

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 534 068

②1 N° d'enregistrement national :

83 15321

⑤1 Int Cl³ : H 01 L 21/203; B 22 D 25/06; C 30 B 25/02;
H 01 L 21/70.

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 27 septembre 1983.

③0 Priorité US, 30 septembre 1982, n° 429 291.

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 14 du 6 avril 1984.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : Société dite : WESTERN ELECTRIC
COMPANY, INCORPORATED. — US.

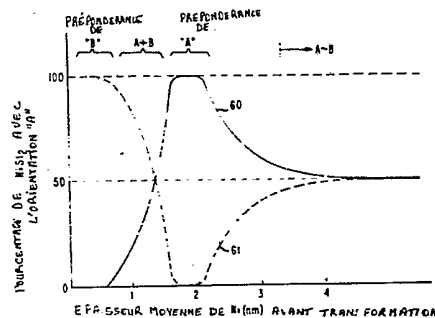
⑦2 Inventeur(s) : John Murray Gibson, John Milo Poate et
Raymond Tzutse Tung.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Flechner.

⑤4 Procédé de fabrication d'une hétérostructure comprenant une matière hétéroépitaxiale à constituants multiples.

⑤7 L'invention concerne la technologie des semi-conducteurs.
Le procédé de l'invention comprend notamment le dépôt sur
un substrat d'une matière dite de formation de gabarit, l'éléva-
tion de la température du substrat jusqu'à une température de
transformation à laquelle la matière déposée réagit pour former
une matière dite de gabarit, et la croissance épitaxiale d'une
couche à constituants multiples sur la matière de gabarit.
L'épaisseur moyenne de la matière de formation de gabarit a
une influence déterminante sur l'orientation cristallographique
de la matière obtenue après transformation (courbe 60).
Application à la fabrication de circuits intégrés tridimension-
nels.



FR 2 534 068 - A1

La présente invention concerne un procédé de fabrication d'une hétérostructure par croissance épitaxiale d'une matière cristalline à constituants multiples sur un substrat.

L'hétéroépitaxie, c'est-à-dire la croissance épita-
5 xiale d'une couche de matière sur un substrat dont la composition chimique diffère de celle de la couche épitaxiale, est depuis un certain temps un domaine de recherches actives. Ces efforts ont conduit à un certain nombre d'applications importantes au point de vue technologique. Par exemple, on a
10 combiné des semiconducteurs III-V ou II-VI avec des matières ternaires dans des systèmes hétéroépitaxiaux. Un exemple de cette application consiste dans le système $\text{GaAs}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ qui est largement utilisé dans les dispositifs optoélectroniques. On a également fait croître sur des substrats III-V des
15 couches monocristallines de composés III-V formant un motif (brevet US 3.928 092). On a également fait croître par épitaxie des couches semiconductrices sur des isolants. La structure silicium sur saphir constitue un exemple d'un tel système hétéroépitaxial d'importance technologique. De façon
20 similaire, on a fait croître sur des substrats de saphir des semiconducteurs composés, en particulier les composés III-V. Pour avoir un examen général, on pourra par exemple consulter l'ouvrage : Heteroepitaxial Semiconductors for Electronic
25 Devices, publié par G. W. Cullen et C. C. Wang, Springer-Verlag, New York (1978).

En dépit des efforts des dernières années, le nombre de systèmes hétéroépitaxiaux qui ont été suffisamment développés pour permettre l'application à des dispositifs est faible. En particulier, le nombre de structures hétéroépitaxiales prouvées comprenant une couche épitaxiale de métal est
30 à l'heure actuelle très limité. Cependant, outre le fait qu'ils sont nécessaires pour réaliser des circuits intégrés tridimensionnels, de tels systèmes permettraient la réalisation de structures de dispositif originales, par exemple un
35 transistor à base en métal. Parmi les hétérostructures signa-

lées contenant une couche épitaxiale de métal, on trouve essentiellement CoSi_2 sur Si, et NiSi_2 sur Si.

Lorsqu'on fait croître des couches épitaxiales de CoSi_2 ou NiSi_2 sur Si(111) par l'une des techniques qui ont
5 été employées avec succès jusqu'à présent, c'est-à-dire par dépôt de métal à basse température et réaction à haute température, ou par épitaxie par jet moléculaire, on trouve que la matière épitaxiale formée contient deux types de cristallites. Les deux types partagent avec le substrat la direction
10 $[111]$ normale à la surface, mais l'un a une orientation qui est tournée de 180° autour de la normale, comparé au substrat, et l'autre a une orientation qui est identique à celle du substrat. On appellera ici le premier type "type B" et le second "type A". Lorsque des grains des deux orientations
15 sont présents dans la matière épitaxiale, les quantités totales de chaque type sont souvent similaires. Les grains sont évidemment séparés par des frontières de grain ayant des angles élevés, qui contribuent notablement à la diffusion des électrons dans la matière, ce qui réduit l'utilité
20 d'une telle matière en tant que matière de contact dans des dispositifs semiconducteurs à très haut niveau d'intégration (VLSI). En outre, une couche de siliciure contenant à la fois des cristallites du type A et du type B est de façon caractéristique impropre à l'utilisation en tant que couche
25 de substrat pour la croissance de matière hétéroépitaxiale ultérieure de qualité dispositif, comme par exemple une couche supplémentaire de Si, comme il serait nécessaire dans la fabrication de circuits intégrés tridimensionnels.

