

# CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA FORMATION DU SILICIURE DE TITANE Ti/Si(B), TiN/Ti/Si(B) MISE EN EVIDENCE D'UN MODELE THERMODYNAMIQUE

M.S. BENLATRECHE<sup>(1)</sup>, M. BERRABAH<sup>(2)</sup>, D.MAHDI<sup>(1)</sup>, L.TABET<sup>(1)</sup>.

<sup>(1)</sup> L.T.S.I Centre de recherche scientifique et technique de Soudage et Control (CSC)  
Route Delly Ibrahim Chéraga Alger  
Tel 021 36 18 54 /55 /56. Poste 120, Fax 021 36 18 50.  
Hakimewa@caramail.com

<sup>(2)</sup> L.H.S département d'électronique faculté des sciences de l'ingénieur université de Constantine.

## RÉSUMÉ

Dans les nouvelles technologies des circuits intégrés, il est nécessaire que la résistivité des interconnexions soit très faibles, la concentration des dopants aux contacts siliciure/silicium détermine directement cette résistance. Parmi ces dopants il y a l'arsenic et le bore qui se caractérisent par des comportements variés d'un siliciure à un autre.

Dans ce travail nous allons suivre le comportement du bore implanté dans un substrat de silicium avant le dépôt de la couche métallique. Le titane est un métal très réactif avec l'oxygène pour cela nous avons utilisé l'encapsulation. Nous faisons le point quant à l'effet de l'encapsulation par rapport à des échantillon non encapsulés.

Cette étude a été menée en recuit thermique rapide. L'analyse des échantillons se fait par le rétro diffusion des particules (RBS). Les résultats seront traité par un modèle basé sur la chaleur effective de formation ce modèle qui s'appliquer bien pour les siliciures pures (sans présence des dopants ou autres impuretés). Nous avons élaboré un modèle général qui tient compte des impuretés

## 1 INTRODUCTION

Les siliciures sont la résultante de la déposition du film métallique sur un substrat de silicium, on peut aboutir à des siliciures différents selon leurs propriétés et leurs séquences de croissance. Pour cela, différents modèles de formation sont élaborées, parmi eux le modèle de la chaleur effective de formation EHF (Effective Heat Formation). Seulement ce modèle ne prend pas en compte la présence des impuretés lors de réaction, pour cela nous avons développer ce modèle pour qu'il prend en compte la présence des impuretés sous nom de EHFI.

Dans ce travail nous allons suivre le comportement du bore implanté dans un substrat de silicium, avant le dépôt de la couche métallique. Le titane est un métal très réactif avec l'oxygène pour cela nous avons utilisé l'encapsulation. Nous faisons le point quant à l'effet de l'encapsulation par rapport à des échantillons non encapsulés.

## 2 ETUDES EXPERIMENTALES

Les échantillons utilisés sont des plaquettes de silicium mono cristallin orientées (100), l'implantation du bore a été faite à travers une couche d'oxyde de 250 Angstrom d'épaisseur.

L'énergie et la dose d'implantation est : 30Kev,  $2.10^{15}$ at/cm<sup>2</sup> avec une profondeur d'implantation de l'ordre de 1000 Angstrom, les échantillons sont recuit en RTP flash par lampes à 1300°C pendant une durée de 20s pour minimiser voire éliminer les défauts de réseau induit par l'implantation, Cette étape est suivie d'une désoxydation des plaquettes. Le dépôt de titane s'effectue par pulvérisation cathodique magnétron sous pression d'argon et on obtient des couches de titane d'épaisseur 600 Angström. Les substrats sont maintenus à température ambiante au cours du dépôt.

Les siliciures sont élaborés en partenariat avec le laboratoire LPM de INSA (Lyon, France).

## 3 RESULTATS

La formation de siliciures de titane, dans le cas d'une faible oxydation notamment en RTP semble se produire par croissance continue selon le mécanisme suivant : La réaction commence à l'interface Ti-Si, et se poursuit à l'interface Ti-siliciure jusqu'à consommation totale de la couche métallique de titane.

Par ailleurs, les échantillons encapsulés peuvent être considérés comme exemptes d'oxygène ; la réaction est plus précoce que dans le premier cas (non encapsulée).

Dans tous les cas, cette réaction s'accompagne d'une diffusion importante du dopant.

