimale est obtenue pour un recuit à 650 °C avec une valeur de $5,7 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot \text{cm}^2$ (modèle 2D). Avec le modèle 0D, la valeur extraite est de $6,5 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot \text{cm}^2$.

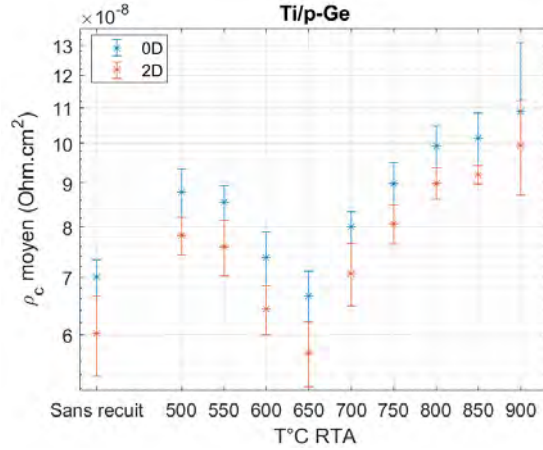


FIGURE 5.18 – Résistivités de contact en fonction de la température de recuit (RTA 30 s) extraites à partir des valeurs de R_k sur le système TiN/Ti/p-Ge calculées avec le modèle 0D et 2D. Les contacts dans les structures Kelvin mesurent $0.16\mu\text{m} * 0.16\mu\text{m}$.

5.3.4.2 Discussions

Les valeurs de R_k obtenues sont du même ordre de grandeur que celle mesurée par Hutin *et al.* pour des tailles de contact proches (entre 200 et 300 Ω pour des tailles de contact entre 0.15 et 0.2 μm) et après un budget thermique imposée de 450 $^\circ\text{C}$ pendant plusieurs minutes (28). La résistivité de contact minimale à 650 $^\circ\text{C}$ est de $5,7 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot \text{cm}^2$ (modèle 2D). Dans ce cas, les résistivités de contact sont assez élevées et les résistances de couche du semi-conducteur sous-jacent sont assez faibles (118 $\Omega \cdot \text{sq}$) pour ne pas que des valeurs négatives de ρ_c soit calculées avec le modèle 2D. Les calculs de Hutin *et al.* suggèrent que pour la formation d'un contact de $2 \cdot 10^{-9} \Omega \cdot \text{cm}^2$, une concentration en dopants actifs $N_A = 1 \cdot 10^{20} \text{cm}^{-3}$ est nécessaire. Dans notre cas, nous avons mesuré au SIMS une concentration en bore de $1 \cdot 10^{19} \text{cm}^{-3}$ et avons émis l'hypothèse qu'ils étaient tous activés. Pour abaisser encore la résistivité de contact, nous suggérons alors l'augmentation de la concentration de dopants actifs dans le Ge. Or, la limite de solubilité du bore dans le Ge est comprise entre $5,5 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$ et $1 \cdot 10^{19} \text{cm}^{-3}$ (29, 30). La limite est donc atteinte dans notre cas. Pour dépasser cette limite, Chao *et al.* (31) ont utilisé la pré-amorphisation par implantation (PAI) sur le Ge qui donne lieu à une SPER (recristaliation en phase solide) et donc à une activation de dopants au-dessus de la limite de solubilité (32). Par cette méthode, une concentration de dopants actifs de $4,7 \cdot 10^{20} \text{cm}^{-3}$ a été atteinte.

Pour résumer, le contact est ohmique et de résistivité minimale ($5,7 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot \text{cm}^2$) à 650 $^\circ\text{C}$. L'augmentation de la résistance de contact après 650 $^\circ\text{C}$ est associée à la dégradation morphologique de la couche de germaniure observée dans les analyses TEM-EDX à 850 $^\circ\text{C}$. L'augmentation est accompagnée d'un passage à un comportement non-ohmique des contacts. La dégradation morphologique peut elle-même être liée à la formation de la phase TiGe_2 , comme observé dans les échantillons pleine plaque. Cependant, nous restons prudents sur la comparaison des réactions dans les échantillons pleine plaque et dans les contacts, car l'impact des dimensions n'a pas été étudié pour ce système.

Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons évalué la performance électrique des contacts formés dans un procédé industriel incluant la co-intégration des contacts sur Si et Ge développée durant cette thèse au sein de STMicroelectronics. Dans le cas du n-Si, nous avons conclu que la résistance de couche des siliciures n'était pas le paramètre qui influençait le plus la résistance de contact dans notre cas. Pour obtenir une faible résistance de contact, le plus important est de faire en sorte que l'interface siliciure/Si ne dépasse pas le pic maximal de dopants P implantés et d'éviter ainsi leur diffusion dans le siliciure. Pour cela, il est nécessaire de contrôler l'épaisseur de siliciure formé ainsi que la profondeur des dopants. Une autre approche décrite affirme que l'important est de former la couche amorphe TiSi_x avec des grains de phase cristalline (C49- TiSi_2 par exemple) qui n'ont pas coalescés entre eux pour minimiser la résistance de contact.

Dans tous les cas, chercher à former la phase C54- TiSi_2 n'est peut-être pas nécessaire pour obtenir un contact performant et intégrable. Ainsi, nous suggérons de ne pas dépasser la température de 700 °C pour éviter de soumettre le système aux phénomènes d'agglomération ou aux effets d'échelles mal contrôlés pour la formation de contacts sur n-Si.

Dans le cas du p-Ge, la configuration la plus favorable électriquement intervient après le recuit à 650 °C. La formation de la phase TiGe_2 , bien qu'induisant une faible hauteur de barrière et une faible résistivité de couche coïncide avec une dégradation morphologique non contrôlée dans le cas des échantillons pleine plaque. Nous supposons que la dégradation morphologique observée dans les contacts confinés accompagne aussi la formation de la phase TiGe_2 . Cette dégradation entraîne des caractéristiques I-V non-symétriques et une augmentation de la résistivité de contact. **Nous suggérerons alors d'éviter la formation de la phase TiGe_2 pour former les contacts sur p-Ge, en ne dépassant pas la température de recuit de 650 °C.**

Il convient de rester prudent sur la comparaison des températures de formation des phases dans les systèmes en pleine plaque et les systèmes confinés, car des différences peuvent apparaître entre les deux cas. Pour cette raison, les considérations sur la présence des phases dans les contacts ne restent que des suppositions. Néanmoins, il nous paraît peu probable que les phases de faible résistivité se soient formées à plus basse température dans le cas des contacts confinés par rapport au cas des pleine plaques puisque les faibles dimensions ont plutôt tendance à entraver la formation de ces phases, et non à les faciliter.

