



**HAL**  
open science

# Etude et simulation de la siliciuration du nickel : application dans les technologies MOS

Florian Cacho

► **To cite this version:**

Florian Cacho. Etude et simulation de la siliciuration du nickel : application dans les technologies MOS. Mécanique [physics.med-ph]. École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2005. Français. NNT : . tel-00159435

**HAL Id: tel-00159435**

**<https://pastel.hal.science/tel-00159435>**

Submitted on 3 Jul 2007

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

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



MINES PARIS

Collège doctoral

*N° attribué par la bibliothèque*

□□□□□□□□□□□□□□□□

## **T H E S E**

pour obtenir le grade de  
**Docteur de l'École des Mines de Paris**  
Spécialité "Sciences et Génie des Matériaux"

présentée et soutenue publiquement par

**Florian CACHO**

Le 28 novembre 2005

**ETUDE ET SIMULATION DE LA SILICIURATION DU NICKEL :  
APPLICATION DANS LES TECHNOLOGIES MOS**

*Directeurs de thèse Georges CAILLETAUD, Régine MOLINS*

Jury

M <sup>me</sup> Anne Marie HUNTZ	Université Paris XI	Présidente
M. Roland OLTRA	LRRS	Rapporteur
M. Olivier THOMAS	Université P.C. TECSEN	Rapporteur
M. Georges CAILLETAUD	ENSMP-CDM	Examineur
M. Hervé JAOUEN	STMicroelectronics	Examineur
M <sup>me</sup> Régine MOLINS	ENSMP-CDM	Examineur
M. Paul-Henri ALBAREDE	Altis Semiconductor	Membre invité



*A Antoine*



## Remerciements

Je tiens à remercier Jean-Pierre Trottier, Directeur du Centre des Matériaux à Evry, pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire et Hervé Jaouen, responsable de l'équipe Modeling et Technology Computed Aided Design chez STMicroelectronics, de sa confiance et de son soutien tout au long de mon travail dans le cadre de cette collaboration avec le Centre des Matériaux.

Je suis sincèrement reconnaissant envers Anne-Marie Huntz, Professeur à l'Université de Paris XI, Roland Oltra, Professeur du laboratoire LRRS, et Olivier Thomas, Professeur du Laboratoire TECSEN, pour l'intérêt qu'ils ont bien voulu porter à ce travail et pour avoir accepté d'en être les rapporteurs. Je remercie aussi Paul-Henri Albarède, Ingénieur chez Altis Semiconductor, d'avoir accepté de participer à mon jury.

Je tiens particulièrement à remercier mes Directeurs de thèse, Georges Cailletaud, Professeur au Centre des Matériaux, et Régine Molins, Ingénieur de Recherche au Centre des Matériaux, pour la qualité de leur aide, leur disponibilité et leur patience à mon égard. Leur complémentarité a été très riche en enseignement.

Je remercie aussi très sincèrement Stéphane Orain et Vincent Fiori de l'équipe Mechanical & Thermal Simulation pour l'intérêt et la critique qu'ils ont porté à mon travail, j'ai eu beaucoup de plaisir à évoluer à leur côté, sans oublier mes anciens collègues de TCAD et thésards avec lesquels j'ai passé de bons moments.

Toujours au cours des deux ans à Crolles, je me suis enrichi au contact des technologues en Ateliers et surtout de l'équipe Module siliciure NiSi de Crolles II. Je les remercie pour leur patience et leur disponibilité, plus particulièrement François Wacquant, Benoit Froment, Pierre Morin et Gregor Braeckelmann qui m'ont accompagné lors mes premiers pas en salle blanche.

Je suis très reconnaissant envers Patrice Gergaud et Christian Rivero de m'avoir initié à la courbure in-situ. Nos nombreuses discussions ont été d'une grande importance tout au long de ces trois ans.

Pour les longues questions sur le CBED et nos collaborations très enrichissantes, je remercie également Laurent Clément qui a eu la gentillesse de me faire partager son savoir faire.

Mes remerciements vont ensuite vers ceux qui furent à mes côtés dès le début de cette aventure, mes collègues thésards du Centre des Matériaux, Kamel, Ashmahna, Paul-André, Nicolas et les autres pour leur bonne humeur.

Je remercie chaleureusement Emmanuelle et ma famille de la confiance qu'ils m'ont témoignée et de leur soutien dans les moments difficiles.



<b>INTRODUCTION GENERALE</b>	<b>5</b>
<b>NOTATIONS ET ABBREVIATIONS</b>	<b>8</b>
<b>CHAPITRE I : GENERALITES</b>	
<b>1. Introduction</b>	<b>10</b>
<b>2. La siliciuration dans les technologies CMOS</b>	<b>10</b>
<i>2.1. Intérêt de la siliciuration</i>	<i>10</i>
<i>2.2. Perspectives et propriétés des siliciures</i>	<i>12</i>
<i>2.3. La technologie SALICIDE</i>	<i>13</i>
<b>3. Changement de phases par diffusion réactive</b>	<b>14</b>
<i>3.1. Aspect thermodynamique</i>	<i>14</i>
3.1.1. Chaleur de formation	14
3.1.2. Composé défini	15
3.1.3. Réactions limitées par la nucléation	16
3.1.4. Réactions limitées par la diffusion	19
<i>3.2. Modèle de prévision séquentiel</i>	<i>21</i>
<b>4. Le système Ni/Si</b>	<b>24</b>
<i>4.1. Notions fondamentales</i>	<i>24</i>
<i>4.2. Découvertes récentes sur la séquence des phases</i>	<i>26</i>
<i>4.3. Mécanisme de diffusion en couche mince</i>	<i>27</i>
4.3.1. Cristallographie des phases	27
4.3.2. Etat de l'art de la diffusion	27
4.3.3. Rôle des joints de grains lors de la croissance	29
4.3.4. Formalisme de la diffusion matrice / joint de grains	31
<b>5. Le cadre de la modélisation mécanique</b>	<b>32</b>
<i>5.1. Loi de comportement</i>	<i>32</i>
5.1.1. Elasticité	32
5.1.2. Viscoplasticité	33
<i>5.2. Loi cristallographique</i>	<i>36</i>
<i>5.3. Principes mécaniques de la courbure de plaques</i>	<i>37</i>
5.3.1. Théorie des plaques	38
5.3.2. Application au bilame en couches minces	39
<b>6. Conclusion générale du chapitre</b>	<b>41</b>
<b>Références</b>	<b>42</b>



**CHAPITRE II : RESULTATS EXPERIMENTAUX**

<b>1. Introduction</b>	<b>47</b>
<b>2. Aspects cinétiques du système Ni/Si</b>	<b>47</b>
<b>2.1. Diffraction X</b>	<b>47</b>
2.1.1. Méthode expérimentale	47
2.1.2. Nature des échantillons	48
2.1.3. Mesures	49
2.1.4. Conclusions de la partie diffraction X	55
<b>2.2. Résistance carrée</b>	<b>56</b>
2.2.1. Méthodes expérimentales	56
2.2.2. Nature des échantillons	56
2.2.3. Mesures	56
2.2.4. Discussion sur la résistivité	59
2.2.5. Extraction de grandeurs cinétiques	61
2.2.6. Conclusions de la partie Rs	65
<b>3. Analyses microstructurales</b>	<b>65</b>
<b>3.1. Analyses physico-chimiques</b>	<b>66</b>
3.1.1. Les interfaces	66
3.1.2. Les hétérogénéités de compositions	72
<b>3.2. Analyses des grains de NiSi</b>	<b>73</b>
<b>4. Mesure de rayon de courbure</b>	<b>77</b>
<b>4.1. Méthodes expérimentales par réflexion laser</b>	<b>77</b>
<b>4.2. Nature et préparation des échantillons</b>	<b>78</b>
4.2.1. Expérience de courbure in-situ	78
4.2.2. Expérience de courbure ex-situ	79
<b>4.3. Recuit sous rampe de température constante</b>	<b>79</b>
<b>4.4. Mesure de courbure après la formation</b>	<b>81</b>
<b>5. Mesure de déformations locales</b>	<b>84</b>
<b>5.1. La microscopie en faisceau convergent</b>	<b>85</b>
5.1.1. Principe expérimental du LACBED	85
5.1.2. Le LACBED, un outil pour mesurer les déformations	86
<b>5.2. Résultats LACBED</b>	<b>88</b>
5.2.1. Mesure de l'épaisseur de la lamelle	88
5.2.2. Nature des échantillons	88
5.2.3. Coupe transversale	89
5.2.4. Coupe en vue de dessus	95
<b>5.3. Conclusions du LACBED</b>	<b>95</b>
<b>6. Conclusion générale du chapitre</b>	<b>96</b>
<b>Références</b>	<b>97</b>

**CHAPITRE III : MODELISATIONS**

<b>1. Introduction</b>	<b>100</b>
<b>2. Modèle de siliciuration par EF</b>	<b>100</b>
<b>2.1. Origine et explication des modèles en bêta</b>	<b>100</b>
2.1.1. Modèle de siliciuration	100
2.1.2. Modèle en bêta	102
2.1.3. Application au changement de phase	102
2.1.4. Application au système Ni/Si	106
<b>2.2. Modélisation de la diffusion</b>	<b>111</b>
2.2.1. Généralités	111
2.2.2. Application au système Ni/Si	115
<b>2.3. Problèmes couplés</b>	<b>118</b>
2.3.1. Principes généraux	118
2.3.2. Application au système Ni/Si	119
<b>2.4. Conclusions sur le modèle de siliciuration</b>	<b>124</b>
<b>3. Modèle de siliciuration semi-analytique</b>	<b>124</b>
<b>3.1. Mesure de rayon de courbure</b>	<b>124</b>
<b>3.2. Modélisation de l'évolution du rayon de courbure</b>	<b>124</b>
3.2.1. Origines des déformations dans le système Ni/Si	124
3.2.2. Hypothèses cinématiques	126
3.2.3. Décomposition des déformations dans le métal	128
3.2.4. Décomposition des déformations dans le siliciure	128
3.2.5. Comportement mécanique	130
<b>3.3. Siliciuration sous recuit anisotherme</b>	<b>132</b>
<b>3.4. Simplification dans le cas isotherme</b>	<b>133</b>
<b>3.5. Conclusion du modèle semi-analytique</b>	<b>134</b>
<b>4. A model for the silicon mechanical behaviour</b>	<b>134</b>
<b>4.1. Introduction</b>	<b>134</b>
<b>4.2. Constitutive equation for single crystal model</b>	<b>135</b>
4.2.1. Constitutive equation and flow rule	136
4.2.2. Hardening rules	137
4.2.3. Model of crystal plasticity	138
<b>4.3. Modeling of the yield points</b>	<b>138</b>
<b>4.4. Calibration and discussion of the model</b>	<b>139</b>
<b>4.5. Application to stress induced by Ti silicide lines</b>	<b>140</b>
<b>4.6. Application to stress induced by STI</b>	<b>141</b>
<b>5. Conclusion générale du chapitre</b>	<b>144</b>
<b>Références</b>	<b>145</b>

**CHAPITRE IV : SIMULATIONS DE PROCÉDES**

<b>1. Introduction</b>	<b>147</b>
<b>2. Calibration des modèles</b>	<b>148</b>
<b>2.1. Calibration du modèle semi-analytique par optimisation</b>	<b>148</b>
2.1.1. Nature des échantillons	148
2.1.2. Croissance de grain	148
2.1.3. Croissance de Ni <sub>2</sub> Si	150
2.1.4. Comportement de NiSi	153
<b>2.2. Calibration du modèle de siliciuration en bêta</b>	<b>155</b>
2.2.1. Calibration de la cinétique	155
2.2.2. Calibration de la mécanique	157
<b>3. Application dans l'environnement du transistor</b>	<b>160</b>
<b>3.1. Contrainte pendant la formation</b>	<b>160</b>
3.1.1. Contrainte transmise dans le substrat lors de la formation	160
3.1.2. Gestion de l'anisotropie de diffusion	162
<b>3.2. Contrainte après la formation</b>	<b>164</b>
3.2.1. Contrainte de zone active pour un transistor 65nm	165
3.2.2. Contrainte de grille pour un transistor 65nm	167
3.2.3. Influence de la longueur de grille	169
<b>4. Validation et critique du modèle</b>	<b>172</b>
<b>4.1. Caractérisation par CBED</b>	<b>172</b>
4.1.1. Nature et préparation de l'échantillon	172
4.1.2. Cadre et hypothèses de la simulation	172
4.1.3. Méthodologie pour l'interprétation des déformations	174
4.1.4. Résultats CBED	176
<b>4.2. Discussion des résultats</b>	<b>184</b>
<b>5. Conclusion générale du chapitre</b>	<b>186</b>
<b>Références</b>	<b>188</b>
<b>CONCLUSION GENERALE</b>	<b>191</b>
<b>ANNEXE</b>	<b>195</b>

## **INTRODUCTION GENERALE**

Dans l'industrie des semi-conducteurs, le transistor est la brique élémentaire des circuits intégrés permettant d'échanger, de traiter ou de stocker l'information. Actuellement, le développement de la technologie en microélectronique s'appuie essentiellement sur une réduction d'échelle des composants suivant une loi géométrique (loi de Moore). Ceci entraîne une amélioration des performances, une réduction du coût par composant mais aussi une plus grande complexité dans l'intégration. Dans la technologie CMOS, la dimension critique est la longueur de grille du polysilicium, celle-ci faisait 180nm en 1999, aujourd'hui en 2005 le nœud 65nm (technologie dont la dimension critique est 65nm) vient d'être levé et la génération 45nm est en développement. En cours de maturité pour la production, la technologie 65nm a vu l'arrivée de nouvelles innovations prometteuses comme l'introduction et la maîtrise de déformations dans le canal pour améliorer les performances mais aussi l'introduction de nouveaux matériaux comme le siliciure de nickel. Cependant, pour les prochaines générations 45nm et 32nm, en 2013 d'après l'ITRS 2004, les choix technologiques ne sont pas fixés et beaucoup de solutions sont à l'étude.

De telles dimensions ne sont obtenues en photolithographie, que par une bonne maîtrise de la gravure pour la grille et des méthodes auto-alignées (la grille joue le rôle de masque) pour les implantations, le dépôt des spacers et la siliciuration. Pourtant, de nombreux problèmes liés à l'augmentation de la densité d'intégration apparaissent, plus particulièrement la résistance d'accès des transistors, qui doit sans cesse diminuer pour réduire le temps de transit des porteurs. La résistivité du silicium et du polysilicium implantés étant particulièrement élevée, le siliciure permet de diminuer les résistances d'interconnexions. Le  $\text{CoSi}_2$  a remplacé le  $\text{TiSi}_2$  pour les applications sub- $0.25\mu\text{m}$  car sa fenêtre de procédé est bien plus grande. Mais pour le nœud 65nm, une nouvelle génération de siliciure, le  $\text{NiSi}$ , est choisi pour ses nombreux avantages, notamment sa résistivité qui n'est pas trop dépendante de la dimension critique siliciurée et son budget thermique de formation qui est faible, ce qui est un atout pour réaliser des jonctions stables où les dopants diffuseront moins.

L'optimisation du fonctionnement d'un transistor ne se fait pas nécessairement par la voie expérimentale. La simulation électrique et la simulation de procédés apportent une réponse rapide tout en diminuant le coût de développement technologique. Elles permettent aussi de proposer des solutions innovantes. Dans les modélisations sub-microniques, le Technology Computed Aided Design (TCAD) doit permettre de tenir compte des différents mécanismes (physique quantique, mécanique, électrique, chimique) impliqués dans la fabrication et l'utilisation des transistors. La siliciuration est un des maillons manquants dans la simulation numérique. Pourtant, l'introduction de la siliciuration du nickel a des conséquences importantes pour le dispositif. La longueur de grille et la hauteur du polysilicium devenant toujours plus petites, les siliciures des zones actives et de la grille perturbent localement le champ de contraintes proche du canal ainsi que la distribution des dopants.

C'est dans ce contexte que s'inscrit cette étude. Elle est destinée à contribuer à la compréhension des phénomènes associés à la fabrication et au développement d'un modèle de siliciuration du nickel

appliqué aux transistors CMOS. Ce modèle va permettre de mesurer les impacts et les conséquences sur les performances du dispositif. Le plan adopté pour ce mémoire est le suivant :

Un premier chapitre est consacré à des généralités relatives aux mécanismes de changement de phases pour les réactions par diffusion réactive en introduisant, pour le cas spécifique du siliciure de nickel, les problématiques rencontrées en intégration pour cette nouvelle génération. Un bilan bibliographique sur le système Ni/Si porte sur la cinétique de changement de phases et sur des travaux caractérisant la mécanique. Afin de mieux comprendre les relations cinématiques et le cadre mécanique utilisés lors de la suite du développement, on apporte également quelques rappels sur la théorie des plaques.

Dans un deuxième chapitre, les résultats expérimentaux obtenus avec différentes techniques permettant la caractérisation du siliciure de nickel sont d'abord analysés. Une présentation des spectres XRD ex-situ caractérise qualitativement la nature des réactions permettant le changement de phases. De manière plus quantitative, des mesures de résistance carrée servent à l'obtention de propriétés cinétiques de Ni<sub>2</sub>Si et NiSi lors de recuits similaires à ceux existant en salle blanche. Enfin, les effets mécaniques du siliciure sont caractérisés par deux méthodes. La première consiste à mesurer la courbure de wafer pour différents types de recuits : la courbure correspond à une dilatation macroscopique de changement de phases. La deuxième méthode, le LACBED, permet de caractériser localement dans le silicium les déformations induites par le siliciure. Les données expérimentales sont utilisées dans le chapitre IV pour calibrer les modèles qui sont développés au chapitre III.

Dans le troisième chapitre, plusieurs modèles sont détaillés : un modèle de croissance de siliciure multiphasés FEM qui a pour but de simuler la croissance (relaxation mécanique et cinétique) dans un environnement complexe. Ensuite, un modèle semi-analytique de croissance planaire permet de caractériser le comportement du nickel et de Ni<sub>2</sub>Si. Ce dernier est une généralisation du modèle de Zhang et d'Heurle. Finalement, un modèle du comportement du silicium monocristallin, développé en plasticité cristalline, est présenté et appliqué sur deux exemples : calcul de contraintes induites par du siliciure dans le substrat et par du STI dans une structure ayant une géométrie complexe.

Enfin, dans le dernier chapitre, les propriétés mécaniques et cinétiques du modèle de calcul par éléments finis (EF) sont calibrées. Puis, une analyse du champ de contraintes, évalué lors de la formation de NiSi et après celle-ci, dans l'environnement classique du dispositif permet de conclure sur l'impact des déformations dans le canal et donc sur les propriétés électriques du transistor en fonction de paramètres géométriques. Pour conclure, dans le cas de grilles groupées de 280nm, une simulation mécanique et une simulation dynamique des lignes de HOLZ sont confrontées à l'élargissement des lignes diffractées de clichés de diffraction CBED. Cette approche qualitative met en évidence les gradients de déplacement existant dans le silicium et renseigne aussi sur l'origine de ces déformations.



## **Notations**

(hkl)	Plan hkl
[hkl]	Direction cristallographique hkl
$\underline{s}$	Déviateur de la contrainte
$\mathbf{x}$	Vecteur
$\underline{X}$	Tenseur d'ordre deux
$\underline{\underline{X}}$	Tenseur d'ordre quatre

## **Abréviations et termes spécifiques**

HF	Acide fluorhydrique
RTA	<i>Rapid Thermal Anneal</i> . Recuit rapide (par lampe) qui se compose d'une rampe de montée, d'un plateau isotherme et d'un refroidissement.
Spike	Type de recuit RTA pour lequel la durée du recuit est la plus faible possible.
SSE	<i>Soft Sputter Etch</i> . Préparation de surface du silicium par abrasion avec des ions.
RTA1	Premier recuit de siliciuration permettant de transformer le nickel déposé en Ni <sub>2</sub> Si principalement
SE	Gravure sélective qui enlève le nickel qui n'a pas réagi sur les oxydes (STI) ou nitrures (espacer). Elle est sélective à Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , SiO <sub>2</sub> , Ni <sub>2</sub> Si et NiSi.
RTA2	Deuxième recuit du procédé de siliciuration permettant de transformer principalement la phase Ni <sub>2</sub> Si en NiSi.
STI	<i>Shallow Trench Isolation</i> . Après une gravure sèche et une oxydation thermique, on remplit d'un oxyde la zone gravée et ceci permet d'isoler électriquement les transistors entre eux.
Lg	Longueur de la grille en polysilicium
XRR	<i>X Ray Reflection</i>
XRD	<i>X Ray Diffraction</i>
Rs	<i>Sheet resistance</i>
TEM	<i>Transmission electron microscopy</i>
FIB	<i>Focused Ion Beam</i>





## **CHAPITRE I : GENERALITES**

## 1. Introduction

Utilisée dans la technologie CMOS, la siliciuration de la zone active et de la grille a l'avantage de réduire les résistances en série de manière significative. Parmi les candidats susceptibles de servir dans les applications VLSI, seuls quelques métaux ont les bonnes propriétés électriques, mécaniques, thermodynamiques et de stabilité thermique. Avec l'introduction récente de la siliciuration nickel pour les MOS avancés, une grande quantité de travaux est apparue. Ces publications récentes enrichissent nos connaissances sur ce système Ni/Si en termes de séquence de phases, de cinétique et de contrainte.

La présente étude bibliographique commence avec une introduction générale sur les siliciures dans les technologies CMOS. Puis des notions fondamentales sur les mécanismes de formation des siliciures, comme les réactions limitées par la diffusion ou la nucléation sont présentées. Les modèles de croissance sont ensuite détaillés. Enfin, plus précisément sur le système Ni/Si, les résultats récents sur la diffusion sont synthétisés. Pour finir, des aspects fondamentaux de mécanique appliquée aux couches minces sont détaillés.

## 2. La siliciuration dans les technologies CMOS

### 2.1. *Intérêt de la siliciuration*

L'amélioration des performances des circuits intégrés passe à la fois par une diminution de la taille caractéristique des dispositifs et par une augmentation de la densité d'intégration. Le problème, lié à cette réduction d'échelle, est de conserver au cours des générations un bon rapport entre la performance et la puissance consommée par le transistor.

Parmi les caractéristiques du dispositif MOS, la constante de temps RC est un paramètre très important car il correspond au temps de réponse des circuits. R représente la résistance effective totale tandis que C est la capacité de la grille et des interconnexions. Plus cette constante est élevée, plus le temps de réaction du dispositif est lent. Lors de la réduction d'échelle des profondeurs de jonction et de longueur de grille, la résistance série devient donc un facteur clef car elle augmente considérablement. Pour surmonter ce problème, le siliciure a été introduit afin de réduire la résistance carrée du silicium dopé et du polysilicium. La Fig. I-1 montre à gauche un transistor 65nm dans lequel on distingue la zone active (source/drain), un contact ainsi que la grille.

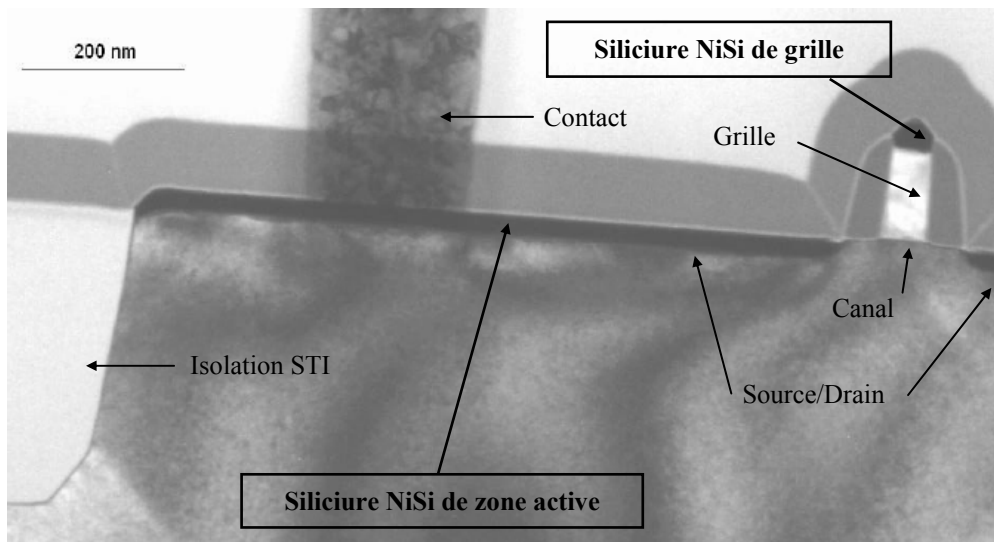


Fig. I-1: Coupe transversale d'un transistor 65nm.

La résistance d'une grille en polysilicium est réduite en siliciurant une partie de sa surface supérieure. La Fig. I-2 montre la différence entre une grille non siliciurée (a) et une grille siliciurée (b) avec 10nm de nickel ayant reçu la même implantation de dopant. La ligne de polysilicium fait 1µm de long, 120nm d'épaisseur et 90nm de large. Si l'épaisseur du siliciure est de 50nm, l'épaisseur de polysilicium restant devient alors égale à 70nm. La résistance de la ligne en Ohm s'écrit :

$$R = \rho \frac{L}{Wt} \quad \text{I-1}$$

avec  $\rho$  la résistivité,  $L$  la longueur de la ligne,  $W$  sa largeur, et  $t$  son épaisseur. Par définition, la 'résistance carrée' se calcule selon :

$$R_{sq} = \frac{\rho}{t} \quad \text{I-2}$$

En choisissant pour le polysilicium  $\rho=4500\mu\Omega.cm$  et pour le siliciure de nickel  $\rho=15\mu\Omega.cm$ , la résistance de la ligne en polysilicium est de  $R=4,17k\Omega$ , soit  $R_{sq}=375\Omega/sq$ . Lorsque la grille est siliciurée,  $R=33\Omega$  et  $R_{sq}=3\Omega/sq$ , soit un gain d'un facteur 125.

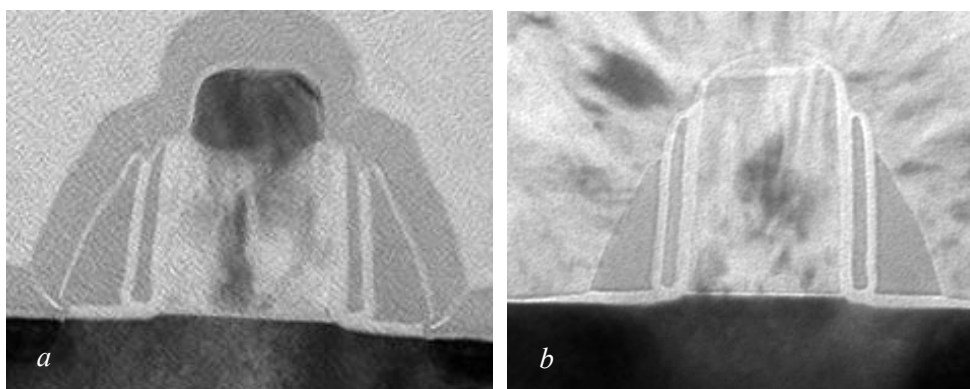


Fig. I-2: Vue en coupe de deux grilles. (a) une grille 90nm siliciurée avec 10nm de nickel, (b) une grille non siliciurée.

La siliciuration de la région source et drain permet de diminuer la résistance série totale. Ceci est illustré dans la simulation de la Fig. I-3, le champ de la densité des porteurs est représenté dans le cas (a) où les zones actives sont siliciurées et dans le cas (b) où il n’y a pas de siliciure. Dans les deux cas, un plot de contact est placé à  $1\mu\text{m}$  de la grille : la simulation montre que la résistance totale série est plus élevée lorsque la zone active n’est pas siliciurée, entraînant une réduction de courant de l’ordre de 20%.

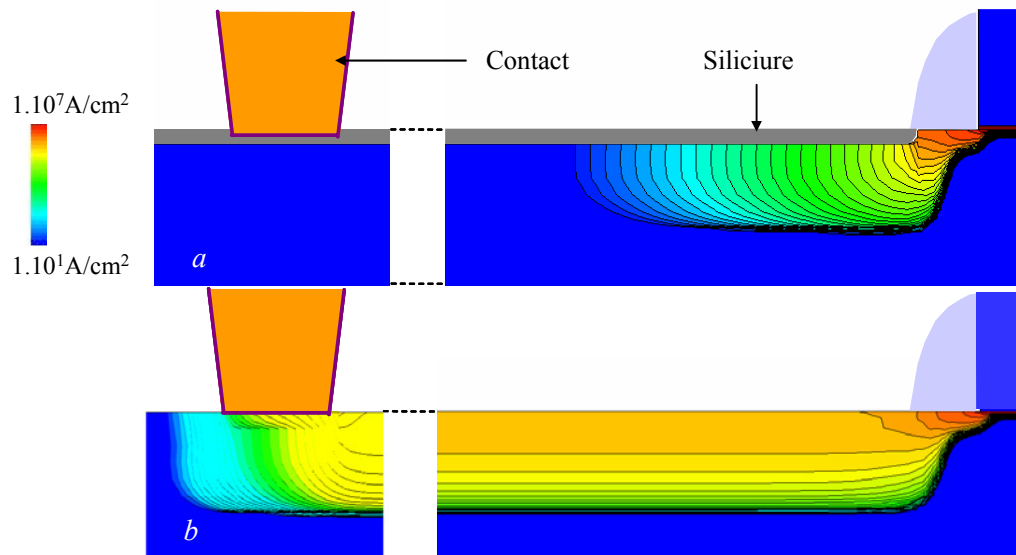


Fig. I-3: Cartographie de la densité de courant dans les zones actives. (a) Dans le cas d’une zone active siliciurée, le courant passe majoritairement par les siliciures. (b) Dans la zone active non siliciurée, le courant se répartit dans le silicium dopé (TCAD Modeling).