Bien qu'on ait récemment fait croître des couches
30 épitaxiales de CoSi_2 et NiSi_2 sur Si(111), on ne pourrait pas faire croître du NiSi_2 monocristallin sur Si(100), à cause de l'existence de facettes $[111]$ à l'interface NiSi_2/Si . (Voir K. C. Chiu et col., Applied Physics Letters, Vol. 38, pages 988-990, (1981)). La croissance épitaxiale d'un siliciure de
35 métal monocristallin de haute qualité sur Si(100) est cepen-

dant d'un grand intérêt technologique, du fait que la technologie actuelle du silicium utilise presque exclusivement de la matière d'orientation (100).

La demande de brevet US 156 649 décrit des hétéro-
5 structures siliciure-silicium et une technique pour préparer ces structures. La technique décrite dans cette demande comprend l'exposition d'un substrat de silicium monocristallin à une vapeur comprenant un métal formant un siliciure, tout en maintenant le substrat à une température appropriée à
10 laquelle le métal réagit, sur place, avec le silicium pour former un monocristal de siliciure de métal. Les couches hétéroépitaxiales de siliciure qui sont formées par cette technique sont de façon caractéristique d'une grande perfection, d'après les déterminations faites par spectroscopie
15 par rétrodiffusion de Rutherford et canalisation, et par microscopie électronique par transmission.

Du fait du grand intérêt technologique de couches de matière de qualité dispositif formées par croissance hétéroépitaxiale, et du fait du nombre limité de systèmes
20 dans lesquels une telle croissance a été obtenue jusqu'à présent, un procédé largement applicable pour faire croître de telles couches présente un grand intérêt. En particulier, un procédé pour faire croître un siliciure de métal pratiquement parfait sur du silicium, est d'un grand intérêt
25 pour l'industrie des semiconducteurs. En outre, une technique de croissance permettant de maîtriser l'orientation de la matière épitaxiale formée présente une importance technologique et scientifique supplémentaire.

On trouvera ci-après les définitions d'un certain
30 nombre de termes utilisés dans la description.

On appelle ici matière "à constituants multiples" une matière consistant pratiquement en matière ayant une composition chimique nominale $A_x B_y C_z \dots$, dans laquelle A, B, sont des éléments arbitraires, et x et y au moins
35 sont différents de zéro.

Une matière "épitaxiale" est une matière cristalline formée par croissance sur un substrat monocristallin, de façon que la matière épitaxiale ait au moins un axe cristallographique en commun avec le substrat.

5 Une matière "hétéroépitaxiale" est une matière épitaxiale pour laquelle la concentration d'au moins un élément chimique dans la matière du substrat est notablement différente de celle dans la matière épitaxiale.

Une "couche de gabarit" est une couche mince de
10 matière formée sur un substrat dans le but d'influencer les caractéristiques cristallographiques de la matière, de façon caractéristique une matière à constituants multiples, qu'on fait croître de façon épitaxiale sur elle. La composition chimique de la couche de gabarit est de façon caracté-
15 ristique pratiquement identique à celle de la matière épitaxiale qu'on doit faire croître par-dessus.

Une matière de "Formation de Gabarit" (F-G) est une matière déposée sur le substrat sous une forme pratiquement désordonnée, qui peut subir une transformation pour
20 former la couche de gabarit. La transformation comprend de façon caractéristique une transformation de l'état désordonné vers l'état cristallin, et elle peut en outre comprendre une réaction avec un élément chimique dont la concentration dans la matière F-G est notablement différente de sa concentra-
25 tion dans le substrat. La matière F-G comprend l'un au moins des constituants chimiques de la matière épitaxiale à faire croître par-dessus, et sa composition chimique diffère de celle de la matière du substrat.

On entend par "élément de transport" un élément
30 qui est présent dans des quantités supérieures à des traces à la fois dans la matière de substrat et dans la matière hétéroépitaxiale à constituants multiples qui est formée sur le substrat, et qui peut réagir avec la matière F-G pour former la matière de gabarit, dans des conditions de réac-
35 tion appropriées.

On décrit ici un procédé pour produire une hétéro-
structure comprenant une matière épitaxiale à constituants
multiples, sur un substrat. Le procédé comprend le dépôt, de
façon pratiquement uniforme au point de vue spatial, d'une
5 couche mince de matière F-G, d'une épaisseur qui est de façon
caractéristique inférieure à environ 10 nanomètres, sur le
substrat pratiquement propre au niveau atomique ou sur une
partie de celui-ci, avec le substrat à une température de
dépôt relativement faible, ce qui donne de façon caractéris-
10 tique un dépôt pratiquement désordonné. Le procédé comprend
en outre l'élévation de la température du substrat, avec la
couche mince de matière F-G déposée sur lui, jusqu'à une
température de transformation appropriée à laquelle la
matière déposée subit une transformation qui forme de façon
15 caractéristique une matière épitaxiale ordonnée. Sur cette
matière transformée, qu'on appelle de façon générale ici la
couche de "gabarit", on dépose ensuite une matière pour fai-
re croître la couche épitaxiale, la croissance cristalline
épitaxiale ayant lieu si le substrat est maintenu à une tem-
20 pérature de croissance appropriée, qui est de façon caracté-
ristique supérieure, et les caractéristiques cristallogra-
phiques de la couche épitaxiale étant déterminées par la cou-
che de gabarit.

On considère que le procédé de l'invention pour la
25 formation hétéroépitaxiale de matières à constituants multi-
ples peut faire l'objet d'applications très étendues. On
considère en particulier qu'il s'applique à la croissance de
matière épitaxiale à constituants multiples, aussi bien sous
forme de couche formant un motif que sous forme de couche ne
30 formant pas de motif, sur des substrats à constituants mul-
tiples ainsi que sur des substrats à un seul constituant. A
titre d'exemples de systèmes qu'on considère appropriés pour
l'application du procédé de l'invention, on peut citer des
couches épitaxiales métalliques ou isolantes sur Si, Ge et
35 des semiconducteurs III-V et II-VI. Les systèmes préférés

sont les siliciures et les germinates de métal, respectivement sur Si et Ge, comprenant des siliciures ayant une orientation autre que (111), par exemple CoSi_2 ou NiSi_2 d'orientation (100) sur des substrats de Si (100). On envisage également des variantes évidentes du procédé, par exemple la croissance sur la couche de gabarit de matière épitaxiale ayant une composition chimique différente de celle de la couche de gabarit.

Le procédé de l'invention permet de façon caractéristique d'utiliser des températures de croissance épitaxiale plus basses et des durées de croissance plus courtes que des procédés de réaction de l'art antérieur. Ceci présente un intérêt commercial évident. En outre, le procédé permet de faire croître une matière vraiment monocristalline, par exemple NiSi_2 , il conduit à des interfaces très lisses dans des systèmes qui étaient sujets à la formation de facettes avec des procédés antérieurs, par exemple NiSi_2 (100), et il produit de façon caractéristique une matière exempte de trous d'épingle, de qualité dispositif.

L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description qui va suivre d'un mode de réalisation et en se référant aux dessins annexés sur lesquels :

La figure 1 représente schématiquement une couche mince de matière telle qu'elle est déposée sur un substrat ;

La figure 2 montre schématiquement le substrat sur lequel on a formé une couche de gabarit ;

La figure 3 montre schématiquement le substrat sur lequel on a fait croître une couche épitaxiale ;

La figure 4 représente schématiquement une structure hétéroépitaxiale comprenant un substrat, une couche épitaxiale qu'on a fait croître sur le substrat, et une couche épitaxiale supplémentaire qu'on a fait croître sur la première couche épitaxiale ;

La figure 5 montre schématiquement une matière épitaxiale formant un motif sur un substrat masqué ; et

La figure 6 montre des relations déterminées expérimentalement entre l'épaisseur d'une couche de nickel déposée sur un substrat de Si (111) et l'orientation du NiSi_2 épitaxial qu'on a fait croître sur la couche de gabarit formée à partir de la couche de nickel.

Un aspect important du procédé de l'invention réside dans la formation d'une couche de gabarit mince. On effectue ceci en déposant une épaisseur appropriée de matière F-G sur le substrat, et en transformant la matière F-G pour qu'elle donne la couche de gabarit, par une transformation ultérieure qui peut comprendre une réaction avec un ou plusieurs éléments de transport.

On dépose la matière F-G pendant que le substrat est à une température de dépôt basse appropriée, par exemple à la température ambiante. Il résulte de ce dépôt à basse température que la matière F-G (telle qu'elle est déposée) est de façon caractéristique dans un état désordonné.

A la suite du dépôt de la matière F-G, on élève la température du substrat jusqu'à une température de transformation appropriée, qui est de façon caractéristique inférieure à la température de croissance de la matière épitaxiale à faire croître, à laquelle la matière déposée subit une transformation pour former la couche de gabarit. La transformation comprend de façon caractéristique une transformation de mise en ordre qui conduit à l'apparition d'un ordre sur de longues distances dans la matière précédemment désordonnée, et elle peut comprendre une réaction dans laquelle la matière F-G et un ou plusieurs éléments de transport provenant du substrat réagissent pour former la matière de gabarit. Un exemple du premier cas consiste dans la formation d'une matière de gabarit NiSi_2 monocristalline à partir de Ni et Si, co-déposés de façon désordonnée avec un rapport stoechiométrique, et un exemple du second cas correspond à la formation d'une telle matière de gabarit à partir de Ni déposé sur un substrat de Si.

Les figures 1 et 2 montrent schématiquement la formation d'une couche de gabarit. La figure 1 montre une couche 11 de matière F-G sur un substrat 10, et la figure 2 montre une couche de gabarit 21, formé par une transformation de formation de gabarit, à la température de transformation, sur le substrat 10.

Un aspect supplémentaire de l'invention réside dans la possibilité de commander, dans des systèmes hétéroépitaxiaux appropriés, l'orientation cristalline de la couche épitaxiale, par la commande d'un certain paramètre, soit de façon caractéristique l'épaisseur, de la couche de gabarit. Dans de tels systèmes, il est de façon caractéristique nécessaire de commander de façon très précise l'épaisseur de la couche de matière F-G déposée, en tenant compte du fait que la réaction de la matière F-G avec l'élément (ou les éléments) de transport produit de façon caractéristique de la matière ayant une densité différente de celle du dépôt de départ.

Après formation de la couche de gabarit sur le substrat d'origine, on dépose sur cette couche des quantités suffisantes de certains au moins des constituants de la matière épitaxiale, et on fait croître dans des conditions choisies de façon appropriée une matière épitaxiale ayant la composition chimique, l'orientation cristalline et la perfection appropriées. Ceci nécessite de maintenir le substrat à une température de croissance appropriée qui est de façon caractéristique supérieure à la température de transformation de formation de gabarit, au cours d'une certaine durée pendant et/ou après le dépôt. En outre, ceci peut imposer des limites sur la vitesse de dépôt, ainsi que sur la composition chimique des dépôts. Dans cette phase du processus de l'invention, on peut par exemple déposer de façon pratiquement simultanée tous les constituants chimiques de la matière épitaxiale, dans le rapport stoechiométrique approprié, ou bien un ou plusieurs des constituants chimiques de la matière épi-

taxiale peuvent être pratiquement absents du flux, et être obtenus à partir de la matière du substrat. En outre, les constituants peuvent être déposés en une seule étape ou en une procédure à plusieurs étapes. Le premier cas concerne
5 des procédures dans lesquelles on fait croître la couche épitaxiale jusqu'à l'épaisseur finale d'une manière pratiquement continue, et le second concerne des procédures dans lesquelles on fait croître la couche jusqu'à l'épaisseur finale en une séquence d'étapes de dépôt/croissance.

10 La figure 3 représente schématiquement une couche hétéroépitaxiale 31 formée par croissance sur le substrat 10, par le processus de l'invention. On notera que, d'une façon caractéristique, il n'est pas possible d'identifier séparément la couche de gabarit à ce stade (ou à des stades ultérieurs)
15 rieurs) du processus de fabrication d'hétérostructure, du fait que la matière de gabarit est de façon caractéristique incorporée à la matière épitaxiale. Ce n'est cependant pas nécessairement le cas, et on envisage également que la mise en oeuvre du processus de l'invention conduise à une matière
20 épitaxiale formée par croissance sur une couche de gabarit qui soit identifiable ultérieurement.

La figure 4 montre schématiquement une double hétérostructure, c'est-à-dire une première couche épitaxiale 31, par exemple une couche de siliciure de métal, qu'on a
25 fait croître sur le substrat 10 par le processus de l'invention, et une seconde couche épitaxiale 40, par exemple une couche de silicium, qu'on a fait croître sur la couche 31. Une telle double hétérostructure constitue un exemple de structures qu'on peut faire croître par le processus de l'in-
30 vention et qui sont utiles, entre autres, dans des dispositifs à semiconducteurs tridimensionnels, par exemple des transistors à base en métal. La croissance de la couche 40 s'effectue de façon caractéristique par des procédés d'épita-
xie classiques.

35 La figure 5 montre schématiquement une couche épi-

taxiale à constituants multiples, formant un motif sur un substrat et produite par le procédé de l'invention. On forme sur le substrat 10 une couche de masquage 50 définissant un motif, par exemple une couche de SiO_2 qu'on a formée et dans 5 laquelle on a défini un motif par des techniques classiques, sur du Si. Sur le substrat ainsi masqué, on dépose de la matière F-G, par exemple environ 1,8 nm de Ni. En chauffant la structure composite jusqu'à une température de transformation appropriée, on forme une couche de gabarit dans les 10 régions du substrat qui sont à nu, par exemple par réaction avec la matière du substrat. On dépose ensuite sur le substrat une matière supplémentaire, par exemple Ni, à partir de laquelle une matière épitaxiale 51, par exemple du NiSi_2 monocristallin, se forme dans les régions du substrat 15 qui étaient précédemment à nu, tandis que la matière qui est déposée sur la matière de masquage (52) ne forme pas de matière épitaxiale, et reste par exemple du Ni. Il existe de façon caractéristique des agents d'attaque qui attaquent plus lentement la matière 51 que la matière 52, et il est 20 donc possible d'enlever cette dernière sans enlever la totalité de la première, ce qui conduit à une matière hétéro-épitaxiale définissant un motif sur un substrat partiellement masqué.

Un aspect important de l'invention consiste dans 25 l'exigence d'un degré de propreté élevé pendant toute la mise en oeuvre du processus de l'invention. Ceci implique de façon caractéristique un fonctionnement dans des conditions d'ultravide, soit de façon caractéristique des pressions inférieures à environ $1,3 \times 10^{-6}$ Pa, et une préparation de 30 surface du substrat, par exemple par pulvérisation cathodique ou traitement thermique, qui conduit à l'élimination des contaminants.

Tout procédé de dépôt, pour la matière F-G comme pour la matière de formation de couche épitaxiale, qui est 35 compatible avec l'exigence de propreté indiquée ci-dessus

est potentiellement utile pour la mise en oeuvre de l'invention. De tels procédés comprennent l'évaporation, l'épitaxie par jet moléculaire et la pulvérisation cathodique.

Comme indiqué ci-dessus, les siliciures de métaux 5 épitaxiaux et monocristallins sur du silicium présentent un intérêt considérable pour des applications aux dispositifs à semiconducteurs. Le procédé de l'invention peut avantageusement être appliqué à la croissance de telles hétérostructures, en particulier à la croissance de structures comprenant 10 CoSi_2 sur Si ou NiSi_2 sur Si, et la croissance de siliciures de métaux sur le silicium est une application préférée du procédé de l'invention. On va maintenant décrire cette application.

Pour que le procédé de l'invention donne un siliciure de métal épitaxial, monocristallin et de haute qualité, 15 la surface du substrat de Si doit être propre au niveau atomique, et doit être pratiquement exempte de dommages, avant le dépôt de la matière F-G sur cette surface.

On dépose sur la surface du substrat la matière 20 F-G, par exemple Co ou Ni, avec ou sans Si, par n'importe quelle technique appropriée, par exemple par épitaxie par jet moléculaire ou par évaporation. La vitesse de dépôt est de façon caractéristique comprise entre environ 0,01 nm/s et environ 1 nm/s, et pendant le dépôt, le substrat doit être 25 maintenu à une température relativement basse, de façon caractéristique à moins d'environ 200°C, et de préférence à moins d'environ 100°C. Il résulte de la température de dépôt basse que la matière F-G est dans un état désordonné, c'est-à-dire un état dans lequel on ne peut détecter aucun 30 ordre sur de longues distances, par exemple par diffraction d'électrons à faible énergie.

L'épaisseur de la couche de matière F-G qui est déposée détermine l'épaisseur de la couche de gabarit formée à partir d'elle, et l'épaisseur de la couche de gabarit peut 35 avoir un effet sur la croissance de la matière épitaxiale sur

cette couche. On a par exemple trouvé que l'épaisseur de la couche F-G en nickel peut déterminer l'orientation du NiSi_2 épitaxiale qu'on fait croître sur la couche de gabarit formée à partir du Ni déposé, au moyen d'une réaction sur un substrat de Si(111). Ceci est indiqué à titre d'exemple par la figure 6 qui présente la relation déterminée expérimentalement entre l'épaisseur moyenne de la couche F-G de nickel (telle qu'elle est déposée) et le pourcentage de NiSi_2 avec l'orientation A dans une couche de 100 nm d'épaisseur de NiSi_2 épitaxial formée par croissance par-dessus, telle qu'elle existe pour un ensemble caractéristique de conditions expérimentales utilisées par la demanderesse.

Comme le montre la courbe 60 de la figure 6, il existe un régime d'épaisseur dans lequel la croissance de matière épitaxiale de type B est fortement favorisée (épaisseur moyenne de Ni inférieure à environ 0,7 nm), un régime dans lequel la matière épitaxiale est un mélange de cristallites de type A et de type B (épaisseur moyenne de Ni comprise entre environ 0,7 nm et environ 1,5 nm), un régime dans lequel la croissance de matière épitaxiale de type A est fortement favorisée (épaisseur moyenne de Ni comprise entre environ 1,5 nm et environ 2,1 nm), et enfin un régime supplémentaire dans lequel la matière épitaxiale est un mélange de cristallites de type A et de type B. Du fait que la matière épitaxiale ne contenait que de la matière de type A et/ou de la matière de type B, la courbe 61, qui montre le pourcentage de NiSi_2 de type B est symétrique de la courbe 60 par rapport à la ligne représentant 50%.

Après le dépôt à basse température de la matière F-G, on forme une couche de matière de gabarit en élevant la température du substrat jusqu'à la température de transformation appropriée. La température de transformation dépend, entre autres, de la composition chimique de la matière épitaxiale à former. Par exemple, pour NiSi_2 sur Si(111), on a trouvé que des températures de transformation comprises entre

environ 400°C et environ 600°C donnent de façon caractéristique de la matière de gabarit conformément à l'invention, et pour CoSi_2 sur Si(111) ceci se produit pour des températures de transformation comprises entre environ 400°C et environ 5 700°C. Il est généralement avantageux d'élever relativement rapidement la température jusqu'à la température de transformation. Par exemple, dans le cas de NiSi_2 sur Si(111), on a trouvé que le fait d'élever la température en environ 15 s de la température ambiante jusqu'à la température de trans- 10 formation produit une matière épitaxiale de meilleure qualité que lorsqu'on élève la température en environ 5 mn. La durée à la température de transformation qui est nécessaire pour un achèvement pratiquement complet de la transformation est généralement courte, de façon caractéristique inférieure 15 à environ 5 mn. L'observation par diffraction d'électrons à faible énergie de la matière transformée, c'est-à-dire la matière de gabarit, montre de façon typique des figures caractéristiques de la matière cristalline.

Dans des systèmes siliciure de métal/Si, la matière 20 re F-G est avantageusement constituée essentiellement par le métal. Par exemple, dans les systèmes CoSi_2/Si et NiSi_2/Si , les matières F-G préférées sont respectivement Co et Ni. Dans ces systèmes, l'élément de transport est Si. A la température de transformation, Si provenant du substrat réagit 25 chimiquement avec le métal F-G pour former de la matière de gabarit épitaxiale ordonnée qui a de façon caractéristique une composition chimique similaire à celle de la matière épitaxiale qu'on doit faire croître par-dessus.

La couche de gabarit qui est formée en faisant 30 réagir une couche de métal F-G avec Si a de façon caractéristique une épaisseur différente de celle de la couche d'origine de métal F-G. Par exemple, du Ni d'épaisseur moyenne x forme, après réaction avec Si, du NiSi_2 d'une épaisseur moyenne d'environ $3,65 x$.

35 A la suite de la formation de la couche de gabarit

par chauffage du substrat sur lequel est déposé le métal F-G, on peut accomplir la croissance du siliciure épitaxial sur le substrat composite formé par le substrat de Si d'origine recouvert par la couche de gabarit, en employant n'importe
5 quelle technique appropriée, de façon caractéristique à des températures supérieures à environ 600°C. Ceci exige le dépôt d'une quantité appropriée de métal, ou de métal et de Si, sur le substrat composite. A titre d'exemples de procédés de
10 dépôt, on peut citer l'évaporation, l'épitaxie par jet moléculaire et la pulvérisation cathodique. La composition chimique globale du dépôt peut être pratiquement celle du siliciure épitaxial à former (en procédant par exemple par dépôt conjoint de métal et de Si), ou bien le dépôt peut contenir une concentration notablement inférieure en Si (en procédant
15 par exemple par dépôt de métal seulement).

On peut employer diverses procédures de dépôt et de croissance dans cette étape du procédé de l'invention. On peut par exemple déposer la matière tout en maintenant le substrat composite à une température à laquelle une croissance épitaxiale se produit effectivement. Un exemple de ceci
20 consiste dans la croissance de NiSi_2 sur Si(111) par dépôt de Ni, de façon caractéristique à une vitesse comprise entre environ 0,01 et 1 nm/s, sur le substrat composite maintenu à une température comprise entre 700 et 850°C.

25 Une procédure différente possible de dépôt et de croissance comprend le dépôt conjoint de métal et de Si, en proportion approximativement stoechiométrique, en maintenant le substrat composite à une température élevée appropriée, et en réglant les vitesses de dépôt de façon que la croissance épitaxiale puisse avoir lieu simultanément au dépôt de
30 matière. Par exemple, on peut faire croître des couches épitaxiales de CoSi_2 par dépôt conjoint de Si et Co dans un rapport atomique d'environ 2/1 sur la surface d'un substrat de Si(111) composite conforme à l'invention, c'est-à-dire un
35 substrat de Si(111) recouvert d'une couche de gabarit, main-

tenu à environ 600-650°C.

Des gabarits très minces, par exemple ceux qui favorisent la formation de NiSi_2 de type B, sont avantageusement maintenus pendant une durée minimale à des températures notablement supérieures aux températures de transformation les plus élevées pour le système considéré. Par exemple, il est préférable que des gabarits formés par dépôt de moins d'environ 0,7 nm de Ni sur du Si(111) ne soient pas maintenus pendant des durées supérieures à quelques minutes à des températures supérieures à environ 650°C. On peut cependant "stabiliser" de tels gabarits en augmentant de façon appropriée l'épaisseur de la couche transformée, après la transformation de formation de gabarit. Dans le système Si(111)/ NiSi_2 , on peut par exemple effectuer ceci par dépôt de Ni (par exemple 2 nm d'épaisseur) à environ 650°C, ou par un grand nombre de cycles de dépôt de Ni/transformation à basse température.

D'autres procédures de dépôt et de croissance pour la matière épitaxiale qui peuvent être employées pour la mise en oeuvre du procédé de l'invention sont bien connues de l'homme de l'art ou peuvent être aisément imaginées par celui-ci, et on considère que l'invention n'est pas limitée par le procédé ou la procédure utilisée pour faire croître la matière épitaxiale sur un substrat composite conforme à l'invention.

Exemple I : On a dégraissé un substrat de Si(111) et on l'a plongé dans HF, puis on l'a placé dans une chambre à vide. Une fois que des conditions d'ultravide ont été atteintes (pression de base d'environ $1,3 \times 10^{-8}$ Pa), on a soumis le substrat à une pulvérisation cathodique avec de l'argon à 1,5 keV et on l'a recuit à environ 850°C. Juste avant le dépôt de métal F-G, on a chauffé le substrat à environ 1100°C pendant environ 2 mn et on l'a laissé refroidir lentement. Soumise à un examen de diffraction d'électrons à faible énergie, la surface a produit la figure de

diffraction 7 x 7 nette qui est caractéristique d'une surface de Si(111) propre, et elle ne contenait aucune impureté à l'exception d'une quantité négligeable de carbone. On a déposé une couche de Ni d'environ 1,8 nm d'épaisseur moyenne sur la surface du substrat propre, maintenue à la température ambiante (par évaporation avec un canon à électrons, à une vitesse d'environ 0,1 nm/s), et on a ensuite chauffé rapidement le substrat jusqu'à la température de transformation d'environ 500°C, après quoi on l'a maintenu à cette température pendant environ 4 mn. Après avoir élevé la température du substrat jusqu'à environ 775°C et l'avoir maintenue à cette valeur, on a déposé environ 25 nm de Ni par évaporation avec un canon à électrons, à une vitesse d'environ 0,2 nm/s. Ceci a conduit à la croissance simultanée d'une couche de NiSi₂, d'environ 100 nm d'épaisseur, consistant exclusivement en matière monocristalline de type A, d'après la détermination faite par spectroscopie par rétrodiffusion de Rutherford et microscopie électronique par transmission, avec une valeur inférieure à environ 3% pour la canalisation χ_{\min} déterminée de façon classique.

Exemple II : Après avoir préparé un substrat de Si(100) pratiquement de la manière décrite dans l'Exemple I, on a déposé sur celui-ci une couche de Ni d'environ 1 nm d'épaisseur moyenne, à une vitesse d'environ 0,1 nm/s, avec le substrat approximativement à la température ambiante. Après avoir élevé rapidement la température du substrat jusqu'à environ 550°C pendant environ 4 mn, et après une élévation supplémentaire de la température jusqu'à environ 650°C, on a déposé 20 nm de Ni. La couche résultante de NiSi₂ monocristallin, d'orientation (100), d'environ 80 nm d'épaisseur, était continue et avait un paramètre χ_{\min} inférieur à 5%. On a trouvé en outre que l'interface Si/NiSi₂ était plane dans la limite de résolution de la technique de spectroscopie par rétrodiffusion de Rutherford. Ceci est à mettre en opposition avec des couches (100) analogues de

l'art antérieur qui ont des interfaces comportant des facettes grossières, et de façon caractéristique un paramètre χ_{\min} qui n'est pas inférieur à environ 12%.

Exemple III : On prépare un substrat de Si(100),
 5 pratiquement de la manière décrite ci-dessus, et on dépose une couche de Co d'environ 0,5 nm d'épaisseur moyenne, à environ 0,1 nm/s, pendant que le substrat est au voisinage de la température ambiante. On élève ensuite la température du substrat jusqu'à environ 600°C pendant environ 4 mn, et
 10 ceci est suivi par le dépôt de 20 nm de Co à environ 700°C, à une vitesse d'environ 0,02 nm/s, ce qui conduit à la formation d'une couche épitaxiale monocristalline de CoSi_2 d'environ 74 nm d'épaisseur.

Exemple IV : On fait croître une couche de SiO_2
 15 de 0,3 μm , par oxydation thermique, sur une surface de Si(111). Après avoir gravé des fenêtres dans la couche par des techniques classiques de photolithographie et d'attaque par plasma, et après chauffage sous ultraviolette du substrat masqué, jusqu'à environ 900°C pendant environ 10 mn, pour enlever
 20 l'oxyde natif dans les régions de fenêtre du substrat, on forme dans les régions de fenêtre une couche de NiSi_2 monocristallin épitaxial, définissant un motif, par une technique pratiquement analogue à celle décrite dans l'Exemple I. Après croissance épitaxiale de la matière par réaction avec
 25 du Si provenant du substrat, une couche de Ni demeure sur le SiO_2 . On l'enlève par attaque chimique dans 150 parties de CH_3COOH , 50 parties de HNO_3 et 3 parties de HCl à 50°C.

Exemple V : On forme du NiSi_2 (100), définissant un motif, sur une surface de Si(100), par une procédure pra-
 30 tiquement identique à celle décrite dans l'Exemple IV.

Exemple VI : On forme du NiSi_2 (100) définissant un motif, comme dans l'Exemple V, après quoi on fait croître par-dessus du Si monocristallin épitaxial d'orientation
 (100), par dépôt classique de Si par épitaxie par jet molé-
 35 culaire, à une vitesse d'environ 0,5 nm/s, à une température

du substrat d'environ 500°C.

Il va de soi que de nombreuses modifications peuvent être apportées au procédé et au dispositif décrits et représentés, sans sortir du cadre de l'invention.

REVENDEICATIONS

1. Procédé pour produire une hétérostructure comprenant une matière épitaxiale à constituants multiples sur un substrat d'une matière dont la composition chimique diffère de celle de la matière à constituants multiples, ce procédé comprenant la croissance épitaxiale sur une partie au moins d'une surface du substrat, à une température de croissance, d'une couche épitaxiale de la matière à constituants multiples consistant en matière déposée sur le substrat, caractérisé en ce que : avant cette étape de croissance, on dépose de façon pratiquement uniforme au point de vue spatial, au moins sur ladite partie du substrat, une quantité effective de matière, appelée matière de formation de gabarit, la matière de formation de gabarit comprenant l'un au moins des constituants chimiques de la matière à constituants multiples et ayant une composition chimique qui diffère de celle de la matière du substrat, le substrat étant pendant le dépôt de la matière de formation de gabarit à une température de dépôt qui est notablement inférieure à une température de transformation de la matière de formation de gabarit, ce qui fait que le dépôt de matière de formation de gabarit est sous une forme pratiquement désordonnée ; et après l'étape de dépôt mais toujours avant l'étape de croissance, on élève la température du substrat sur lequel se trouve la matière de formation de gabarit, jusqu'à la température de transformation qui est inférieure à la température de croissance, ce qui a pour effet de former une matière de gabarit sur le substrat, la structure composite ainsi produite formant ladite surface du substrat.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on dépose la matière de formation de gabarit avec une épaisseur moyenne inférieure à 10 nm.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la matière du substrat consiste en une matière choisie

parmi le silicium, le germanium, les semiconducteurs III-V et les semiconducteurs II-VI, et la matière à constituants multiples consiste en une matière choisie parmi des matières métalliques à constituants multiples et des matières isolantes à constituants multiples.

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que la matière du substrat consiste essentiellement en une matière choisie parmi le silicium et le germanium, et la matière à constituants multiples consiste pratiquement en une matière choisie parmi les siliciures de métal et les germanates de métal.

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que la matière du substrat consiste essentiellement en silicium, la matière à constituants multiples consiste en un siliciure de métal et la matière de formation de gabarit consiste pratiquement en un métal.

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que la matière de formation de gabarit consiste essentiellement en Co ou Ni.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 5 ou 6, caractérisé en ce que la matière à constituants multiples consiste pratiquement en une matière choisie parmi CoSi_2 et NiSi_2 .

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce qu'on dépose la matière de formation de gabarit à une température inférieure à 200°C .

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 ou 8, caractérisé en ce qu'on maintient la température de transformation entre 400°C et 700°C .

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7, 8 ou 9, caractérisé en ce qu'on maintient la température de croissance au-dessus de 600°C .

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 10, caractérisé en ce qu'on dépose la matière de formation de gabarit sur un substrat ayant pratiquement une

orientation cristallographique (111) ou (100).

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 11, caractérisé en ce que l'épaisseur effective de la matière de formation de gabarit est inférieure à 2,1 nm.

5 13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 12, caractérisé en ce que la matière déposée dans l'étape de croissance contient les constituants de la matière à constituants multiples dans des proportions pratiquement identiques à celles de la matière à constituants multiples.
10

14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que, dans l'étape de croissance, la matière est déposée par dépôt conjoint et contient du silicium et un métal choisi parmi Co et Ni, dans des proportions atomiques pratiquement égales à 2:1.
15

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 12, caractérisé en ce que la matière déposée dans l'étape de croissance ne contient pas Si en une quantité effective pour former la couche de première matière, et la
20 formation de la matière à constituants multiples comprend une réaction chimique avec du Si provenant du substrat.

16. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'une partie au moins du substrat est recouverte par une couche de masquage définissant un motif.

25 17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, caractérisé en ce qu'on accomplit plus d'une fois l'étape de croissance.

18. Article caractérisé en ce qu'il comprend une hétérostructure produite par le procédé de l'une quelconque
30 des revendications 1-17.

1/2

FIG. 1

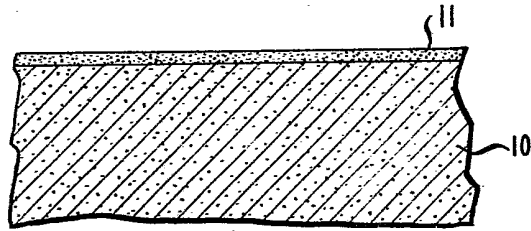


FIG. 2

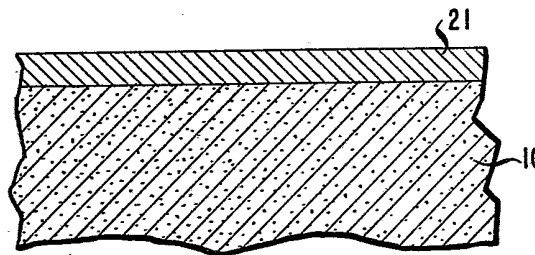


FIG. 3

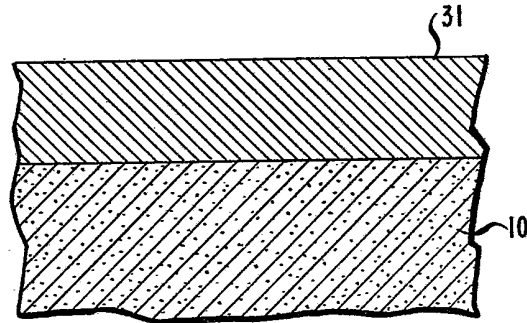


FIG. 4

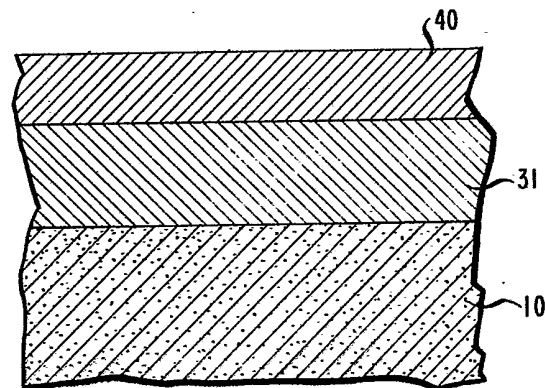


FIG. 6

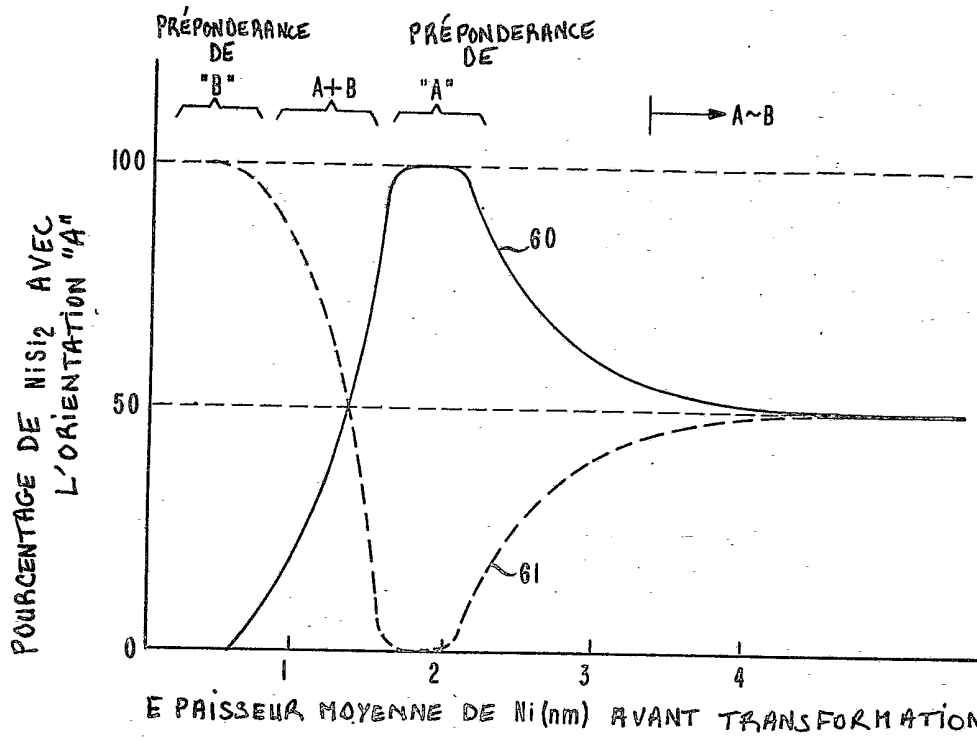


FIG. 5