Les résistivités de contact obtenues sur n-Si sont faibles ($\approx 1.10^{-9} \Omega.cm^2$) et les résistivités de contact sur p-Ge sont plus élevées d'un ordre de grandeur que le record connu ($5,7.10^{-8} \Omega.cm^2$ dans notre étude contre $3.10^{-9} \Omega.cm^2$ dans l'étude de Dixit *et al.* (27)). Pour optimiser cette résistivité, nous suggérons l'utilisation de la PAI avant le dépôt du Ti pour permettre le phénomène d'activation des dopants au-dessus de leur limite de solubilité dans le Ge grâce à la recristallisation en phase solide (SPER). Un seul lot a été testé avec un seul type de structure : les valeurs obtenues seraient donc à vérifier par d'autres expériences.

Pour conclure, un point de procédé de recuit commun ressort pour la co-intégration de contacts performants sur n-Si et p-Ge entre 600 et 650 °C pendant 30 s. Pourtant, dans le chapitre 3, nous avons choisi un compromis acceptable à 850 °C. La différence de température entre les deux compromis proposés peut venir de deux facteurs :

1. la différence de température de formation des phases de faibles résistivités entre systèmes en pleine plaque et les systèmes confinés ;
2. le critère de choix des intermétalliques.

Concernant le premier point, nous l'avons détaillé. Concernant le deuxième point, dans le chapitre 3, nous nous étions principalement basé sur le critère de la résistance de couche des intermétalliques pour faire le choix, de même que les équipes de STMicroelectronics pour ce type de dispositif. Pour cela, nous avons supposé que les dimensions des siliciures et germaniures seraient assez grandes pour que leur seules faible résistivités de couche permettent d'obtenir les meilleurs résultats électriques. Cependant, les résultats et discussions de ce dernier chapitre ont montré que **même pour des dimensions de contacts relativement grandes, la phase C54- TiSi_2 du côté du Si et la phase TiGe_2 du côté du Ge ne sont peut-être pas nécessaire pour l'obtention de contacts performants.**

Références

1. K. H. LEE, S. J. JUNG, J. J. LEE, C. PARK, *Journal of materials science letters* **21**, 423-425 (2002).
2. M. WITTMER, J. NOSER, H. MELCHIOR, *Journal of Applied Physics* **52**, 6659-6664 (1981).
3. I. SUNI, D. SIGURD, K. HO, M.-A. NICOLET, *Journal of the Electrochemical Society* **130**, 1210 (1983).
4. W. ZHANG, J. HSIEH, *Surface and Coatings Technology* **130**, 240-247 (2000).
5. J. HSIEH, A. TAN, X. ZENG, *Surface and Coatings Technology* **201**, 4094-4098 (2006).
6. T. HARA *et al.*, *Journal of the Electrochemical Society* **143**, L264 (1996).
7. K. BÖER, R. B. HALL, *Journal of Applied Physics* **37**, 4739-4742 (1966).
8. H. YU *et al.*, *IEEE Electron Device Letters* **40**, 1712-1715 (2019).
9. J. B. LASKY, J. S. NAKOS, O. J. CAIN, P. J. GEISS, *IEEE Transactions on Electron Devices* **38**, 262-269 (1991).
10. R. MANN, L. CLEVINGER, *J. Electrochem. Soc* **141** (1994).
11. R. MANN *et al.*, *Applied physics letters* **67**, 3729-3731 (1995).
12. C. LAVOIE *et al.*, *ECS Transactions* **77**, 59-79 (2017).
13. P. ADUSUMILLI *et al.*, *2016 IEEE Symposium on VLSI Technology*, 1-2 (2016).
14. K. SAENGER, C. CABRAL JR, L. CLEVINGER, R. ROY, S. WIND, *Journal of applied physics* **78**, 7040-7044 (1995).
15. F. LA VIA *et al.*, *Microelectronic engineering* **50**, 139-145 (2000).
16. H. NORSTRÖM, K. MAEX, P. VANDENABEELE, *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics Processing and Phenomena* **8**, 1223-1231 (1990).
17. G. GEORGIU, H. ABIKO, F. BAIOCCHI, N. HA, S. NAKAHARA, *Journal of the Electrochemical Society* **141**, 1351 (1994).
18. H. JEON, G. YOON, R. NEMANICH, *Thin Solid Films* **299**, 178-182 (1997).
19. H. YU *et al.*, *2016 IEEE Symposium on VLSI Technology* (2016).
20. S. MAO, J. LUO, *Journal of Physics D : Applied Physics* **52**, 503001 (2019).
21. H. LIAUH, M. CHEN, J. CHEN, L. CHEN, *Journal of applied physics* **74**, 2590-2597 (1993).
22. P. GAS, V. DELINE, F. d 'HEURLE, A. MICHEL, G. SCILLA, *Journal of applied physics* **60**, 1634-1639 (1986).
23. S. PARK, J.-M. CHOI, H. SHIN, E. KO, D.-H. KO, *Applied Physics Express* **13**, 111004 (2020).
24. D. K. SCHRODER, *John Wiley & Sons* (2015).
25. S. ZAIMA, T. YAMAUCHI, Y. KOIDE, Y. YASUDA, *Applied surface science* **70**, 624-628 (1993).
26. H. YU *et al.*, *IEEE Electron Device Letters* **37**, cited By 20, 482-485 (2016).
27. H. DIXIT *et al.*, *IEEE Transactions on Electron Devices* **64**, 3775-3780 (2017).
28. L. HUTIN *et al.*, *Journal of the Electrochemical Society* **156**, H522 (2009).
29. S. UPPAL *et al.*, *Journal of Applied Physics* **90**, 4293-4295 (2001).
30. P. DELUGAS, V. FIORENTINI, *Physical Review B* **69**, 085203 (2004).
31. Y.-L. CHAO, S. PRUSSIN, J. C. S. WOO, R. SCHOLZ, *Applied Physics Letters* **87**, 142102 (2005).
32. B. C. JOHNSON, J. C. MCCALLUM, M. J. AZIZ, *Handbook of Crystal Growth*, 317-363 (2015).

Conclusion générale

Conclusions

Dans la microélectronique, de plus en plus de nouveaux matériaux sont utilisés pour répondre à de nouveaux besoins. Ainsi, certains capteurs infrarouges développés à STMicroelectronics intègrent du Ge, le but étant d'assurer la fonction d'absorption des rayonnements dans le proche infrarouge de manière plus efficace que le Si.