La résistance totale est composée des résistances de contact entre les matériaux (interface tungstène/siliciure et interface siliciure/silicium) et des résistances de chaque matériau. Les résistances de contact dépendent fortement du dopage et de la qualité de l’interface. Ainsi pour un contact Al/Si-n+, la résistance série totale est comprise entre  $50$  et  $100\Omega/\text{sq}$ , tandis que pour un contact W(TiN)/siliciure, la résistance totale devient de  $6\Omega/\text{sq}$  [Stegen01].

## 2.2. Perspectives et propriétés des siliciures

Dans les applications CMOS, les siliciures ont été choisis pour leur faible résistivité électrique (entre  $15$  et  $150\mu\Omega.\text{cm}$ ) mais aussi pour leur passivation et stabilité thermodynamique vis-à-vis de l’oxydation par exemple, qui favorise un bon contact ohmique.

C’est dans les années 70 que l’introduction des premiers siliciures dans les dispositifs a vu le jour. Une littérature très riche sur les propriétés des siliciures se justifie par le fait qu’une vaste gamme de siliciures de métaux réfractaires a été évaluée :  $\text{WSi}_2$ ,  $\text{MoSi}_2$ ,  $\text{TaSi}_2$ ... ainsi que le siliciure de titane  $\text{TiSi}_2$ , qui permet de siliciurer des grilles jusqu’à  $0.20\mu\text{m}$ . Toutefois, la transformation polymorphique de  $\text{TiSi}_2\text{-C49}$  en  $\text{TiSi}_2\text{-C54}$  est limitée par la nucléation et ceci est un handicap de poids puisque cette dernière phase est la moins résistive. Il faut deux grains de la phase C49 pour former un grain de C54

car la nucléation se fait aux joints de grains. En dessous de cette taille critique, la transformation est incomplète, ce point sera détaillé dans la partie 1.2.2. Il a donc fallu introduire le siliciure de cobalt  $\text{CoSi}_2$  pour les technologies CMOS sub- $0.25\mu\text{m}$  [Maex93, Nara95]. Il a été choisi pour sa très faible résistivité et ses faibles contraintes de formation.

Lors de la réduction des longueurs de grilles, des profondeurs de jonctions et des épaisseurs de siliciures, la siliciuration au cobalt perd de son intérêt à cause des problèmes de nucléation de la phase  $\text{CoSi}_2$  durant le deuxième recuit [Heurle85, Heurle86], qui entraîne une fenêtre de procédé grandement rétrécie [Lauwers00]. Des solutions intermédiaires existent comme l'ajout de nickel dans le film de cobalt, qui diminue la barrière de nucléation du siliciure [Chamirian02]. Cette approche provisoire ne sera pas utilisée et depuis deux ans le siliciure de nickel pourtant connu depuis longtemps [Tu75, Heurle82, Heurle86, Jiang92, Mukai94] est retenu pour le nœud 65nm et intégré en production. Les propriétés des siliciures les plus couramment utilisés sont présentées dans le Tableau I-1:

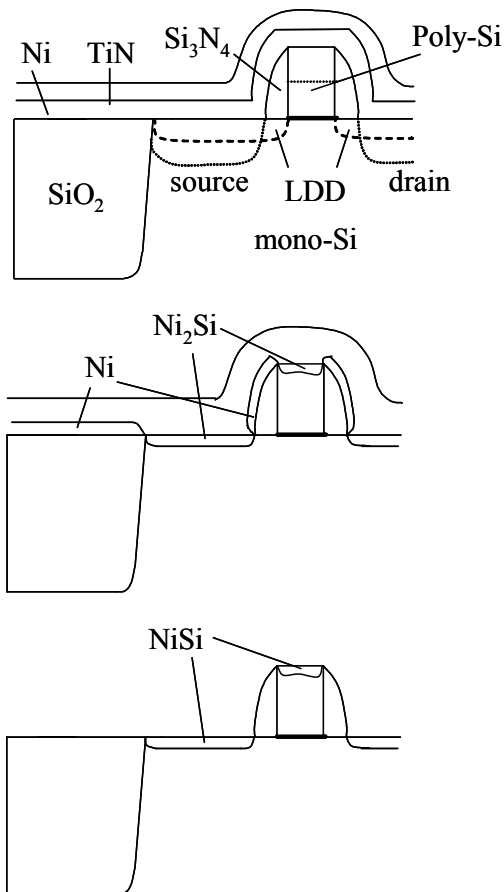
Siliciure	$\text{TiSi}_2\text{-C54}$	$\text{CoSi}_2$	NiSi
Résistivité en couche mince ( $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ )	13-20	14-20	14-20
Silicium consommé par nm de métal (nm)	2.3	3.6	1.8
Température de formation ( $^\circ\text{C}$ )	600-700	600-700	400-500
Température de fusion ( $^\circ\text{C}$ )	1500	1326	992

Tableau I-1 : Propriétés des siliciures les plus couramment utilisés actuellement.

Les prochaines générations de siliciures conservent la brique nickel pour de nombreuses architectures. L'addition de métaux comme le platine permet d'améliorer la stabilité thermique mais aussi de mieux siliciurer les zones actives pincées. De plus, la siliciuration sur substrat SiGe a montré de bons résultats. Des grilles totalement siliciurées, qui ont pour but de moduler le travail de sortie de la grille, vont certainement être composées de NiSi. Plus récemment, il a été montré que certaines phases du système Ni/Si sont plus adaptées pour des transistors N-MOS ou P-MOS ( $\text{NiSi}$ ,  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$ ) pour la modulation du travail de sortie.

### 2.3. La technologie SALICIDE

A l'origine, le procédé POLYCIDÉ fut développé pour siliciurer uniquement le polysilicium sans métalliser les régions source/drain. Cette technique nécessite des métaux réfractaires capables de subir les recuits d'implantation sans se dégrader. Actuellement, la technique utilisée est le procédé SALICIDE (Self Aligned Silicidation), l'auto-alignement permettant de siliciurer simultanément les zones source/drain et la grille en polysilicium. D'autre part la formation du siliciure se fait en deux recuits, comme le montre la Fig. I-4 :



Etape 1 :  
Préparation de la surface  
Dépôt de nickel et TiN par PVD

Etape 2 :  
Premier recuit pour former Ni<sub>2</sub>Si

Etape 3 :  
Gravure du nickel qui n'a pas réagi et du TiN

Etape 4 :  
Deuxième recuit pour former NiSi

Fig. I-4: Le procédé SALICIDE. Formation du siliciure en deux recuits.

La siliciuration est une réaction très sensible aux impuretés telles que l'oxygène à l'interface siliciure/silicium. Le nickel ne peut réduire l'oxyde natif du silicium, il faut donc préparer la surface de celui-ci avant de déposer le métal grâce à un nettoyage chimique à base de HF et une gravure sèche (Soft Sputter Etch).

### 3. Changement de phases par diffusion réactive

#### 3.1. Aspect thermodynamique

##### 3.1.1. Chaleur de formation

La formation d'un nouveau composé se fait par diminution de l'énergie libre du système. Celle-ci est la force motrice qui régit l'interaction entre les éléments. La stabilité d'une phase est pilotée par des facteurs thermodynamiques et cinétiques. Considérons ici l'aspect thermodynamique. L'énergie libre standard de formation d'un siliciure s'écrit :

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad \text{I-3}$$

avec  $\Delta H^0$  et  $\Delta S^0$  l'enthalpie et l'entropie standard de formation. Dans le cas de composés définis, pour lesquels il existe un fort ordre structural, il convient de négliger l'entropie de formation.

$$\Delta H^0 \gg |T\Delta S^0| \quad \text{I-4}$$

La chaleur de formation est normalisée par le nombre d'atomes métalliques pour permettre de comparer l'enthalpie libre de réaction avec la quantité de silicium par nombre d'atomes métalliques. Ceci revient à comparer l'enthalpie libre de réaction en fonction du nombre d'atomes de silicium nécessaire pour réaliser la réaction. Il apparaît clairement que, pour le système Ni/Si, l'enthalpie de formation par atome de Ni augmente avec la proportion de silicium (Fig. I-5).

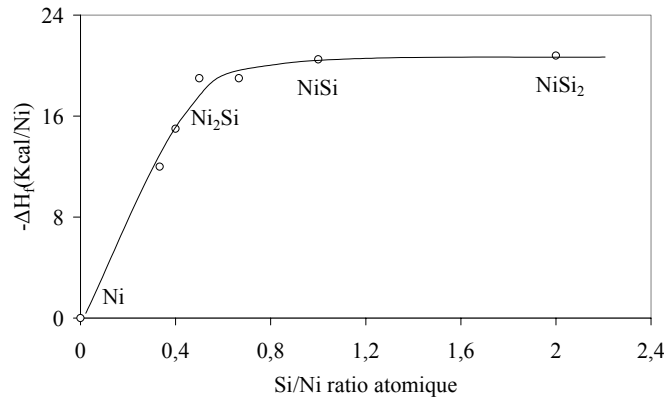


Fig. I-5: Chaleur de formation par atomes de nickel en fonction du ratio Si/Ni [Samsonov80].

Ce comportement s'observe pour beaucoup d'autres siliciures, Fe, Pd, Co, Ti et Zr et explique la meilleure stabilité thermique attribuée aux disiliciures MSi<sub>2</sub> par rapport à M<sub>2</sub>Si et MSi.

### 3.1.2. Composé défini

Considérons une couche mince métallique, M, sur un substrat de silicium, Si. Ce système est hors équilibre thermodynamique. Quand une énergie thermique est suffisante pour permettre aux éléments de diffuser, alors le système évolue vers un composé intermétallique pour permettre de diminuer son énergie libre. Plusieurs phases peuvent être présentes simultanément dans le système. Sur le diagramme schématisé de l'énergie libre en fonction de la composition, Fig. I-6 [Maex93], il apparaît que plusieurs minimums locaux correspondent à des composés stables qui peuvent apparaître au cours de la réaction [Gas93].

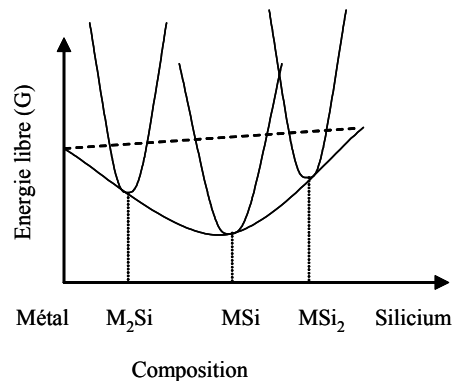


Fig. I-6: Energie libre en fonction de la composition des composés intermétalliques du système [Maex93].



Dans les utilisations courantes des siliciures, le métal est en défaut et le silicium est en excès. La phase thermodynamiquement stable est alors  $MSi_2$  après complète transformation. Parfois certaines phases stables ne sont pas observées, notamment en configuration de couches minces métalliques, à cause de facteurs cinétiques ou de problèmes de nucléation. En effet, la réaction à l'état solide entre le métal et le silicium est limitée par deux phénomènes distincts : la nucléation et la diffusion.

### 3.1.3. Réactions limitées par la nucléation

En couche mince (d'épaisseur inférieure à 100nm), les effets de nucléation deviennent prédominants pour la formation de certaines phases comme  $CoSi_2$ ,  $NiSi_2$  et C54 de  $TiSi_2$  [Heurle88]. Dans une phase uniforme, la force motrice pour la nucléation d'une nouvelle phase est l'énergie libre de transformation  $\Delta G$ , qui s'oppose à une énergie superficielle  $\sigma$  liée à la formation d'une nouvelle interface. Un germe de rayon  $r$  a une énergie libre par unité de volume donnée par :

$$\Delta G_n = Ar^2\sigma - Br^3\Delta G \quad I-5$$

avec  $A$  et  $B$  des termes géométriques liés à la forme du germe. Lorsque le rayon du germe augmente (Fig. I-7), son énergie libre augmente (augmentation de l'énergie superficielle) puis ensuite elle diminue (diminution de l'énergie libre volumique) en passant par un maximum correspondant à une taille critique  $r^*$ .

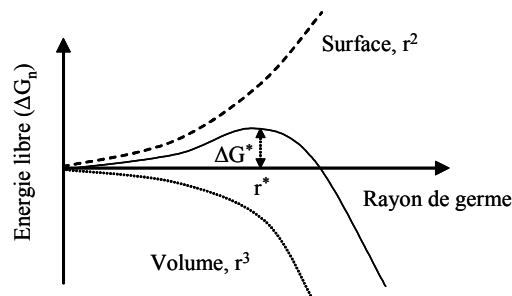


Fig. I-7: Energie libre d'un germe en fonction de son rayon [Heurle88].

Les germes qui ont un rayon plus petit que la taille critique ne vont pas pouvoir grossir, alors que ceux qui ont atteint cette taille vont participer à la croissance cristalline. La vitesse de nucléation,  $\rho^*$ , est proportionnelle à la concentration de germes critiques et à la vitesse à laquelle les germes se forment :

$$\rho^* = Ke^{-\Delta G^*/kT} e^{-Q/kT} \quad I-6$$

avec  $K$  une constante,  $\Delta G^*$  l'énergie libre du germe critique et  $Q$  l'énergie d'activation. Il apparaît dans cette formulation que la nucléation et la croissance cristalline dépendent fortement de la température. En dessous d'un certain domaine de température, la réaction est très lente mais au-delà la réaction devient très rapide.

Ces effets de nucléation diminuent lorsque la phase se forme sur du silicium amorphe [Lien84]. Lors de la réaction avec M/Si-amorphe, le gain d'énergie apporté par la recristallisation du silicium

amorphe permet de diminuer la barrière énergétique de nucléation [Heurle86]. Par ailleurs, les joints multiples et les joints de grains du silicium sont des sites préférentiels de nucléation.

De plus, plus les couches deviennent minces, plus la barrière énergétique de nucléation augmente car le rapport surface/volume devient plus grand. Un exemple bien connu dans la littérature de ce phénomène est la transformation  $TiSi_2$  de C49 en C54 [Ma94]. La barrière de nucléation est plus faible aux joints triples qu'aux joints de grains et, dans le cas de couche mince, cette barrière devient trop grande, car comme le montre Fig. I-8, il y a plus de joints de grains que de joints triples quand l'épaisseur diminue.

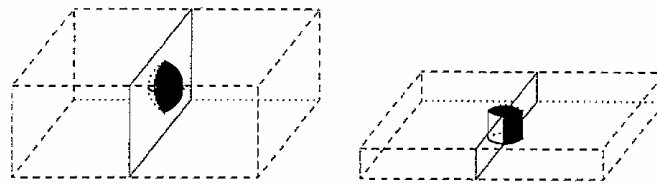


Fig. I-8: Représentation schématique de la nucléation de  $TiSi_2$ -C54 aux joints de grains de  $TiSi_2$ -C49 dans le cas massif (gauche) et en configuration couche mince (droite) [Ma94].

Il existe une autre particularité dans le problème de nucléation de la phase C54. La transformation de phase dépend fortement de la dimension minimale à siliciurer [Lasky91]. En effet, comme l'illustre la Fig. I-9, lorsque les zones actives deviennent petites, la distance moyenne entre les germes augmente à cause de leur répartition géométrique. Ainsi la transformation devient unidirectionnelle et plus difficile.

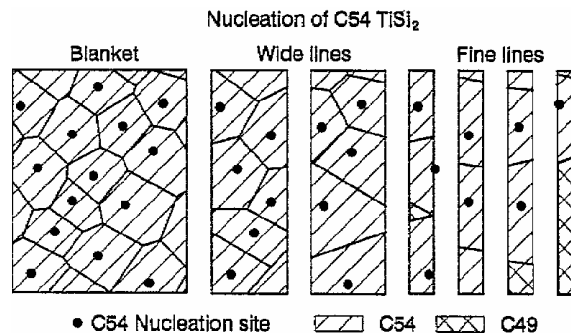


Fig. I-9: Représentation schématique de la nucléation de  $TiSi_2$ -C54 en fonction de la largeur de la zone active. La distance moyenne entre les germes augmente pour les lignes étroites [Gambino88].

La phase  $TiSi_2$ -C49 ( $60-300\mu\Omega.cm$ ) étant plus résistive que la phase C54 ( $13-20\mu\Omega.cm$ ), des difficultés liées à la nucléation provoquent des transformations incomplètes et des dégradations de la qualité du film après réaction (le mouillage de  $TiSi_2$  est mauvais notamment dans les zone actives étroites). Par conséquent, ceci a contraint les industriels à abandonner le génération titane pour la siliciuration des MOS avancés.

En ce qui concerne le système Ni/Si, la formation de  $NiSi_2$  est limitée par la nucléation [Mig00]. Cette phase croît de manière épitaxiée en pyramide orientée (111) sur le silicium. L'énergie

superficielle,  $\sigma$ , diminuant fortement à haute température (700°C) lorsque le désaccord de maille est réduit, la formation devient alors possible. Par ailleurs, la réaction devient très rapide car la température est proche de la température de fusion (966°C).

Il arrive que sous certaines conditions expérimentales, NiSi<sub>2</sub> apparaisse au début de la séquence puis soit consommé par Ni<sub>2</sub>Si et NiSi en croissance, diminuant alors l'énergie interfaciale. Ceci a été observé par Teodoresco comme le montre la Fig. I-10.

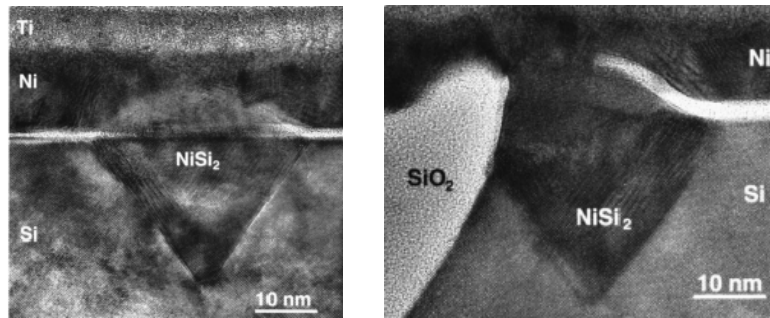


Fig. I-10: Croissance de NiSi<sub>2</sub> à 150°C à travers un film d'oxyde [Teodoresco01].

Le paramètre de la maille de NiSi<sub>2</sub> à température ambiante est de 0.541nm, d'où une possible accommodation du réseau du silicium (0.543nm) grâce à la dilatation thermique. Habituellement, l'apparition de cette phase est limitée par la nucléation, mais à basse température (200°C) elle est facilitée par la présence d'oxyde à l'interface Ni/Si et par des singularités comme les bords de lignes ou défauts qui sont par ailleurs sous contrainte. En effet, dans ces zones, le désaccord de maille par rapport au silicium est très faible (0.4%), ce qui autorise une accommodation des contraintes plus facile que dans le cas de la phase NiSi.

Dans les conditions standard de process, ce problème de nucléation précoce, appelé 'spiking', est bien connu pour les transistors P-MOS [Lauwers02]. La phase NiSi<sub>2</sub> apparaît à basse température 200-300°C par précipitation. Par ailleurs certains paramètres peuvent favoriser la nucléation prématurée de la phase NiSi<sub>2</sub>, comme des contraintes en tension dans le silicium mais aussi la présence des dopants comme B, BF<sub>2</sub> et F [Lauwers01, Chen91].

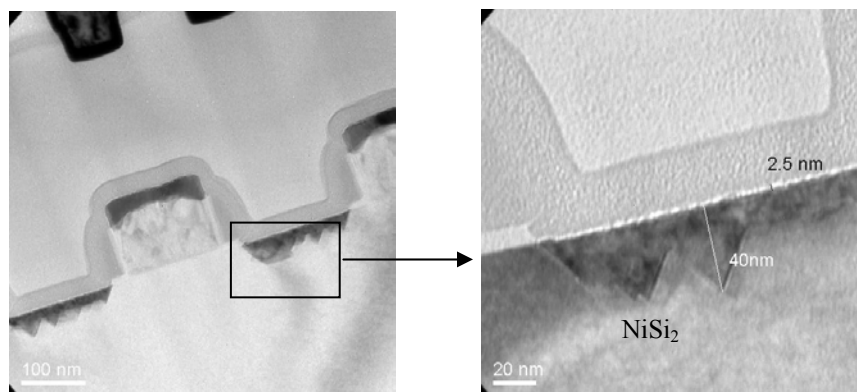


Fig. I-11: Exemple de nucléation de NiSi<sub>2</sub> dans les zones actives dans les P-MOS.

Cette croissance incontrôlée de NiSi<sub>2</sub>, illustrée dans la Fig. I-11, peut engendrer de forts courants de fuite car la phase peut se trouver très proche de la jonction source/drain. Cependant l'ajout de platine, soluble dans la phase NiSi et non dans NiSi<sub>2</sub>, permet de réduire l'apparition des pyramides de NiSi<sub>2</sub>.

### 3.1.4. Réactions limitées par la diffusion

#### La loi linéaire parabolique

Pendant la formation des siliciures, pour la majorité des phases riches en métal, la réaction est limitée par la diffusion. Soit un métal,  $M$ , mis en contact avec du silicium  $Si$ . La croissance d'une phase peut être formalisée simplement en trois étapes [Gas93] :

- Création d'une nouvelle interface.
- Diffusion de l'espèce mobile (métal ou silicium) à travers la nouvelle phase.
- Réaction de l'espèce à l'interface pour former la nouvelle phase.

Au début de la réaction, les espèces sont en concentration suffisante pour réagir, donc la réaction n'est limitée que par la réaction à l'interface. Soit  $L$ , l'épaisseur de la phase en croissance.

$$L(t) = K_r t \quad \text{I-7}$$

$K_r$  étant la constante de réaction à l'interface. Lorsque l'épaisseur de la phase qui croît devient importante, la croissance de la phase devient limitée par le flux qui traverse la couche. Ce régime de diffusion se caractérise par une croissance de type parabolique :

$$L(t)^2 = K_d t \quad \text{I-8}$$

$K_d$  étant le coefficient de diffusion effectif de l'espèce mobile de la phase qui croît. Ceci est communément appelé une 'croissance *linéaire-parabolique*' [Deal65] et peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\frac{L(t)}{K_r} + \frac{L(t)^2}{K_d} = t \quad \text{I-9}$$

En pratique, plusieurs phases croissent simultanément, donc la croissance d'une phase est corrélée à la croissance ou la disparition des phases voisines.

#### Cas de croissances simultanées de différentes phases

Dans le cas d'un système où deux phases  $M_2Si$  et  $MSi$  croissent simultanément, en supposant que la seule espèce mobile pour les deux phases est le métal, un modèle simple permet de décrire la croissance des deux phases contrôlées par la diffusion [Gosele82].

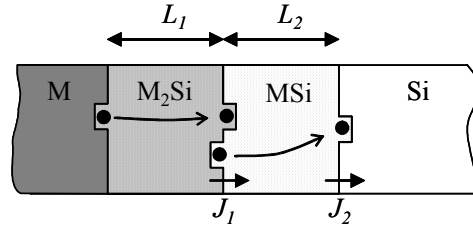


Fig. I-12: Représentation schématique de la croissance de deux phases par diffusion du métal.

La croissance de  $M_2Si$  a lieu à l'interface  $M_2Si/MSi$  tandis que la croissance de  $MSi$  se fait à l'interface  $MSi/Si$  (cf. Fig. I-12). Soient  $L_1$  et  $L_2$  les épaisseurs respectives des phases  $M_2Si$  et  $MSi$ , les variations temporelles des épaisseurs valent :

$$\frac{dL_1}{dt} = J_1 - J_2 \quad \text{et} \quad \frac{dL_2}{dt} = 2J_2 - J_1 \quad \text{I-10}$$

avec  $J_1$  et  $J_2$  les flux de  $M$  à travers les deux phases. Toutes les cinétiques sont limitées par la diffusion. Le flux de  $M$  à travers  $M_2Si$  et  $MSi$  suit la loi :

$$J_1 = c_1 \frac{D_1}{kT} \frac{\Delta F_1}{L_1} \quad \text{et} \quad J_2 = c_2 \frac{D_2}{kT} \frac{\Delta F_2}{L_2} \quad \text{I-11}$$

où  $c_1$  et  $c_2$  sont les concentrations atomiques de  $M$  respectivement dans la phase  $M_2Si$  et dans la phase  $MSi$ ,  $\Delta F_1/L_1$  et  $\Delta F_2/L_2$  les gradients de potentiel chimique des phases  $M_2Si$  et  $MSi$ . On en déduit les deux équations de Nernst-Einstein :

$$\frac{dL_1}{dt} = \frac{\alpha}{L_1} - \frac{\beta}{L_2} \quad \text{et} \quad \frac{dL_2}{dt} = \frac{2\beta}{L_2} - \frac{\alpha}{L_1} \quad \text{I-12}$$

$$\text{Avec } \alpha = c_1 \frac{D_1}{kT} \Delta F_1 \quad \text{et} \quad \beta = c_2 \frac{D_2}{kT} \Delta F_2.$$

Les deux flux  $J_1$  et  $J_2$  étant couplés, la phase  $M_2Si$  ne peut croître que si la diffusion de  $M$  est plus rapide dans  $M_2Si$  que dans  $MSi$ . De la même façon la phase  $MSi$  ne peut croître que si  $M$  diffuse plus rapidement dans  $MSi$  que dans  $M_2Si$ . Au début de la réaction, les épaisseurs  $L_1$  et  $L_2$  étant faibles, la vitesse de croissance donnée par l'équation I-12 n'est pas définie car le comportement est asymptotique. Il faut donc ajouter un terme dû à la vitesse de réaction à l'interface.

$$\frac{dL_1}{dt} = \frac{\alpha}{L_1 + \frac{\alpha}{K_{r1}}} - \frac{\beta}{L_2 + \frac{\beta}{K_{r2}}} \quad \text{I-13}$$

$$\frac{dL_2}{dt} = \frac{2\beta}{L_2 + \frac{\beta}{K_{r2}}} - \frac{\alpha}{L_1 + \frac{\alpha}{K_{r1}}}$$

avec  $K_{r1}$  et  $K_{r2}$  les vitesses des réactions instantanées aux interfaces  $M_2Si/MSi$  et  $MSi/Si$ . Suivant les valeurs de ces deux constantes, la phase  $MSi$  ne peut croître au départ de la réaction que si la phase  $M_2Si$  a dépassé une épaisseur critique :

$$L_l^c = \alpha \left( \frac{l}{K_{r2}} - \frac{l}{K_{r1}} \right) \quad \text{I-14}$$

La condition  $K_{r1} > K_{r2}$  est assurée car elle est prévue par la thermodynamique (Fig. I-5) : apparition de  $M_2Si$  avant  $MSi$ . Dans le cas des films minces, les épaisseurs caractéristiques étant nettement inférieures à l'épaisseur critique de l'équation I-14, c'est la formation séquentielle qui est observée pour le système Ni/Si. La première phase qui apparaît est  $Ni_2Si$  tant que le nickel est disponible puis, lorsqu'il est complètement consommé, la phase NiSi commence à croître en consommant Si et  $Ni_2Si$ . Dans le cas massif, où les apports de réactifs sont plus importants, il y a toujours une croissance simultanée de plusieurs phases puisque la longueur critique est dépassée.

En utilisant le critère de l'équation I-14, on trouve que la valeur de l'épaisseur critique nécessaire pour former la phase NiSi est environ  $2\mu\text{m}$ , ce qui est confirmé de manière expérimentale [Canali79, Ottavioni79]. Cette valeur critique est sensible à la microstructure, l'état de surface, les impuretés et le dopage. Ce modèle est très pratique pour la description de croissance des phases, qu'elles apparaissent de façon successive ou simultanée.

### 3.2. **Modèle de prévision séquentiel**

Dans une approche thermodynamique, Bené [Bené87] discute un critère fondé sur la vitesse de changement d'énergie libre appelé FEDR (Free Energy Degradation Rate), qui s'exprime ainsi  $-D\Delta G$  où  $D$  est le coefficient de diffusion de l'espèce mobile et  $\Delta G$  la variation d'énergie libre pour former une phase. Soit un siliciure sous forme de deux phases, la croissance est susceptible d'être séquentielle ou simultanée. Au début de la réaction, la phase pour laquelle la formation génère le minimum de FEDR va commencer à croître, puis, quand la croissance d'une nouvelle phase réduit l'énergie du système plus vite que la croissance au cours de la première phase, alors la nucléation de cette nouvelle phase va commencer.

Grâce à ce schéma, il est possible d'expliquer la formation d'une phase amorphe au début de la réaction de siliciuration. Gösele et *al.* ont utilisé le concept de FEDR pour prévoir la formation d'une phase amorphe en supposant qu'initialement la FEDR de la phase amorphe est la plus grande. A partir d'une épaisseur critique, la phase cristalline va pouvoir germer et consommer cette dernière.

Récemment Zhang *et al.* [Zhang94] ont utilisé, à partir d'un modèle cinétique, la vitesse de dégradation de l'énergie libre pour prévoir la formation séquentielle de phases lorsqu'il y a plusieurs réactions possibles en concurrence. Il est intéressant de développer le modèle cinétique pour le système Ni/Si ; les notations sont identiques à celles de la publication. Dans ce modèle, la formation

des siliciures se fait en trois étapes :

- Diffusion de l'espèce la plus mobile ou réactifs mobiles vers les interfaces réactives.
- Libération des espèces les moins mobiles ou réactifs immobiles dans le réseau qui se mélangent aux réactifs mobiles.
- Formation et croissance des phases.

Il existe une zone de réaction entre la phase en croissance et la phase consommée. L'espèce la plus mobile (supposé être le nickel) diffuse à travers la phase en croissance avec un flux  $J^{Ni}$  et arrive dans la zone de réaction. L'espèce immobile de la phase consommée est libérée de son propre réseau avec une vitesse de libération  $r^{Si}$  et se trouve ainsi dans la zone de réaction. Les réactifs Ni et Si se mélangent dans la zone de réaction et se réarrangent sur le réseau de la phase en croissance.

Comme nous le verrons dans la partie suivante, le processus de formation séquentielle est la succession des phases suivantes : Ni-Si, Ni-Ni<sub>2</sub>Si-Si, Ni<sub>2</sub>Si-Si, Ni<sub>2</sub>Si-NiSi-Si, NiSi-Si.

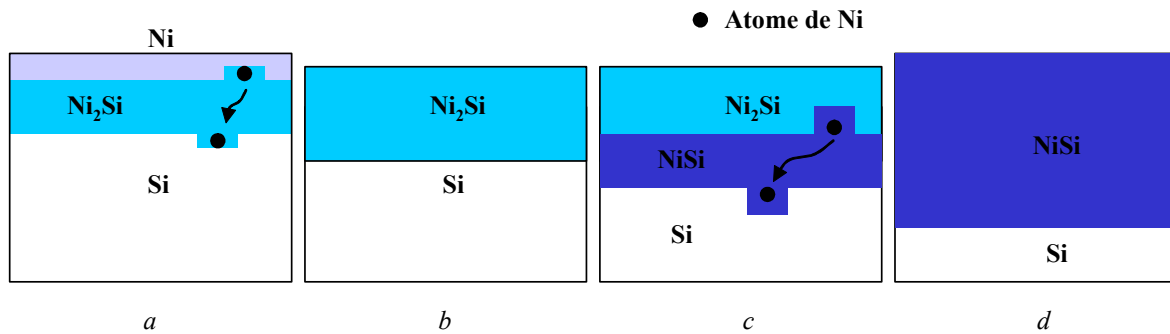


Fig. I-13: Représentation schématique de la formation séquentielle impliquant Ni<sub>2</sub>Si et NiSi.

La première réaction  $2Ni+Si \rightarrow Ni_2Si$  met en jeu deux types de flux  $J_{in}^{Ni}$  et  $J_{out}^{Ni}$ , à savoir les flux de diffusion du nickel rentrant et sortant de la zone de réaction (Fig. I-13(a)). Cette réaction s'arrête lorsque la source de nickel n'existe plus (Fig. I-13(b)). On appellera  $\Delta J^{Ni}$  la différence entre ces deux flux, et  $x_s$  l'épaisseur de la phase en croissance. Le flux de nickel à travers Ni<sub>2</sub>Si s'écrit :

$$2N_{Ni_2Si} \frac{dx_{Ni_2Si}}{dt} = \Delta J_{Ni_2Si}^{Ni} \quad I-15$$

avec  $N_{Ni_2Si}$  la concentration volumique de nickel dans la phase en croissance. Le taux de libération de silicium dans la zone réactive s'écrit alors :

$$N_{Ni_2Si} \frac{dx_{Ni_2Si}}{dt} = r_{Ni_2Si}^{Si} \quad I-16$$

Lorsque cette première réaction est terminée, à l'interface Ni<sub>2</sub>Si/NiSi, il y a décomposition de Ni<sub>2</sub>Si selon  $Ni_2Si \rightarrow NiSi+Ni$  et Ni diffuse à travers la phase en croissance NiSi pour réagir avec le silicium à l'interface NiSi/Si selon  $Ni+Si \rightarrow NiSi$  (Fig. I-13(c)). Cette transformation est terminée lorsque Ni<sub>2</sub>Si n'existe plus (Fig. I-13(d)). Chaque molécule de Ni<sub>2</sub>Si donnant deux molécules de NiSi,

l'expression du flux de diffusion de Ni dans NiSi et du flux de libération de Si dans NiSi est divisée par deux.

$$\frac{1}{2} N_{NiSi} \frac{dx_{NiSi}}{dt} = \Delta J_{NiSi}^{Ni} \text{ et } \frac{1}{2} N_{NiSi} \frac{dx_{NiSi}}{dt} = r_{NiSi}^{Si} \quad \text{I-17}$$

Il y a proportionnalité entre le flux de diffusion et le flux de libération dans la zone réactive et, lorsque  $r^{Si}$  diminue, alors  $J^{Ni}$  diminue. La constante de proportionnalité entre ces flux est  $C_i$  pour la phase  $i$ . Ainsi :

$$\frac{r_{Ni_2Si}^{Si}}{J_{Ni_2Si}^{Ni}} = C_{Ni_2Si} \text{ si } J_{Ni_2Si-LC}^{Ni} < J_{Ni_2Si}^{Ni} < J_{Ni_2Si-UC}^{Ni} \quad \text{I-18}$$

$$\frac{r_{NiSi}^{Si}}{J_{NiSi}^{Ni}} = C_{NiSi} \text{ si } J_{NiSi-LC}^{Ni} < J_{NiSi}^{Ni} < J_{NiSi-UC}^{Ni}$$

avec  $J_{i-LC}^{Ni}$  et  $J_{i-UC}^{Ni}$  les valeurs critiques (basses et hautes) de flux de diffusion de Ni dans la phase  $i$ . Pour le système Ni/Si, on a  $C_{Ni_2Si} = 0.5$ ,  $C_{NiSi} = 1$  et  $C_{NiSi_2} = 2$ . Pour chaque  $C_i$ , il existe un temps caractéristique  $\Delta t_i$  qui correspond au temps d'interaction moyen pour former une monocouche lorsque les espèces réactives sont en présence. Généralement, si  $C_i < C_{i+1}$ , alors  $\Delta t_i < \Delta t_{i+1}$ . Ce qui différencie les vitesses de libération des différentes phases, c'est essentiellement ce temps caractéristique, car le taux de libération de silicium dans chaque phase s'écrit :

$$r_i^{Si} = \frac{n_i^{Si} N_i^*}{\Delta t_i} \quad \text{I-19}$$

avec  $n_i^{Si}$  le nombre d'atomes dans le  $i$ -ème siliciure. Dans une monocouche de  $C_i$ , le nombre de nickel par unité de formule et par unité de surface est  $N_i^*$ . Tant que  $J_i^{Ni} < J_{i-UC}^{Ni}$  alors  $r_i^{Si} = C_i J_i^{Ni}$  puis, au-delà de ce seuil critique, le flux de libération reste constant. Pour une réaction donnée, le maximum de  $r_i^{Si}$  est donné par la relation suivante :

$$J_{i-UC}^{Ni} = \frac{n_i^{Ni} N_i^*}{\Delta t_i} \text{ et } r_{i-max}^{Si} = C_i J_{i-UC}^{Ni} \quad \text{I-20}$$

Pour chaque phase possible est représentée sur la Fig. I-14 la relation entre  $J^{Ni}$  et  $r^{Si}$ , les parties constantes étant les flux de libération maximaux.

Notons finalement que Zhang exprime le critère FEDR sous la forme de trois forces motrices : la variation du potentiel chimique à l'interface siliciure/silicium, la variation d'énergie libre du processus de libération et la variation d'énergie libre du processus de formation.



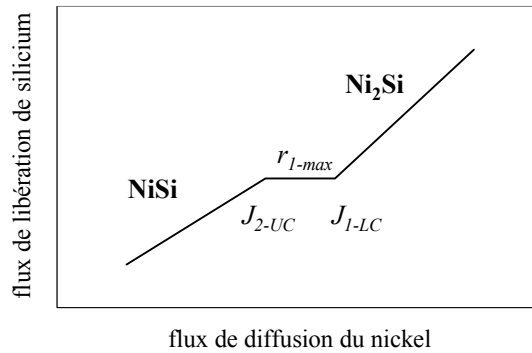


Fig. I-14: Représentation schématique du flux de libération de silicium lors de la formation séquentielle.

Toutefois, ce critère FEDR, qui considère les caractéristiques cinétiques du système, ne prévoit pas la formation des séquences de phases et ne tient pas compte des transformations limitées par la nucléation ou par les barrières interfaciales.

## 4. Le système Ni/Si

### 4.1. Notions fondamentales

Il existe des spécificités qui sont propres aux films minces lorsque l'un des deux réactifs est présent en faible quantité. Dans le cas précis du couple nickel/silicium avec un film de nickel déposé en couche mince, la première phase qui apparaît à l'interface est  $\text{Ni}_2\text{Si}$  au dessus de  $200^\circ\text{C}$  tant que du silicium ou du nickel sont disponibles. Pourtant les composés  $\text{Ni}_3\text{Si}$ ,  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$ ,  $\text{Ni}_5\text{Si}_2$ ,  $\text{NiSi}$  et  $\text{NiSi}_2$  qui sont prévus par le diagramme d'équilibre des phases de la Fig. I-15 ne sont pas présents. Ce phénomène, relatif au cas de films minces, concerne des épaisseurs de couche de l'ordre de quelques centaines de nanomètres contrairement au cas de film massif pour lequel un apport infini de matière (quelques micromètres) est suffisant pour voir coexister plusieurs phases en présence.

C'est le gradient du potentiel chimique et celui de la stœchiométrie qui sont les forces motrices de la diffusion (respectivement loi de Nernst-Einstein et Fick). Il faut noter que, pour chacune des phases, il existe un écart à la stœchiométrie qui est de l'ordre de 1% pour  $\text{NiSi}$ , comme le montre le Tableau I-2. Pendant la diffusion, le nickel, espèce la plus mobile, traverse la phase qui est en croissance, créant une sursaturation ou une sous-saturation en nickel de la phase selon l'endroit. Notons que si l'on suppose que l'écart à la stœchiométrie a une distribution isotrope dans la maille élémentaire (tous les sites interstitiels sont des sites potentiels pour accueillir l'excédent de nickel), en tenant compte du fait que le volume atomique du nickel est plus important que celui du silicium, il est possible de calculer la variation volumique de la maille entre les deux états. Lorsque la concentration atomique du nickel est de 51%, la variation de volume relative de la maille est alors de 0.09%. En supposant que cette variation volumique se distribue de manière isotrope dans la structure, il peut exister dans la couche en formation un gradient de contrainte atteignant 140MPa.

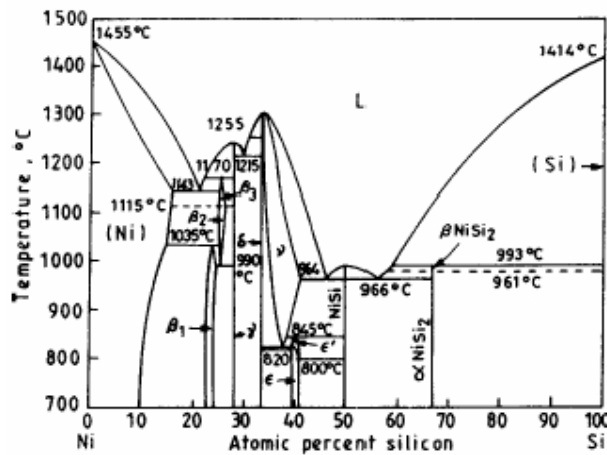


Fig. I-15: Diagramme binaire du système Ni/Si [Massalki90].

Phase	Silicium (% at.)
$\beta_1$ ( $\text{Ni}_3\text{Si}$ )	22.5 à 25
$\gamma$ ( $\text{Ni}_5\text{Si}_2$ )	27 à 29
$\delta$ ( $\text{Ni}_2\text{Si}$ )	33 à 34
$\epsilon$ ( $\text{Ni}_3\text{Si}_2$ )	39 à 41
NiSi	49 à 51

Tableau I-2 : Variation de la stœchiométrie dans les différentes phases de la séquence.

Le processus de formation est séquentiel : lorsque le nickel n'est plus disponible, une nouvelle phase apparaît à l'interface  $\text{Ni}_2\text{Si}/\text{Si}$ , c'est NiSi. Chaque molécule de  $\text{Ni}_2\text{Si}$  donne deux molécules de NiSi, mais c'est le nickel qui possède la diffusivité la plus grande, le silicium ne diffusant quasiment pas. La représentation de la Fig. I-16 résume la formation séquentielle du NiSi.

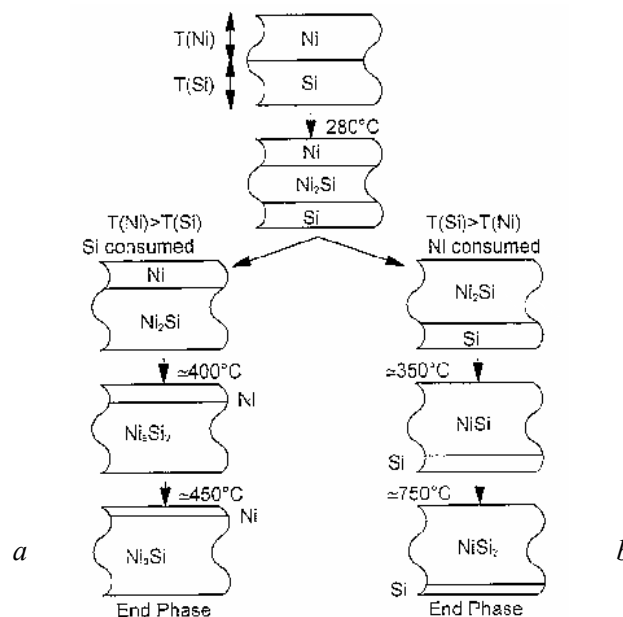


Fig. I-16: Représentation schématique de la séquence de formation de phases (a) dans le cas où le silicium est en défaut (b) dans le cas où le silicium est en excès [Canali79].

De nouvelles techniques expérimentales ont permis de montrer récemment que la séquence de phase est plus complexe. Ces moyens comme la diffraction X avec des sources synchrotron in-situ permettent d'avoir une analyse plus fine sur la composition et même la cinétique de l'ensemble de la séquence.

## 4.2. Découvertes récentes sur la séquence des phases

Tout récemment, une multitude de phases ont été observées [Lavoie03]. Dans une certaine gamme de températures, plusieurs phases riches en Ni coexistent.  $\text{Ni}_3\text{Si}$  apparaît initialement puis ensuite  $\text{Ni}_5\text{Si}_2$  dans lequel le nickel diffuse très rapidement et qui est très proche de  $\text{Ni}_2\text{Si}$ . De longs recuits ont aussi permis d'observer l'existence du  $\text{Ni}_5\text{Si}_2$ , de morphologie colonnaire, entre la phase  $\text{Ni}_3\text{Si}$  et  $\text{Ni}_2\text{Si}$  [Loo97] dans le cas de films massifs.

Un autre travail récent [Rivero05], sur la croissance des phases du système Ni/Si en couche mince, permet d'évaluer les cinétiques de  $\text{Ni}_2\text{Si}$ ,  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$  et NiSi. Les auteurs proposent un mécanisme de séquence incluant la formation de  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$ . Grâce à une étude couplée XRD et détermination de contraintes de croissance, une corrélation entre la croissance de chaque phase est mise en évidence. La Fig. I-17 montre que la phase  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$  apparaît pendant la formation de  $\text{Ni}_2\text{Si}$  et que cette croissance atteint son maximum à 250°C environ. Puis cette phase disparaît. Elle pourrait être consommée par NiSi mais aussi par  $\text{Ni}_2\text{Si}$ . Cette séquence relativement complexe montre que la phase  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$  joue un rôle très important dans les contraintes de croissance, et devra être prise en considération dans les simulations.

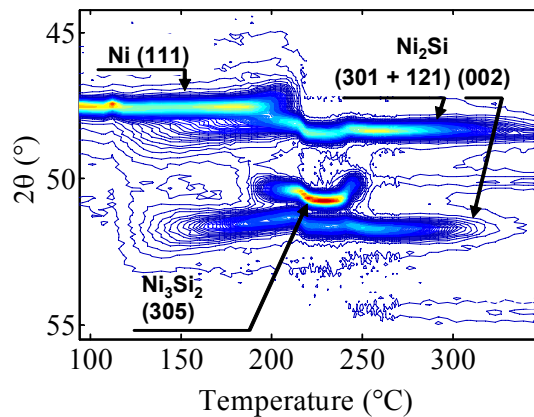


Fig. I-17: Spectre XRD d'un film de nickel 13nm sur substrat (100) recuit à 450°C 2°C/min [Rivero05].

Bien que les interprétations expérimentales ne soient pas terminées, la phase  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$  qui pourrait apparaître par nucléation est difficilement détectable par les techniques conventionnelles ex-situ à moins de réaliser des épaisseurs plus importantes de siliciure. Par ailleurs les phases, notamment NiSi et  $\text{NiSi}_2$ , sont particulièrement sensibles à la préparation de surface, au dopage, aux températures de recuit et aussi à l'agencement des dispositifs appelé layout. En effet, pour ce dernier, il est connu [Froment05] que dans les zones où il existe une source de nickel plus importante, la combinaison de la

concentration de contraintes et d'autres facteurs expérimentaux induit une plus forte densité de défauts lors des recuits du Back-End. Cette évolution de défauts suit une loi de germination.

### **4.3. Mécanisme de diffusion en couche mince**

Il faut ici distinguer les mécanismes caractéristiques des couches minces, et ceux qui sont présents sur des échantillons massifs (source de nickel et/ou silicium infini) dans lesquels de nombreuses phases apparaissent [Narishige94, Gulpen95], si bien que la formation des siliciures est simultanée. Ici nous nous placerons dans le cas des couches minces, où la formation est séquentielle.

Il existe deux principaux obstacles pour décrire parfaitement les réactions interfaciales et prévoir l'évolution structurale. D'une part, nos connaissances de la thermodynamique et de la cinétique dans le cas des couches minces sont insuffisantes, d'autre part il y a une relation entre les défauts de la structure, la nucléation des phases, la topologie et la morphologie de la zone de réaction. Toutefois, l'approche macroscopique classique consiste à évaluer la croissance en fonction du temps de chaque phase caractéristique.

#### **4.3.1. Cristallographie des phases**

Le composé  $\text{Ni}_2\text{Si}$  a une structure orthorhombique dans le groupe d'espace Pnma. Les paramètres cristallins sont  $a=5\text{\AA}$ ,  $b=3.73\text{\AA}$  et  $c=7.04\text{\AA}$ . Dans la maille élémentaire, il y a quatre motifs qui sont constitués d'un atome de Si et de deux atomes de Ni. La structure cristallographique de  $\text{Ni}_2\text{Si}$  est plus favorable à la diffusion du nickel que du silicium. En effet, les plus proches voisins pour un atome de Ni sont soit Ni, soit Si, alors qu'un atome de Si n'a que des atomes de Ni comme proches voisins. Ceci signifie qu'une lacune dans le sous-réseau cristallin de Ni permettrait des sauts successifs de Ni alors que ce n'est pas le cas pour le Si, ceci est plus connu sous la règle Cu<sub>3</sub>Au ordonné.

La phase NiSi possède une structure orthorhombique de type MnP dans le groupe d'espace Pnma. Les paramètres de maille sont  $a=5.23\text{\AA}$ ,  $b=3.25\text{\AA}$  et  $c=5.65\text{\AA}$ . Ici encore la structure cristalline privilégie la mobilité du nickel par rapport à celle du silicium [Heurle84b].

#### **4.3.2. Etat de l'art de la diffusion**

Le système Ni-Si avec un dépôt de nickel en couche mince est étudié depuis longtemps [Coe76, Lau78, Finstad81, Heurle82-84, Cheng87] pour différents traitements isothermes et temps de recuit. Toutes les études s'accordent (au premier ordre) sur la formation séquentielle  $\text{Ni}_2\text{Si}$ , NiSi,  $\text{NiSi}_2$ .

La majorité des auteurs [Heurle86, Pretorius76], avec des expériences de marqueurs [Finstad81, Heurle82], s'accordent sur le fait que le nickel est l'espèce majoritaire qui diffuse dans le site interstitiel du réseau de siliciure lors de la formation des siliciures NiSi  $\text{Ni}_2\text{Si}$  et  $\text{NiSi}_2$ . L'écart entre la vitesse de diffusion du nickel et celle du silicium peut être de plusieurs ordres de grandeurs [Bakhadrykhanov80, Johnston82] : il est évalué à 10 par d'Heurle, mais dépend beaucoup du mode

de diffusion (joints de grain ou massif). Des mesures expérimentales (RBS, position de marqueurs) ont montré que le nickel participe à plus de 95% du flux de diffusion de la masse totale [Finstad81]. Toutefois, Prikryl et Cerny [Prikryl95, Cerny95] notent que cette affirmation n'est valable que si Ni et Si sont monocristallins. Pour les temps caractéristiques mis en œuvre lors d'un recuit au laser impulsif (qui est de l'ordre de quelque 100ns), lors de la réaction entre du Ni amorphe sur substrat Si, la diffusion du Si par les joints de grains du nickel peut dominer la diffusion du nickel à haute température.

Les cinétiques de Ni<sub>2</sub>Si et NiSi sont essentiellement contrôlées par la diffusion de l'espèce la plus mobile, le nickel [Tu78, Tu75, Olowalafe39], avec une croissance généralement parabolique. Dans le cas de couches très minces (<100nm), l'effet d'énergie de surface prend une grande importance car la diffusion est privilégiée sur la surface libre. De plus, les joints de grains jouent un rôle crucial dans la diffusion, ceci sera étudié dans la partie suivante. La cinétique de NiSi est généralement parabolique selon les auteurs mais elle peut également être linéaire [Coe76]. Les impuretés jouent un rôle important sur les barrières interfaciales et pilotent la croissance de NiSi. Le Tableau I-3 résume l'essentiel des coefficients de diffusion effectifs de Ni dans différentes phases.

Diffusion du nickel dans :	Préfacteur D <sub>0</sub> (cm <sup>2</sup> /s)	E (eV)	Ref.
Si	0,002	0,47	a
Ni	1,9	2,95	b
Ni <sub>2</sub> Si	-	1,5	c d e
Ni <sub>2</sub> Si	0,00021-10	1,5-1,6	f g
Ni <sub>2</sub> Si	0,08-0,09	1,5	h
Ni <sub>2</sub> Si	5.10 <sup>-14</sup> cm <sup>2</sup> /s à 350°C et 1,6.10 <sup>-14</sup> cm <sup>2</sup> /s à 330°C		h
Ni <sub>2</sub> Si	3,54-20	1,53-1,7	j
NiSi	0,02-0,06	1,5	h
NiSi	1.10 <sup>-14</sup> cm <sup>2</sup> /s à 350°C et 4.10 <sup>-15</sup> cm <sup>2</sup> /s à 330°C		h
NiSi	-	1,4	c d e
NiSi	2.10 <sup>-14</sup> cm <sup>2</sup> /s à 350°C et 5,3.10 <sup>-15</sup> cm <sup>2</sup> /s à 325°C 1,3.10 <sup>-15</sup> cm <sup>2</sup> /s à 300°C et 6.10 <sup>-16</sup> cm <sup>2</sup> /s à 275°C		i
NiSi	2	1,7	i

Tableau I-3 : Préfacteur et énergie d'activation pour la diffusion du nickel dans différentes phases. a) Bakhadyrkhanov80, b) Lynch74, c) Tu75, d) Olowalafe76, e) Koos75, f) Zheng83, g) Lien84, h) Majni84, i) Heurle84, j) Colgan96.

Comme le montre le résumé des différents paramètres de diffusion issu de la littérature, la grande dispersion dans le calcul du préfacteur prouve les difficultés métrologiques qu'il y a à effectuer une

évaluation pour des épaisseurs aussi fines. De plus, il existe de nombreux paramètres capables de perturber la cinétique, notamment l'encapsulation, le dopage... L'atmosphère de recuit joue aussi un rôle important dans la formation des phases du système Ni-Si, comme cela a été mis en évidence par [Ottaviani79]. Sous vide, la première phase qui apparaît lors du recuit est Ni<sub>2</sub>Si tant qu'il reste du Ni et ensuite NiSi, tandis que pour un recuit sous azote, les trois phases peuvent coexister : Ni, Ni<sub>2</sub>Si et NiSi. Les impuretés ou l'oxyde natif ralentiraient la diffusion lors de la réaction.

#### 4.3.3. Rôle des joints de grains lors de la croissance

Le rôle des joints de grains dans la croissance de Ni<sub>2</sub>Si a été mis en évidence assez tôt par [Finstad78]. En faisant réagir du nickel sur lequel on a déposé du platine sur un substrat silicium, la première phase qui se forme est Ni<sub>2</sub>Si mais on observe du platine à l'interface Ni<sub>2</sub>Si/Si. Le platine diffuse grâce aux joints de grains car il est très peu soluble dans Ni<sub>2</sub>Si massif (0.2% atomique). De la même façon, Li [Li92], après un recuit de cuivre déposé sur du NiSi, montre la présence de Cu<sub>3</sub>Si à l'interface NiSi/Si. Par des techniques de marqueurs (mesure des taux de radioactivité par des traceurs Ni dans le réseau et dans les joints de grains) [Tu78], il est possible de mettre en évidence le fait que la croissance de Ni<sub>2</sub>Si se fait par diffusion aux joints de grains [Ciccariello90].

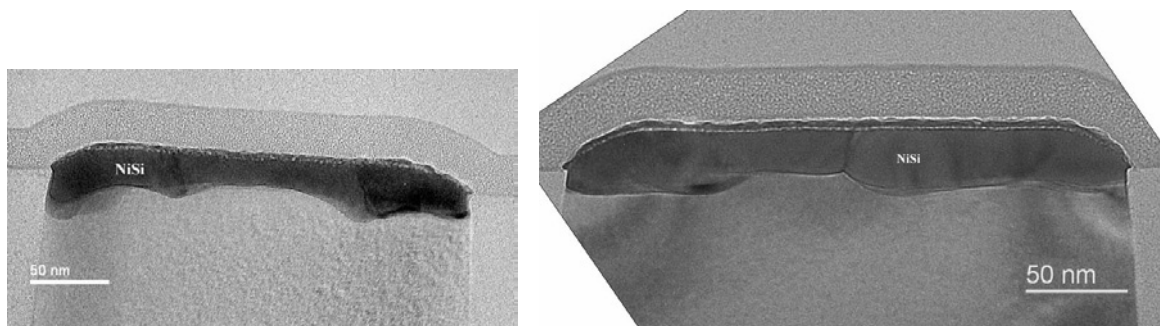


Fig. I-18: Ligne siliciurée NiSi dopé N+.

Sur la Fig. I-18, la morphologie du siliciure NiSi, qui a subi un seul recuit à 450°C, montre des zones d'excès de croissance qui coïncident avec les joints de grains. Les joints de grains permettent en effet une diffusion accélérée du nickel par rapport au cœur du grain. Il est important de noter ici qu'un autre mécanisme contribue à la forme de l'interface : la mouillabilité. Plus généralement, ce mécanisme permet d'expliquer les phénomènes d'agglomération qui sont des réarrangements de microstructure [Jeon90]. La croissance des grains tient compte de l'énergie de surface et d'interface, les joints de grains permettant de diminuer l'énergie superficielle de chaque interface. Soit les termes d'énergie superficielle,  $\sigma_s$ ,  $\sigma_{ss}$ , et  $\sigma_{Si}$ , qui correspondent respectivement à la surface libre du siliciure, au joint de grains siliciure-siliciure et à l'interface siliciure-silicium.

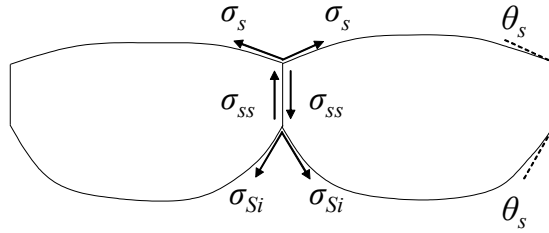


Fig. I-19: Description schématique de la forme d'un joint de grain.

La forme des joints de grains est obtenue à l'équilibre en faisant le bilan des forces projetées sur l'axe vertical (Fig. I-19). L'énergie de surface entre deux grains de silicium s'exprime en fonction des deux angles de contact.

$$\sigma_{ss} = 2\sigma_{Si} \cos\theta_s = 2\sigma_s \cos\theta_s \quad \text{I-21}$$

Cependant, pendant la formation, les surfaces évoluent suite à la diffusion. Pour quantifier le phénomène de diffusion dans les joints de grains, on évalue les énergies d'activation qui sont la signature du mode de diffusion. Celles-ci dépendent beaucoup des conditions expérimentales, mais les valeurs de la littérature sont assez dispersées (Fig. I-20).

Par exemple, entre la diffusion dans un grain et dans un joint de grains du nickel dans  $\text{Ni}_2\text{Si}$ , il existe une grande différence pour le préfacteur du coefficient de diffusion effectif et l'énergie d'activation. Pour Tu [Tu75],  $E=2.48\text{eV}$  dans le réseau et  $E=1.75\text{eV}$  dans les joints de grains contre  $E=1.5-1.6\text{eV}$  [Zheng83, Lien84] en diffusion dans la direction normale à l'interface silicium/silicium.

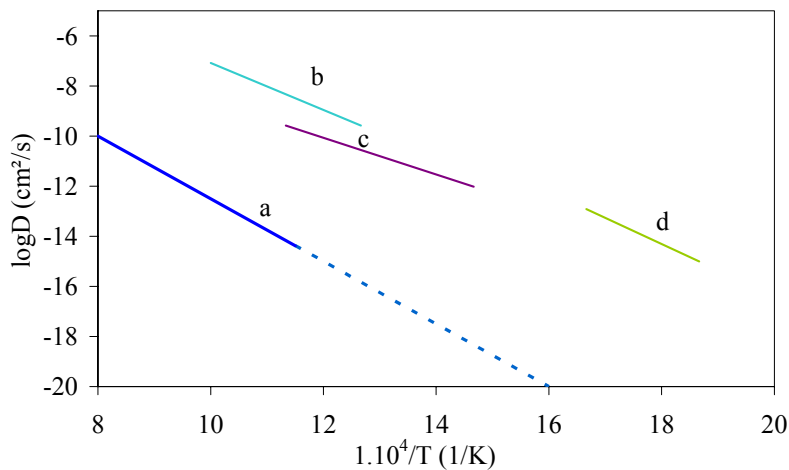


Fig. I-20: Evolution des énergies d'activation pour différentes formes de diffusion de Ni dans  $\text{Ni}_2\text{Si}$ . Coefficients de diffusion  $\text{Ni}_2\text{Si}$  : a) diffusion de Ni dans le réseau [Ciccariello90], b) diffusion de Ni dans les joints de grains [Ciccariello90], c) diffusion de Ni en formation latérale [Tu75], d) diffusion de Ni en formation normale [Zheng83].

Selon le mode de diffusion, les coefficients de diffusion diffèrent. A l'échelle macroscopique, il faut à présent définir des grandeurs qui tiennent compte de la compétition entre les deux modes de diffusion (matrice et joints de grains).

#### 4.3.4. Formalisme de la diffusion matrice / joint de grains

Dans cette analyse plus formelle, l'objectif est de relier les deux modes de diffusion qui interviennent simultanément. Un coefficient de diffusion effectif  $D^{eff}$  qui comprend la diffusion dans le réseau et dans les joints de grains est fonction de la taille de grain. En pondérant les deux modes de diffusion, on obtient l'expression suivante :

$$D^{eff} = (1 - f)D_v + fD_{gb} \quad \text{I-22}$$

Avec  $D_v$  et  $D_{gb}$  respectivement les coefficients de diffusion volumique et intergranulaire.  $f$  varie en fonction de la taille de grain et de la forme des grains. On peut écrire pour des grains colonnaires  $f=3\delta/g$  avec  $\delta$  la largeur du joint de grains et  $g$  la taille des grains qui croît lors de la croissance. Hart et Smeltzer [Hart57, Smeltzer61] expriment  $f$  avec une exponentielle décroissante. Colgan et *al.* fournit une expression plus simplifiée [Colgan96], sous la forme :

$$D^{eff} = D_v + 2 \frac{\delta}{g} D_{gb} \text{ avec } \delta=0.5\text{nm} \quad \text{I-23}$$

Notons que l'énergie d'activation est une fonction de deux énergies d'activation différentes (une pour le mode de diffusion dans le grain massif et l'autre pour la diffusion aux joints de grains). De plus, la taille des grains et le paramètre  $\frac{\Delta G}{kT}$  sont susceptibles d'évoluer au cours de la réaction. Mais nous ne rentrerons pas dans ces considérations et supposons pour la suite une énergie d'activation constante. Des études du coefficient de diffusion en fonction de la taille de grain ont été réalisées [Barge93] pour la croissance de  $\text{CoSi}_2$  à partir de  $\text{CoSi}$ . Connaissant l'énergie libre de formation de  $\text{CoSi}_2$  les estimations de la vitesse de croissance en fonction de la taille de grain  $g$  sont décrites ci-dessous.

Au début de la réaction, à environ  $500^\circ\text{C}$ , la couche mince est composée de grains de  $10\text{nm}$ , et :

$$D^{eff} = D_{cm}^{eff} \exp(-E_{cm}/kT) \quad \text{I-24}$$

Puis, à  $900^\circ\text{C}$ , le mécanisme de la diffusion est similaire à celui que l'on rencontre dans un matériau massif, la taille de grain est de l'ordre de  $10\mu\text{m}$ .

$$D^{eff} = D_b^{eff} \exp(-E_b/kT) \quad \text{I-25}$$

$D_{cm}^{eff}$  et  $D_b^{eff}$  sont les préfacteurs pour le coefficient de diffusion dans une couche mince et dans le matériau massif. Les observations expérimentales montrent que la dépendance du préfacteur est linéaire en fonction de la taille de grain à une température donnée :  $D_g^{eff} = D_{cm}^{eff} - \frac{g}{d}(D_{cm}^{eff} - D_b^{eff})$  où  $d$  est la taille de grain finale. Enfin,  $D^{eff} = D_g^{eff} \exp(-E/kT)$  représente l'évolution de la diffusion entre les deux configurations de départ.

Pour un matériau polycristallin, le flux dans le joint de grains est égal à la somme d'un flux assez faible qui est normal au joint et d'un flux plus important dans le plan du joint. Dans les composés



définis polycristallins dont l'espèce mobile possède une grande diffusivité dans les joints de grains, le flux latéral est très faible. Pour ce cas spécifique, plusieurs régimes de diffusion sont décrits par Philibert [Philibert91]. Dans le cas d'un régime unidiffusionnel normal à la surface libre, il existe une forte inhomogénéité de concentration à chaque section parallèle à la direction de croissance. Plus précisément, c'est le deuxième régime de Harrison [Harrison61] qui est le mieux adapté pour les siliciures en couches minces ayant des grains colonnaires. Le front global s'écrit en  $t^{1/4}$  et on a toujours  $\delta \ll \sqrt{D_b t} \leq g/2$  avec  $g$  la taille du grain et  $\delta$  l'épaisseur d'un joint de grains. Il existe des solutions analytiques complexes à ce problème qui sont détaillées par Philibert.

Après avoir synthétisé les connaissances sur le système Ni/Si, une partie mécanique présente ci-dessous les notions fondamentales qui seront ultérieurement utilisées dans les simulations mécaniques.

## 5. Le cadre de la modélisation mécanique

La simulation des comportements mécaniques est représentée par des lois macroscopiques. A l'échelle des couches minces, les propriétés mécaniques sont sensiblement différentes car les effets de surface et de joints de grains deviennent prépondérants. Dans ce travail, nous supposons que les lois valables à l'échelle macroscopique le restent à l'échelle nanoscopique.

### 5.1. Loi de comportement

Le comportement mécanique d'un matériau est la combinaison de différents comportements mécaniques élémentaires : élasticité, plasticité, viscoplasticité. La nature du comportement d'un matériau donné peut être révélé par trois types de sollicitations mécaniques :

- L'écroutissage qui correspond à une augmentation monotone (en général de façon linéaire en fonction du temps) de la déformation.
- Le fluage qui est un essai réalisé sous contrainte constante.
- La relaxation qui est un essai réalisé sous déformation constante.

Les notations utilisées ici sont celles du récent ouvrage de Besson *et al.* [Besson01], qui fournit un panorama détaillé des comportements non linéaires des matériaux.

#### 5.1.1. Elasticité

Pratiquement tous les matériaux possèdent, dans une certaine gamme de déformation, une relation linéaire entre la déformation et la contrainte appliquée. Cette relation, appelée loi de Hooke, s'écrit :

$$\underline{\underline{\sigma}} = \underline{\underline{E}} : \underline{\underline{\varepsilon}} \quad \text{I-26}$$

avec  $\underline{\underline{\sigma}}$  et  $\underline{\underline{\varepsilon}}$  respectivement les tenseurs de contrainte et de déformation.  $\underline{\underline{E}}$  est le tenseur d'élasticité. Ce tenseur symétrique dépend de deux constantes pour un matériau isotrope. Le silicium a une structure cubique diamant, si bien que la directionnalité de ses liaisons covalentes s'exprime dans un

système orthotrope. Son tenseur s'écrit avec trois coefficients élastiques indépendants  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$ .

$$\underline{\underline{E}} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix} \quad \text{I-27}$$

Pour le silicium, les valeurs  $C_{ij}$  sont issues de la littérature [Nielson88] :  $C_{11}=166\text{GPa}$ ,  $C_{12}=64\text{GPa}$  et  $C_{44}=80\text{GPa}$ . Le module d'Young et le coefficient de Poisson peuvent être calculés dans toutes les directions cristallographiques grâce à des formules de changement de repère. Selon la nature du substrat, orienté (100) ou (110), la Fig. I-21 montre l'évolution du module d'Young et du coefficient de Poisson selon les directions cristallographiques du cristal. Dans toute la suite, nous ne travaillerons que sur des substrats orientés selon la normale (100).

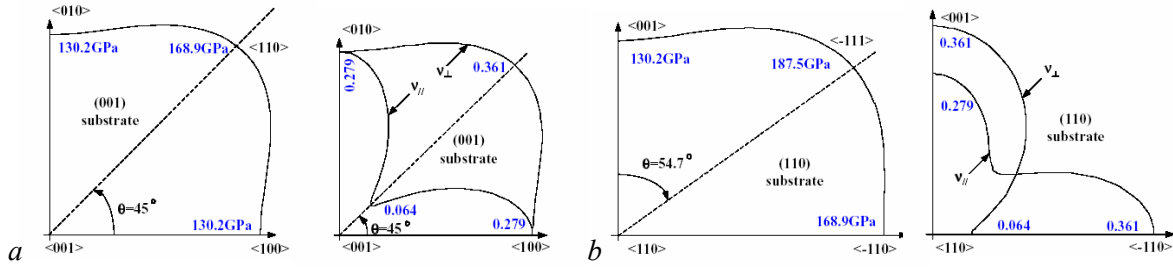


Fig. I-21: Module d'Young et coefficient de Poisson sur silicium (100) en (a) et (110) en (b) [Kim].

Grâce à la matrice de complaisance  $\underline{\underline{S}}$ , il est possible de calculer le module d'Young et le coefficient de Poisson apparents pour une direction perpendiculaire au plan  $(x_2, y_2)$  :

$$E = \frac{1}{S_{11} - S(l_1^2 m_1^2 + l_1^2 n_1^2 + m_1^2 n_1^2)}$$

$$\nu = \frac{2S_{12} + S(l_1^2 l_2^2 + m_1^2 m_2^2 + n_1^2 n_2^2)}{2S(l_1^2 m_1^2 + l_1^2 n_1^2 + m_1^2 n_1^2) - 2S_{11}} \quad \text{I-28}$$

Avec  $S = 2(S_{11} - S_{12}) - S_{44}$

$l_1, l_2$  et  $l_3$  sont les cosinus entre l'axe initial  $(Ox)$  et les nouveaux axes  $(Ox_2)$   $(Oy_2)$  et  $(Oz_2)$

$m_1, m_2$  et  $m_3$  sont les cosinus entre l'axe initial  $(Oy)$  et les nouveaux axes  $(Ox_2)$   $(Oy_2)$  et  $(Oz_2)$

$n_1, n_2$  et  $n_3$  sont les cosinus entre l'axe initial  $(Oz)$  et les nouveaux axes  $(Ox_2)$   $(Oy_2)$  et  $(Oz_2)$

Dans les modélisations suivantes, l'axe normal à la surface est (100) pour lequel  $E=130\text{GPa}$   $\nu=0,27$ .

Les deux axes équivalents du plan orthogonal à (100) sont  $[011]$  et  $[0-11]$  avec  $E=169\text{GPa}$  et  $\nu=0,36$ .

### 5.1.2. Viscoplasticité

On se placera dans un cas uniaxial pour les formulations suivantes. Soit la fonction de charge  $f$  dépendant de la variable  $\sigma$ , de deux variables d'écrouissage, une variable cinématique  $X$  et une

variable isotrope  $R$  (qui est une contrainte interne déterminant l'état neutre courant du matériau). Les conditions d'écoulement s'écrivent :

- Le domaine élastique correspond à  $f(\sigma, R, X) \leq 0$
- L'écoulement viscoplastique correspond à  $f(\sigma, R, X) > 0$

Le modèle de Prager correspond à un écrouissage linéaire. Soit  $\sigma_y$  le seuil élastique (valeur initiale de la variable d'écrouissage isotrope, supposée constante) ; on définit alors la contrainte interne  $X = H\epsilon^p$  avec  $H$  un module d'écrouissage. La fonction de charge s'écrit alors :

$$f(\sigma, X) = |\sigma - X| - \sigma_y \quad \text{I-29}$$

### Modèle viscoplastique newtonien

Un modèle viscoplastique simple est le modèle de Bingham. Il est composé d'un ressort, d'un piston et d'un patin en parallèle avec un ressort en série. Dans chacun de ces éléments, des équations régissent le comportement individuel :

$$X = H\epsilon^{vp} \quad \sigma_v = \eta\dot{\epsilon}^{vp} \quad \sigma_p \leq \sigma_y \quad \text{I-30}$$

Dans lequel  $X$ ,  $\sigma_v$  et  $\sigma_p$  sont les contraintes dans le ressort de caractéristiques  $H$ , dans l'amortisseur et dans le patin. Ainsi :

$$\sigma = X + \sigma_v + \sigma_p \quad \text{I-31}$$

La frontière élastique correspond au domaine  $|\sigma_p| = \sigma_y$ . Il existe trois régimes de fonctionnement selon le signe de la vitesse de la déformation viscoplastique.

- Régime  $\dot{\epsilon}^{vp} = 0$ . Ce cas correspond au domaine d'élasticité.  $|\sigma_p| = |\sigma - X| \leq \sigma_y$
- Régime  $\dot{\epsilon}^{vp} > 0$ . Ce cas correspond à un écoulement de traction.  $\sigma_p = \sigma - X - \sigma_v = \sigma_y$
- Régime  $\dot{\epsilon}^{vp} < 0$ . Ce cas correspond à un écoulement de compression.  $\sigma_p = \sigma - X - \sigma_v = -\sigma_y$

Habituellement, en utilisant la notation  $\langle x \rangle = \max(x, 0)$ , les différents régimes s'expriment sous la forme suivante :

$$\dot{\epsilon}^{vp} = \frac{\langle f \rangle}{\eta} \text{signe}(\sigma - X) \quad \text{I-32}$$

L'évolution de la contrainte est tracée sur le graphique suivant (Fig. I-22) lors l'un chargement uniaxial monotone, pour différentes vitesses de déformation, avec  $\eta = 90000 \text{MPa.s}^{-1}$  et  $\sigma_y = 100 \text{MPa}$ .

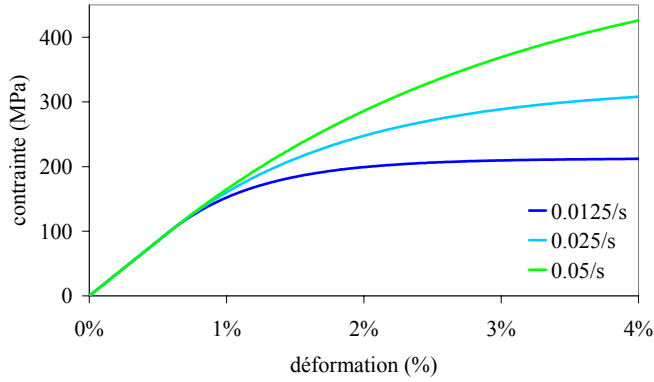


Fig. I-22: Courbe contrainte-déformation totale pour différentes vitesses de chargement.

Lorsque la vitesse de déformation augmente, la contrainte visqueuse devient plus importante et donc la déformation viscoplastique est moins importante pour une déformation totale donnée.

#### Autre modèle viscoplastique

Dans le modèle de Bingham, la déformation viscoplastique est proportionnelle de manière linéaire à la contrainte effective, c'est la différence entre la contrainte appliquée et le seuil. Cette relation peut être généralisée à d'autres expressions telle une loi puissance pour obtenir des lois plus phénoménologiques. En absence d'érouissage, le modèle de Norton est le modèle le plus courant, il comporte deux paramètres matériau,  $K$  et  $n$ .

$$\dot{\varepsilon}^{vp} = \left( \frac{|\sigma|}{K} \right)^n \text{signe}(\sigma) \quad \text{I-33}$$

Il est aussi possible d'ajouter un seuil  $\sigma_y$  sans érouissage

$$\dot{\varepsilon}^{vp} = \left\langle \frac{|\sigma| - \sigma_y}{K} \right\rangle^n \text{signe}(\sigma) \quad \text{I-34}$$

Et de manière plus complète, on peut ajouter des variables d'érouissage cinématique et isotrope  $X$  et  $R$  en plus du seuil.

$$\dot{\varepsilon}^{vp} = \left\langle \frac{|\sigma - X| - R - \sigma_y}{K} \right\rangle^n \text{signe}(\sigma - X) \quad \text{I-35}$$

Il existe aussi des formes en sinus hyperbolique sans érouissage, avec deux coefficients  $A$  et  $K$ , selon le modèle de Sellars et Teggard qui s'écrit.

$$\dot{\varepsilon}^{vp} = A \sinh \left( \frac{|\sigma|}{K} \right) \text{signe}(\sigma) \quad \text{I-36}$$

Les paramètres des lois de comportement dépendent de la température. La loi la plus couramment utilisée est la loi d'Arrhenius. De manière générale, il est possible d'écrire la variation de la déformation viscoplastique en fonction de la température et de la sollicitation grâce à une énergie

d'activation  $Q$ .

$$\dot{\epsilon}^{vp} = \dot{\epsilon}_0 e^{-\frac{Q}{kT}} \quad \text{I-37}$$

### Modèle d'Eyring

Une autre formulation bien connue pour le comportement non Newtonien de certains matériaux de la microélectronique est le modèle d'Eyring [Eyring36]. Il est admis que pour l'oxyde de silicium la viscosité dépend de la température. Or, lors de la croissance d'oxyde, les contraintes qui apparaissent dans les singularités doivent atteindre des seuils importants même pour les fortes températures. Malgré ces contraintes, il n'y a pas de dislocation dans le silicium, ce qui suggère une dépendance de la viscosité à la contrainte. En effet, la viscosité augmente lorsque les contraintes augmentent et la vitesse de déformation diminue. Dans le cas d'oxyde de silicium, la viscosité s'écrit :

$$\eta = \eta_0 \frac{\sigma_m / \sigma_0}{\sinh\left(\frac{\sigma_m}{\sigma_0}\right)} \quad \text{I-38}$$

Avec  $\eta_0$  la viscosité sous faible contrainte,  $\sigma_0$  le cisaillement critique qui dépend de la température au-delà de laquelle le comportement est non linéaire et  $\sigma_m$  la contrainte de cisaillement maximale. Ce type de modèle a été utilisé pour représenter la croissance des oxydes LOCOS [Senez96].

### Formulation viscoplastique généralisée

Dans le cas, qui sera le plus utilisé pour la suite, la loi de Norton en multiaxial se construit à partir de l'invariant de von Mises  $J(\underline{\sigma})$ . En présence d'un seuil d'écoulement, la fonction de charge s'écrit :

$$f(J) = J(\underline{\sigma}) - \sigma_y \quad \text{avec} \quad J(\underline{\sigma}) = \sqrt{\frac{3}{2} \underline{s} : \underline{s}} \quad \text{I-39}$$

avec  $\underline{s}$  le déviateur de la contrainte. Ainsi la vitesse de la déformation viscoplastique s'écrit, en tridimensionnel :

$$\dot{\epsilon}^{vp} = \frac{\partial f}{\partial \underline{\sigma}} \left\langle \frac{J(\underline{\sigma}) - \sigma_y}{K} \right\rangle^n \quad \text{I-40}$$

avec  $K$ ,  $\sigma_y$  et  $n$  les paramètres de la loi de Norton. La normale de l'écoulement viscoplastique s'exprime simplement :

$$\frac{\partial f}{\partial \underline{\sigma}} = \frac{3}{2} \frac{\underline{s}}{J(\underline{\sigma})} \quad \text{I-41}$$

## **5.2. Loi cristallographique**

En raison de la symétrie cubique du silicium, la relation entre le tenseur des contraintes  $\underline{\sigma}$  et le

tenseur des déformations élastiques  $\underline{\underline{\varepsilon}}^{el}$  est déterminé par une matrice avec trois coefficients  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$ .

$$\underline{\underline{\sigma}} = \underline{\underline{E}} : \underline{\underline{\varepsilon}}^{el} \quad \text{I-42}$$

Le tenseur des déformations totales  $\underline{\underline{\varepsilon}}^t$  est décomposé en une déformation thermo-élastique  $\underline{\underline{\varepsilon}}^{el}$  et une déformation viscoplastique  $\underline{\underline{\varepsilon}}^{vi}$  :

$$\underline{\underline{\varepsilon}}^t = \underline{\underline{\varepsilon}}^{el} + \underline{\underline{\varepsilon}}^{vi} \quad \text{I-43}$$

Dans le cas d'un matériau monocristallin, la déformation viscoplastique est activée par des mouvements de dislocation sur des plans cristallins grâce à des processus de glissement.

$$\underline{\underline{\dot{\varepsilon}}}^{vi} = \frac{1}{2} \sum_{g=1}^{12} \dot{\gamma}^g (\mathbf{l}^g \otimes \mathbf{n}^g + \mathbf{n}^g \otimes \mathbf{l}^g) \quad \text{I-44}$$

où  $\mathbf{l}^g$  et  $\mathbf{n}^g$  sont respectivement la direction et la normale au plan de glissement  $g$  et  $\dot{\gamma}^g$  la vitesse d'écoulement du système  $g$ . On appelle glissement total cumulé, le scalaire  $v^g(t) = \int_0^t |\dot{\gamma}^g(\tau)| d\tau$ . La

contrainte de cisson résolue  $\tau^g$  est obtenue pour chaque système  $g$  par une loi de Schmid classique :

$$\tau^g = \frac{1}{2} (\mathbf{l}^g \otimes \mathbf{n}^g + \mathbf{n}^g \otimes \mathbf{l}^g) : \underline{\underline{\sigma}} \quad \text{I-45}$$

Le matériau a une élasticité cubique tant que le seuil d'écoulement sur un système  $g$  n'est pas atteint. Ensuite la loi d'écoulement s'écrit, pour chaque système  $g$  :

$$\dot{\gamma}^g = \left\langle \frac{|\tau^g - X^g| - R^g}{K} \right\rangle \text{signe}(\tau^g - X^g) \quad \text{I-46}$$

Dans lequel  $X^g$  et  $R^g$  sont respectivement l'écrouissage isotrope et l'écrouissage cinématique. Pour tenir compte de l'auto-écrouissage et de l'écrouissage latent entre les différents systèmes, une matrice d'interaction  $[H_{gh}]$  est ajoutée dans l'écrouissage isotrope :  $R^g = r_0 + Q \sum_h H_{gh} (1 - e^{-bv^g})$ . Ce modèle est implémenté dans ZéBuLoN en formulation explicite et implicite [Méric91].

### 5.3. Principes mécaniques de la courbure de plaques

Après avoir présenté les différentes lois qui vont être utilisées pour les simulations, la théorie des plaques est le problème de mécanique le plus fréquemment rencontré dans l'étude des couches minces sur substrat de silicium. A partir des fondements de la théorie des plaques, les caractéristiques mécaniques des systèmes constitués par des couches minces sur des substrats épais seront mises en évidence.

### 5.3.1. Théorie des plaques

#### Hypothèses cinématiques

Soit une plaque d'épaisseur  $h$  petite devant ses autres dimensions de la plaque. Dans le repère choisi (Fig. I-23), les champs cinématiques ne dépendent pas des variables  $x_1$  et  $x_2$ . La position d'un point  $P(x_1, x_2, x_3)$  quelconque s'exprime en fonction de son projeté  $G$ . Celui ci appartient au plan moyen avant déformation. Grâce à la formule des transports des moments, le déplacement  $\vec{v}_P$  du point  $P$  est exprimé en fonction du déplacement au point  $G$  et de la rotation du segment.

$$\vec{v}_P = \vec{v}_G + \vec{\Omega} \wedge x_2 \vec{e}_2 \quad \text{I-47}$$

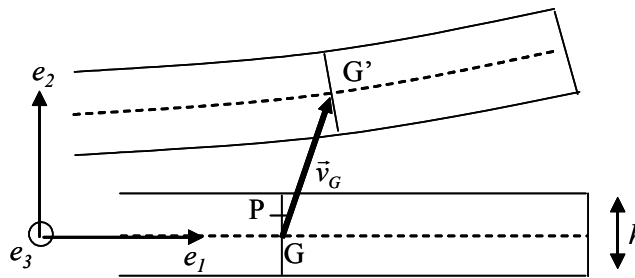


Fig. I-23: Cinématique de la déformation d'une plaque.

L'hypothèse Kirchhoff-Love impose qu'un segment initialement perpendiculaire au plan moyen de la plaque reste perpendiculaire au plan moyen après déformation.

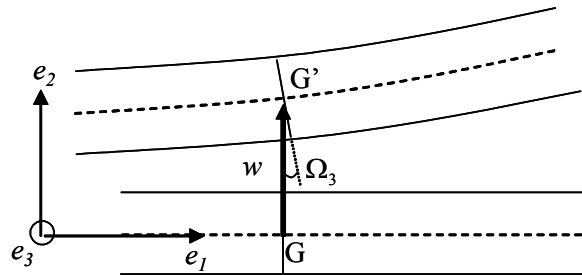


Fig. I-24: Déformation de la plaque dans le plan 12.

Selon la notation de la Fig. I-24, il est alors possible d'exprimer le déplacement de  $P$  de la manière suivante ( $w$  est la flèche, ou déplacement perpendiculaire au plan moyen) :

$$\vec{v}_P = \vec{v}_G - \overrightarrow{\text{grad}}(w)x_2 \quad \text{I-48}$$

#### Champs de déformation

Dans l'hypothèse des petites déformations, le tenseur de déformation  $\underline{\varepsilon}$  s'écrit :

$$\underline{\varepsilon} = \underline{e} + x_2 \underline{k} \quad \text{I-49}$$

Avec  $\underline{e} = \frac{1}{2}(\Delta \vec{v}_P + {}^t \Delta \vec{v}_P)$  et  $\underline{k} = \Delta \overrightarrow{\text{grad}}(w)$ . Pour le cas d'un chargement symétrique en  $x_1$  et  $x_3$  la

biaxialité du problème entraîne l'équivalence des deux axes 1 et 3. Par ailleurs, on néglige la contrainte selon l'axe  $e_2$ .

Contraintes dans la plaque

Dans l'hypothèse d'un comportement élastique, le tenseur des contraintes s'écrit simplement, avec le tenseur d'élasticité  $\underline{\underline{E}}$  :

$$\underline{\underline{\sigma}} = \underline{\underline{E}} : \underline{\underline{e}} + x_2 \underline{\underline{E}} : \underline{\underline{k}} \quad \text{I-50}$$

On appelle tenseur des tensions  $\underline{\underline{N}}$ , la résultante des contraintes dans l'épaisseur.  $\underline{\underline{N}} = \int_h \underline{\underline{\sigma}} dx_2$ , qui s'écrit après simplification  $\underline{\underline{N}} = h \underline{\underline{C}} : \underline{\underline{e}}$ . De la même manière, le tenseur des flexions  $\underline{\underline{M}}$  représente

le moment résultant  $\underline{\underline{M}} = \int_h \underline{\underline{\sigma}} x_2 dx_2$  qui s'écrit après simplification  $\underline{\underline{M}} = \frac{h^3}{12} \underline{\underline{C}} : \underline{\underline{k}}$ . Finalement, la

contrainte se reconstruit en fonction du tenseur des tensions et du tenseur des moments :

$$\underline{\underline{\sigma}} = \frac{1}{h} \underline{\underline{N}} + x_2 \frac{12}{h^3} \underline{\underline{M}} \quad \text{I-51}$$

**5.3.2. Application au bilame en couches minces**

Le problème mécanique du bilame est bien détaillé dans la littérature [Landau67, Timoshenko26]. Soient deux matériaux A et B ayant chacun un module d'Young  $E$ , un coefficient de Poisson  $\nu$ , un rayon de courbure  $R$ , une position milieu  $C$  et une épaisseur  $t$ . Dans le repère de la Fig. I-25, les déformations dans le plan de chacune des plaques s'écrivent :

$$\varepsilon_{11} = \varepsilon_{33} = \frac{x_2}{R} \quad \text{I-52}$$

L'équilibre mécanique entre les plaques impose que les tenseurs des tensions résultant dans A et B soient opposés.

$$\underline{\underline{N}}^B + \underline{\underline{N}}^A = 0 \quad \text{I-53}$$

Par ailleurs, la nullité du moment résultant général sur le plan médian impose :

$$\underline{\underline{M}}^B + \underline{\underline{M}}^A + \underline{\underline{N}}^A \frac{h_A}{2} - \underline{\underline{N}}^B \frac{h_B}{2} = 0 \quad \text{I-54}$$



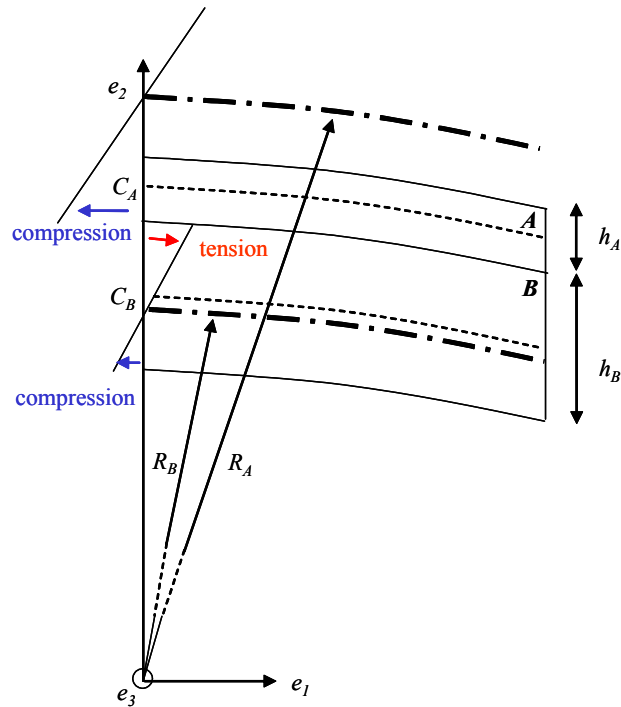


Fig. I-25: Cinématique de la déformation du bilame

Les deux équations précédentes I-53 et I-54 conduisent à un système reliant les rayons de courbure  $R_A$  et  $R_B$  avec les propriétés élastiques de chacun des matériaux.

$$\frac{1}{R_A} \frac{E_A}{1-\nu_A} \int_{h_A} (x_2 - R_A) dx_2 + \frac{1}{R_B} \frac{E_B}{1-\nu_B} \int_{h_B} (x_2 - R_B) dx_2 = 0$$

$$\frac{1}{R_A} \frac{E_A}{1-\nu_A} \int_{h_A} (x_2 - R_A)^2 dx_2 + \frac{1}{R_B} \frac{E_B}{1-\nu_B} \int_{h_B} (x_2 - R_B)^2 dx_2 = 0$$

I-55

Ce système se simplifie lorsque l'on se place dans l'hypothèse d'une couche mince  $h_A \ll h_B$ . On en déduit que  $R_B = C_B - h_B/6$ , ce qui place la fibre neutre du substrat au tiers de son épaisseur. En se plaçant dans le cas des couches minces, les termes de cisaillements sont négligeables et les contraintes normales selon  $x_1$  et  $x_3$  permettent à elles seules de décrire tout le système. Les moments résultants dans A et B s'écrivent alors :

$$M^B = \left( \frac{E}{1-\nu} \right)_B \frac{h_B^3 w}{12R} \text{ et } M^A = \left( \frac{E}{1-\nu} \right)_A \frac{h_A^3 w}{12R}$$

I-56

Avec  $w$  la largeur de la plaque,  $\nu$  et  $E$  respectivement le coefficient de Poisson et le module d'Young du matériau A ou B. Lorsque la couche est mince devant le substrat, on suppose une invariance selon  $x_2$  de la déformation biaxiale dans la couche et la force biaxiale s'exprime en fonction de la contrainte biaxiale :

$$N^A = F^A = \sigma^A w h_A$$

I-57

Par ailleurs, la force biaxiale se simplifie lorsque  $h_A \ll h_B$  :

$$F^A = \frac{1}{t_A + t_B} \frac{w}{6R} \left( \left( \frac{E}{1-\nu} \right)_A h_A^3 + \left( \frac{E}{1-\nu} \right)_B h_B^3 \right) \approx \left( \frac{E}{1-\nu} \right)_B h_B^2 \frac{w}{R} \quad \text{I-58}$$

Cette relation très pratique, plus connue sous le nom d'équation de Stoney, ne fait intervenir que les propriétés élastiques du substrat, son épaisseur et son rayon de courbure.

## 6. Conclusion générale du chapitre

Ce premier chapitre pose les bases du mécanisme de siliciuration du nickel. Les transformations de phases, la cinétique et la mécanique sont des phénomènes relativement complexes dans le cas de couches très fines comme celles utilisées en microélectronique. L'état de l'art des mesures de diffusion montre une grande dispersion dans la littérature car les conditions expérimentales pendant la formation jouent un rôle très important. Afin de se positionner dans le cadre industriel de Crolles, il faut réaliser dans les mêmes conditions expérimentales des mesures de cinétique et de mécanique.

A présent, dans le chapitre suivant, nous allons approfondir nos connaissances d'un point de vue matériau. Des caractérisations et mesures de cinétique, de mécanique et de microstructure permettront plus tard de modéliser la siliciuration.

## Références

- [Besson01] J.Besson, G.Cailletaud, J.L.Chaboche et S.Forest, Mécanique non linéaire des matériaux, Hermès, (2001)
- [Canali79] C.Canali, G.Majini, G.Ottaviani et G.Celotti, Phase diagrams and metal-rich silicide formation, Journal of applied physics, 50, (1979), pp. 255-258
- [Chamirian02] O.Chamirian, A.Lauwers, C.Demeurisse, H.Guerault, A.Vantomne et K.Maex, CoSi<sub>2</sub> formation from Co<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub>/Ti system, Microelectronics engineering, 64, (2002), pp. 173-180
- [Chen91] L.J.Chen et K.N.Tu, Materials Science Reports, 6, (1991), pp. 53-140
- [Deal65] B.E.Deal et A.S.Grove, General relationship for the thermal oxidation of silicon, Journal of applied physics, 36, (1965), pp. 3770-3778
- [Eyring36] H.Eyring, Viscosity, plasticity and diffusion as examples of absolute reaction rates, Journal of chemical physics, 4, (1936), pp. 283-291
- [Finstad81] T.G.Finstad, A Xe marker study of the transformation of Ni<sub>2</sub>Si to NiSi in thin films, Physica status solidi (a), (1981), pp. 223-228
- [Froment05] B.Froment, G.Braekelmann, MT.Basso, F.Cacho, O.Anilturk, F.Wacquand, NiSi Zero Defect Integration for Sub-65nm CMOS Nodes, soumission en 2005
- [Gambino98] J.P.Gambino et E.G.Colgan, Silicides and Ohmic contacts, Materials chemistry and physics, 52, (1998), pp. 99-146
- [Gas93] P.Gas et F.M.d'Heurle, Formation of silicide thin films by solid state reaction, Applied surface science, 73, (1993), pp. 153-161
- [Gosele82] U.Gösele et K.N.Tu, Growth kinetics of planar binary diffusion couples: "Thin-film case" versus "bulk cases", Journal of applied physics, 53, (1982), pp. 3252-3260
- [Gulpen95] J.H.Gulpen *et al.*, Growth of silicides in Ni-Si and Ni-SiC bulk diffusion couples, Zeitschrift fur metallkunde, 86, (1995), pp. 531-539
- [Hart57] E.W.Hart, On the role of dislocation on bulk diffusion, Acta Metallurgica, Vol.5, (1957), pp. 597
- [Harrison61] L.G.Harrison, Influence of dislocations on diffusion kinetics in solids with particular reference to the alkali halides, Transactions of the Faraday society, 57, (1961), pp. 1191-1199
- [Heurle82] F.M.d'Heurle, C.S.Petersson, L.Stolt et B.Strisker, Diffusion in intermetallic compounds with the CaF<sub>2</sub> structure: A marker study of the formation of NiSi<sub>2</sub> thin films, Journal of applied physics, 53, (1982), pp. 5678-5681
- [Heurle84b] F.M.d'Heurle, C.S.Petersson, J.E.E.Baglin *et al.*, Formation of thin films of NiSi:

- metastable structure, diffusion mechanisms in intermetallic compounds, Journal of applied physics, 55, (1984), pp. 4208-4218
- [Heurle85] F.M.d'Heurle et C.S.Petersson, Formation of thin films of CoSi sub 2 $\mu$ m: Nucleation and diffusion mechanism, Thin solid films, 128, (1985), pp. 283-297
- [Heurle86] F.M.d'Heurle et P.Gas, Kinetics of formation of silicides : a review, Journal of materials research, 1, (1986), pp. 205-221
- [Heurle88] F.M.d'Heurle, Nucleation of a new phase from the interaction of two adjacent phases: some silicides, Journal of materials research, 3, (1988), pp. 167-195
- [Jeon90] H.Jeon, R.J.Nemanich, J.W.Honeycutt et G.A.Rozgonyi, Surface morphologies and interfaces of TiSi<sub>2</sub> formed from UHV deposited Ti on Si, in Layered structures: heteroepitaxy, superlattices, strain, and metastability, ed.by B.W. Dodson, L.J. Schowalter, J.E. Cunningham, et al., Materials research soc. symp. proc. 160, (1990), pp. 307
- [Jiang92] H.Jiang, C.M.Osburn, Z.G.Xiao, G.McGuire et G.A.Rozgonyi, Ultra shallow junction formation using diffusion from silicides. III. Diffusion into silicon, thermal stability of silicides, and junction integrity, Journal of the electrochemical society, 139, (1992), pp. 211-218
- [Kim04] J.Kim, D.I.Cho et R.S.Muller, Why is (111) silicon a better mechanical material for MEMS?, MEMS salon, (2004)
- [Landau67] L.Landau et E.Lifchitz, Théorie de l'élasticité, Edition MIR (1967)
- [Lasky91] J.B.Lasky, J.S.Nakos, O.J.Cain et P.J.Geiss, Comparison of transformation to low-resistivity phase and agglomeration of TiSi<sub>2</sub> and CoSi<sub>2</sub>, IEEE Transactions on electron devices, 38, (1991), pp. 262-269
- [Lavoie03] C.Lavoie, Towards implementation of a nickel silicide process for CMOS technologies, Microelectronic engineering, 70, (2003), pp. 144-157
- [Lauwers00] A.Lauwers, P.Besser, T. Gutt *et al.*, Comparative study of Ni-silicide and Co-silicide for sub 0.25- $\mu$ m technologies, Microelectronic engineering, 50, (2000), pp. 103-116
- [Lauwers01] A.Lauwers, A.Steegen, M.dePotter, R.Lindsay, A.Satta, H.Bender et K.Maex, Materials aspects, electrical performance, and scalability of Ni silicide towards sub-0.13  $\mu$ m technologies, Journal of vacuum science & technology B, 19, (2000), pp. 2026-2037
- [Lauwers02] A.Lauwers, M.dePotter, O.Chamirian, R.Lindsay, C.Demeurisse, C.Vranken et K.Maex, Silicides for the 100-nm node and beyond: Co-silicide, Co(Ni)-silicide and Ni-silicide, Microelectronic engineering, 64, (2002), pp. 131-142
- [Lien84] C.D.Lien, M.A.Nicolet et S.S.Lau, Kinetics of CoSi<sub>2</sub> from evaporated silicon, Applied physics A, 34, (1984), pp. 249-251

- [Loo97] F.J.J.Van Loo, M.R.Rijnders *et al.*, Solid state diffusion and reactive phase formation, Solid state ionics, 95, (1997), pp. 95-106
- [Ma94] Z.Ma, L.H.Allen et D.D.J.Allman, Effect of dimension scaling on the nucleation of C54 TiSi<sub>2</sub>, Thin solid films, 253, (1994), pp. 451-455
- [Maex93] K.Maex et Van.Rossum, Silicides for integrated circuits: TiSi<sub>2</sub> and CoSi<sub>2</sub>, Materials science and engineering R, Report 11, (1993), pp. 53-153
- [Massalski90] T.B.Massalski, Binary alloy phase diagrams, ASM International (1990)
- [Méric91] L.Méric, P.Poubanne et G.Cailletaud, Single crystal modeling for structural calculations: Part1. Model presentation, Journal of Engineering Materials and Technology, 113, (1991), pp. 162-170
- [Miglio00] L.Miglio et F.M.d'Heurle, Silicides: fundamentals and applications (Proceedings of the 16<sup>th</sup> course of the international school of the solid state physics, Erice, Italy, World scientific (2000)
- [Mukai94] R Mukai, S.Ozawa, H.Yagi et H.Tsuchikawa, Proc. 11th Int. VLSI Multilevel Interconnection Conf. Santa Clara, CA, June 6–7, (1994), pp. 343
- [Murarka83] S.Murarka, Silicides for VLSI Applications, Academic press, (1983), pp. 13
- [Nara95] Y.Nara, M.Deura, K.Goto, T.Yamazaki, T.Fukano et T.Sugii, Fabrication and delay time analysis of deep submicron CMOS devices, IEICE Transactions on electronics, E78-C, (1995), pp. 293-298
- [Narishige94] T.Narishige, M.Onishi, T.Shimozaki *et al.*, Reactive diffusion in a Ni-Si bulk diffusion couple, Materials transactions JIM, 35, (1994), pp. 868-872
- [Ottaviani79] G.Ottaviani, Review of binary alloy formation by thin film interactions, Journal of vacuum science and technology, 16, (1979), pp. 1112-1119
- [Pretorius76] R.Pretorius, Z.L.Liau, S.S.Lau et M.A.Nicolet, Dissociation mechanism for solid-phase epitaxy of Si in the Si 100/Pd<sub>2</sub>Si/Si (amorphous) system, Applied physics letters, 29, (1976), pp. 598-600
- [Pretorius90] R.Pretorius, Phase sequence of silicide formation at metal-silicon interfaces, Vacuum, 41, (1990), pp. 1038-1042
- [Rivero05] C.Rivero, Contraintes mécaniques induites par les procédés de la microélectronique : développement des contraintes lors des réactions Co-Si et Ni-Si, Thèse, Aix Marseille III, (2005)
- [Samsonov80] G.V.Samsonov et I.M.Vinitskii, Handbook of refractory compounds, IFI/Plenum, New York, (1980)
- [Senez96] V.Senez, D.Collard, P.Ferreira et B.Baccus, Two dimensional simulation of local oxidation of silicon : Calibrated viscoelastic flow analysis, IEEE Transactions on

- electron devices, 43, (1996), pp. 720-731
- [Smeltzer61] W.W.Smeltzer, R.R.Haering et J.S.Kirkaly, Oxidation of metals by short-circuit and lattice diffusion of oxygen, Acta Metallurgica, Vol. 9, (1961), pp. 880-885
- [Steegeen01] A.Steegeen, Characterization of the mechanical stress induced during silicidation in sub-0.25 $\mu$ m MOS technologies, Ph. D. thesis, University of Leuven (Belgique), (2001)
- [Teodorescu01] V.Teodorescu, L.Nistor, H.Bender *et al.*, In situ transmission electron microscopy study of Ni silicide phases formed on (001) Si active lines, Journal of applied physics, 90, (2001), pp. 167-174
- [Timoshenko26] S. Timoshenko, J. Opt. Soc. Am., 25, (1926), pp. 223
- [Tu75] K.N.Tu, W.K.Chu et J.W.Mayer, Structure and Growth Kinetics of Ni<sub>2</sub>Si on Si, Thin Solid Films, 27, (1975), pp. 403-413
- [Walser76] R.M.Walser et R.W.Bené, First phase nucleation in silicon-transition-metal planar interfaces, Applied physics letters, 28, (1976), pp. 624-625
- [Zhang94] S.L.Zhang et F.M.d'Heurle, Modelling of the growth of three intermediate phases, Materials science forum, 155-156, (1994), pp. 59-70



## **CHAPITRE II : RESULTATS EXPERIMENTAUX**



# 1 INTRODUCTION

L'écriture d'un modèle de siliciuration exige de bien comprendre les mécanismes mis en œuvre lors du changement de phases. De plus, un modèle quantitatif nécessite une calibration mais aussi une validation sur des mesures expérimentales. Ce chapitre présente les expériences qui ont permis d'avoir une meilleure connaissance des matériaux, et de quantifier la cinétique de croissance et les contraintes associées à la formation du siliciure de nickel.

Une première partie est consacrée à l'analyse de la cinétique. Les propriétés cinétiques sont extraites de mesures de résistance carrée et d'analyses en diffraction des rayons X sur des wafers de diamètre 300mm recuits en salle blanche. Ces résultats sont confrontés aux données disponibles dans la littérature. Ensuite, une analyse microstructurale porte sur la morphologie de la couche mince de siliciure du point de vue de sa topographie et de sa composition physico-chimique. Pour permettre de quantifier les contraintes de croissance, plusieurs mesures de courbures sont réalisées dans le cas de recuits thermiques en régime quasi-stationnaire avec des rampes très lentes mais aussi en condition de recuit de salle blanche. Pour finir, des mesures de déformations locales en microscopie électronique en transmission permettent de mieux appréhender l'aspect polycristallin de la couche mince. Des déformations sont transmises dans le silicium par le siliciure en fonction des orientations des grains mais surtout du *layout* du dispositif.

## 2. ASPECTS CINÉTIQUES DU SYSTÈME Ni/Si

Lors de leur formation, la croissance des deux phases majoritaires Ni<sub>2</sub>Si et NiSi sont limitées par la diffusion. Pour permettre d'analyser leur cinétique, des analyses DRX et des mesures de résistance sont réalisées.

### 2.1. Diffraction X

#### 2.1.1. Méthode expérimentale

La nature cristalline d'une couche mince se caractérise par une maille élémentaire donnant des familles de plans parallèles et équidistants, les plans réticulaires (*hkl*). La distance entre les plans d'une même famille est appelée la distance interréticulaire  $d_{hkl}$ . Les distances de chaque famille de plans (*hkl*) sont la signature d'une phase et elles peuvent être mesurées par diffraction de rayons X.

Lorsqu'un faisceau parallèle de rayons X monochromatiques arrive en incidence  $\theta$  sur les plans cristallins, il est diffracté par une famille de plans réticulaires lorsque la condition de Bragg est réalisée :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad \text{II-1}$$

Où  $n$  est un nombre entier et  $\lambda$  la longueur d'onde du faisceau de rayons X. Pour notre étude, deux méthodes d'analyses ont été utilisées : un mode  $\theta$ - $2\theta$  et un mode sous incidence rasante.

#### Le mode $\theta$ - $2\theta$

Il consiste à obtenir un diagramme de diffraction en faisant tourner l'échantillon, placé au centre d'un goniomètre, selon l'angle  $\theta$  tandis que le système de détection tourne à la vitesse double  $2\theta$ . Le montage est à focalisation selon la technique de Bragg-Brentano, la longueur d'onde utilisée, dans notre cas, est celle de  $\text{CuK}_\alpha$  (1,5405Å). Durant l'expérience, l'échantillon tourne, pas à pas, à la vitesse de  $0,025^\circ$  en 4 secondes et le détecteur à la vitesse de  $0,05^\circ$  en 4 secondes. L'étendue angulaire d'analyse est comprise entre  $10^\circ$  et  $100^\circ$  sur l'échelle  $2\theta$ . Ce mode permet d'obtenir les raies de diffraction des grains dont les plans sont parallèles à la surface de l'échantillon.

#### Les analyses sous incidence rasante

Elles sont réalisées dans un système de diffraction qui comprend principalement un tube à anticathode de cuivre, un diffractomètre à haute résolution angulaire, un système de détection muni de fentes de Soller et d'un monochromateur plan en graphite. Lors de l'analyse, l'échantillon est fixe : il est placé sous un angle de  $0,5^\circ$  par rapport au faisceau incident. Le détecteur se déplace à la vitesse de  $0,05^\circ$  en 4 secondes. Ce mode permet d'accéder à des familles de plans réticulaires qui ne sont pas parallèles à la surface de l'échantillon. Il permet en outre d'augmenter le volume diffractant des couches minces grâce à la surface irradiée, plus importante sous incidence rasante que sous le mode  $\theta$ - $2\theta$ .

### **2.1.2. Nature des échantillons**

Le recuit du siliciure en salle blanche est réalisé par RTA (Rapid Thermal Anneal). Ce système permet d'avoir des rampes importantes ( $10^\circ\text{C/s}$ ) mais la mauvaise précision des pyromètres à basse température ne permet pas de contrôler le recuit en dessous de  $290^\circ\text{C}$ . Pour avoir des recuits contrôlés à basse température, nous avons choisi de faire les traitements sur un appareil de recuit *Levitor* (LETI) qui est précis jusqu'à  $220^\circ\text{C}$ . Ceci permet d'obtenir des rampes thermiques très importantes tout en étant précis à basse température. Il faut noter que pour les deux types de recuits (*Levitor* et RTA), les températures des machines ne sont pas calibrées entre elles. Pour l'ensemble des échantillons, le substrat n'est pas dopé. Trois cas sont présentés ici :

- Etude 1 : Après une préparation de surface à base d'acide fluorhydrique (HF), une épaisseur de 100nm de nickel est déposée sans TiN. Puis, après un recuit RTA1, une gravure sélective permet d'enlever le nickel qui n'a pas réagi. Cette étude est dédiée à l'étude de la cinétique de  $\text{Ni}_2\text{Si}$ , les recuits sont donc réalisés à basses températures, dans le domaine  $220$ - $280^\circ\text{C}$ . Les analyses sont faites selon le mode  $\theta$ - $2\theta$ .
- Etude 2 : Après une préparation de surface HF, 10nm de nickel et 10nm de TiN sont déposés. Puis,

après un recuit RTA1, une gravure sélective enlève Ni et TiN qui n'ont pas réagi. Un recuit dans les conditions de process standard est réalisé entre 290 et 360°C. Cette expérience permet d'étudier la croissance de Ni<sub>2</sub>Si et de NiSi. Les analyses sont faites selon le mode  $\theta$ -2 $\theta$  et sous incidence rasante.

- Etude 3 : Les échantillons sont préparés de même manière que pour l'étude 2. Mais l'analyse X est réalisée en 17 points sur le wafer 300mm, ce qui donne des informations sur l'homogénéité spatiale de la transformation.

Remarque : pour des recuits aussi court (RTA et Spike), le temps de montée est comparable au temps passé à la température de la consigne.

### 2.1.3. Mesures

L'intégralité des analyses de diffraction X des études 1 et 2 a été réalisée par G.Rolland (CEA). Pour l'étude 3, c'est la société *Hypernex* qui a effectué les analyses.

#### Etude 1 : Suivi de la cinétique Ni<sub>2</sub>Si

Huit échantillons ont été analysés. Ils diffèrent par la température et la durée des recuits subis après dépôt des couches de siliciure de nickel. Le Tableau II-1 résume les conditions de recuit.

Référence échantillon	Conditions de recuit
Plaque N°6	Recuit à 220°C, 60s
Plaque N°9	Recuit à 240°C, 60s
Plaque N°10	Recuit à 260°C, 10s
Plaque N°11	Recuit à 260°C, 30s
Plaque N°12	Recuit à 260°C, 60s
Plaque N°13	Recuit à 280°C, 10s
Plaque N°14	Recuit à 280°C, 30s
Plaque N°15	Recuit à 280°C, 60 s

Tableau II-1 : Descriptif des temps et températures de recuits pour les échantillons de l'étude 1.

La Fig. II-1 représente les diagrammes de diffraction obtenus en  $\theta$ -2 $\theta$  pour des échantillons ayant eu le même temps de recuit (60s) et des températures comprises entre 220°C et 280°C. Les diagrammes sont décalés selon l'axe des ordonnées, qui est en échelle logarithmique, pour plus de clarté. Les pics de diffraction du substrat silicium sont clairement identifiables : pic 400 ( $K_\beta$  et  $K_\alpha$ ). Certains pics, notamment les pics 013 et 020 pour Ni<sub>2</sub>Si, et 211 pour NiSi permettent de suivre le déroulement de la réaction.

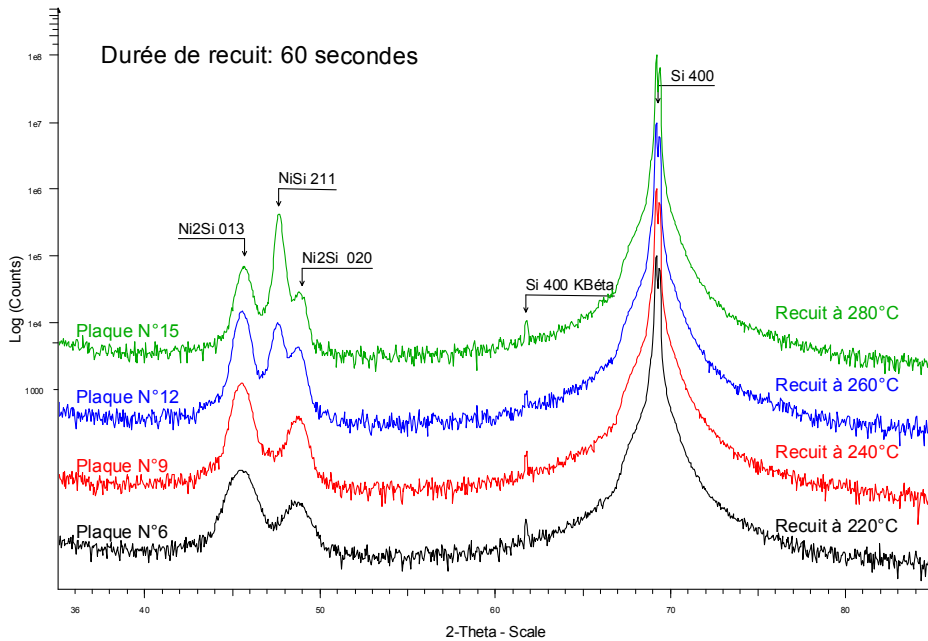


Fig. II-1 : Diagrammes de diffraction pour les échantillons ayant eu un même temps de recuit 60 secondes.

Pour les recuits réalisés à 220°C et 240°C, seule la phase Ni<sub>2</sub>Si est détectée. Puis, à partir de 260°C, un pic supplémentaire apparaît, correspondant au pic 211 de NiSi. A partir d'un logiciel approprié (qui permet la déconvolution des pics en tenant compte de la composante de K $\alpha$ 2 du rayonnement CuK $\alpha$ ), les intensités maximales des pics et leur largeur à mi-hauteur sont déterminées et représentées sur les Fig. II-2 et Fig. II-3.

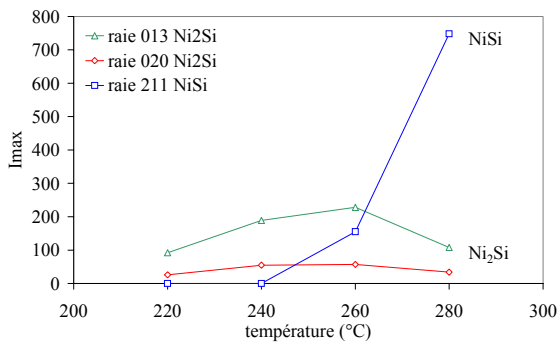


Fig. II-2: Evolution de l'intensité des pics de Ni<sub>2</sub>Si et NiSi en fonction de la température d'un recuit à 60s.

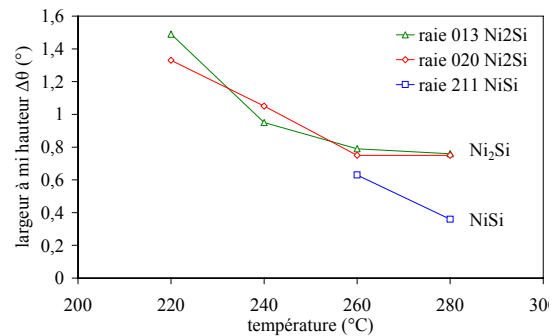


Fig. II-3 : Evolution de la largeur des raies en fonction de la température de recuit.

L'information de l'intensité intégrée est reliée au volume diffractant donc à l'épaisseur de la couche, cependant, c'est l'intensité maximale qui est étudié ici. Tandis que la largeur à mi-hauteur est relative au nombre de plans diffractants (taille des cristallites) et à la contrainte interne de ces cristallites. Autrement dit, l'élargissement des raies de diffraction peut être provoqué par : une petite taille de cristallites ou des distributions élastiques inhomogène de la maille élémentaire. En supposant ces deux effets additifs, la largeur totale du pic est une somme de l'effet de taille de cristallites  $\Delta 2\theta_c$  et de déformations  $\Delta 2\theta_d$ . Soit  $t$  la taille des cristallites, la formule de Scherrer qui s'applique aux couches

d'épaisseur inférieure à 100mm s'écrit  $\Delta\theta_c = \frac{K\lambda}{t\cos\theta}$  avec  $\lambda$  la longueur d'onde du rayonnement et  $K$  un facteur de forme. La relation concernant l'élargissement angulaire dû à la déformation élastique  $\varepsilon = \Delta d / d$  s'écrit  $\Delta\theta_d = -\varepsilon \tan\theta$  avec  $\theta$  l'angle de Bragg de la famille considérée et  $d$  la distance interréticulaire.

Les Fig. II-2 et Fig. II-3 montrent l'évolution de l'état de cristallinité des grains formés en termes de taille de grain (ou de contraintes internes). A basse température (220°C), les grains de Ni<sub>2</sub>Si sont de faible épaisseur, ce qui se traduit par des intensités de pics faibles et des largeurs à mi-hauteur élevées. Pour un recuit à 240°C, les grains grossissent (l'intensité maximale augmente et la largeur à mi-hauteur diminue). A partir de 260°C, la phase NiSi se forme au détriment de la phase Ni<sub>2</sub>Si et les grains des deux phases continuent à grossir. A 280°C, la phase NiSi devient prépondérante avec une intensité maximum importante et une largeur à mi-hauteur faible. On note que les largeurs à mi-hauteur des pics de Ni<sub>2</sub>Si restent constantes, mais leur intensité diminue, ce qui traduit le fait que la phase devient minoritaire avec des grains qui gardent la même taille.

Les deux diagrammes suivants, Fig. II-4 et Fig. II-5, correspondent aux échantillons recuits avec deux températures (260°C et 280°C) et trois temps différents (10, 30 et 60 secondes).

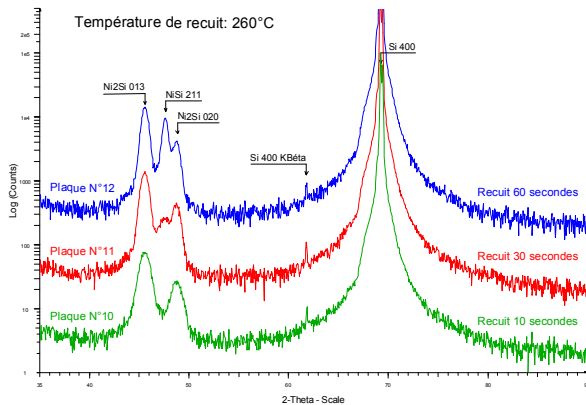


Fig. II-4: Diagrammes de diffraction pour les échantillons ayant eu une température de recuit 260°C.

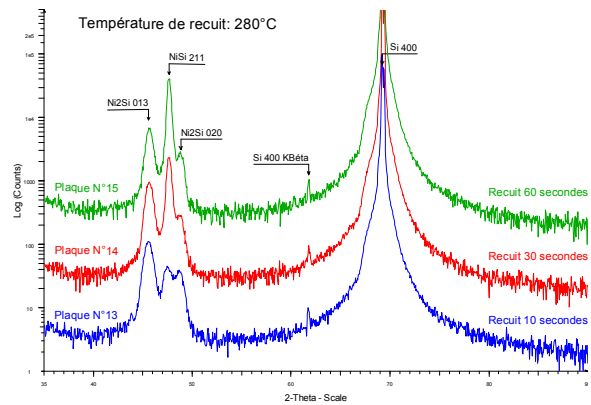


Fig. II-5: Diagrammes de diffraction pour les échantillons ayant eu une température de recuit 280°C.

De la même manière que pour les diagrammes de la Fig. II-2 et Fig. II-3, la largeur à mi-hauteur et les maxima d'intensité sont résumés dans les Fig. II-6 à Fig. II-9. Il apparaît que, pour un recuit de 30s à 260°C, l'intensité de Ni<sub>2</sub>Si est égale à celle d'un recuit à 280°C pendant 10s. Ceci confirme bien que la croissance est activée thermiquement : un long temps de recuit équivaut à augmenter la température de recuit. Cette équivalence temps-température sera détaillée plus loin.

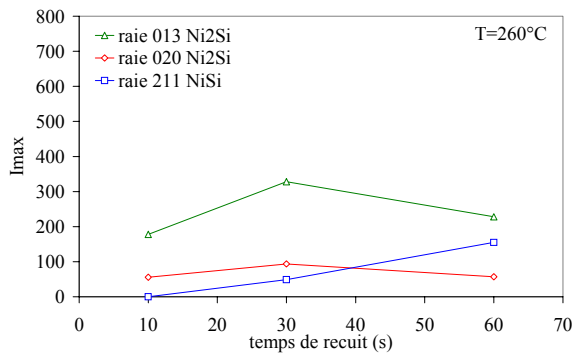


Fig. II-6: Evolution de l'intensité des pics de Ni<sub>2</sub>Si et NiSi en fonction du temps de recuit à 260°C.

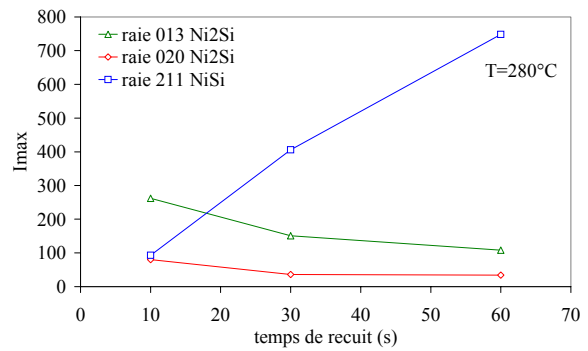


Fig. II-7: Evolution de l'intensité des pics de Ni<sub>2</sub>Si et NiSi en fonction du temps de recuit à 280°C.

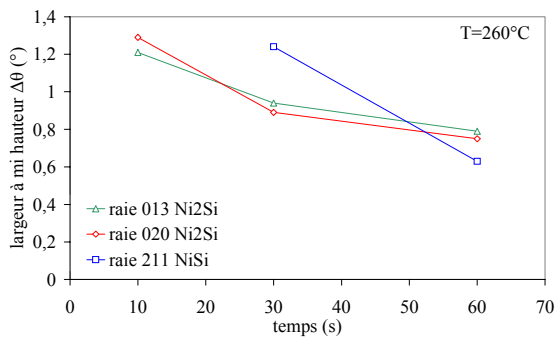


Fig. II-8: Evolution de la largeur des raies des pics de Ni<sub>2</sub>Si et NiSi en fonction du temps de recuit à 260°C.

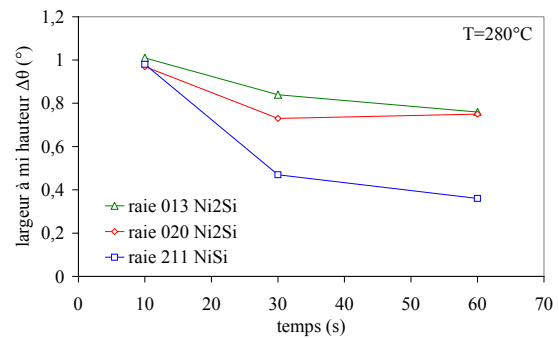


Fig. II-9: Evolution de la largeur des raies des pics de Ni<sub>2</sub>Si et NiSi en fonction du temps de recuit à 280°C.

La durée du recuit influe sur l'apparition et la cristallisation de la phase NiSi. Ceci se traduit par une intensité du pic NiSi (211) qui augmente avec le temps de recuit alors que la largeur à mi-hauteur de ce même pic diminue. Les pics de la phase Ni<sub>2</sub>Si voient leur intensité diminuer au fur et à mesure de l'apparition de la phase NiSi, ce qui signifie que le volume diffractant de cette phase diminue. Le fait que la largeur à mi-hauteur de ces pics de Ni<sub>2</sub>Si diminue alors que la durée de recuit augmente signifie que les grains de cette phase continuent à grossir.

Etude 2 : Transformation de Ni<sub>2</sub>Si en NiSi

Des échantillons avec des dépôts plus fins (10nm Ni) sont recuits en RTA à des températures plus élevées. Le type de recuit est de type Spike (la durée du plateau est de l'ordre de la seconde). Le Tableau II-2 résume les caractéristiques des recuits selon les plaques :

Plaque	1	2	3	4	5	6	7
Recuit Spike	310°C	330°C	350°C	370°C	390°C	410°C	450°C

Tableau II-2 : Descriptif des consignes de température de recuit Spike pour les échantillons de l'étude 2.

Des analyses sur le centre et sur le bord des plaques ont été réalisées en mode  $\theta$ -2 $\theta$  et sous incidence rasante. Il apparaît que, pour les recuits à basse température, il y a un changement d'orientation cristallographique pour la phase Ni<sub>2</sub>Si. Ce fait a déjà été observé précédemment dans des conditions de recuits identiques [Ramamurthy04].

Sur le bord de la plaque, le budget thermique est légèrement plus important qu'au centre, d'où une transformation plus avancée au bord, comme ceci sera confirmé dans l'étude suivante. Comme le montre la Fig. II-10, à basse température, les plans (013) et (020) qui se forment sont parallèles à la surface. Puis, ils disparaissent progressivement et une phase, qui pourrait être  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$ , apparaît entre 330 et 350°C avec une forte intensité. La déformation dans la couche pourrait déplacer la raie par rapport à sa position d'origine mais les raies (133), (350) et (351) du  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$  ne correspondent pas précisément à cette phase. Ensuite, la croissance de NiSi se fait selon (101), (011), (111), (112) et (114) principalement. Lorsque la température augmente, les pics du NiSi s'intensifient et s'affinent.

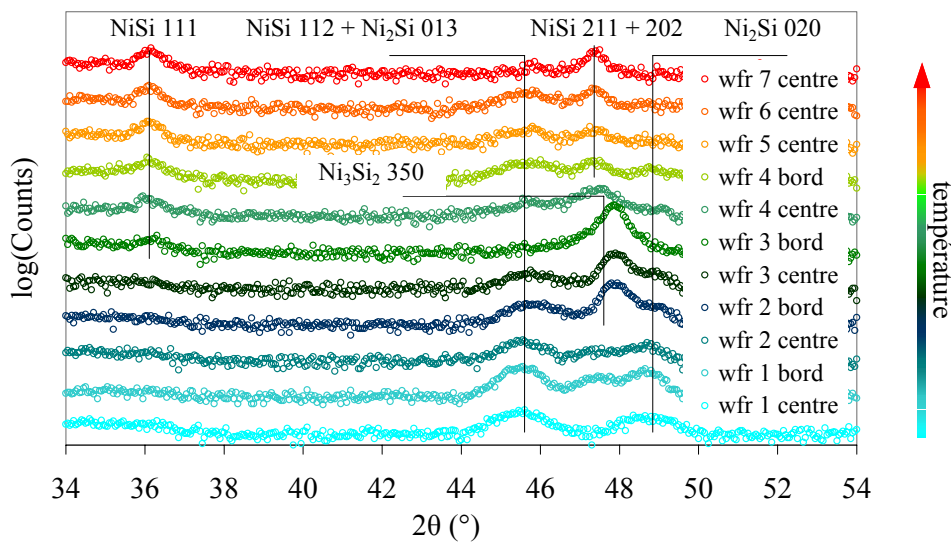


Fig. II-10: Diagrammes de diffraction  $\theta$ - $2\theta$  après recuit Spike. Les phases  $\text{Ni}_2\text{Si}$  et NiSi sont majoritaires, mais il y a des pics appartenant à d'autres phases. Il existe une grande différence dans la phase du siliciure suivant que l'on se trouve en bord de plaque ou au centre de la plaque.

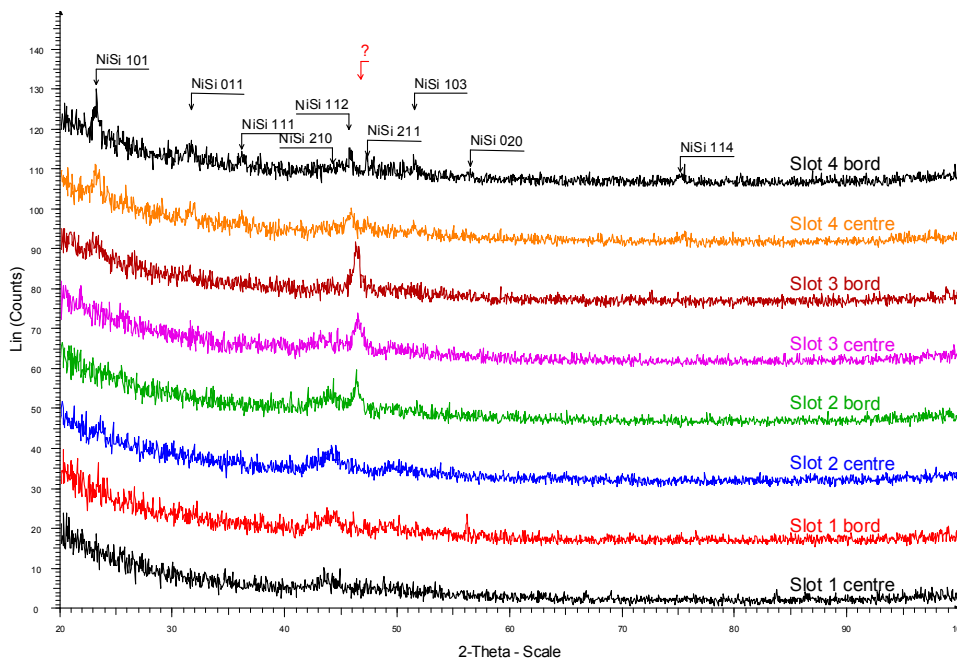


Fig. II-11: Spectre de diffraction sous incidence rasante après recuit Spike.

Le spectre de la Fig. II-11 réalisé en incidence rasante montre qu'il y a peu de pics supplémentaires. Le pic situé à  $46.47^\circ$  de la plaque 2 bord, 3 bord et centre est plus isolé. L'augmentation de l'intensité maximale de ce pic est progressive, puis il disparaît brusquement à  $370^\circ\text{C}$ .

Etude 3 : Homogénéité de la transformation

Dans le cadre d'une étude générale sur la cinétique de croissance de  $\text{Ni}_2\text{Si}$  et  $\text{NiSi}$  sur wafers 300mm [Gonchond05], plusieurs techniques complémentaires (XRR, XRD et  $R_{\text{carré}}$ ) ont été utilisées. Ici une analyse  $\theta$ - $2\theta$  en 49 points sur wafer 300mm après différents types de recuits a permis de mettre en évidence le fait que la transformation de phases est non uniforme sur la surface de la plaque.

Une épaisseur de 10nm Ni et 10nm TiN est déposée sur la plaque. Les caractéristiques des recuits sur quatre plaques sont identifiées dans le Tableau II-3 :

Plaque	6	7	8	5
Traitement	RTA $290^\circ\text{C}$ + gravure sélective	Spike $350^\circ\text{C}$ + gravure sélective	Spike $450^\circ\text{C}$ + gravure sélective	RTA $290^\circ\text{C}$ + gravure sélective + $450^\circ\text{C}$

Tableau II-3 : Descriptif des traitements thermiques pour les échantillons de l'étude 3.

L'intensité (200) du  $\text{NiSi}$  est tracée en Fig. II-12. Il apparaît que, pour les recuits à basse température, il y a une forte distribution radiale de la cristallinité, le centre étant beaucoup moins cristallin que le bord. La formation de  $\text{NiSi}$  apparaît initialement sur le bord puis ensuite sur le centre. Cette distribution s'atténue lorsque les recuits deviennent plus importants.

L'origine de la distribution inhomogène de transformation peut être expliquée par l'existence d'un gradient de température entre le centre et le bord de la plaque lors du recuit. Ceci a été mesuré expérimentalement par les pyromètres situés sous le wafer.



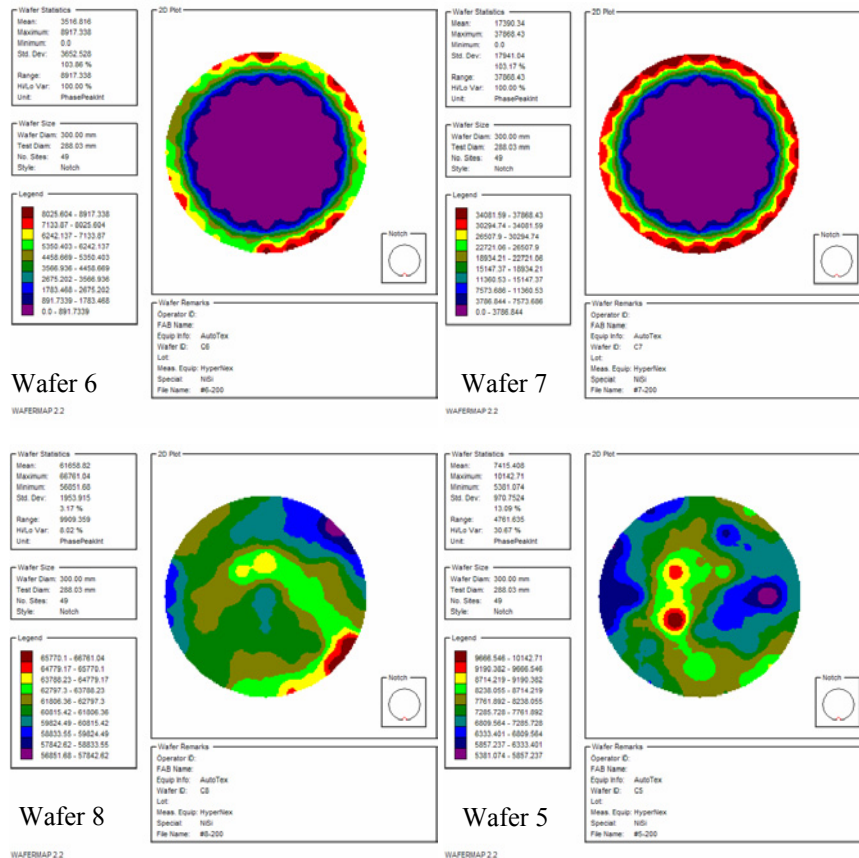


Fig. II-12: Distribution de l'intensité (200) du NiSi pour des wafers 6, 7, 8 et 5.

Finalement, après le deuxième recuit, le siliciure NiSi est homogène. Les deux cartographies des plaques 8 et 5 montrent une bonne homogénéité de la raie (200), et il ne semble pas y avoir de trace de l'histoire de la distribution pendant la formation. Cependant, le suivi d'un seul pic de NiSi n'est pas représentatif de la texture de la phase NiSi au cours des recuits.

### 2.1.4. Conclusions de la partie diffraction X

Ces analyses nous ont permis de suivre la cinétique de formation ou de disparition des deux phases de siliciure de nickel. Sans toutefois être quantitatif, il faut retenir les conclusions suivantes :

- La croissance de Ni<sub>2</sub>Si et NiSi ne génère pas de texture. Une grande quantité de pics est détectée lors de leur formation en conditions d'analyse sous incidence rasante et en mode  $\theta$ - $2\theta$ . Le caractère thermiquement activé de la réaction est démontré car on observe clairement les effets de la température et de la durée des recuits sur la taille des cristallites formés.
- Une autre phase intermédiaire apparaît entre Ni<sub>2</sub>Si et NiSi. Cependant, son identification est difficile car de nombreuses autres phases sont proches de la raie qui est détectée (Ni<sub>31</sub>Si<sub>12</sub>, Ni<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>...), et les déformations élastiques résiduelles modifient leur position de Bragg.
- Pendant la formation à basse température, la transformation est fortement hétérogène : la phase NiSi apparaît en premier au bord de la plaque puis au centre. Cette distribution radiale n'existe plus pour des recuits plus élevés.

## **2.2. Résistance carrée**

L'objectif de l'expérience suivante est de mesurer des résistances de couches de siliciure en fonction du temps et de la température de recuit et d'en déduire les paramètres cinétiques de croissance de  $\text{Ni}_2\text{Si}$  et de  $\text{NiSi}$ .

### **2.2.1. Méthode expérimentale**

La résistance carrée est mesurée par la méthode des quatre pointes. Un facteur géométrique permet de relier le rapport tension/courant mesuré par les pointes avec la résistance carrée. Ce facteur dépend de la forme des pointes et de leur espacement. Lors de la mesure en 49 points sur le wafer, ce paramètre donne une indication de la dispersion des mesures. Cette non-uniformité correspond à l'écart type sur l'ensemble des valeurs. Il faut noter une différence entre la dispersion à l'échelle locale et globale. La dispersion à l'échelle locale signifie que la couche mince n'est pas homogène dans sa composition mais globalement sur la plaque, cette hétérogénéité reste la même. Tandis qu'une dispersion à l'échelle globale est due à un gradient radial centre bord le plus souvent.

### **2.2.2. Nature des échantillons**

Sur deux types de silicium, la croissance de siliciure est mesurée par la résistance carrée.

- Sur du silicium monocristallin et après une préparation de surface HF, 10nm de nickel, puis sur certaines plaques 10nm de TiN sont déposés. Le temps et la température du recuit sont modifiés pour chaque plaque.
- Sur du silicium monocristallin, 10nm d'oxyde  $\text{SiO}_2$  et 120nm de polysilicium sont déposés. Ensuite après préparation de surface HF, 10nm de nickel et 10nm de TiN sont déposés. Le temps et la température du recuit sont modifiés pour chaque plaque.

Dans les deux cas, des mesures de résistance carrée sont réalisées après le premier recuit RTA1, après la gravure sélective et après le deuxième recuit RTA2.

### **2.2.3. Mesures**

Les temps de recuits sont de 30 et 90 secondes pour une large gamme de température (270-450°C). A chaque fois, une plaque de référence est recuite à 450°C pendant 60s pour évaluer la résistance minimale correspondant au  $\text{NiSi}$ .

#### Recuit RTA sur mono-Si

Après le premier recuit RTA1, la résistance carrée diminue lorsque la température du recuit augmente comme le montre la Fig. II-13. La résistance carrée élevée à basse température correspond au  $\text{Ni}_2\text{Si}$  formée, Ni qui n'a pas réagi et à la couche de TiN. A plus haute température, la phase majoritaire est  $\text{NiSi}$ , donc la résistance carrée est due à  $\text{NiSi}$  et TiN. Par comparaison avec un recuit de

90s, un recuit de 30s décale la courbe de transformation vers les températures plus élevées (environ 50°C). On retrouve ici le caractère thermiquement activé de la réaction par l'équivalence temps-température. Chacune des phases possède sa propre résistivité :

$$\rho_{\text{TiN}} > \rho_{\text{Ni}} (50\text{-}150\mu\Omega.\text{cm}) > \rho_{\text{Ni}_2\text{Si}} (22\text{-}28\mu\Omega.\text{cm}) > \rho_{\text{NiSi}} (10\mu\Omega.\text{cm})$$

Ainsi, après la gravure sélective, le TiN et le nickel qui n'ont pas réagi sont enlevés (Fig. II-15). L'épaisseur totale pour les températures inférieures à 310°C et 330°C (pour des temps de recuits respectifs de 30 et 90s) devient plus petite, donc la résistance carrée est plus forte. Le plateau de NiSi n'est pas affecté par la gravure sélective, la résistance carrée est légèrement plus forte car il n'y a plus de TiN. La non-uniformité des mesures de résistance carrée est étudiée en prenant la dispersion sur l'échantillonnage. En traçant l'uniformité en fonction de la température à chaque étape : RTA1 (Fig. II-14), gravure sélective (Fig. II-16) et RTA2 (Fig. II-18), des tendances bien caractéristiques apparaissent suivant la composition de la couche mince, ceci sera détaillé plus loin.

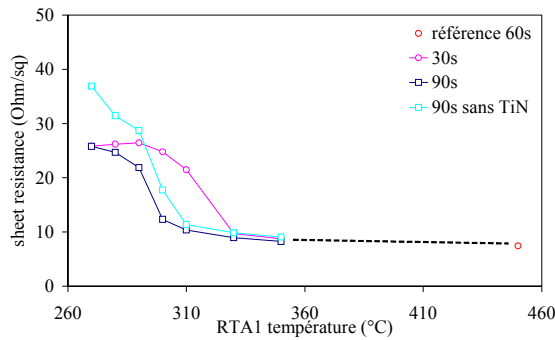


Fig. II-13: Evolution de la résistance carrée en fonction de la température de RTA1.

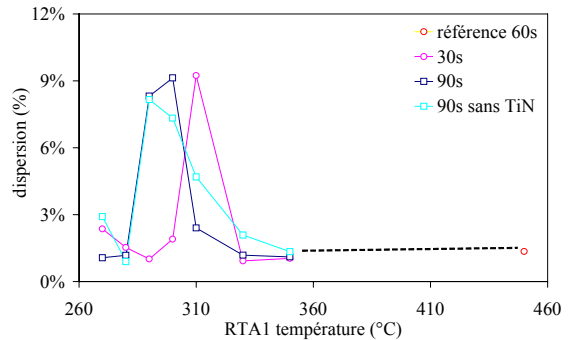


Fig. II-14: Evolution de la dispersion en fonction de la température de RTA1.

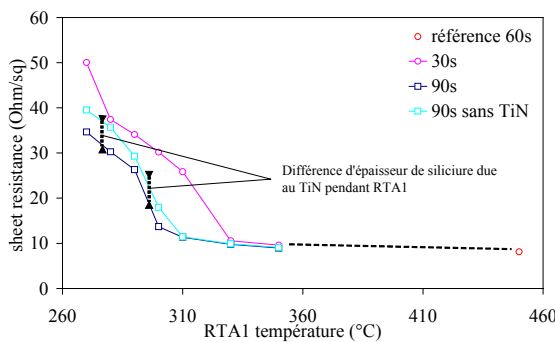


Fig. II-15: Evolution de la résistance carrée en fonction de la température de RTA1 et après la gravure sélective.

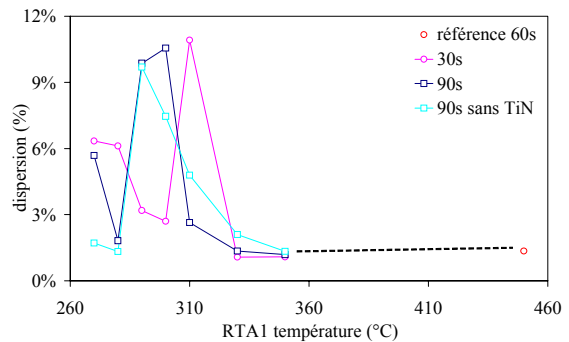


Fig. II-16: Evolution de la dispersion en fonction de la température de RTA1 et après la gravure sélective.

Après le deuxième recuit à 450°C, Fig. II-17, la phase finale est NiSi quelle que soit la température de RTA1. En considérant la résistivité constante, la seule variation de résistance carrée est due à l'épaisseur de la couche mince. Pour les températures inférieures à 280°C, la résistance carrée est plus importante car à ces températures là, du nickel n'ayant pas réagi a été gravé et n'a donc pas pu participer à la réaction durant le RTA2.

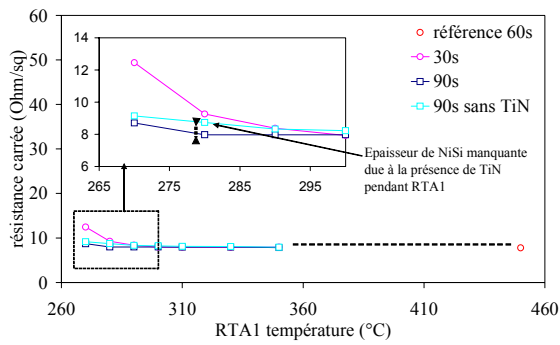


Fig. II-17: Evolution de la résistance en fonction de la température de RTA1 après un recuit RTA2 à 450°C 60s.

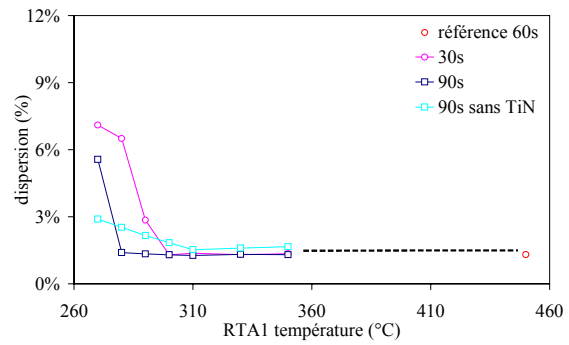


Fig. II-18: Evolution de la dispersion en fonction de la température de RTA1 après un recuit RTA2 à 450°C 60s.

La couche TiN a un rôle de protection pendant les transferts et pendant les recuits. Lorsque l'on compare les recuits de 90s avec et sans TiN, il apparaît que l'épaisseur du siliciure NiSi est plus petite après RTA2 à cause de la présence de TiN pendant le recuit RTA1. Cependant, il faut être prudent sur cette comparaison car la différence observée se trouve dans l'erreur expérimentale de la mesure.

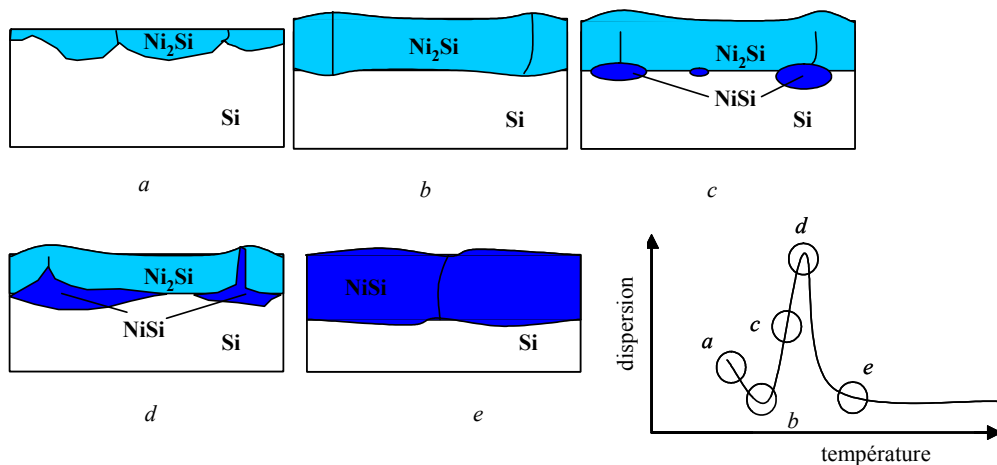


Fig. II-19: Représentation schématique de l'évolution de la dispersion de la couche mince en fonction de la température de recuit.

Les évolutions caractéristiques de non-uniformité des mesures de résistance carrée (Fig. II-14, Fig. II-16 et Fig. II-18) dépendent de la composition du film. A basse température, la formation de Ni<sub>2</sub>Si et son épaissement conduisent à une diminution de la dispersion de la couche. C'est le passage de *a* vers *b* de la Fig. II-19. Ensuite, les premiers germes de NiSi apparaissent à l'interface Ni<sub>2</sub>Si/Si (point *c*), ce qui entraîne une augmentation de la dispersion des mesures car les résistivités de Ni<sub>2</sub>Si et NiSi sont très différentes. Lorsque les deux phases sont fortement mélangées, alors la dispersion est au maximum (point *d*). Ensuite, la croissance de NiSi et la consommation de Ni<sub>2</sub>Si contribuent à la constitution d'une couche homogène et continue, la dispersion diminue alors vers un plateau (point *e*).

Recuit RTA sur poly-Si

La courbe de transformation montre que la formation de Ni<sub>2</sub>Si et NiSi est bien plus rapide sur polysilicium que sur mono-Si. La Fig. II-20 montre que par exemple un recuit pendant 30s sur poly-Si est équivalent à un recuit de 90s sur mono-Si. Cela provient du fait que les joints de grains jouent un rôle essentiel pour la diffusion du Ni. Après RTA2, la résistance carrée n'est pas modifiée même à basse température (Fig. II-22). Ceci signifie que, pour le RTA1 à 270°C pendant 30s, tout le nickel a réagi, et rien n'a été gravé pendant la gravure sélective.

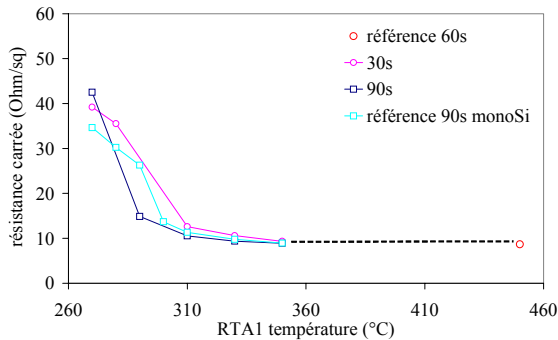


Fig. II-20: Evolution de la résistance carrée en fonction de la température de RTA1 après la gravure sélective.

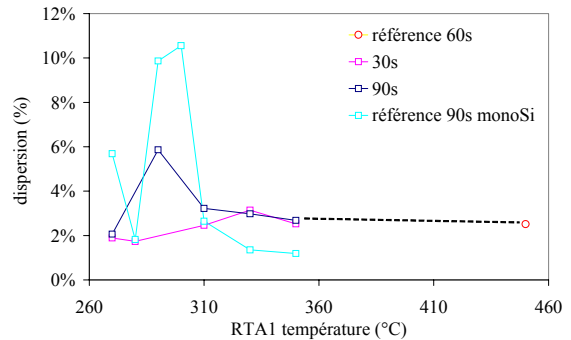


Fig. II-21: Evolution de l'uniformité en fonction de la température de RTA1 après la gravure sélective.

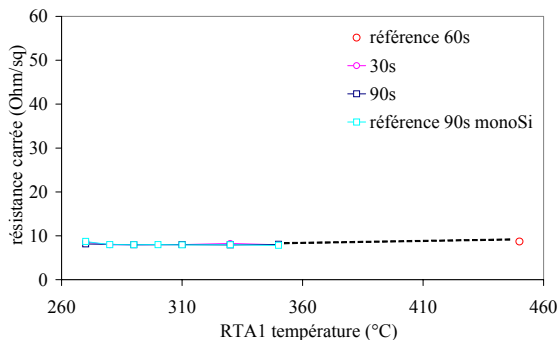


Fig. II-22: Evolution de la résistance carrée en fonction de la température de RTA1 et après un recuit RTA2 à 450°C 60s.

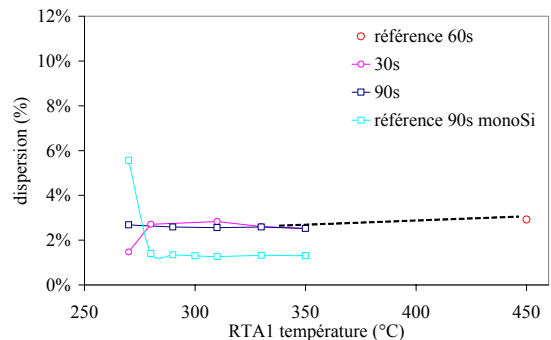


Fig. II-23: Evolution de l'uniformité en fonction de la température de RTA1 et après un recuit RTA2 à 450°C 60s.

Les courbes de dispersion pour polysilicium, Fig. II-21 et Fig. II-23, diffèrent sensiblement de celles du monosilicium des Fig. II-19 et Fig. II-21. Le maximum de dispersion est beaucoup moins fort et la dispersion du plateau de NiSi est plus forte. Ceci doit être lié à la nature de la couche, qui contient beaucoup de petits grains sur une interface NiSi/Si-poly très rugueuse.

**2.2.4. Discussion sur la résistivité**

La résistivité d'un matériau de nombreux paramètres. En effet, si au premier ordre, la structure cristallographique de la phase impose la résistivité, il y a d'autres facteurs qui entrent en jeu tels que la texture, les qualités d'interfaces, l'épaisseur des couches...

Pour observer ces évolutions, trois épaisseurs de Ni sont déposées sur du mono-Si. Ensuite deux

types de recuits sont réalisés pour les trois épaisseurs : un recuit RTA1, gravure sélective et RTA2, et un recuit Spike. Pour déduire la résistivité, des mesures de résistance carrée et des mesures XRR permettant de déterminer l'épaisseur sont réalisées sur 49 points. Les épaisseurs de nickel déposées sont estimées à partir du temps de dépôt de la recette PVD.

Sur la Fig. II-25, il apparaît que la résistivité du NiSi est d'autant plus élevée que les couches sont minces. Dans le matériau massif, la résistivité est de l'ordre de  $14\mu\Omega.cm$ . Cette tendance est vérifiée quel que soit le type de recuit. De plus, le rapport entre l'épaisseur de NiSi formée et le Ni déposé dépend de l'épaisseur du Ni déposé (Fig. II-24). Ces propriétés sont spécifiques aux cas des couches très minces et connues sous le nom *d'effet de taille* (Fuchs-Sondheimer).

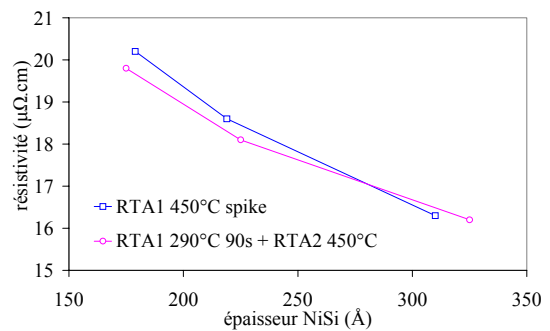
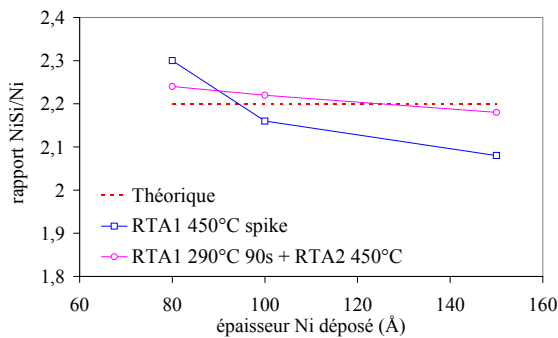


Fig. II-24: Evolution du rapport (NiSi formé)/(Ni déposé) en fonction de l'épaisseur de nickel déposé.

Fig. II-25: Evolution de la résistivité du NiSi en fonction de son épaisseur.

Pour estimer l'aspect de distribution radiale de la transformation, des analyses XRR en 49 points permettent de mesurer localement une épaisseur totale de la couche. En les reliant à des mesures de résistance carrée, on peut alors observer l'évolution de la distribution de la résistivité.

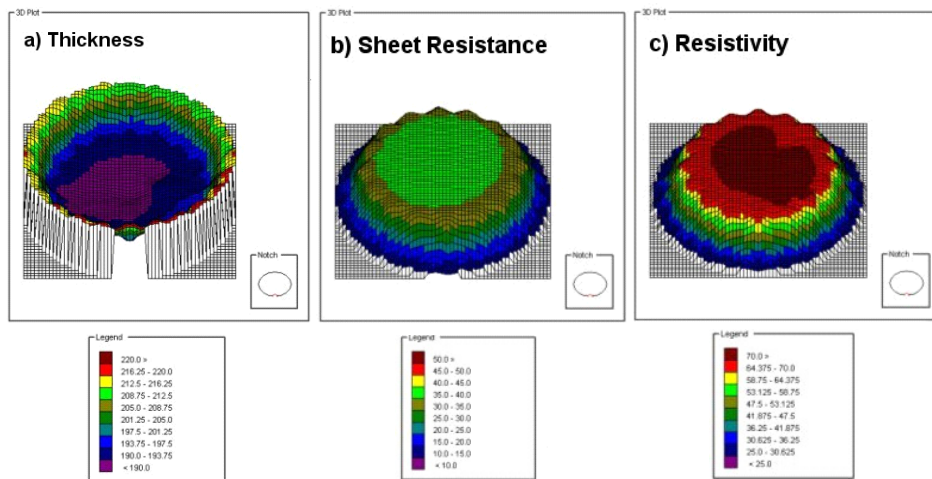


Fig. II-26: Après un recuit Spike 350°C et gravure sélective, champs en 49 points de l'épaisseur totale par XRR, de la résistance carrée et déduction de la résistivité locale.

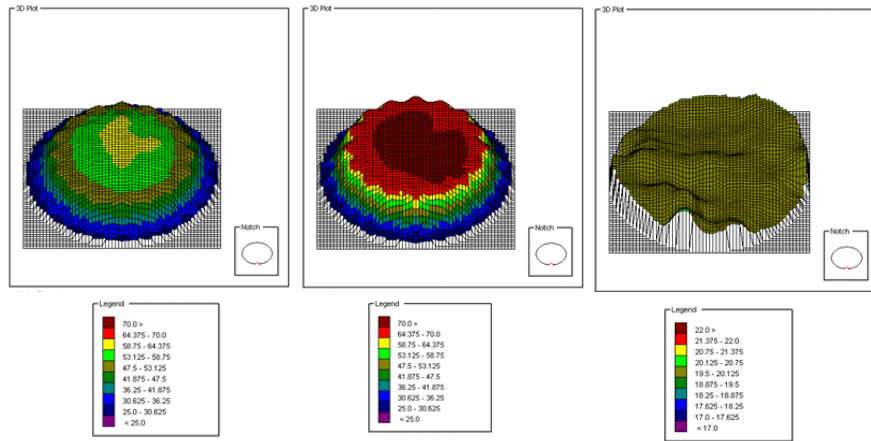


Fig. II-27: Champs des résistivités calculés à partir de XRR et  $R_s$ . Recuit RTA 290°C, Spike 350°C et Spike 450°C de gauche à droite.

A basse température (RTA 290°C), la phase majoritaire est  $Ni_2Si$ . Après un recuit Spike à 350°C,  $NiSi$  se développe sur le bord de la plaque alors que le centre est encore occupé par  $Ni_2Si$ . Après un recuit Spike à 450°C, la résistivité de  $NiSi$  est très homogène.

### 2.2.5. Extraction de grandeurs cinétiques

La cinétique peut être analysée par des mesures de résistance. Cette méthode, présentée par Zhang et d'Heurle [Zhang95, Zhang96], permet de suivre la formation de phases solides dans le cas de croissance planaire en supposant une distribution géométrique des phases en parallèle. En effet, pour chaque phase, il existe une résistance carrée connue. La fraction de siliciure formée est :

$$x(T) = \frac{1/R(T) - 1/R_i}{1/R_f - 1/R_i} \quad \text{II-2}$$

avec  $R_i$  et  $R_f$  les résistances initiale et finale de la phase. L'énergie d'activation  $E$  est déterminée par la

méthode de Kissinger  $x^2 = \int_0^t K dt = \int_{T_0}^T K \left( \frac{dT}{dt} \right)^{-1} dT$ ,  $K$  désignant ici la diffusivité  $K = K_0 e^{-\frac{E}{kT}}$ . Dans

l'hypothèse d'une rampe en température constante, l'intégration donne :

$$x_p^2 = K \left( \frac{dT}{dt} \right)^{-1} \frac{k}{E} \left( T_p^2 \exp(-E/kT_p) - T_0^2 \exp(-E/kT_0) \right) \quad \text{II-3}$$

avec  $x_p$  l'épaisseur finale de la couche,  $T_p$  la température finale et  $T_0$  la température initiale. Colgen [Colgen95] a évalué très précisément les énergies d'activation pour la formation de  $Ni_2Si$  et  $NiSi$  avec des rampes de 0,01 à 100°C/s. Pour  $Ni_2Si$ , l'énergie d'activation est de l'ordre de 1,65 à 1,68eV et pour  $NiSi$  1,84 à 1,87eV. Cependant, le recuit des wafers n'est jamais réalisé sous des rampes à température constante, donc le modèle analytique présenté précédemment ne peut être appliqué ici. Pour extraire des paramètres cinétiques à partir des données de résistance carrée pour différentes températures de recuits, une autre approche a été utilisée.

Nature des échantillons :

Les échantillons analysés sont composés de 10nm Ni et 10nm TiN déposés sur du monosilicium recuit à différentes températures (310°C, 330°C, 350°C, 370°C, 390°C, 410°C et 450°C) avec un recuit de type Spike. Pendant le recuit, la température fournie par différents pyromètres situés sous le wafer est enregistrée. Ensuite la mesure de la résistance carrée est réalisée avant et après la gravure sélective.

Présentation du modèle :

Dans l'hypothèse d'une croissance planaire des différentes phases, il est possible d'écrire la résistance carrée  $R_{S1}$  et  $R_{S2}$  respectivement avant et après la gravure sélective :

$$\frac{1}{R_{S1}} = \frac{1}{R_{TiN}} + \frac{1}{R_{Ni}} + \frac{1}{R_{Ni_2Si}} + \frac{1}{R_{NiSi}} \quad \text{et} \quad \frac{1}{R_{S2}} = \frac{1}{R_{Ni_2Si}} + \frac{1}{R_{NiSi}} \quad \text{II-4}$$

avec  $R_{TiN}$ ,  $R_{Ni_2Si}$ ,  $R_{Ni}$  et  $R_{NiSi}$  qui sont respectivement la résistance carrée des couches de TiN, Ni<sub>2</sub>Si, Ni et NiSi. On admet généralement qu'à partir d'une épaisseur 1 de nickel déposé sur du silicium, la position finale des interfaces est celle qui est indiquée sur la Fig. II-28 : les interfaces air-Ni<sub>2</sub>Si et Ni<sub>2</sub>Si-Si sont respectivement à des positions relatives de 0.58 et -0.91, et les interfaces air-NiSi et NiSi-Si sont respectivement à des positions relatives de 0.27 et -1.83.

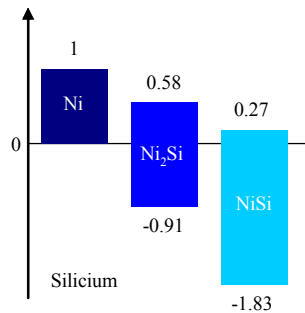


Fig. II-28: Rapport des différentes épaisseurs de silicium pour une unité de nickel [Nicolet83].

Bien que, pendant la croissance, l'évolution de l'épaisseur en fonction du temps de recuit soit « linéaire parabolique », seule la partie parabolique sera simulée ici. Soient  $e_{Ni}$ ,  $e_{Ni_2Si}$  et  $e_{NiSi}$  respectivement les épaisseurs de Ni, Ni<sub>2</sub>Si et NiSi. En utilisant les rapports d'épaisseurs entre les différentes phases de la Fig. II-28, les relations de croissance et de consommation des différentes phases peuvent être déterminées :

- Loi d'évolution de Ni : la consommation de Ni est due à la croissance de Ni<sub>2</sub>Si.

$$\dot{e}_{Ni} = -0,67\dot{e}_{Ni_2Si} \quad \text{II-5}$$

- Loi d'évolution de Ni<sub>2</sub>Si : la croissance de Ni<sub>2</sub>Si et la consommation de Ni<sub>2</sub>Si due à la croissance de NiSi s'écrivent :



$$\dot{e}_{Ni_2Si} = \frac{D_1 + e_{Ni_2Si}^2 \dot{D}_1 / 2D_1}{e_{Ni_2Si}} \text{ et } \dot{e}_{Ni_2Si} = -0,70\dot{e}_{NiSi} \quad \text{II-6}$$

- Loi d'évolution de NiSi : la croissance de NiSi s'écrit :

$$\dot{e}_{NiSi} = \frac{D_2 + e_{NiSi}^2 \dot{D}_2 / 2D_2}{e_{NiSi}} \quad \text{II-7}$$

où  $D_1$  et  $D_2$  désignent respectivement la diffusivité des phases  $Ni_2Si$  et  $NiSi$ .  $D_{01}$  et  $D_{02}$  sont les préfacteurs des coefficients de diffusion effectifs.

$$D_1 = D_{01}e^{-\frac{Q_1}{kT}} \text{ et } D_2 = D_{02}e^{-\frac{Q_2}{kT}} \quad \text{II-8}$$

Pour la suite des calculs, les énergies d'activation respectives  $Q_1$  et  $Q_2$  de  $Ni_2Si$  et  $NiSi$  seront prises égales à 1.5 et 1.4eV. Ceci correspond à de récentes mesures en conditions de couches minces issues de la littérature.

Après avoir décrit les lois d'évolution des épaisseurs de chaque phase, il est possible de relier la résistance carrée totale avec la composition de chaque phase. En s'appuyant encore sur l'hypothèse d'une distribution en parallèle, la résistance par unité de surface d'une couche s'évalue au travers du rapport entre sa résistivité,  $\rho$ , et son épaisseur,  $e$ , ainsi :

$$\frac{1}{R_s} = \frac{e_{Ni}}{\rho_{Ni}} + \frac{e_{Ni_2Si}}{\rho_{Ni_2Si}} + \frac{e_{NiSi}}{\rho_{NiSi}} + \frac{e_{TiN}}{\rho_{TiN}} \quad \text{II-9}$$

Dans ce système d'équations, les préfacteurs de diffusion et les résistivités sont inconnus. Ils vont être obtenus en utilisant les résultats expérimentaux de résistance carrée en fonction de la température de recuit. La résistivité de TiN est extraite par comparaison de résistance carrée avant et après la gravure sélective dans le cas où le siliciure est uniquement composé de NiSi. Un jeu de paramètres est extrait en utilisant l'algorithme de Levenberg-Marquardt sur ce système composé de 5 paramètres inconnus (préfacteurs de diffusion et résistivité), qui sont la solution de 14 équations (7 recuits avant et après gravure sélective). L'algorithme d'optimisation est décrit en Fig. II-29.

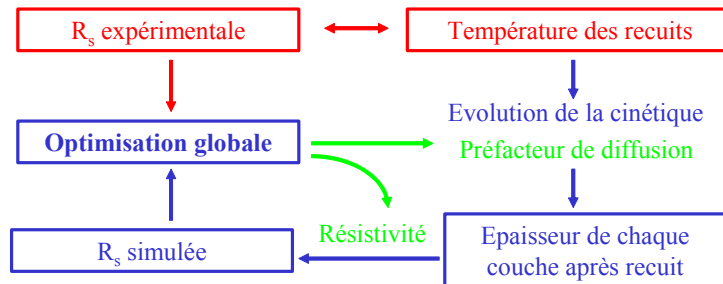


Fig. II-29: Stratégie utilisée pour optimiser tous les paramètres de manière globale. On note en rouge les résultats expérimentaux, en bleu les simulations et en vert les inconnues.

Résultats :

Le jeu de paramètres obtenu après optimisation est reporté dans le Tableau II-4 :

$D_{O1}$ (nm <sup>2</sup> /s)	$D_{O2}$ (nm <sup>2</sup> /s)	$\rho_{TiN}$ ( $\mu\Omega$ .cm)	$\rho_{Ni}$ ( $\mu\Omega$ .cm)	$\rho_{Ni2Si}$ ( $\mu\Omega$ .cm)	$\rho_{NiSi}$ ( $\mu\Omega$ .cm)
$17,7.10^{11}$	$1,4.10^{11}$	90	60	24	14

Tableau II-4: Paramètres du modèle après optimisation : préfacteur de diffusion et résistivité des différentes phases.

Le résultat obtenu pour la résistance carrée semble être en accord avec les valeurs expérimentales. Les paramètres de diffusion (Fig. II-30 et Fig. II-31) se situent dans l'ordre de grandeur des valeurs issues de la littérature. Concernant les résistivités, le rapport  $\rho_{Ni2Si}/\rho_{NiSi}=1.71$  est un peu éloigné de celui rencontré dans la littérature ( $\sim 1.9$ ). Toutefois, comme cela a été souligné précédemment, la résistivité dépend de nombreux paramètres (*l'effet de taille* joue un rôle très important dans les couches très minces), et l'hypothèse de distribution en parallèle n'est sans doute pas totalement vérifiée. Par ailleurs, les résultats de résistivité obtenus sont peu sensibles à un écart de 0.1eV de l'énergie d'activation choisie.

Les épaisseurs simulées des différentes couches après recuits qui permettent de correspondre aux bonnes résistances carrées sont tracées sur la Fig. II-30. En traçant les épaisseurs finales après chaque recuit (Fig. II-31), on conclut qu'avant 350°C, il reste du Ni qui n'a pas totalement réagi et l'épaisseur de Ni<sub>2</sub>Si devient de plus en plus importante. Ensuite, Ni<sub>2</sub>Si est consommé et NiSi est complètement formé à 390°C. Les différents profils obtenus reflètent bien la formation séquentielle du système NiSi.

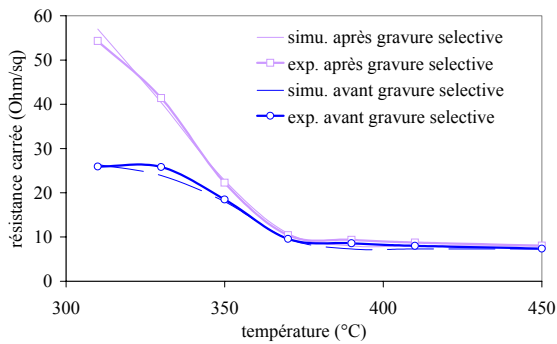


Fig. II-30: Résistance carrée simulé et expérimentale avant et après la gravure en fonction de la température de recuit.

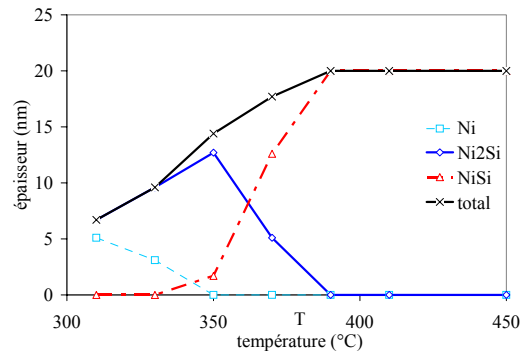


Fig. II-31: Evolution de l'épaisseur finale donnée par le modèle cinétique en fonction de la température de recuit.

Les évolutions des cinétiques des phases sont présentées sur les Fig. II-32 et Fig. II-33 pour le recuit à 330°C et 410°C. La température qui est donnée à chaque instant par les pyromètres est directement utilisée dans les lois d'évolution cinétique. Dans le cas du recuit à 330°C, une faible quantité de Ni<sub>2</sub>Si est formée, car le temps passé au dessus de 300°C est très faible. Au contraire, pour le recuit à 410°C, le nickel est totalement consommé pour former Ni<sub>2</sub>Si, qui lui-même est partiellement consommé pour former NiSi.

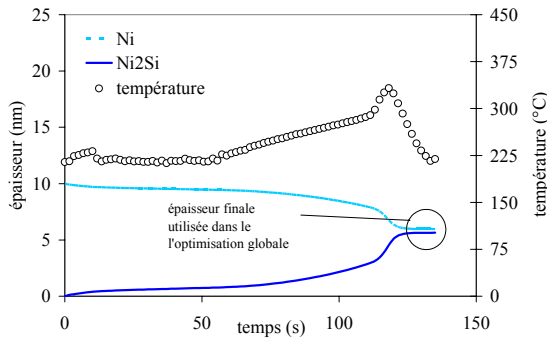


Fig. II-32: Simulation de la transformation de phase pendant le recuit Spike à 330°C.

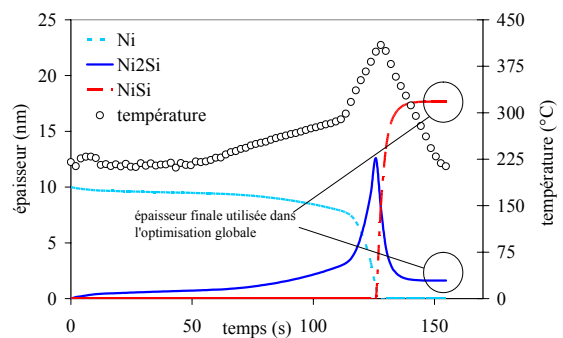


Fig. II-33: Simulation de la transformation de phase pendant le recuit Spike à 410°C.

### 2.2.6. Conclusions de la partie Rs

- La mesure de résistance carrée après recuit est une technique très intéressante pour suivre la transformation des phases du système Ni/Si. A forte température de recuit, la phase majoritaire est NiSi, la résistance est alors faible, tandis qu'à faible température de recuit, la résistance plus forte correspond à Ni<sub>2</sub>Si.
- L'équivalence temps-température est clairement vérifiée. La courbe de résistance est décalée vers les températures de recuits les plus faibles lorsque la température de recuit est plus longue.
- La croissance sur le silicium polycristallin est plus rapide que dans le silicium monocristallin. La nucléation est favorisée par les joints triples et la diffusion est plus rapide dans les joints.
- Les courbes de dispersion sont des signatures de la nature des couches minces au cours du recuit. Lors de la croissance d'une couche, celle-ci devient de plus en plus continue et donc la non-uniformité diminue. Mais lorsque la couche mince est composée de deux phases (Ni<sub>2</sub>Si et NiSi), alors l'hétérogénéité de composition augmente et la non-uniformité aussi.
- Après développement du modèle de cinétique pour l'évolution des différentes phases, un lissage de la résistance carrée après recuit a permis d'extraire des paramètres de diffusion pour la croissance de Ni<sub>2</sub>Si et NiSi. Ces paramètres permettront de calibrer la cinétique du modèle de siliciuration développé en partie III.

## 3. ANALYSES MICROSTRUCTURALES

Le but de cette partie est de caractériser d'un point de vue morphologique et chimique le siliciure de nickel après sa formation : la forme des grains, des interfaces et les orientations cristallines. Plusieurs outils expérimentaux seront utilisés. L'emploi du TEM et l'étude de la chimie des couches minces à l'échelle nanoscopique permettent d'avoir une information locale sur la microstructure et la chimie d'interface tandis que l'AFM apporte une information plus statistique sur la rugosité. Les analyses chimiques sont réalisées par EDX, XRD et spectroscopie Auger. Une première partie est consacrée aux analyses physico-chimiques, une seconde partie porte sur la texture des grains de NiSi.

### 3.1. Analyses physico-chimiques

#### 3.1.1. Les interfaces

Dans l'environnement du transistor, la siliciuration présente plusieurs types d'interfaces : l'interface NiSi/Si qui est déterminante pour les courants de fuites, l'interface Ni<sub>2</sub>Si/NiSi et d'autres interfaces de contacts.

##### Interface NiSi/Si

La rugosité de cette interface est un paramètre très important dans l'intégration de la siliciuration pour les MOS avancés. En effet, pour réduire les courants de fuites, les profondeurs de jonction devenant de moins en moins profondes, il devient très important que l'interface siliciure/silicium soit la moins rugueuse possible.

Une première observation sur un film de NiSi de 23nm formé sur du silicium monocristallin dans des conditions standards est présentée en Fig. II-34. Dans l'épaisseur de la lamelle, qui doit être de l'ordre de 200nm, il existe par endroits une superposition de plusieurs grains, ce qui provoque des franges d'interférence de Moiré entre les réseaux des grains qui se superposent. L'interface entre NiSi et Si est relativement plane loin des joints de grains de NiSi mais aux points triples du siliciure, il y a parfois des excroissances dans le silicium qui peuvent s'étendre sur 15nm.

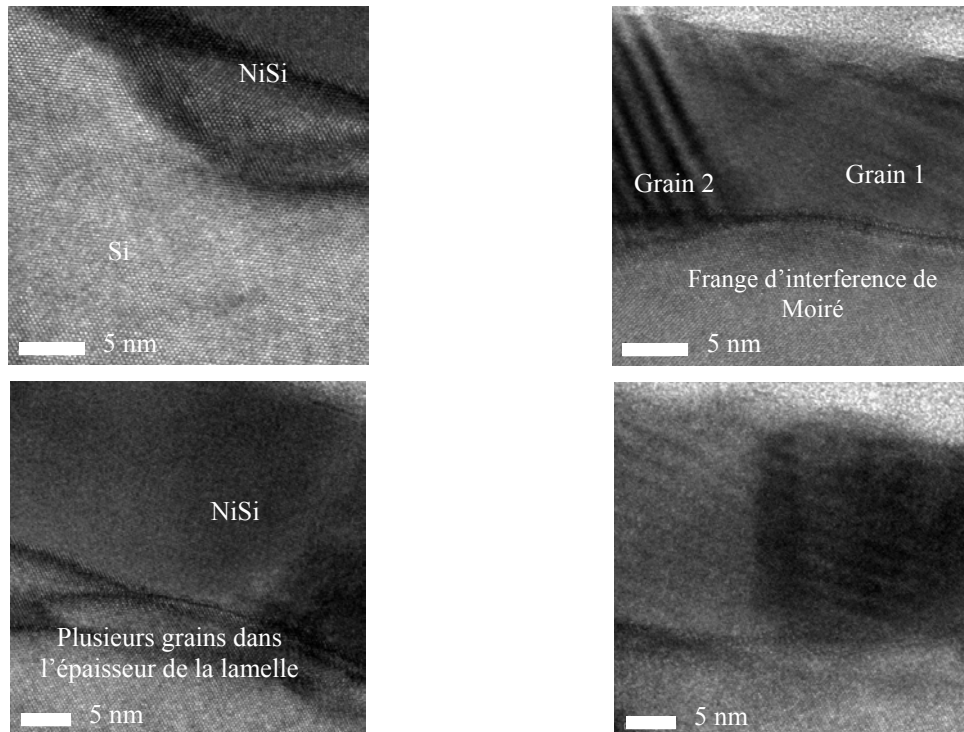


Fig. II-34: Image haute résolution d'une couche de 23nm de NiSi sur monoSi. L'interface entre NiSi et Si est relativement plane loin des joints de grains. De nombreux grains de NiSi se superposent dans l'épaisseur de la lamelle.

Pour pouvoir quantifier cette rugosité en fonction du temps et de la température de recuit, il faut

utiliser l'AFM. Trois types d'échantillons ont été analysés. Le premier est obtenu en siliciurant du polysilicium. Sur polysilicium, après un dépôt de 10nm Ni et 10nm TiN, les wafers sont recuits entre 270°C et 450°C pendant 30 et 90s. Après une gravure sélective, un deuxième recuit est réalisé à 450°C. Le deuxième type d'échantillon est un dépôt de 10nm de Ni et 10nm de TiN sur monosilicium ; la suite est identique à ce qui est décrit précédemment. Le troisième type d'échantillon est obtenu en réalisant un dépôt de 10nm de Ni sans TiN, la suite étant identique. Pour tous les échantillons, après le deuxième recuit à 450°C, une gravure sélective spécifique a permis de retirer la phase NiSi en sur-gravant légèrement le silicium. Une mesure AFM sur une surface de 2x2µm permet de donner un ordre de grandeur de la rugosité de l'interface initiale NiSi/Si.

La rugosité de surface est donnée par la quantité  $\sigma_{rms}$  qui est l'écart type des amplitudes mesurées. Chaque mesure possède une altitude  $Z_i$ . Lorsque  $N$  mesures sont disponibles, le  $\sigma_{rms}$  s'écrit :

$$\sigma_{rms} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (Z_i - Z_{average})^2}{N}} \quad \text{II-10}$$

Il apparaît sur la Fig. II-35(b), que la rugosité d'interface sur polysilicium est de l'ordre de 35Å et ne dépend pas vraiment de la température du RTA1 ni du temps du recuit. Sur monosilicium, le  $\sigma_{rms}$  est plus faible, il est de l'ordre de 20Å et il ne dépend pas non plus du temps ni de la température de recuit RTA1.

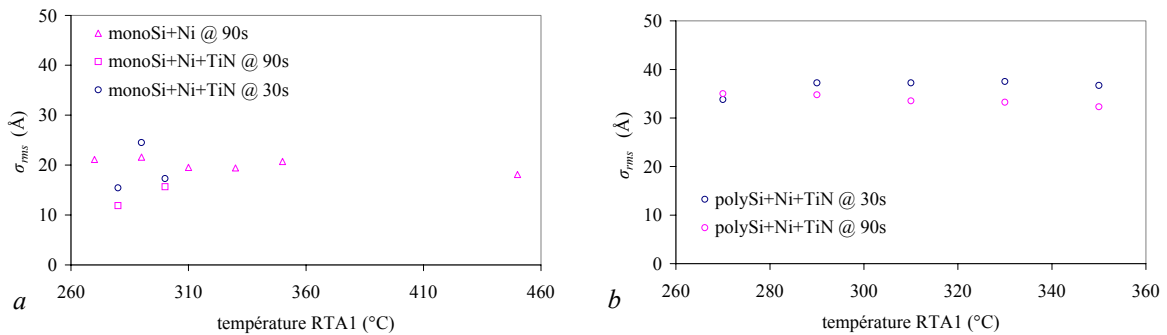


Fig. II-35: (a) Comparaison des rugosités d'interface NiSi/Si dans le cas d'une siliciuration sur silicium monocristallin et (b) polycristallin.

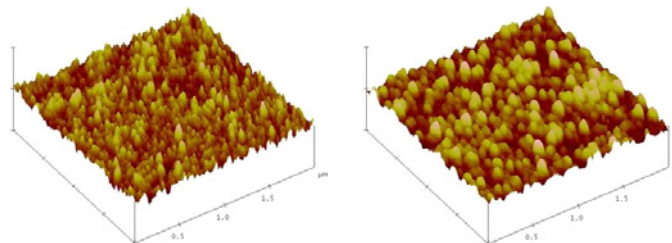


Fig. II-36: Profil de rugosité pour différents recuits à 90 secondes sur polysilicium : 270°C et 330°C.

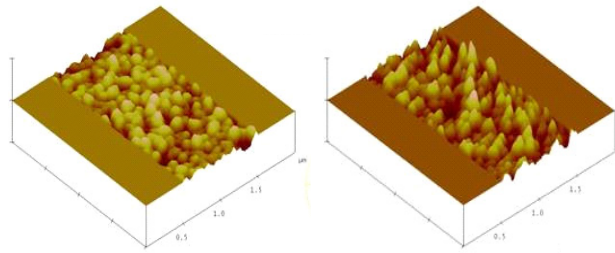


Fig. II-37: Profil de rugosité pour différents recuits à 30 secondes sur monosilicium : 280°C et 300°C.

L'amplitude moyenne (qui s'exprime par  $\langle Z_{\max} \rangle - \langle Z_{\min} \rangle$ ) est de l'ordre de 278Å sur silicium polycristallin et 237Å sur silicium monocristallin, mais elle peut être modifiée par la gravure sélective : il se peut que du silicium soit légèrement surgravé. Les Fig. II-36 et Fig. II-37 montrent l'évolution de la rugosité en fonction de la température de recuit sur silicium polycristallin et monocristallin respectivement. La rugosité correspond en fait à l'empreinte des grains de NiSi. Seule la taille moyenne de l'empreinte des grains de NiSi semble être modifiée. Ceci est confirmé sur la Fig. II-38 : plus le budget thermique est important (une température élevée a cependant plus d'influence qu'un long temps de recuit), plus la taille des grains est importante. La taille de l'empreinte des grains moyens passe de 120nm à 160nm sur silicium monocristallin pour les recuits à 450°C, tandis qu'elle passe de 89 à 150nm sur silicium monocristallin.

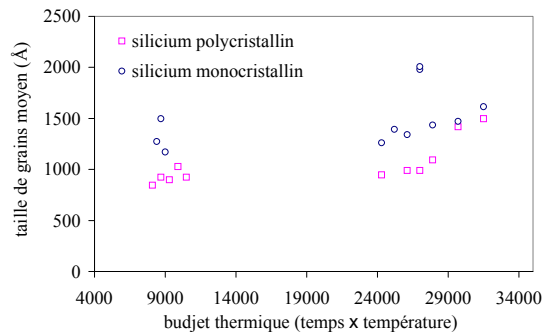


Fig. II-38: Evolution de la taille moyenne de l'empreinte des grains en fonction du budget thermique appliqué sur silicium monocristallin et polycristallin.

La taille moyenne de grains est évaluée par une moyenne sur quelques grains le long d'un profil traversant la zone de mesure. En résumé, les différentes conclusions que nous pouvons tirer de cette expérience sont :

- Le  $\sigma_{rms}$  ne semble pas être affecté par la température du RTA1. Cependant, la rugosité est plus forte sur silicium polycristallin que sur silicium monocristallin. Ceci est expliqué par la granularité initiale du polycristal, les chemins de diffusion que sont les joints de grains engendrent des irrégularités d'interface pendant la formation du siliciure.
- L'amplitude maximale moyenne est aussi plus forte sur silicium polycristallin que sur silicium monocristallin.

- La taille de l’empreinte des grains est sensiblement dépendante du budget thermique vu par la plaque pendant les RTA. Lorsque les températures deviennent plus élevées, la croissance des grains est favorisée pendant la formation du siliciure. Toutefois la taille moyenne des grains est plus petite sur polycristal que sur monocristal. Ceci est certainement dû à la taille et à la forme des grains de silicium polycristallin.
- La rugosité finale de NiSi/Si dépend de l’histoire de la formation notamment de l’interface Ni<sub>2</sub>Si/NiSi. En effet, si cette interface est particulièrement rugueuse, alors la transformation Ni<sub>2</sub>Si→NiSi gardera la trace de cette rugosité (ceci fait appel à des expériences complémentaires).

Interface Ni<sub>2</sub>Si/NiSi sur polysilicium

Pour caractériser cette interface, il faut former un siliciure beaucoup plus épais. Ceci est réalisé en déposant une épaisseur de 120nm de Ni sur des grilles de 120nm de silicium polycristallin préalablement implantées en As à 5.10<sup>15</sup>/cm<sup>2</sup>. Le recuit est réalisé à 450°C pendant 60s.

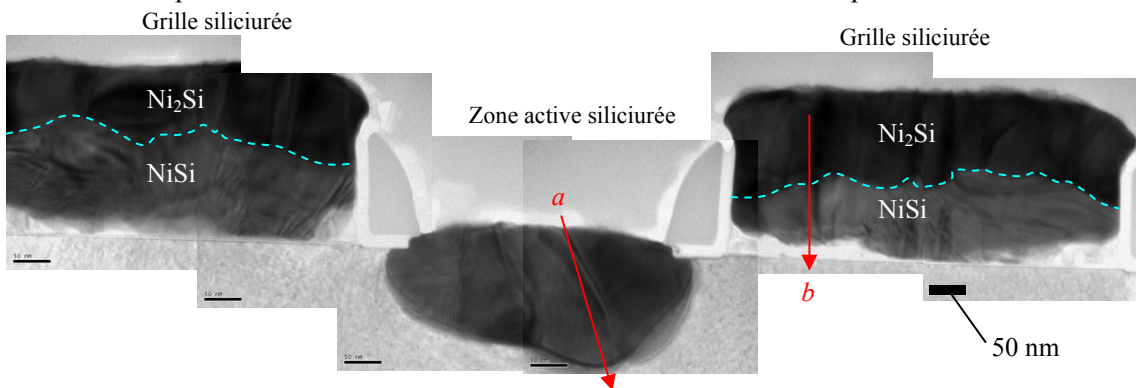


Fig. II-39: Grilles et zone active siliciurées avec 120 nm de Ni. Le profil *a* traverse la zone active et le profil *b* traverse une grille.

Le type de dopant implanté dans le polysilicium modifie beaucoup la cinétique de la transformation. Sur la Fig. II-39, deux grilles et une zone active sont siliciurées. Il apparaît que deux phases sont présentes dans la grille polysilicium tandis que seul NiSi est présent dans les zones actives. Ceci est confirmé par les profils EDX de la Fig. II-40. Un signal d’As est détecté à l’interface NiSi/surface libre dans les zones actives et à l’interface NiSi/oxyde dans la grille.

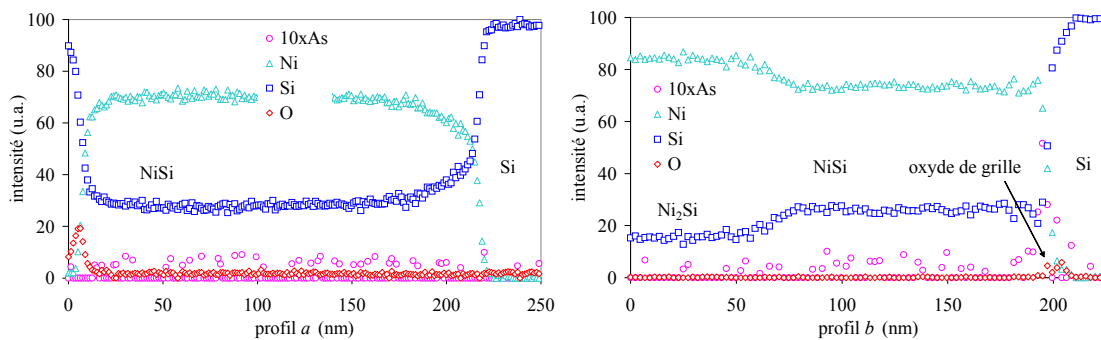


Fig. II-40: Profils EDX réalisés dans la zone active (profil *a*) et dans la grille (profil *b*). Ces profils sont représentés sur la Fig. II-39.

Une couche de 35nm de SiN est déposée après la siliciuration. Dans la zone active, le profil EDX montre que l'interface NiSi/Si est beaucoup plus diffuse en concentration de nickel que l'interface SiN/NiSi. Ceci est dû à la rugosité dans l'épaisseur de la lamelle. De la même manière, l'interface Ni<sub>2</sub>Si/NiSi est diffuse comme le montre la Fig. II-40 (profil *b*).

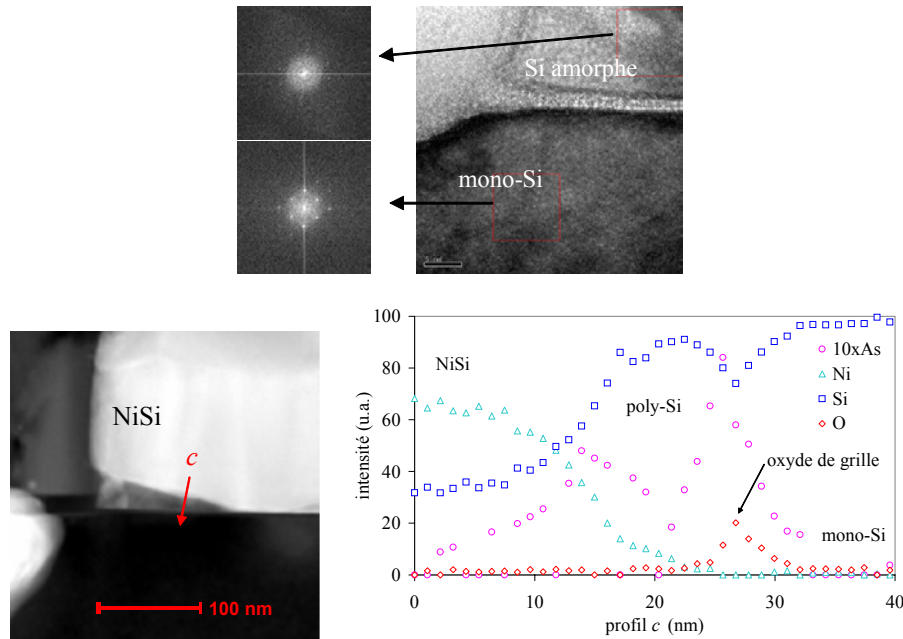


Fig. II-41: Grain de polysilicium qui n'a pas été siliciuré. Profil EDX réalisé à travers ce grain.

D'autre part, à certains endroits, la réaction semble être incomplète puisque des grains de silicium ne sont pas consommés. La forte concentration d'As qui est détectée dans les joints de grains du silicium peut jouer le rôle de barrière de diffusion [Aime04]. Ceci est illustré sur le profil *c* de la Fig. II-41, où une forte concentration d'As est détectée à l'interface NiSi/Si et Si/oxyde. Lors du recuit d'implantation, l'As diffuse et une partie doit ségréger aux joints de grains du polysilicium, provoquant plus tard une barrière de diffusion pour le nickel.

#### Autres interfaces

Dans l'environnement du siliciure de grille et de zone active, les qualités d'interfaces doivent être contrôlées précisément pour permettre un bon fonctionnement électrique du transistor. Sur un transistor 65nm sur SOI siliciuré avec 10nm de Ni, plusieurs profils EDX ont été réalisés : un profil à travers la grille (*a*), un profil à travers la zone active (*b*), un profil sous le contact tungstène (*c*) et un profil proche du canal (*d*).



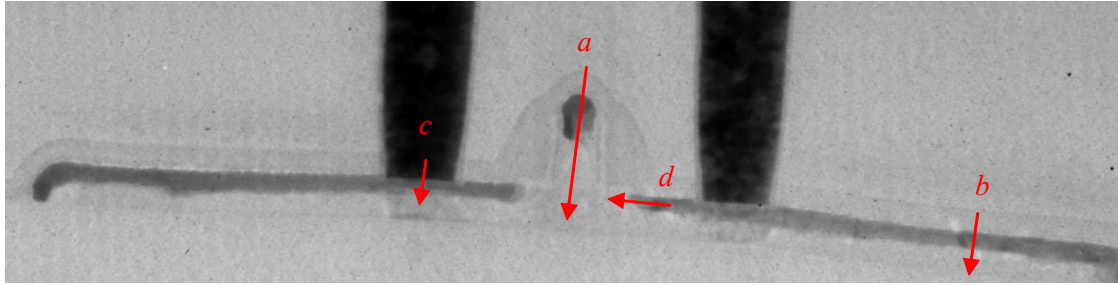


Fig. II-42: Transistor 65nm SOI. Sur les profils appelées *a*, *b*, *c* et *d* des analyses EDX sont réalisées.

Lors des analyses EDX, l'échantillon est tilté de 20° vers le détecteur EDX ; de ce fait les interfaces traversées par le faisceau ne sont pas planes mais légèrement inclinées. Le chemin *a* traverse la grille de la couche de SiN vers le silicium monocristallin. La couche de SiN est parfaitement visualisée et, à la vue du gradient de Ni aux interfaces SiN/NiSi et NiSi/poly-Si, il apparaît que la rugosité à la deuxième interface est plus importante, ce résultat ayant été précédemment observé en AFM. Le signal de l'oxygène n'est pas très bien quantifié et il n'est pas possible de mettre en évidence l'oxyde de grille car la résolution spatiale choisie est insuffisante et l'échantillon est tilté.

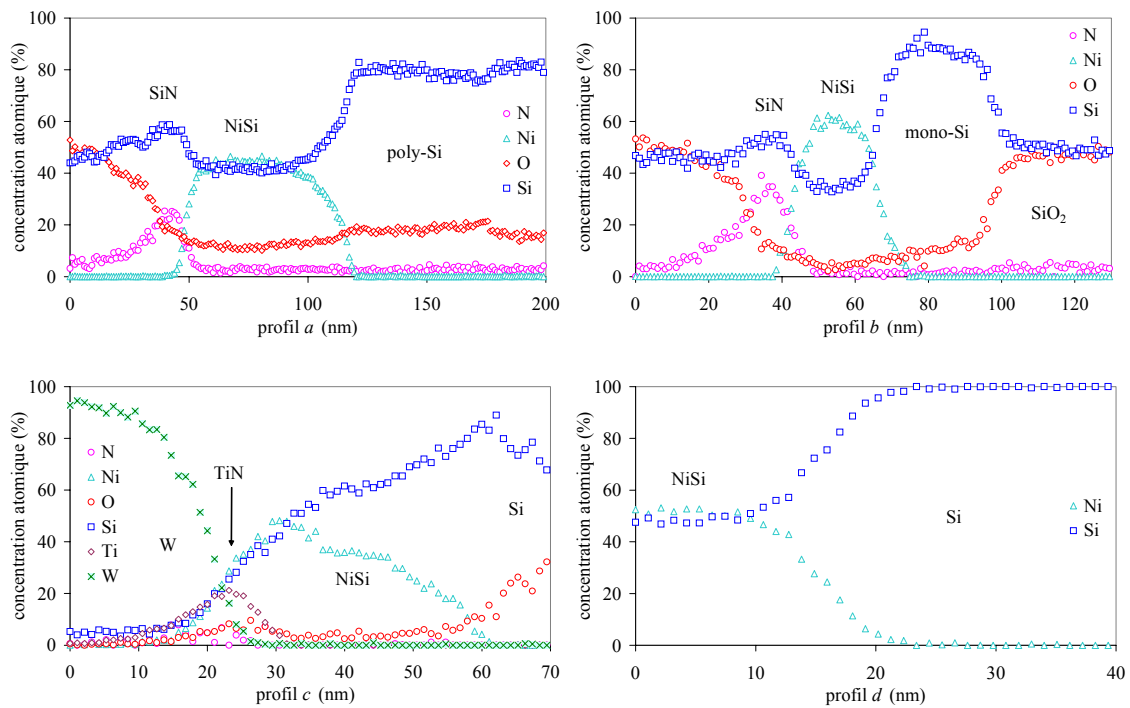


Fig. II-43: Profils EDX sur les différents chemins *a*, *b*, *c* et *d* de la Fig. II-42.

Le chemin *b* traverse une zone active de la couche SiN vers l'oxyde du SOI. Ici aussi, l'interface NiSi/mono-Si semble être plus rugueuse que SiN/NiSi. Le chemin *c* traverse un plot de tungstène vers le silicium de la zone active. La gravure du contact vient surgraver 5nm de NiSi. La couche de TiN entre W et NiSi est bien localisée. En fait, les interfaces sont certainement moins diffuses que le montre l'analyse chimique. Finalement, le chemin *d* qui se trouve à l'interface NiSi/mono-Si proche du canal, montre dans l'épaisseur de l'échantillon que la rugosité latérale est de l'ordre de 8nm.

### 3.1.2. Les hétérogénéités de composition

Jusqu'à présent, nous n'avons évoqué que deux phases dans le système Ni/Si. Ce sont en effet les phases majoritaires  $\text{Ni}_2\text{Si}$  et  $\text{NiSi}$  de la transformation. Mais lorsque les épaisseurs de nickel pour former du siliciure deviennent plus importantes, alors les outils de caractérisation permettent de mettre en évidence d'autres phases plus riches que  $\text{Ni}_2\text{Si}$  en nickel. Deux types d'échantillons particuliers ont été préparés :

- Echantillon A : Sur un oxyde de grille et 120nm de polysilicium, 145nm de Ni est déposé et recuits à 330°C pendant 9min, puis une gravure sélective est réalisée.
- Echantillon B : Sur un oxyde de grille et 120nm de polysilicium, 70nm de Ni est déposé et recuits à 330°C pendant 9min, puis une gravure sélective est réalisée. Un deuxième recuit à 450°C est réalisé.

L'échantillon A possède la même concentration atomique de nickel que de silicium, donc en principe il doit être composé majoritairement de  $\text{Ni}_2\text{Si}$ , cette phase ne pouvant pas s'appauvrir en nickel puisqu'il n'y a plus de silicium disponible. Quand à l'échantillon B, une fois que  $\text{Ni}_2\text{Si}$  est formé, il reste une épaisseur importante de silicium disponible pour former  $\text{NiSi}$ .

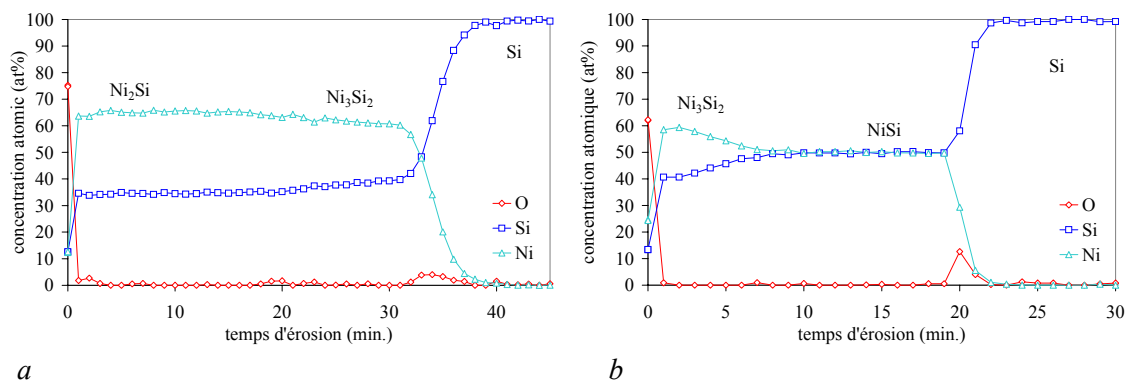


Fig. II-44: (a) Profils de concentration atomique par spectroscopie Auger pour l'échantillon A, (b) et pour l'échantillon B.

Pour l'échantillon A, il existe une couche de  $\text{Ni}_2\text{Si}$  avec un rapport Ni/Si qui diminue progressivement jusqu'à  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$ . Ce gradient de concentration atomique signifie que l'interface entre les deux phases est particulièrement rugueuse. Concernant l'échantillon B, une petite couche supérieure est plus riche en nickel, le reste est  $\text{NiSi}$ . Ces résultats ont été confirmés par des mesures SIMS et XRD. De plus, l'échantillon A a été recuit une deuxième fois à 450°C, et des mesures de composition ont montré qu'aucune évolution de concentration chimique n'est apparue. Ceci signifie que l'échantillon A, en absence de silicium pour continuer la réaction, est stabilisé quel que soit le budget thermique.

### 3.2. Analyse des grains de NiSi

#### Forme des grains

La taille et la forme des grains de NiSi sont des caractéristiques importantes pour les propriétés mécaniques. Une plaque composée de plusieurs structures a été observée en TEM. Sur cette plaque, l'épaisseur de nickel est standard et les recuits nominaux, la plaque est arrêtée au premier niveau métallique. Concernant le type de structure, l'étude porte sur les structures TEM sur lesquelles il y a des réseaux de transistors très longs, chaque réseau possédant des longueurs de grille et de zone active différentes.

La préparation de la lamelle a été réalisée par tripode par P.H.Albarède (ALTIS) pour avoir de grandes zones d'observations en s'affranchissant de couches amorphes de surface liées à la préparation par FIB. La zone observée, qui possède différents réseaux de grilles et de zones actives, est présentée sur les Fig. II-45 et Fig. II-46.

Dans le cas où la zone active est considérée comme 'infinie', la Fig. II-45 montre les contrastes spécifiques aux conditions de diffraction de chaque grain, permettant de délimiter les grains qui ont des orientations différentes. De manière générale, il apparaît une forte hétérogénéité dans la taille de grains de NiSi. