

Procédé de formation d'un siliciure métallique à l'aide d'une solution contenant des ions or et des ions fluor

La présente invention concerne de manière générale la fabrication de
5 dispositifs électroniques, tels que notamment des mémoires NAND effaçables
utilisées dans les clés USB, les cartes MS et les cartes SD pour le stockage et le
transfert général des données.

La présente invention se rapporte à la fabrication de siliciure métallique
par dépôt chimique de métal sur du silicium. Elle porte en particulier sur
10 l'activation d'un substrat comprenant une alternance verticale par rapport à sa
surface de couches d'un diélectrique et d'un semi-conducteur, pour son
revêtement ultérieur avec une fine couche métallique déposée par un procédé
electroless, encore appelé auto-catalytique.

Le siliciure de nickel est généralement formé par dépôt d'un film de
15 nickel sur le substrat de silicium par un procédé en phase vapeur, suivi d'un
traitement thermique rapide (RTA, Rapid Thermal Anneal). Au cours de ce
traitement thermique à une température généralement de l'ordre de 400 à
750°C, le nickel migre dans la couche de silicium pour former le siliciure de
nickel. Le nickel qui n'a pas migré dans le silicium et qui est resté en surface du
20 substrat peut ensuite être retiré par nettoyage chimique sélectif sans
endommager le siliciure formé.

Le siliciure de nickel est notamment utilisé pour la fabrication
d'interconnexions dans des dispositifs à semi-conducteurs utilisés dans des
circuits intégrés VLSI. Les dépôts de siliciure de nickel sont également utiles dans
25 la fabrication de mémoires NAND, et des transistors MOS.

Les mémoires flash NAND stockent des informations dans un réseau de
cellules mémoire constitué de transistors à grille flottante (MOS) qui sont
connectés en série. Dans les NAND en trois dimensions, il est souhaitable de
pouvoir réaliser des dépôts de siliciure de nickel très fins d'épaisseur uniforme
30 sur l'ensemble de la surface des structures dont les facteurs de forme sont très
élevés, notamment des puits de quelques dizaines de nanomètres d'ouverture et
de quelques microns de profondeur.

Les transistors MOS (métal-oxyde-semiconducteur) utilisent souvent des
couches de siliciure métallique (siliciure de titane, de cobalt ou de tungstène)
35 pour réduire la résistance entre deux matériaux.

Dans des transistors MOS de faible longueur de grille ou les transistors
MOS à jonctions peu profondes, il est nécessaire de réaliser des dépôts de nickel

plus fins, car le nickel a un coefficient de diffusion dans le silicium très élevé conduisant à la formation de zones de siliciure de nickel qui peuvent s'étendre au-dessous des parois latérales des structures de transistor, et entraîner des défauts de fonctionnement.

5 Afin d'obtenir une couche de nickel d'épaisseur uniforme, il est généralement nécessaire d'activer la surface de silicium avec du palladium. Le brevet US 6 406 743 a notamment décrit un procédé de fabrication de siliciure de nickel comprenant l'activation de la surface de silicium polycristallin avec un sel de chlorure de palladium en solution dans de l'acide fluorhydrique et de l'acide
10 acétique à température ambiante pendant une dizaine de secondes. Après cette étape d'activation, une couche de nickel d'épaisseur 180-220 nm est déposée par voie electroless, par exemple avec une solution de sulfate de nickel et de diméthylamine borane en présence d'agents complexants du nickel, tels que l'acide lactique et l'acide citrique. Le siliciure de nickel est formé en portant le
15 nickel à haute température (650°C) de manière à le faire migrer dans le silicium.

 La Demanderesse a cependant constaté que l'activation avec du palladium ne permet pas d'obtenir des couches nickel d'épaisseur faible et uniforme, car la densité d'activation du palladium à la surface du silicium est trop faible. La Demanderesse a également pu constater qu'en utilisant de l'argent ou
20 du cuivre pour activer la surface de silicium, on obtient une couche de nickel fine et régulière, mais le siliciure de nickel ne se forme pas au cours de l'étape de traitement thermique rapide (RTA).

 Il a déjà été proposé de déposer le nickel par un procédé en phase vapeur. Cependant, les procédés de dépôt chimique en phase vapeur (CVD ou
25 ALD) sont coûteux. Ils présentent également le désavantage, lorsqu'ils sont appliqués à des substrats présentant des puits ou des gravures, de former des dépôts très épais à l'ouverture et sur les angles aigus des structures plutôt que dans leurs fonds. Lorsque les facteurs de formes deviennent trop importants, par exemple supérieurs à 5:1, par exemple de l'ordre de 10:1, l'épaisseur des
30 couches déposées par CVD devient trop faible au fond des structures.

 Il subsiste donc un besoin d'obtenir une couche de nickel régulière de faible épaisseur qui puisse migrer dans le silicium par un traitement thermique rapide à des températures les plus basses possibles afin de réduire les coûts de fabrication. Cette couche doit être obtenue selon un procédé industriel peu
35 coûteux et facile à mettre en œuvre. C'est pourquoi on a cherché à déposer le nickel par voie auto-catalytique et non en phase vapeur.

Il a été découvert dans le cadre de la présente invention que cet objectif peut être atteint en utilisant un sel d'or en solution aqueuse et une source de fluor en présence d'un agent tensio-actif particulier.

5 L'invention a donc pour premier objet un procédé de formation de siliciure de nickel ou de siliciure de cobalt comprenant les étapes consistant à :

- mettre en contact la surface d'un substrat comprenant du silicium avec une solution aqueuse contenant des ions or et des ions fluor pour former des particules d'or métallique (Au 0),
- déposer par voie electroless, sur le substrat recouvert de particules d'or métallique, une couche constituée essentiellement de nickel ou de cobalt,
- appliquer un traitement thermique rapide (RTA) à une température comprise entre 300°C et 750°C, de manière à former le siliciure de nickel ou le siliciure de cobalt.

10 Le dépôt de nickel obtenu selon le procédé de la présente invention respecte un cahier des charges complexe :

- il est adhérent au substrat de silicium,
- il est d'épaisseur constante sur toute la surface du substrat quelle que soit sa typologie (plane ou gravée), et ce même à faible épaisseur, typiquement inférieur à 50 nm, et
- il diffuse dans le silicium lors d'un traitement thermique rapide, même à basse température, typiquement de l'ordre de 350°C.

20 Dans les structures dont la surface comprend une alternance de zones de silicium et de zones d'isolant, le procédé de l'invention permet avantageusement de réaliser un dépôt sélectif du nickel ou du cobalt sur le silicium, ce qui limite l'usage excessif de matières premières, et les coûts associés à une étape d'élimination du nickel n'ayant pas migré dans le silicium, à l'issue du RTA.

30 Pour une application dans le domaine de la microélectronique, le substrat de silicium pourra être constitué d'un coupon de silicium recouvert d'une couche de dioxyde de silicium (SiO₂) ayant une épaisseur comprise entre 70 et 110 nm, puis d'une couche de silicium, par exemple polycristallin, ayant une épaisseur comprise entre 150 et 230 nm.

35 On entend par silicium polycristallin, aussi couramment appelé polysilicium ou poly-Si, une forme particulière du silicium, qui se différencie du silicium monocristallin et du silicium amorphe. Contrairement au premier (composé d'un seul cristal) et au second (n'ayant aucune ou une très faible

cohérence cristallographique), le silicium polycristallin est constitué de multiples petits cristaux de tailles et de formes variées.

La première étape du procédé de l'invention consiste à mettre en contact la surface d'un substrat comprenant du silicium avec une solution aqueuse contenant des ions or et des ions fluor pour former des particules d'or, encore appelés grains d'or, à la surface du substrat de silicium.

La solution aqueuse contient de préférence de 0.1 mM à 10 mM d'ions or, de préférence de 0.1 mM à 5.0 mM, et de préférence encore de 0.5 mM à 1.0 mM d'ions or. La concentration en ions or est par exemple comprise entre 0.65 mM et 0.75 mM.

Dans la présente demande, les expressions « allant de ... à » et « contenant de ... à » désignent des plages de valeurs comprenant les bornes. L'expression « entre ... et » exclut les bornes de la plage de valeurs.

La solution aqueuse contient de préférence de 0.6 M à 3.0 M d'ions fluor, de préférence de 1.0 à 2.0 M, et de préférence encore de 1.4 à 1.6 M d'ions fluor.

Les ions fluor peuvent être apportés par de l'acide fluorhydrique (HF), NH_4F ou par un mélange $\text{NH}_4\text{F}/\text{HF}$.

La solution aqueuse contient de préférence de 0.6 M à 3.0 M d'acide fluorhydrique (HF), de préférence de 1.0 M à 2.0 M, et de préférence encore de 1.4 M à 1.6 M d'acide fluorhydrique (HF).

Les ions or peuvent être apportés par un sel d'or choisi parmi les sels d'or (I) et (III), comme les chlorures d'or (I), les chlorures d'or (III) ou le bromure d'or (III). On choisit par exemple l'acide chloraurique (HAuCl_4).

La solution aqueuse contient de préférence de 0.1 mM à 10 mM d'ions or (III), de préférence de 0.1 à 5.0 mM, et de préférence encore de 0.5 à 1.0 mM d'ions or (III). La concentration en ions or (III) est par exemple comprise entre 0.65 et 0.75 mM.

Selon un mode de réalisation préféré, la solution aqueuse contient

- de 0.1 mM à 10 mM, de préférence de 0.5 mM à 1.0 mM, d'ions or, et
- de 0.6 M à 3.0 M, de préférence de 1.0 M à 2.0 M, d'ions fluor.

La solution aqueuse peut contenir des composés acides organiques ou inorganiques, qu'ils soient forts ou faibles, de manière à faire varier la vitesse d'attaque du silicium, notamment l'augmenter ou la diminuer. Dans un mode de réalisation, la solution aqueuse est dépourvue d'acide acétique CH_3COOH .

La solution peut contenir en outre un agent tensio-actif, si l'on veut réduire davantage l'épaisseur de la couche de nickel ou de cobalt que l'on souhaite déposer dans une étape ultérieure.

5 L'agent tensio-actif peut être choisi parmi les composés comprenant au moins un groupement polaire anionique ou non ionique et une chaîne alkyle comprenant au moins 10 atomes de carbone, par exemple de 10 à 16 atomes de carbone, de préférence de 10 à 14 atomes de carbone. La chaîne alkyle est de préférence linéaire. Elle comprend avantageusement 12 atomes de carbone (également appelée dodécyle).

10 Ce tensio-actif particulier permet de stabiliser les nanoparticules d'or formées après réaction d'oxydo-réduction avec le silicium polycristallin. Il permet également d'augmenter leur nombre et de les disperser davantage à la surface du silicium. En ajoutant ce tensio-actif dans le bain d'activation, la taille des particules d'or métallique peut être diminuée tout en augmentant leur densité.
15 Les inventeurs ont mis en évidence que des tensio-actifs de plus grosse taille ne permettent pas d'obtenir un résultat aussi avantageux.

Cette répartition des particules d'or permet de déposer des couches de de nickel puis de siliciure de nickel, qui sont très fines et continues à la fois, ce que ne permettent pas les procédés de l'art antérieur pour lesquels il est
20 nécessaire de déposer plus de nickel pour garantir un dépôt régulier sur toute la surface du silicium. L'épaisseur de la couche de nickel peut avantageusement être inférieure à 150 nm, par exemple être comprise entre 10 et 45 nm. Dans certaines applications, elle peut être de l'ordre de 10 à 25 nm.

On préfère un tensio-actif ionique, cationique ou anionique, qui permet
25 une stabilisation à la fois électrostatique et stérique des nanoparticules sur la surface du silicium polycristallin.

L'agent tensio-actif peut avoir une masse moléculaire comprise entre 100 g/mol et 5000 g/mol, de préférence une masse moléculaire comprise entre 100 g/mol 1 500 g/mol, et de préférence encore une masse moléculaire comprise
30 entre 200 g/mol 500 g/mol.

On préfère notamment un agent tensio-actif anionique ayant une masse moléculaire comprise entre 100 g/mol 1 500 g/mol.

Le groupement polaire peut être un groupement non ionique, de préférence un groupement polyoxyalkylèneglycol, par exemple
35 polyoxyéthylèneglycol ou polyoxypropylèneglycol. Dans ce mode de réalisation, l'agent tensio-actif peut être choisi parmi les polyoxyalkylèneglycol alkyl éthers, de préférence les polyoxyalkylèneglycol alkyl éthers comprenant une chaîne

alkyle ayant de 10 à 16 atomes de carbone, comme par exemple les polyoxyéthylène glycol dodécyl éthers.

Le groupement polaire peut être un groupement anionique tel qu'un sulfonate ($-\text{SO}_3^-$), un sulfate ($-\text{OSO}_3^-$), ou un carboxylate ($-\text{COO}^-$). On préfère un sulfate dans le cadre de l'invention. L'agent tensio-actif est de préférence un sulfate d'alkyle de formule R-OSO_3^- dans laquelle R est un groupe alkyle linéaire ayant de 10 à 14 atomes de carbone, de préférence 12 atomes de carbone. L'agent tensio-actif peut-être par exemple le dodécylsulfate de sodium.

L'agent tensio-actif représente de préférence de 0,1 à 5% en poids, par exemple de 2,5 à 3,5% en poids, de la solution.

Selon un mode de réalisation préféré, la solution aqueuse contient de 0.5 mM à 1 mM d'acide chloraurique (HAuCl_4), de 1.0 à 2.0 M d'acide fluorhydrique (HF), et éventuellement 2,5 à 3,5% en poids de dodécylsulfate de sodium par rapport au poids de la composition.

De préférence, cette étape d'activation du substrat de silicium par dépôt de grains d'or métallique à sa surface est réalisée à une température comprise entre 15 et 30°C, et de préférence encore à une température comprise entre 20 et 25°C.

La durée de contact entre la solution aqueuse et le substrat de silicium est généralement de l'ordre de 5 secondes à 5 minutes, de préférence de 10 secondes à 2 minutes, et de préférence encore entre 20 et 40 secondes. On choisira la durée d'activation en fonction de la taille et du nombre de grains d'or que l'on souhaite former à la surface du substrat de silicium. On choisira avantageusement une taille de grains d'or de l'ordre de 5 à 15 nm, de préférence de l'ordre de 10 nm.

La mise en contact de la surface du substrat avec la solution d'activation est réalisée avantageusement par immersion du substrat dans la solution d'activation, éventuellement sous agitation.

Le substrat ainsi traité est avantageusement abondamment rincé à l'eau déionisée et séché sous un flux d'azote, afin de retirer toute trace de solution d'activation.

La deuxième étape du procédé de l'invention consiste à déposer par voie électroless sur le substrat recouvert de particules d'or une couche constituée essentiellement de nickel ou de cobalt. Par essentiellement, on entend plus de 90 % en poids, les autres éléments pouvant être du bore, du phosphore ou du tungstène.

La couche constituée essentiellement de nickel ou de cobalt est avantageusement uniforme lorsqu'elle couvre une surface plane, et conforme lorsqu'elle recouvre des structures en trois dimensions qui ont été creusées dans le silicium (exemple des vias TSV et des tranchées pour mémoire NAND).

5 L'uniformité au sens de l'invention est égale à la variation de l'épaisseur de la couche constituée essentiellement de nickel ou de cobalt sur la surface recouverte. L'uniformité de la couche constituée essentiellement de nickel ou de cobalt obtenue selon le procédé de l'invention est avantageusement inférieure à 10%, de préférence inférieure à 5%, de préférence encore inférieure à 1%.

10 La conformalité au sens de l'invention est égale au rapport entre l'épaisseur de la couche en haut et au fond d'une structure. La conformalité au sens de l'invention peut également être égale à la variation de l'épaisseur de la couche sur l'ensemble constitué par le haut, les flancs et le fond de la structure.

15 La conformalité de la couche constituée essentiellement de nickel ou de cobalt obtenue selon le procédé de l'invention est avantageusement comprise entre 90 et 110%, de préférence supérieure à 95%, de préférence encore supérieure à 99%.

Les tranchées sont généralement gravées dans le silicium, puis métallisées jusqu'à la profondeur souhaitée avant d'amincir la tranche de silicium.
20 La forme et la dimension des tranchées peuvent varier en fonction de l'usage du dispositif. Les tranchées sont couramment caractérisées par leur profondeur, leur diamètre à l'ouverture, et leur facteur de forme (« aspect ratio » en anglais) définissant le rapport entre la profondeur et le diamètre de la cavité. Par exemple, une tranchée de facteur de forme 10:1 a un diamètre de dimension dix
25 fois inférieur à sa profondeur.

La couche constituée essentiellement de nickel ou de cobalt est avantageusement conforme quand elle recouvre la surface de structures très profondes : le rapport de couverture entre le haut et le fond de la structure est avantageusement compris entre 90 et 110% lorsqu'elle recouvre des tranchées
30 présentant des facteurs de forme élevés, notamment supérieurs à 5:1, de préférence supérieur à 10:1.

Le facteur de forme - exprimé comme le rapport entre la profondeur et le diamètre d'ouverture des cavités - peut varier de 5:1 à 1000:1, notamment dans le cas de dispositif de mémoires NAND dont la surface est constituée d'une
35 alternance de couches de silicium polycristallin et de couches de SiO₂. Le procédé selon l'invention permet avantageusement de déposer une couche métallique de nickel dans des cavités présentant des facteurs de forme particulièrement élevés,

par exemple supérieur à 10:1 et au-delà. Le facteur de forme des tranchées peut être avantageusement très élevé et être compris entre 10:1 et 1000:1, par exemple entre 50:1 et 500:1 ou entre 100:1 et 200:1.

5 Le procédé de l'invention permet de recouvrir la surface de cavités ayant un diamètre à leur ouverture allant de 10 à 100 nm, une profondeur allant de 500 nm et 10 microns, avec une couche constituée essentiellement de nickel ou de cobalt ayant une épaisseur comprise entre 10 et 150 nm, dont la conformalité est supérieure à 90%, de préférence supérieure à 95%, de préférence encore supérieure à 99%.

10

Le dépôt métallique est effectué par un procédé non électrochimique encore appelé autocatalytique ou « electroless », qui ne nécessite pas la polarisation électrique du substrat.

15 Le dépôt métallique peut être du nickel, du cobalt, un alliage nickel-bore (NiB), un alliage cobalt-bore (CoB), un alliage nickel-phosphore (NiP), un alliage cobalt-phosphore (CoP) ou un alliage cobalt-tungstène-phosphore (CoWP).

Le dépôt de nickel ou de cobalt est de préférence obtenu en exposant le substrat activé à une solution aqueuse comprenant:

20 - au moins un sel métallique d'ions nickel ou cobalt, de préférence en une concentration comprise entre 10^{-3} M et 1 M ;

- au moins un agent réducteur des ions nickel ou cobalt, de préférence en une quantité comprise entre 10^{-4} M et 1 M ; et

- éventuellement, au moins un agent stabilisant des ions nickel ou cobalt, de préférence en une quantité comprise entre 10^{-3} M et 1 M ;

25 Le sel de nickel ou de cobalt est de préférence un sel soluble dans l'eau choisi dans le groupe constitué par le chlorure, l'acétate, l'acétylacétonate, l'hexafluoro-phosphate, le nitrate, le perchlorate, le sulfate et le tétrafluoroborate.

30 Un sel métallique préféré dans le cadre de la présente invention est choisi parmi le sulfate de nickel ou de cobalt, le chlorure de nickel ou de cobalt, l'acétate nickel ou de cobalt, ou le sulfamate de nickel ou de cobalt. On choisit par exemple le sulfate de nickel hexahydraté.

35 Avantageusement, l'agent réducteur peut être choisi dans le groupe constitué par les dérivés du phosphore, les dérivés du bore, le glucose, le formaldéhyde et l'hydrazine.

Les dérivés du phosphore peuvent être choisis parmi l'acide hypophosphoreux (H_3PO_2) et ses sels, et les dérivés du bore peuvent être choisis parmi les complexes de borane.

5 L'agent réducteur utilisé est avantageusement choisi parmi les dérivés du bore et en particulier parmi le diméthylamino borane, le triméthyl-amino borane, le triéthyl-amino borane, le pyridine borane, le morpholène borane ou le t-
terbutyl-amine borane. De préférence, on utilisera le diméthyl-amino borane (DMAB).

10 L'agent stabilisant peut être choisi parmi les composés qui peuvent se complexer aux ions nickel ou aux ions cobalt, de manière à éviter la réduction des ions métalliques en solution par l'agent réducteur en absence de catalyseur.

L'agent stabilisant des ions métalliques peut être choisi dans le groupe constitué par l'éthylènediamine et les sels des acides acétique, propionique, succinique, hydroxy-acétique, malonique, amino-acétique, malique ou citrique.
15 On choisit de préférence l'acide citrique ou un de ses sels pour stabiliser les ions Ni^{2+} ou Co^{2+} .

Le pH de la solution aqueuse peut être acide ou basique, et peut être ajusté dans la gamme de pH souhaitée au moyen d'un ou plusieurs composés modificateurs de pH (ou tampons) tels que ceux décrits dans le « Handbook of
20 Chemistry and Physics – 84th Edition » de David R. Lide publié chez CRC Press.

La solution aqueuse peut par exemple comprendre un agent permettant d'ajuster le pH à une valeur comprise entre 3 à 12, par exemple une amine non polymère pour ajuster le pH entre 8 et 12.

25 D'une façon générale, la couche métallique peut être réalisée par trempage du substrat dans la solution aqueuse définie précédemment, à une température comprise entre 50 et 90°C, de préférence à 65°C, pendant une durée de 30 s à 30 min, selon l'épaisseur de la couche souhaitée.

Une étape préalable de prémouillage du substrat peut être réalisée avant d'exposer le substrat à la solution aqueuse selon l'invention. Le substrat
30 est par exemple immergé dans une solution aqueuse ou une solution contenant le sel métallique avec son stabilisant, mais sans réducteur. On utilise de préférence de l'eau déionisée. L'ensemble est soumis à une dépression en deçà de 500 mbar pendant 1 à 30 min, de préférence pendant 5 à 15 min.

L'étape de dépôt de la couche de nickel ou de cobalt pourra être réalisée
35 en mettant le substrat à revêtir en rotation à une vitesse comprise entre 20 et 600 tours par minute, en imposant des ultrasons ou des mégasons, ou encore en imposant une simple recirculation de la solution aqueuse dans le réacteur.

Avec la solution aqueuse décrite précédemment, utilisée dans la gamme de température générale précitée, on a obtenu un film métallique présentant une épaisseur comprise entre 6 et 200 nanomètres pour une durée de contact comprise entre 1 min et 20 min.

5 Selon un mode de réalisation, la couche constituée essentiellement de nickel ou de cobalt est une couche de nickel-bore déposée en exposant la surface du substrat activé à une solution aqueuse contenant un sel de nickel, un agent réducteur à base de bore, et un agent stabilisant, le pH de la solution étant compris entre 9 et 12, et la température de la solution aqueuse étant comprise
10 entre 50°C et 90°C.

La solution aqueuse contenant le sel de nickel peut avantageusement contenir en outre un agent supprimeur qui s'adsorbe à la surface de la couche métallique se formant au fur et à mesure.

Le supprimeur est de préférence un polymère comprenant des groupes
15 ou fonctions « amine », notamment choisi parmi les polymères et copolymères dérivés des chitosans, des poly(allyl-amine), des poly(vinyl-amine), des poly(vinyl-pyridine), des poly(amino-styrène), des poly(éthylèneimine), des poly(L-lysine), et les formes acides (ou protonés) de ces polymères.

Selon un mode de mise en œuvre de l'invention, on préfère utiliser un
20 homopolymère ou copolymère de la poly(éthylèneimine) sous sa forme non protonée.

On choisira par exemple une poly(éthylèneimine) linéaire avec une masse moléculaire moyenne en nombre M_n comprise entre 500 et 25 000 g/mol.

La concentration en polymère doté de fonctions amines utilisé selon la
25 présente invention va avantageusement de 1 à 250 ppm, plus particulièrement de 1 à 100 ppm, de préférence encore de 1 à 10 ppm, par exemple de 1.5 à 3 ppm (1 ppm équivalant à 1 mg/kg de solution).

Lorsque le polymère doté de fonctions amines est une poly(éthylèneimine), le pH de la solution aqueuse va avantageusement de 8 à
30 12, de préférence de 8,5 à 10. Il est notamment de l'ordre de 9, par exemple entre 8,9 et 9,1. Dans ce cas, on pourra utiliser l'hydroxyde de tétraméthylammonium (TMAH), la triéthanol-amine, la N,N-diméthyl-éthanolamine ou la N-méthyl-éthanolamine comme agent permettant d'ajuster le pH.

35 L'épaisseur de la couche de nickel ou de cobalt est de préférence uniforme ou conforme. Elle est comprise entre 10 nm et 150 nm, de préférence encore entre 10 nm et 100 nm, voir même entre 10 nm et 40 nm. L'épaisseur de

la couche de nickel ou de cobalt peut être même comprise entre 10 nm et 20 nm.

Le substrat recouvert de la couche métallique de nickel ou de bore peut subir ensuite un traitement thermique rapide bien connu de l'homme du métier.

- 5 La température est généralement comprise entre 300°C et 750°C, de manière à former le siliciure de nickel ou le siliciure de cobalt. Sous l'effet de la chaleur, les atomes de nickel ou de cobalt migrent dans la couche de silicium. Par rapide, on entend généralement moins de 5 minutes, par exemple moins de 3 minutes.

- 10 La température peut être abaissée entre 300°C et 500°C, voir même entre 350°C et 450°C, par exemple être comprise entre 325°C et 375°C. Selon un mode de réalisation de l'invention, on réalise le traitement thermique rapide à une température comprise entre 325°C et 375°C pendant 30 secondes à 2 minutes.

- 15 Le traitement thermique peut être réalisé avec un four tubulaire ou une plaque chauffante.

- 20 Un four tubulaire est un four électrique chauffant en forme de tube permettant d'accueillir des échantillons de formes et tailles variées. Dans le cadre de l'invention, il accueille des tubes en verre, contenant les échantillons, par chargement dans l'axe longitudinal. Un flux d'un gaz choisi et contrôlé peut être associé au chauffage de l'ensemble à l'intérieur du tube de verre.

Dans le cadre des applications préférées de l'invention, le procédé qui vient d'être décrit peut être complété par une étape d'élimination du nickel ou du cobalt qui n'a pas migré dans le silicium et qui est resté à la surface du substrat de silicium, à l'issue de l'étape de RTA.

- 25 Aussi, le nickel ou le cobalt qui n'a pas migré dans le silicium à l'issue de l'étape de traitement thermique peut être éliminé par nettoyage chimique.

- 30 Le substrat comprenant du silicium peut être un substrat constitué de silicium, de préférence polycristallin. Le substrat pourra comprendre une alternance verticale à sa surface de zones de silicium et de zones d'un diélectrique choisi parmi SiO_2 , Si_3N_4 , SiOC et SiC . L'invention présente l'avantage de permettre un dépôt sélectif du nickel sur les zones de silicium ; les zones de diélectrique ne sont pas recouvertes de nickel, ce qui limite la consommation inutile de métal.

- 35 Le substrat comprenant du silicium à revêtir pourra être plan sans motif, ou plan et comprendre des structures verticales creuses présentant des dimensions telles que leur diamètre à l'ouverture est compris entre 20 et 100 nm, et leur profondeur est comprise entre 500 nm et 3 microns.

Le procédé de l'invention trouve application dans la fabrication de dispositifs électroniques, tels que notamment des mémoires NAND effaçables utilisées dans les clés USB, les cartes MS et les cartes SD pour le stockage et le transfert général des données.

5

Un deuxième objet de l'invention concerne un procédé de formation d'une couche de nickel ou de cobalt sur un substrat de silicium comprenant les étapes consistant à :

- exposer la surface du substrat comprenant du silicium avec une solution aqueuse contenant des ions or, des ions fluor et un agent tensio-actif choisi parmi les polymères et les composés comprenant un groupement polaire anionique ou non ionique et une chaîne alkyle comprenant de 10 à 14 atomes de carbone, de manière à former des particules d'or métallique, et
- déposer par voie electroless sur le substrat recouvert de particules d'or une couche constituée essentiellement de nickel ou de cobalt et d'épaisseur comprise entre 10 et 150 nm, de préférence de 10 à 40 nm, et de préférence encore de 10 à 25 nm.

10

15

Les caractéristiques qui ont été décrites en rapport avec le premier objet de l'invention peuvent s'appliquer au deuxième objet de l'invention.

20

Un troisième objet de la présente invention est un procédé de fabrication d'une mémoire NAND comprenant un procédé de formation de siliciure de nickel ou de siliciure de cobalt tel que décrit précédemment.

Un quatrième autre objet de l'invention porte sur un procédé de fabrication de cellules photovoltaïques comprenant un procédé de formation de siliciure de nickel ou de siliciure de cobalt tel que décrit précédemment.

25

L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description des exemples non limitatifs suivants faite en référence aux figures annexées.

30

La Figure 1 représente deux images au microscope électronique à balayage montrant les nanoparticules d'or sur la surface de silicium polycristallin obtenues A) en l'absence d'agent tensio-actif et B) en présence d'agent tensio-actif.

35

La Figure 2 représente une image obtenue au microscope électronique à balayage montrant le dépôt d'une couche très fine de l'alliage de nickel (<20 nm) après activation avec la solution de l'invention.

La Figure 3 est une image obtenue au microscope électronique à balayage montrant la couche de siliciure de nickel NiSi (<40 nm) obtenue après recuit thermique (350°C/1 min) et nettoyage du nickel non réagi ou non migré.

5 Les exemples qui suivent ont été réalisés à l'échelle du laboratoire.

Sauf indication contraire, ces exemples ont été réalisés dans des conditions normales de température et de pression (environ 25°C sous environ 1 atm) à l'air ambiant, et les réactifs utilisés ont été directement obtenus dans le commerce sans purification supplémentaire.

Exemple 1 de référence : Activation d'un substrat recouvert d'une couche de silicium polycristallin à partir d'une solution contenant un sel de métal noble et d'acide fluorhydrique.

15

a) Nettoyage des surfaces :

En fonction de l'origine du substrat et de ses besoins, l'homme de l'art saura adapter un protocole de nettoyage de la surface. Dans notre cas aucun nettoyage n'a été nécessaire puisque la solution d'activation est aussi une solution de gravure lente. Dans cet exemple, le substrat utilisé est un coupon de silicium de 1 cm x 2 cm de côté et 750 µm d'épaisseur recouvert d'une couche de dioxyde de silicium (SiO₂) ayant une épaisseur d'environ 90 nm, elle-même recouverte d'une couche de silicium polycristallin avec une épaisseur d'environ 190 nm.

25

b) Activation de la surface du substrat :

b1) Préparation de la solution d'activation :

Dans un bécher en PTFE propre, 50 ml d'un mélange d'acide fluorhydrique à 2.5% massique (1.5 M) et 15 mg du sel de métal noble choisi est préparé à température ambiante. Le tableau 1 renseigne le type et la quantité de sel de métal noble utilisés.

30

b2) Traitement d'activation de la surface du substrat :

Le substrat décrit dans l'étape a) est immergé pour un temps donné (voir tableau 1) dans le mélange préparé dans l'étape b1). Le substrat ainsi traité est abondamment rincé à l'eau déionisée et séché sous un flux d'azote.

35

c) Dépôt d'une couche de métal NiB par procédé électroless :

c1) Préparation préliminaire de la solution d'électroless :

Dans un récipient de 1 litre et un minimum d'eau déionisée sont introduits dans l'ordre, 31.11 g de sulfate de nickel hexahydraté (0.118 moles),
 5 44.67 g d'acide citrique (0.232 moles), 52,26 g de N-méthyl-éthanolamine (0.700 moles) et 2.5 ppm de polyéthylèneimine (PEI) de Mn = 600 g/mole. Le pH final a été ajusté à 9 avec la base et le volume total a été ajusté à 1 litre avec de l'eau déionisée.

A neuf volumes de la solution précédente, juste avant l'étape suivante,
 10 un volume d'une solution réductrice est ajouté. Cette dernière comprend 28 g/l de diméthyl-amino borane (DMAB; 0.475 moles) et 60.00 g de N-méthyl-éthanolamine (0.798 moles).

c2) Formation de la couche d'alliage NiB sur la couche de silicium polycristallin:

15 Une couche d'alliage de nickel NiB a été déposée sur la surface du substrat traité dans l'étape b) en l'immergeant dans la solution d'électroless préparée auparavant et portée à 65°C, pour une période de 30 secondes à 5 minutes, selon l'épaisseur finale désirée.

20 d) Formation du siliciure de nickel :

L'échantillon obtenu dans l'étape c), avec l'alliage de nickel dessus, est soumis à un recuit thermique rapide (en anglais : Rapid Thermal Annealing ; RTA) à 350°C pendant une minute. L'opération peut être effectuée avec un four tubulaire ou une plaque chauffante.

25 Résultats:

Tableau 1

Entrée	Sel de métal noble	Concentration de sel de métal noble (ppm)	Concentration en HF (M)	Temps d'activation (en sec.)	Déposition de Nickel par Electroless	Diffusion du nickel dans le silicium	Epaisseur minimale de la couche de nickel (nm)
1	(NH ₄) ₂ PdCl ₄	240	1,5	30	oui	Diffusion non uniforme	200
2	CuSO ₄	240	1,5	30	oui	non	50
3	AgAc	240	1,5	30	oui	non	60
4	HAuCl ₄	240	1,5	30	oui	oui	50

Commentaires :

Cette première série de tests permet de mettre en exergue l'importance de la nature du métal noble utilisé pour la migration du nickel dans le silicium.

5 Les solutions de palladium (II) sont capables d'activer la surface mais donnent des épaisseurs de nickel conformes bien supérieures à celles visées. On observe par ailleurs que les sels d'argent et de cuivre ne permettent pas d'induire la migration du nickel dans le silicium à une température de traitement thermique de 350°C. Enfin, le sel d'or (III) permet d'obtenir une couche fine d'alliage de nickel-bore, mais aussi la migration uniforme de ce dernier dans le silicium.

10

Exemple 2: Activation d'un substrat recouvert d'une couche de silicium polycristallin à partir d'une solution selon l'invention contenant un sel d'or (III), de l'acide fluorhydrique et un agent tensio-actif.

15

a) Nettoyage des surfaces :

Cette étape est identique à l'étape a) de l'exemple 1.

20 b) Activation de la surface du substrat :

b1) Préparation de la solution d'activation selon l'invention :

Dans un bécher en PTFE propre, 50 ml d'un mélange d'acide fluorhydrique à 2.5% massique, 240 ppm d'hydrochlorure d'or (III) et un agent tensio-actif (voir tableau 2) a été préparé à température ambiante.

25 b2) Traitement d'activation de la surface du substrat :

Le substrat décrit dans l'étape a) est immergé pour un temps donné (voir table 2), dans ce cas 30 secondes, dans le mélange préparé dans l'étape b1). Le substrat ainsi traité est abondamment rincé à l'eau déionisée et séché sous un flux d'azote.

30

c) Dépôt d'une couche de métal NiB par électroless :c1) Préparation préliminaire de la solution d'électroless :

La solution d'électroless utilisée et les conditions d'utilisation sont identiques à celles de l'étape c1), exemple 1.

35 c2) Formation de la couche d'alliage de nickel NiB sur la couche de silicium polycristallin :

Une couche d'alliage de métal NiB a été préparée sur la surface du substrat traité dans l'étape b) en l'immergeant dans la solution d'électroless préparée auparavant et portée à 65°C, pour une période de 30 secondes à 5 minutes, selon l'épaisseur finale désirée. La durée d'immersion dans la solution d'électroless est déterminée de façon à obtenir une épaisseur de nickel minimum avec une bonne uniformité et conductivité.

On mesure l'épaisseur de la couche par microscopie électronique à balayage en faisant une coupe transversale de l'échantillon.

La méthode permettant de mesurer la conductivité et l'uniformité est la mesure de mesure à quatre pointes connue de l'homme du métier.

Les résultats sont présentés dans la Table 2 où l'épaisseur minimum est obtenue avec différents stabilisateurs.

Tableau 2 :

N° d'essai	Concentration en HAuCl ₄ (mM)	Concentration en HF (M)	Nature du tensio-actif	Concentration en tensio-actif (g/l)	Epaisseur de la couche de nickel (nm)
1 comparatif	0.7 mM	1,5	aucun	/	50
2 comparatif	0.7 mM	1,5	Polyvinyl-pyrrolidone (PVP) 3500 g/mole	3	45
3	0.7 mM	1,5	Brij 35* 1225 g/mole	3	40
4	0.7 mM	1,5	Sodium dodecyl sulphate (SDS) 288 g/mol	3	20

*Brij 35 : polyoxyéthylèneglycol dodécyl éther

Cette seconde série montre l'impact positif d'un tensio-actif de faible poids moléculaire pour stabiliser les nanoparticules d'or formées après réaction d'oxydo-réduction avec le silicium polycristallin. En additionnant un agent de stabilisation dans le bain d'activation, la taille des particules d'or métallique peut être diminuée tout en augmentant leur densité. Cette répartition des particules d'or permet de déposer une couche de nickel plus fine. Le meilleur résultat est obtenu avec un surfactant anionique (SDS) qui permet une stabilisation électro-stérique des nanoparticules sur la surface du silicium polycristallin alors que les tenioactifs non ioniques inducteurs de stabilisation stérique uniquement (Brij 35)

ne le permettent pas. La molécule SDS stabilise les nanoparticules d'or et augmente leur concentration sur la surface du silicium polycristallin (voir Figure 1B).

5 d) Formation du siliciure de nickel:

Comme dans l'étape d), exemple 1, l'échantillon obtenu dans l'étape c), recouvert d'alliage de nickel, est soumis à un recuit thermique rapide à 350°C pendant une minute. L'échantillon est ensuite traité par une solution chimique afin d'éliminer le nickel n'ayant pas réagi.

10 Une coupe de l'échantillon de l'essai 4 est observée au microscope électronique à balayage avant et après recuit thermique et gravure chimique. L'épaisseur de 20 nm de la couche de l'alliage de nickel obtenue après activation et dépôt d'électroless est montrée en Figure 2. La couche fine et très homogène de siliciure de nickel formée après recuit thermique est présentée dans la Figure
15 3.

La couche de siliciure de nickel (NiSi) est très homogène avec une épaisseur deux fois supérieure à celle de la couche de l'alliage de nickel initiale. Une parfaite diffusion avec une réaction stœchiométrique entre le nickel et le silicium ($\text{Ni:Si} = 1:1$) est obtenue avec une bonne uniformité de la couche
20 résultante.

REVENDICATIONS

1. Procédé de formation de siliciure de nickel ou de siliciure de cobalt comprenant les étapes consistant à :

- 5 - mettre en contact la surface d'un substrat comprenant du silicium avec une solution aqueuse contenant des ions or et des ions fluor pour former des particules d'or métallique,
- déposer par voie electroless, sur le substrat recouvert de particules d'or métallique, une couche constituée essentiellement de nickel ou de cobalt,
- 10 - appliquer un traitement thermique rapide à une température comprise entre 300°C et 750°C, de manière à former le siliciure de nickel ou le siliciure de cobalt,

 caractérisé en ce que la solution aqueuse contient un agent tensio-actif choisi parmi les composés comprenant au moins un groupement polaire anionique ou non ionique et une chaîne alkyle comprenant de 10 à 16 atomes de carbone.

15

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la surface du substrat comprenant du silicium est mise en contact avec la solution aqueuse pendant une durée comprise entre 5 secondes et 5 minutes.

20 **3.** Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les ions fluor sont apportés par l'acide fluorhydrique (HF), le NH_4F , ou un de leurs mélanges.

4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les ions or sont apportés par l'acide chloraurique (HAuCl_4).

25 **5.** Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la solution aqueuse contient

- de 0.1 mM à 10 mM, de préférence de 0.5 mM à 1.0 mM, d'ions or, et
- de 0.6 M à 3.0 M, de préférence de 1.0 M à 2.0 M, d'ions fluor.

30 **6.** Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la chaîne alkyle comprend de 10 à 14 atomes de carbone.

7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la couche constituée essentiellement de nickel ou de cobalt a une épaisseur uniforme ou conforme comprise entre 10 et 150 nm, de préférence entre 10 et 60 nm.

35 **8.** Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la couche constituée essentiellement de nickel ou de cobalt est une couche de nickel-bore déposée en exposant la surface du substrat activé à une

solution aqueuse contenant un sel de nickel, un agent réducteur à base de bore, un agent stabilisant du nickel et une polyamine, le pH de la solution étant compris entre 9 et 12, et la température de la solution aqueuse étant comprise entre 50°C et 90°C.

- 5 **9.** Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le substrat de silicium à revêtir comprend des structures verticales creuses présentant des dimensions telles que leur diamètre à l'ouverture est compris entre 20 et 100 nm, et leur profondeur est comprise entre 500 nm et 3 microns.
- 10 **10.** Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le substrat comprenant du silicium comprend une alternance verticale à sa surface de zones de silicium et de zones d'un diélectrique choisi parmi SiO_2 , Si_3N_4 , SiC , et SiOC .
- 15 **11.** Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le nickel ou le cobalt qui n'a pas migré dans le silicium à l'issue de l'étape de traitement thermique peut être éliminé par nettoyage chimique.
- 12.** Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la température de traitement thermique va de 350°C à 450°C.
- 20 **13.** Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'agent tensio-actif a une masse moléculaire comprise entre 100 g/mol et 1500 g/mol.
- 14.** Procédé selon la revendication précédente, caractérisée en ce que l'agent tensio-actif comprend un groupe polaire anionique.
- 25 **15.** Procédé selon la revendication 13 ou 14, caractérisée en ce que l'agent tensio-actif est le dodécylsulfate de sodium.
- 16.** Procédé de formation d'une couche de nickel ou de cobalt sur un substrat de silicium comprenant les étapes consistant à :
- 30 - exposer la surface du substrat comprenant du silicium avec une solution aqueuse contenant des ions or, des ions fluor et un agent tensio-actif choisi parmi les composés comprenant au moins un groupement polaire anionique ou non ionique et une chaîne alkyle comprenant de 10 à 16 atomes de carbone, et
- 35 - déposer par voie électroless sur le substrat activé une couche constituée essentiellement de nickel ou de cobalt et d'épaisseur comprise entre 10 et 150 nm.

17. Procédé de fabrication d'une mémoire NAND comprenant un procédé de formation de siliciure de nickel ou de siliciure de cobalt tel que défini à l'une des revendications 1 à 15.

- 5 **18.** Procédé de fabrication de cellules photovoltaïques comprenant un procédé de formation de siliciure de nickel ou de siliciure de cobalt tel que défini à l'une des revendications 1 à 15.