**Tableau 1 :** Evolution de la croissance en RTP 620 -650 °C d'une durée de 20 s par RBS.

Structures	Température °C (620)	Siliciure formé	Épaisseur Å
Ti/Si(B)	20s	TiSi <sub>2</sub>	420
TiN/Ti/Si	20s	TiSi <sub>2</sub>	450
TiN/Ti/Si (B)	20s	TiSi <sub>2</sub>	~450

Structures	Température °C (650)	Siliciure formé	Épaisseur Å
Ti/Si(B)	20s	TiSi <sub>2</sub>	375
TiN/Ti/Si	20s	TiSi <sub>2</sub>	500
TiN/Ti/Si (B)	20s	TiSi <sub>2</sub>	~515

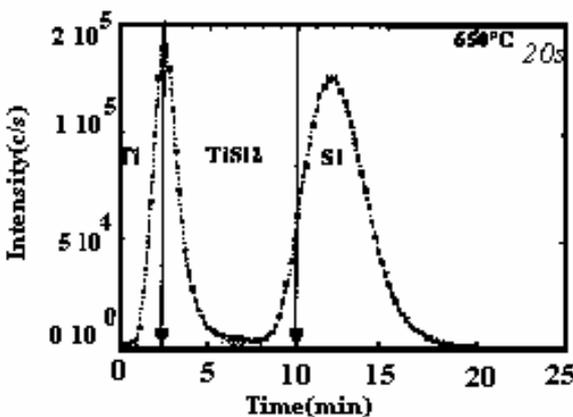
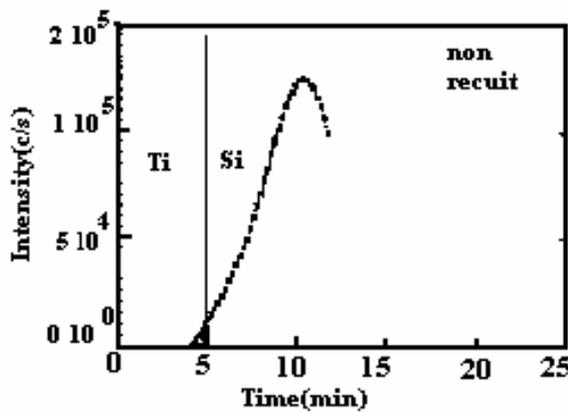


Figure 1,2 : Distribution du bore dans Ti-Si en RTP faite par SIMS

**Évolution des dopants :**

En peut classer le comportement du Bore suivant la température de formation du siliciure :

A basse température durant la formation de TiSi il y a une légère diffusion du bore dans la zone du réaction au même temps que le silicium voire les figures évolution du bore au cours de la formation du siliciure de titane fig [1,2]. [5,6]

A haute température, telles que la température de formation de TiSi<sub>2</sub>, il y a une haute diffusion de cet élément. La diffusion du Bore dans le siliciure se fait, avec une propagation dans le film métallique. La redistribution de celui-ci n'est pas uniforme étant donné que la présence des défauts dans ce film métallique est importante. [6,5]

On remarque qu'il y a une réaction avec le siliciure de titane le diagramme ternaire Fig. [3] montre la formation de la phase TiSi<sub>2</sub>-TiB à l'interface Ti/TiSi<sub>2</sub> stabilisant ainsi le bore dans le siliciure. [4]

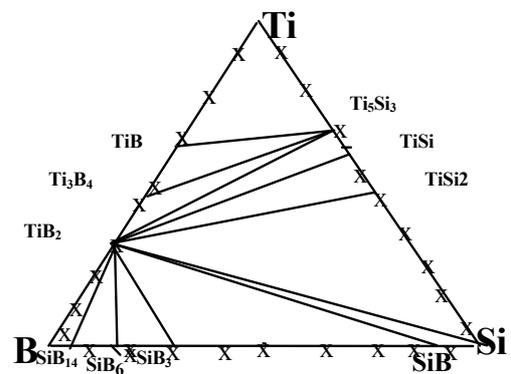


Figure 3 [7] : Diagramme ternaire de Ti/Si/B

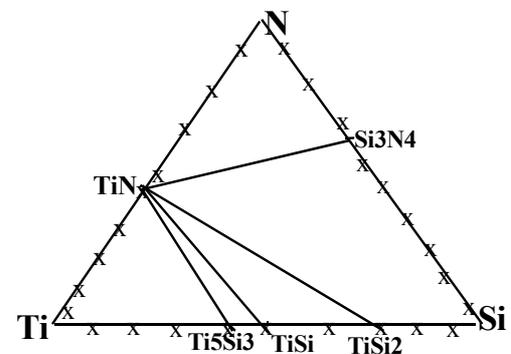


Figure.4 [7] : Diagramme ternaire Ti-Si-N

**4 DISCUSSION**

**4.1 Effet de la redistribution du Bore au cours de formation deTiSi2**

D'après les résultats du RBS on note une forte migration du dopant (B) dans le siliciure de titane, cette redistribution influe sur la cinétique de formation.

D'après R.Beyrs [3,4] : le taux de croissance sur substrat dopé dépend du concentration du bore dans le silicium, entraînant la formation des précipités comme dans le cas de TiB qui agit comme un barrière de diffusion au silicium,

donc il gêne la transformation de phase C49 → C54.

Mais les faibles doses du bore implantées dans les substrats (comme dans notre cas) ne gênent pas la cinétique de formation.

Comme dans notre cas où on ne remarque pas une grande différence entre l'épaisseur de la couche de siliciure dopée et non dopées tableau (1)

#### 4.2 Les causes de cette redistribution

La redistribution est le résultat de plusieurs mécanismes entre autres:

- La redistribution des dopants par diffusion dans Si, TiSi<sub>2</sub> et Ti.
- L'évaporation à partir de la surface (de Ti).
- Le mouvement des dopants dus au déplacement des différentes interfaces.

Les forces motrices dans cette redistribution sont principalement:

- La solubilité du B dans les différentes phases
- Les coefficients de ségrégation de ce dopant aux interfaces.

En outre, le coefficient de diffusion du bore dans TiSi<sub>2</sub> est de l'ordre de 10<sup>-13</sup> cm<sup>2</sup>/s à 600°C, d'autre part et du même ordre de grandeur que celui de Si dans TiSi<sub>2</sub> qui est de 2\*10<sup>-13</sup> cm<sup>2</sup>/s à 600°C [8].

#### 4.3 Mécanisme de la redistribution:

La redistribution du bore dans le siliciure se fait par deux chemins :

- La diffusion à travers le réseau du siliciure (due aux défauts ponctuels, lacunes interstitiels ou l'association de ces deux défauts) cette diffusion se fait à l'intérieur du grain elle est responsable de la modification du profil de concentration aux alentours de la profondeur d'implantation.
- La diffusion dans les joints des grains, permet le transport du dopant à grande distance (poly silicium).

### 5 LE MODELE EHF EN PRESENCE DES IMPURETES

Ce modèle est appliqué aux siliciures par R. pretorius (1997) et qui se base sur la chaleur effective de formation, cette chaleur n'est rien d'autre que la chaleur dégagée par les atomes libres lors de ces interactions pour former une phase quelconque. La stabilité des phases dépend généralement de cette chaleur, celle-ci dépend de sa part de la concentration des atomes libres qui vont réagir [6].

#### 5.1 Règle général du modèle

«La phase la plus apte à se former c'est la phase qui a le rapport d'atome plus proche à celui du mélange, et la phase la plus stable est celle qui possède le point eutectique le plus bas dans le diagramme des phases et le pic le plus haut dans le diagramme de la chaleur effective de formation» [6].

Avec la présence de dopant et impuretés comme dans notre cas le B et le N par des concentrations variantes entre 10<sup>15</sup> atm/cm<sup>3</sup> → 10<sup>20</sup> atm/cm<sup>3</sup>, dans la zone de réaction on a pu observer la formation des composées de ces derniers avec Ti<sub>x</sub>Si<sub>y</sub>. Comme on a vu précédant (diagrammes ternaires fig.[3,4] pour le cas du bore en remarque les composants suivants TiSi-TiB<sub>2</sub>, TiSi<sub>2</sub>-TiB<sub>2</sub>, Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>-Ti B<sub>2</sub> et Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>-Ti B. fig.[3]. Et pour l'azote ces sont : TiSi-TiN, TiSi<sub>2</sub>-TiN et Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>-TiN fig. [4]

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

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

#### 5.2 La mise en équation du modèle

On a la réaction suivante :  $xTi + ySi \rightarrow Ti_xSi_y$

Avec  $N = N_{Ti} + N_{Si}$

$N_{Ti}$  Le nombre total d'atomes x (Ti) disponible pour la réaction.

$N_{Si}$  Le nombre total d'atomes y (Si) disponible pour la réaction.

$$C_e^{Ti} = N_{Ti} / N$$

$C_e^{Ti}$  : Concentration effective des atomes de titane dans cas pure.

Mais dans notre cas où il y a une présence d'autres éléments telles que l'azote ou le Bore l'équation sera

$$C_e^{Ti} = N_{Ti}^r / N$$

Avec :

$ri$ : le rapport de la formation du composé Ti/B, Ti/N.

Donc la concentration effective dans notre cas est :

$$C_e^{Ti} = ri * N_{Ti} / N$$

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

$$M_{Ti} = ri * N_{Ti} = N * C_e^{Ti}$$

L'expression finale de la chaleur effective de formation :

$$\Delta H^* = \Delta H^0 * M/N + \Delta H_D^* * M^*/N$$

$\Delta H_D^*$  : Chaleur de formation du composé «  $Ti_xSi_y-Ti/N$  » ou «  $Ti_xSi_y-Ti/B$  ».

$$M^* = r_i * N * C_{el}^{Ti} / C_e^{Ti}$$

$C_{el}^{Ti}$  : Concentration composé des atomes Ti dans le composée Ti/B ou Ti/N.

$C_e^{Ti}$  : Concentration composé des atomes Ti dans le composée  $Ti_xSi_y$

On a donc dans le cas ou Ti est l'élément limitateur.

$$\Delta H^* = \Delta H^0 * C_e^{Ti} / C_c^{Ti} + \Delta H_D^* * C_{el}^{Ti} / C_e^{Ti}$$

Dans le cas au l'éléments limitateur est (Si) on donc

$$\Delta H^* = \Delta H^0 * C_e^{Si} / C_c^{Si}$$

$C_e^{Si}$  : La concentration effective des atomes de Si dans la zone du réaction.

$C_c^{Si}$  : La concentration des atomes de Si dans le composé.

### 5.3 Résultats de la modélisation

#### 5.3.1 Diagrammes

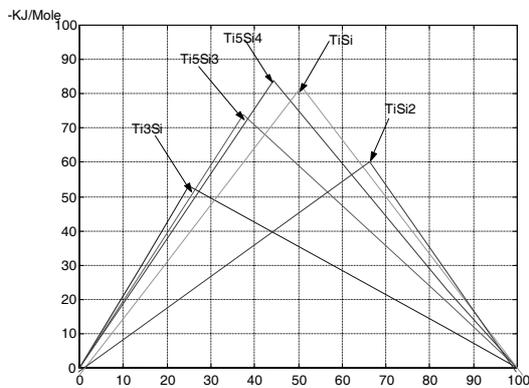


Figure 5 : Les courbes de EHF pour l'état pur Ti/Si

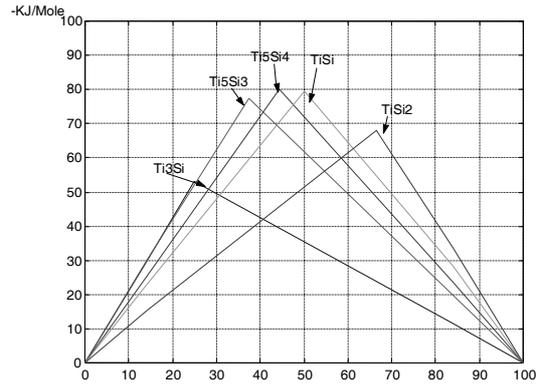


Figure 6 : Les courbes EHF des structures encapsulé pure.

#### 5.3.2 La description des courbes

On voit une différence entre les deux pics qui ont les plus bas point eutectique dans le diagramme des phases, qui sont  $TiSi_2$  et  $Ti_3Si$ . Donc la phase la plus stable est celle qui a le pic de EHF le plus haut ; soit donc  $TiSi_2$ .

On peut remarquer l'effet de l'encapsulation sur nos structures qui se manifeste par une légère augmentation sur le pic de la phase  $TiSi_2$ , favorisant ainsi la stabilité de cette phase.