Dans le cadre de cette thèse, nous avons étudié la possibilité de co-intégrer les contacts sur n-Si et p-Ge dans le capteur infrarouge SPAD Ge. Cette approche permet de simplifier le procédé et d'éviter de faire entrer des plaques contenant du métal sur des équipements d'épitaxie. L'étude a été abordée sous différents angles : métallurgie des contacts, intégration et performance électrique, ceci afin d'apporter une réponse la plus complète possible à la problématique.

Dans le chapitre 3, nous avons commencé par aborder le sujet d'un point de vue métallurgique, en étudiant les séquences de phase Ti/n-Si et Ti/p-Ge recuit par recuit rapide (RTA) à différentes températures de recuit entre 500 °C et 950 °C pendant 30 secondes. Le but était de s'approcher d'un compromis de procédé SALICIDE LAST commun, en se basant sur les phases recherchées à STMicroelectronics pour former les contacts. Du côté du Si, c'est la phase C54-TiSi₂ qui est recherchée, principalement pour sa faible résistivité de couche. L'étude de la séquence de phase par analyse combinée des résultats de résistance de couches formées (R_s), diffraction des rayons X (XRD) et microscopie à force atomique (AFM) a démontré que cette phase se formait à partir de 800 °C dans un système pleine plaque proche de celui existant au niveau des contacts dans le SPAD Ge : les mêmes dopages ont été appliqués, et les couches ont été formées dans les mêmes équipements et sous les mêmes conditions de procédés. A 850 °C, seule la phase C54-TiSi₂ existe et à 900 °C, un début de dégradation morphologique est observé. Ces observations sont en accord avec les résultats de la bibliographie, avec des décalages de température inhérents à la différence des systèmes et des conditions de procédés (dopage, condition de recuit, orientation du substrat, épaisseur du Ti, etc.).

La séquence de phase Ti/p-Ge a été étudiée de la même manière. L'analyse a dû être approfondie, car les seuls résultats de XRD dans les mêmes modes que ceux utilisés pour l'étude du système Ti/n-Si n'ont pas suffi à conclure sur une séquence de phase. Des analyses XRD complémentaires ont donc été effectuées par cartographie de réseau réciproque sur les échantillons recuits par RTA. De plus, des analyses *in situ* des échantillons de Ti/p-Ge ont permis de mieux comprendre la façon dont évolue le système. Dans ces analyses, nous avons montré que la phase Ti₅Ge₃ se forme en premier autour de 400 °C et disparaît autour de 550 °C, pour laisser place à la croissance de la phase Ti₆Ge₅ jusqu'à 900 °C. Cette analyse confirme et complète la littérature sur ce point. Elle a aussi permis de conclure que la phase Ti₅Ge₃ est la première à se former dans ce système. Dans les échantillons recuits par RTA, nous avons observé que les phases Ti₅Ge₃ et Ti₆Ge₅ coexistent dès le premier recuit à 500 °C, jusqu'à 650 °C. À partir de 700 °C voire 750 °C, la phase TiGe₂ commence à croître en consommant la phase Ti₅Ge₃, tandis que la phase Ti₆Ge₅ reste présente jusqu'à la dernière température de recuit testée (900 °C). En définitive, la séquence de phase Ti/Ge lors des recuits par RTA est complexe.

En comparant les résultats *in situ* et *ex situ*, nous avons pu conclure que la germination de la phase TiGe₂ était favorisée lorsque la phase Ti₅Ge₃ est présente et en contact avec le Ge. De plus, nous avons mis en évidence que la diffusion pouvait aussi être limitante pour la croissance de la phase TiGe₂, bien que la littérature rapporte que sa croissance est limitée par la germination. De plus, nous avons défini une épaisseur critique de phase Ti₅Ge₃ à partir de laquelle la phase Ti₆Ge₅ croît simultanément avec elle en utilisant le modèle de Gösele.

En conclusion de l'étude des deux systèmes et en se basant principalement sur le critère de la résistivité de couche des siliciures et germaniures, un compromis de procédé de recuit acceptable a été sélectionné à

850 °C, puis étudié plus profondément par microscopie électronique à transmission (TEM), spectroscopie de rayon X à énergie (EDX) et spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS). Nous avons conclu que du côté du Si, la phase C54-TiSi₂ est la seule phase formée et constitue une couche uniforme, ce qui est favorable à l'intégration des contacts. En revanche, du côté du Ge, deux phases coexistent et la morphologie associée à la phase TiGe₂ est inadaptée à l'intégration, car non-uniforme. Nous avons alors proposé d'utiliser des procédés complémentaires tels que la pré-amorphisation par implantation (PAI) pour influencer sur les morphologies ou les séquences de phase et trouver ainsi un procédé commun plus adapté. D'autre part, nous avons questionné les effets des dopants bore et de la préparation de surface sur le système Ti/p-Ge, encore peu connus dans la littérature.

Dans le chapitre 4, nous avons voulu d'une part mieux comprendre la séquence de phase et la morphologie des germaniures et d'autre part lever les verrous pour la co-intégration en étudiant les étapes qui précèdent le dépôt Ti/TiN dans la formation des contacts. L'impact du dopage bore sur l'évolution du système Ti/Ge a été étudié. Il en résulte ainsi que le bore impacte peu la séquence de phase, mais que sa présence entraîne une croissance de la phase TiGe₂ moins avancée. Cela a été expliqué par la barrière à la diffusion induite par les dopants aux interfaces lors de la germaniuration. En conclusion de l'étude, nous avons proposé d'utiliser un dopage et une activation du bore *in situ* pendant l'épitaxie du Ge afin d'assurer une concentration en dopants actifs maximale à l'interface germaniure/Ge malgré le phénomène d'appauvrissement en dopant observé à cette interface lors de la redistribution des dopants dans le germaniure. Ensuite, un procédé commun de préparation de surface a été cherché. Pour parvenir à cela, des études par spectrométrie photoélectronique X (XPS) et AFM sur les surfaces après plusieurs traitements *in situ* dans l'équipement de dépôt ont été effectuées. Il a été montré que le traitement Siconi permettait d'éliminer les oxydes GeO₂ mais pas les sous-oxydes de Ge. Elle induit aussi une plus grande quantité de carbone à la surface du Ge. Nous avons aussi confirmé que ce procédé était très performant sur le Si car il permet d'éliminer tous les oxydes de Si en surface. En revanche, il n'a pas d'effet sur l'élimination du carbone. Le procédé Ar est très efficace pour désoxyder le Ge, mais n'a pas permis de retirer les sous-oxydes de Si. Les morphologies de surface du Si et du Ge sont peu affectées par les traitements. Comme un point de compromis évident ne ressortait pas entre les deux surfaces, nous avons évalué l'impact des traitements sur la séquence de phase Ti/Ge. Nous avons conclu que l'impact était faible, voire inexistant. Pour cela, le traitement *in situ* choisi s'est porté sur le plus efficace pour le Si : la Siconi. Un enchaînement avec un nettoyage humide à base de HF adapté au Ge a permis d'obtenir une surface convenable pour la formation de contact sur Si et Ge. En effet, les oxydes ont été éliminés en majeure partie sur le Si et partiellement à la surface du Ge, et le carbone a été éliminé grâce à l'utilisation du HF. Ce point a été démontré grâce à des mesures par Tof-SIMS.

Enfin, dans le chapitre 5, nous avons présenté les résultats obtenus de résistance de contact sur le procédé de co-intégration développé sur un produit existant à STMicroelectronics. Les résultats ont fait ressortir un autre point de recuit que le compromis à 850 °C conclu dans le chapitre 3. Outre le fait que les phases ne se forment pas forcément à la même température dans le cas confiné par rapport aux études pleines plaque effectuées dans le chapitre 3 et 4, les résultats, corrélés avec la bibliographie, nous ont amené à remettre en cause le critère de choix basé essentiellement sur la résistivité de couche de l'intermétallique. En effet, il semble que pour les contacts sur Si, la position des dopants par rapport à l'interface avec le siliciure est un critère qui impacte plus la performance électrique des contacts. De plus, la microstructure à l'interface avec la couche amorphe formée à basse température semble être aussi la plus favorable. Pour les contacts sur Ge, la résistance de contact est à son minimum à 650 °C, puis augmente fortement à partir de cette température. Nous avons associé cette augmentation à la dégradation morphologique telle que celle observée dans les pleines plaques lors de la formation de la phase TiGe₂. Nous avons donc conseillé un point de recuit commun à 600 °C, voire 650 °C qui peut varier selon l'épaisseur de Ti déposée en fond de tranchée. Dans tous les cas, nous ne recommandons pas la recherche de la formation de la phase C54-TiSi₂, et ce même si la fenêtre de procédé pour sa formation peut être agrandie par l'utilisation des procédés complémentaires proposés en conclusion du chapitre 3. Enfin, nos résultats ont montré que les résistances de contact étaient compétitives par rapport à celles trouvées dans la littérature pour ces systèmes.

Pour conclure, nous avons proposé une série de procédés intégrables dans le dispositif pour parvenir à une co-intégration des contacts sur n-Si et p-Ge, ainsi qu'une perspective d'amélioration de la valeur de résistivité de contact sur Ge en utilisant le principe de l'épitaxie en phase solide après l'amorphisation de la surface de l'échantillon pour permettre une activation des dopants bore au-delà de leur limite de solubilité dans le Ge (SPER).

L'intégration finale suggérée est schématisée dans la figure 5.19. Elle reprend les conclusions émises dans le chapitre 4, concernant le dopage du Ge (étape #1) et la préparation de surface commune sur Si et Ge

(étapes #5 et #6). L'étape #a porte sur la perspective d'amélioration de l'activation des dopants par un procédé d'amorphisation et recristallisation du Ge (SPER). La dernière étape (#8) concerne le point de fonctionnement proposé suite à l'étude présentée dans le chapitre 5 dont les résultats sont discutés à la lumière de ceux présentés dans le chapitre 3.

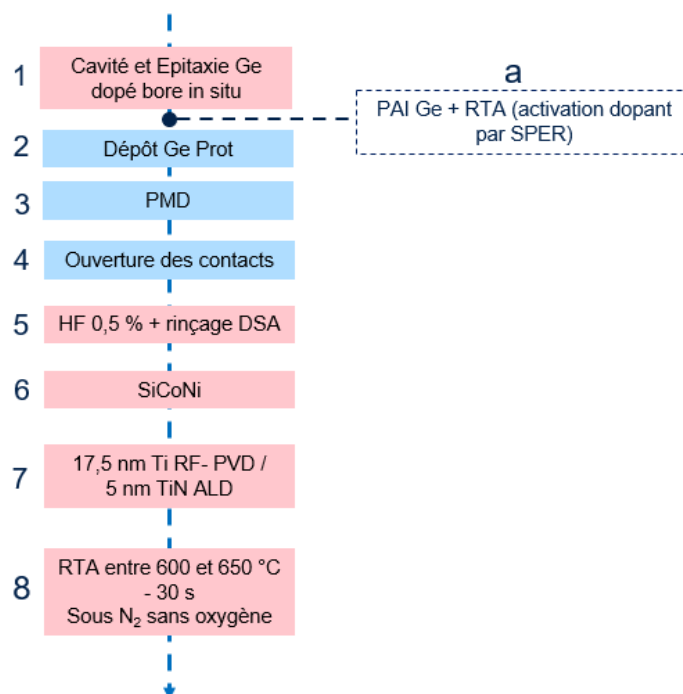


FIGURE 5.19 – Intégration suggérée en conclusion de la thèse pour former les contacts conjointement sur n-Si et p-Ge.

Perspectives

En perspective de cette étude, nous proposons donc d'intégrer le procédé présenté en conclusion dans le processus de fabrication complet du produit visé, et non seulement de tester la performance électrique des contacts, mais aussi du produit au global (avec des tests optiques notamment).

Pour améliorer l'évaluation des performances des contacts, nous suggérons aussi d'ajouter des structures de test dans le jeu de masque utilisé. Nous avons en effet mis en avant le fait que la contribution de la géométrie des structures pouvait avoir un impact dominant dans les résistances de contact mesurées. Pour diminuer cet impact, il faudrait que la distance entre les bords de la zone active du semi-conducteur et les contacts soit diminuée.

Le comportement du TiN selon les différentes méthodes de dépôt mérite d'être mieux compris : en effet, notre étude se basait sur le postulat que le TiN formait une couche stable qui faisait barrière à la diffusion de l'oxygène, mais nous avons constaté que ce n'était pas forcément le cas dans nos systèmes, en particulier pour le système Ti/Si. Plusieurs hypothèses basées sur la littérature ont été présentées dans la thèse : elles pourraient être vérifiées.

D'autre part, les recherches sur le système Ti/Ge peuvent être approfondies. Dans le chapitre 3, plusieurs hypothèses émises doivent être vérifiées expérimentalement. Par exemple, l'espèce diffusante majoritaire dans les différents germaniures et le mode de croissance de la phase Ti₅Ge₃ sont à vérifier. De plus, l'épaisseur critique l^* de la phase Ti₅Ge₃ à partir de laquelle la phase Ti₆Ge₅ croît simultanément mise en avant pourrait être calculée en déterminant expérimentalement les différents paramètres cinétiques intervenant dans son expression. Le comportement des dopants bore dans le système Ti/Ge pourrait aussi être mieux compris grâce à des caractérisations supplémentaires (sonde atomique tomographique notamment). L'effet des faibles dimensions sur la germaniuration dans le système Ti/Ge serait aussi à étudier. Pour finir, il serait sans doute utile d'investiguer des manières d'éviter la dégradation morphologique du

Ti/Ge au-dessus de 700 °C. Il faudrait alors comprendre comment favoriser la croissance de la phase TiGe_2 pour qu'elle forme une couche continue, ou bien comment stabiliser la phase Ti_6Ge_5 pour éviter que la phase TiGe_2 ne se forme. Nous avons montré que les dopants bore défavorisaient la croissance de la phase , mais leur absence ne suffit pas à former une couche uniforme de TiGe_2 après un RTA à 850 °C. D'autres pistes de recherche sont donc à explorer, comme l'ajout d'interlayer, la pré-amorphisation par implantation ou les recuits laser.

Enfin, nous avons discuté du critère de choix du siliciure et germaniure dans cette thèse. Pour aider dans les futures recherches de contacts performants, il serait très bénéfique d'établir des modèles pour les différents systèmes qui mettent en lien la résistivité de contact mesurée (ρ_c), la taille des contacts et l'épaisseur de métal déposé, afin de prévoir quelle est la contribution dominante entre la résistivité spécifique interfaciale (ρ_i) et la résistivité de couche (ρ_s) dans la résistance totale du contact.

ANNEXES

A : Positions et orientations des pics théoriques observés par diffraction des rayons X

Les tableaux 5.20, 5.21 et 5.22 présentent les détails des indexations XRD possibles présentées dans le chapitre 3 pour les modes *out-of-plane*, *in-plane*, et cartographie du réseau réciproque *in-plane* respectivement.

B : Cartographies du réseau réciproque des échantillons Ti/p-Ge

La figure 5.23 présentent toutes les cartographies de réseau réciproque obtenues pour les échantillons de l'empilement TiN/Ti/p-Ge recuits par RTA entre 500 °C et 900 °C pendant 30 s.

Ti / p-Ge OOP

Pics Position 2 θ	1 34,1			2 37,4			3 39,6			4 41,1			5 47,9		
	(hkl)	I	2 θ_{ref}	(hkl)	I	2 θ_{ref}	(hkl)	I	2 θ_{ref}	(hkl)	I	2 θ_{ref}	(hkl)	I	2 θ_{ref}
Ti5Ge3 04-001-2420	002	246	34,3	102	60	37,0	x	x	x	300	325	41,3	220	4	48,1
Ti5Ge3 00-005-0684	002	60	34,3	102	20	37,1	x	x	x	300	60	41,6	x	x	x
Ti6Ge5 04-007-2980	002/130	m	34,2	330	14	37,5	231/312	999/981	39,5/39,6	022	402	41,3	811	112	47,7
Ti6Ge5 00-021-0357	002	50	34,3	330	80	37,5	312	100	39,6	022	80	41,2	811	50	47,8
Ti6e2 04-001-2424	x	x	x	131	999	37,5	x	x	x	202	747	41,2	133	447	47,8

FIGURE 5.20 – Indexations possibles (critère $\pm 0,5^\circ$) des diffractogrammes en mode OOP de l'analyse XRD des échantillons de Ti/p-Ge dopés avec 2 fiches PDF différentes pour les phases Ti_5Ge_3 et Ti_6Ge_5 .

Ti / p-Ge IP

Pics	a			b			c			d			e				
	(hkl)	I	2θ _{ref}	(hkl)	I	2θ _{ref}	(hkl)	I	2θ _{ref}	(hkl)	I	2θ _{ref}	(hkl)	I	2θ _{ref}		
Position 2θ		36,4			37,4			39,1			40,2			41,3			
Ti ₅ Ge ₃ 04-001-2420	210	60	36,3	102	60	37,0	x	x	x	211	999	40,3	300	325	41,3		
Ti ₅ Ge ₃ 00-005-0684	210	210	36,3	102	20	37,1	x	x	x	211	100	40,6	300	60	41,6		
Ti ₆ Ge ₅ 04-007-2980	112	17	36,5	330	14	37,5		6 possibles*		402	53	40,5	022	402	41,3		
Ti ₆ Ge ₅ 00-021-0357	112	10	36,5	330	80	37,5		3 possibles*		402	30	40,5	022	80	41,2		
TiGe ₂ 04-001-2424	113	23	36,8	131	999	37,5	x	x	x	004	392	40,7	202	747	41,2		
							*710/521 84m/m/9 38,9/38,9/ /620/231 99/45m/ 39,1/39,5/ /312 m 39,5										
							**710/62 80/30/10 38,9/39,1/ 0/312 0 39,6										

...

Pics	f			g			h			i					
	(hkl)	I	2θ _{ref}	(hkl)	I	2θ _{ref}	(hkl)	I	2θ _{ref}	(hkl)	I	2θ _{ref}	(hkl)	I	2θ _{ref}
Position 2θ		45			47,7			50,3			56,3				
Ti ₅ Ge ₃ 04-001-2420	x	x	x	220	4	48,1	310	69	50,2	400	4	56,3			
Ti ₆ Ge ₅ 04-007-2980	x	x	x	x	x	x	310	10	50,4	x	x	x			
Ti ₆ Ge ₅ 00-021-0357	512	15	45,2	811	112	47,7	631	112	50,3	532	4	56,3			
Ti ₆ Ge ₅ 00-021-0357	512	10	45,2	811	50	47,8	631	10	50,3	x	x	x			
TiGe ₂ 04-001-2424	x	x	x	133	447	47,8	x	x	x	311	5	56,8			

...

FIGURE 5.21 – Indexations possibles (critère ± 0.5°) des diffractogrammes en mode IP de l'analyse XRD des échantillons de Ti/p-Ge dopés avec 2 fiches PDF différentes pour les phases Ti₅Ge₃ et Ti₆Ge₅.

Ti / p-Ge IPRSM, pics supplémentaires

Pics	α			β			e_1			e_2			e_3		
	(hkl)	I	$2\theta_{ref}$	(hkl)	I	$2\theta_{ref}$	(hkl)	I	$2\theta_{ref}$	(hkl)	I	$2\theta_{ref}$	(hkl)	I	$2\theta_{ref}$
Position 2θ		33,8			35,9			40,6			41,2			46,7	
Ti ₅ Ge ₃ 04-001-2420	002	246	34,3	210	252	36,3	211	999	40,27	300	325	41,3	x	x	x
Ti ₅ Ge ₃ 00-005-0684	002	60	34,3	210	60	36,3	211	100	40,6	300	60	41,6	x	x	x
Ti ₆ Ge ₅ 04-007-2980	002/130	349m/m	34,2/34,2	202	3	35,9	402	53	40,5	022	402	41,3	422	143	46,7
Ti ₆ Ge ₅ 00-021-0357	?	4	33,7	x	x	x	402	30	40,5	701/022	10/80	41,0/41,2	422	40	46,8
TiGe ₂ 04-001-2424	x	x	x	x	x	x	004	392	40,7	202/220	747/16	41,2/41,6	x	x	x

...

Pics	g_2			h_1			h_2			δ			σ		
	(hkl)	I	$2\theta_{ref}$	(hkl)	I	$2\theta_{ref}$	(hkl)	I	$2\theta_{ref}$	(hkl)	I	$2\theta_{ref}$	(hkl)	I	$2\theta_{ref}$
Position 2θ		47,4			49,8			50,4			65,1			65,6	
Ti ₅ Ge ₃ 04-001-2420	x	x	x	x	x	x	310/212	39/6	50,2/50,8	410/213	34/167	65,2/65,4	410/213	34/167	65,2/65,4
Ti ₆ Ge ₅ 00-005-0684	x	x	x	x	x	x	310	10	50,4	410	80	65,4	410	80	65,4
Ti ₆ Ge ₅ 04-007-2980	3 possibles*			3 possibles*			631/440	112/85	50,3/50,7	233/451	127/9	64,9/65,1	10 0 2	44	65,7
Ti ₆ Ge ₅ 00-021-0357	811	50	47,8	141/910	10/10	49,3/49,8	631/440	10/10	50,3/50,7	x	x	x	x	x	x
TiGe ₂ 04-001-2424	133	447	47,8	x	x	x	x	x	x	313/331	7/138	64,8/65,3	331	138	65,3
Ti ₆ Ge ₅ 00-021-0357	*602/721	192m/m/	47,4/47,4/	141/910/	49/93/11	49,3/49,8									
Ti ₆ Ge ₅ 00-021-0357	/811	112	47,8	631	2	/50,3									

...

FIGURE 5.22 – Indexations possibles (critère $\pm 0,5^\circ$) des pics supplémentaires identifiés dans l'analyse XRD IPRSM intégrés sur Φ des échantillons de Ti/p-Ge dopés avec 2 fiches PDF différentes pour les phases Ti₅Ge₃ et Ti₆Ge₅.

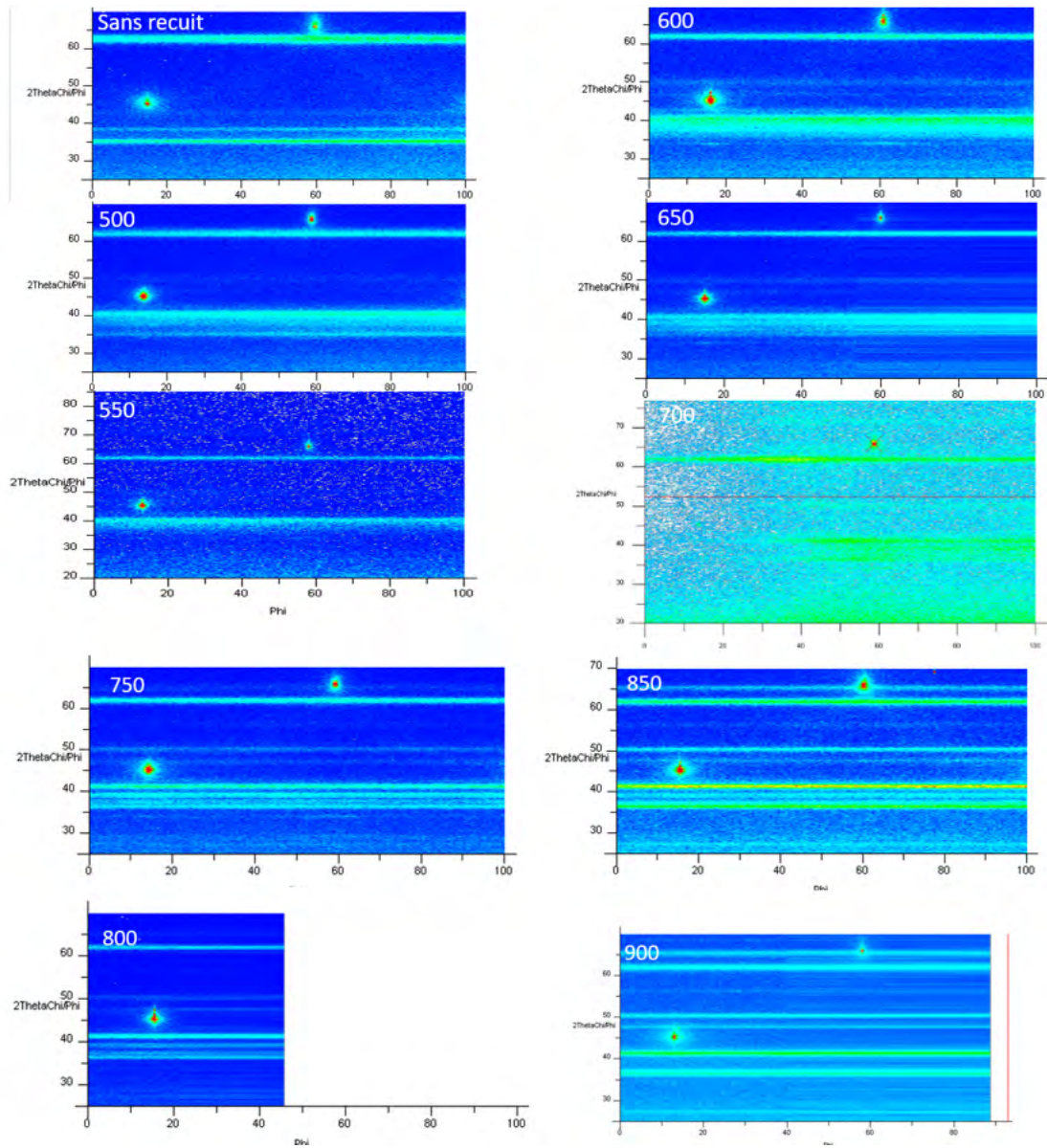


FIGURE 5.23 – Cartographies IPRSM obtenus pour toutes les températures de recuits RTA sur le système Ti / p-Ge.

C : Expression des taux d'accroissement des phases en fonction des flux dans le système Ti/Ge

1. Taux d'accroissement de la phase Ti_5Ge_3

L'accroissement d'épaisseur de Ti_5Ge_3 dépend de la compétition entre deux réactions à l'interface (1). En effet, Ti réagit avec Ti_6Ge_5 pour former Ti_5Ge_3 et Ti_5Ge_3 se dissocie pour former Ti_6Ge_5 et libérer du Ti qui peut ainsi diffuser dans Ti_6Ge_5 jusqu'à l'interface (2). On peut donc exprimer son taux d'accroissement par l'équation 5.12.

$$\frac{dL_1}{dt} = \frac{dL_1^{1+}}{dt} - \frac{dL_1^{1-}}{dt} \quad (5.2)$$

Avec :

- $\frac{dL_1}{dt}$, le taux d'accroissement net de Ti_5Ge_3
- $\frac{dL_1^{1+}}{dt}$, le taux d'accroissement à l'interface (1) par la réaction entre le Ti et la phase Ti_6Ge_5
- $\frac{dL_1^{1-}}{dt}$, le taux de dissociation de Ti_5Ge_3 à l'interface (1).

Détaillons les termes.

1.1 Taux d'accroissement de Ti_5Ge_3 à l'interface 1 ($\frac{dL_1^{1+}}{dt}$)

Il est égal au flux de diffusion de Ti dans Ti_5Ge_3 multiplié par le volume de la molécule de Ti_5Ge_3 au niveau de l'interface 1 :

$$\frac{dL_1^{1+}}{dt} = \Omega_1^1 J_1 = \frac{5}{7} \Omega_1 J_1 \quad (5.3)$$

Avec :

- Ω_1^1 , le volume de Ti_5Ge_3 formé par atome d'espece mobile (Ti)
- Ω_1 est le volume occupé par une molécule de Ti_5Ge_3 .

$\Omega_1^1 = \frac{5}{7} \Omega_1$ car à cette interface, un atome de Ti mobile forme $\frac{5}{7}$ de molécule de Ti_5Ge_3 .

1.2 Taux de dissociation de Ti_5Ge_3 à l'interface 1 ($\frac{dL_1^{1-}}{dt}$)

Il dépend du taux de formation de Ti_6Ge_5 , tel que :

$$\frac{\Omega_1^1}{dL_1^{1-}} = \frac{\Omega_1^2}{dL_1^{1+}} \quad (5.4)$$

Avec :

- Ω_1^2 , le volume de Ti_6Ge_5 formé par atome d'espece mobile (Ti)
- dL_2^{1+} est le taux de formation de Ti_6Ge_5 à l'interface 1.

$\Omega_1^2 = \frac{3}{7} \Omega_2$ car à cette interface, un atome de Ti mobile forme $\frac{3}{7}$ de molécule de Ti_6Ge_5 . $\Omega_1^1 = \frac{5}{7} \Omega_1$ comme vu précédemment. On a donc :

$$\frac{dL_1^{1-}}{dt} = \frac{5}{3} \frac{\Omega_1}{\Omega_2} \frac{dL_2^{1+}}{dt} \quad (5.5)$$

1.3 Expression générale détaillée

Finalement :

$$\frac{dL_1}{dt} = \frac{5}{7} \Omega_1 J_1 - \frac{5}{3} \frac{\Omega_1}{\Omega_2} \frac{dL_2^{1+}}{dt} \quad (5.6)$$

2. Taux d'accroissement de la phase Ti_6Ge_5

L'accroissement épaisseur de Ti_6Ge_5 peut s'exprimer selon l'équation 5.7

$$\frac{dL_2}{dt} = \frac{dL_2^{1+}}{dt} + \frac{dL_2^{2+}}{dt} - \frac{dL_2^{1-}}{dt} \quad (5.7)$$

Avec :

- $\frac{dL_2}{dt}$, le taux d'accroissement net de Ti_6Ge_5
- $\frac{dL_2^{1+}}{dt}$, le taux d'accroissement de Ti_6Ge_5 par dissociation de Ti_5Ge_3 à l'interface (1)
- $\frac{dL_2^{2+}}{dt}$, le taux d'accroissement de Ti_6Ge_5 par réaction du Ti avec le Ge à l'interface (2).
- $\frac{dL_2^{1-}}{dt}$, le taux de consommation de Ti_6Ge_5 dû à la formation de Ti_5Ge_3 à l'interface 1.

Détaillons les termes.

2.1 Taux d'accroissement de Ti_6Ge_5 à l'interface 1 ($\frac{dL_2^{1+}}{dt}$)

$$\frac{dL_2^{1+}}{dt} = \Omega_2^1 J_2 = \frac{3}{7} \Omega_2 J_2 \quad (5.8)$$

Avec :

- Ω_2^1 , le volume de Ti_6Ge_5 formé par atome d'espèce mobile (Ti)
- Ω_2 est le volume occupé par une molécule de Ti_6Ge_5 .

$\Omega_2^1 = \frac{3}{7} \Omega_2$ car à cette interface, un atome de Ti mobile forme $\frac{3}{7}$ de molécule de Ti_6Ge_5 .

2.2 Taux d'accroissement de Ti_6Ge_5 à l'interface 2 ($\frac{dL_2^{2+}}{dt}$)

$$\frac{dL_2^{2+}}{dt} = \Omega_2^2 J_2 = \frac{1}{6} \Omega_2 J_2 \quad (5.9)$$

2.3 Taux de consommation de Ti_6Ge_5 à l'interface 1 ($\frac{dL_2^{1-}}{dt}$)

Il dépend du taux de formation de la phase Ti_5Ge_3 à l'interface 1, tel que :

$$\frac{\Omega_1^2}{dL_1^{2-}} = \frac{\Omega_1^1}{dL_1^{1+}} \quad (5.10)$$

Avec :

- Ω_1^1 , le volume de Ti_6Ge_5 formé par atome d'espèce mobile (Ti)
- dL_1^{1+} est le taux de formation de Ti_5Ge_3 à l'interface 1.

$\Omega_2^1 = \frac{3}{7} \Omega_2$ car à cette interface, un atome de Ti mobile forme $\frac{3}{7}$ de molécule de Ti_6Ge_5 . $\Omega_1^1 = \frac{5}{7} \Omega_1$ comme vu précédemment. On a donc :

$$\frac{dL_2^{1-}}{dt} = \frac{3}{5} \frac{\Omega_2}{\Omega_1} \frac{dL_1^{1+}}{dt} = \frac{3}{5} \frac{\Omega_2}{\Omega_1} \frac{5}{7} \Omega_1 J_1 = \frac{3}{7} \Omega_2 J_1 \quad (5.11)$$

2.4 Expression générale détaillée

$$\frac{dL_2}{dt} = \frac{3}{7} \Omega_2 J_2 + \frac{1}{6} \Omega_2 J_2 - \frac{3}{7} \Omega_2 J_1 \quad (5.12)$$

3. Expressions finales des deux taux

On peut déduire les expressions finales des taux d'accroissement des phases Ti_5Ge_3 et Ti_6Ge_5 :

$$\begin{aligned} \frac{dL_1}{dt} &= \frac{5}{7} \Omega_1 J_1 - \frac{5}{3} \frac{\Omega_1}{\Omega_2} \frac{dL_2^{1+}}{dt} \\ &= \frac{5}{7} \Omega_1 J_1 - \frac{5}{3} \frac{\Omega_1}{\Omega_2} \frac{3}{7} \Omega_2 J_2 \\ &= \frac{5}{7} \Omega_1 J_1 - \frac{5}{7} \Omega_1 J_2 \\ &= \frac{5}{7} \Omega_1 (J_1 - J_2) \end{aligned} \quad (5.13)$$

et

$$\begin{aligned}\frac{dL_2}{dt} &= \frac{3}{7}\Omega_2 J_2 + \frac{1}{6}\Omega_2 J_2 - \frac{3}{7}\Omega_2 J_1 \\ &= \frac{25}{42}\Omega_2 J_2 - \frac{3}{7}\Omega_2 J_1 \\ &= \Omega_2\left(\frac{25}{42}J_2 - \frac{3}{7}J_1\right)\end{aligned}\tag{5.14}$$

Résumé

Le développement des imageurs tels que les capteurs infrarouges est un axe stratégique majeur pour STMicroelectronics. Le germanium (Ge) absorbe le rayonnement dans le proche infrarouge plus efficacement que le silicium (Si). Des dispositifs dans lesquels une partie du Si est remplacée par du Ge sont alors développés. Pour contacter les deux matériaux, la solution actuelle proposée à STMicroelectronics consiste en une intégration séquentielle, dans laquelle les contacts sur Si sont formés avant l'épitaxie du Ge. Ceci engendre un procédé coûteux et risqué en matière de contamination des équipements utilisés pour l'épitaxie du Ge. Dans cette thèse, nous évaluons la possibilité de co-intégrer les contacts sur Si et Ge, c'est-à-dire d'obtenir un procédé commun sur Si et Ge de (1) préparation de surface avant dépôt métal (2) dépôt métal et (3) recuit pour la formation d'intermétalliques. Plusieurs conditions sont requises pour la formation des intermétalliques comme (i) une faible résistivité de contact avec le semi-conducteur (ii) une faible résistivité de couche (iii) une stabilité thermique jusqu'à 400 °C (iv) une morphologie adaptée et (v) avec une diffusion des dopants contrôlée. Après la présentation du contexte industriel qui nous a encouragé à choisir le Ti pour former les contacts, une première partie est consacrée à l'étude de l'évolution avec la température de recuit des intermétalliques formés dans les systèmes Ti/n-Si et Ti/p-Ge. L'étude est conduite sur des échantillons pleine plaque qui reproduisent les conditions de dopage dans les contacts du dispositif à l'étude dans cette thèse. Ensuite, les problématiques liées aux étapes qui précèdent la formation des intermétalliques sont adressées. Un compromis de préparation de surface commune au Si et Ge est proposé et une étude pour comprendre l'effet et le comportement des dopants bore pendant la réaction à l'état solide Ti/Ge est présentée. Durant ces travaux de thèse, la co-intégration des contacts a été développée dans la salle blanche de STMicroelectronics sur un dispositif existant. La dernière partie du manuscrit est consacrée à l'étude des propriétés électriques des contacts issus de ce développement. L'étude complète a permis de proposer un compromis de procédé industriel satisfaisant pour la co-intégration des contacts sur n-Si et p-Ge.

Mots-clefs : Germaniures de Ti, Siliciures de Ti, Résistivité de contact, CBKR, Capteur infrarouge.

Abstract

Sensitive Ge-based sensors that convert infrared light in an electrical signal are developed at STMicroelectronics. For such applications, the current sequential integration flow need to be simplified to avoid tool contamination issues and to reduce the process cost. In this PhD thesis, we propose to move from a sequential integration of the contacts on n-Si and p-Ge to a co-integration. It implies to perform a series of concomitant processes on Si and Ge as (1) surface preparation before metal deposition (2) metal deposition and (3) formation of intermetallic compounds by a solid-state reaction. There are several requisites associated to the use of intermetallic as a contact : (i) a low contact resistance to the semiconductor (ii) a low layer resistivity (iii) thermal stability of the layer (iv) an appropriate morphology and (v) controlled dopant diffusion. After the presentation of the industrial context that motivated the choice of Ti-silicides and Ti-germanides to form the contacts, a first part is dedicated to a metallurgic study of the intermetallics formed in the Ti/n-Si and Ti /p-Ge systems. The study is conducted on full-sheet samples which reproduce the doping conditions in the contacts of the device that interests us in this thesis. Then, the steps preceding the formation of intermetallics are studied. A common surface preparation compromise for Si and Ge is proposed and a study to understand the effect and behavior of boron dopants during the solid state Ti/Ge reaction is presented. During this thesis work, contacts co-integration was developed in the STMicroelectronics clean room on an existing device. The last part of the manuscript is dedicated to the study of the electrical properties of the contacts resulting from this development. Thanks to these studies, a satisfying industrial process compromise to co-integrate the contacts on n-Si and p-Ge has been proposed.

Keywords : Ti-germanides, Ti-silicides, Contact resistivity, CBKR, Infrared captors.