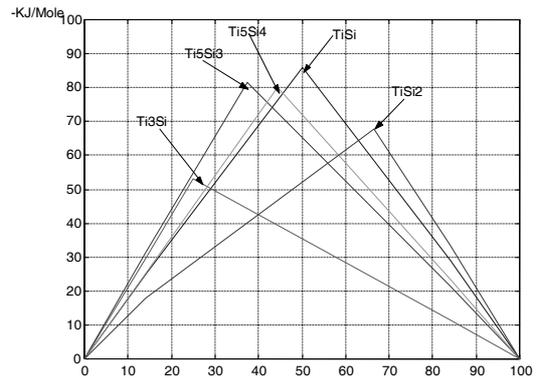


Figure 7 : Les courbes de EHF en présence de B à 650°C

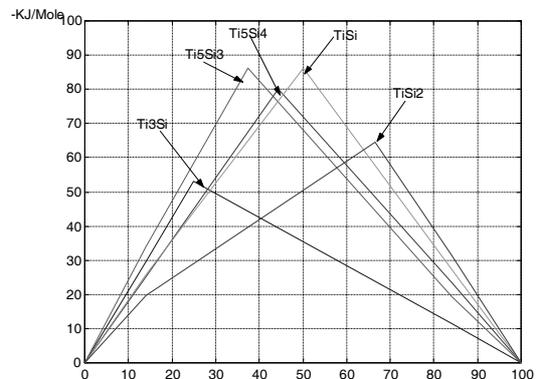


Figure 8 : Les courbes EHF des structures encapsulées en présence de B à 650°C

### 5.3.3 La stabilité des phases

Comme les diagrammes EHF montrent fig. [3, 4, 5,6] pour le cas encapsulé ou non en capsules pure ou en présence de dopant la phase la plus stable est celle de composition  $TiSi_2$ . On voit une légère diminution dans la hauteur du pic de la composition  $TiSi_2$  sans pour autant influe sur la stabilité de cette phase, mais on ne voit pas un changement dans les pics des autres phases. Donc la phase la plus stable dans notre cas est  $TiSi_2$ . La présence du dopant influe sur la forme du pic par une modification de la droite gauche du pic, cette modification elle correspond à la consommation des atomes de titane par la le composé  $TiSi_2-TiB$ . Il faut savoir que dans notre cas le dopant consomme les atomes du titane favorisant ainsi la formation et la stabilité de la phase qui consomme moins d'atomes de titane. Donc l'encapsulation et la présence du bore d'après le modèle EHF favorise la stabilité de la phase  $TiSi_2$ .

## 6 CONCLUSION

La formation de siliciures de titane, dans notre cas semble se produire par croissance continue selon le mécanisme suivant. La réaction commence à l'interface  $Ti-Si$ , et se poursuit à l'interface  $Ti-siliciure$  jusqu'à consommation totale du couche métallique de titane. Par ailleurs, les échantillons encapsulés peuvent être considérés comme exempts d'oxygène, donc la réaction est plus précoce dans le premier cas non encapsulée.

Comme nous avons remarqué pendant la réaction la siliciuration (séquence de formation des phases) de la

silicisation d'une diffusion importante du bore.

Le modèle «EHFI» nous a permis de considérer la présence du bore dans la siliciuration, nos résultats théoriques sont tout à fait en accord avec l'étude expérimentale. La présence du bore dans nos substrats avec une faible quantité, n'influe pas sur la stabilité des phases du siliciure formé pendant la réaction métal/silicium.

## RÉFÉRENCES

- [1]. S. P. Murarka, and D.B. Fraser, J. Appl. Phys. 51(1) January 1980.
- [2]. Karen Maex, Materials Science and Engineering, R11(1993) 53-153
- [3]. Robert Beyers and Sinclair, J. Appl. Phys. 57(12) 15 June 1985.
- [4]. Robert Beyers, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. vol47.
- [5]. K. Maex, G. Ghash and L. Deloy, v. Probst, P. Lippens, L. Van den Heere and R. F. Dekeers Maecker, J. Mater. Res. vol 4, No 5, Sept 1989.
- [6]. P. Gas, G. Scillo, A. Michel, F. K. LeGoues, O. Thomas, and F.M. d'Heurle
- [7]. J. Appl. Phys. 63(11) 1 June 1988.
- [8]. R. Pretorius, J. Appl. Phys. 81(5) 1997.
- [9]. M. BERRABAH, thèse doctorat INSA Lyon 1994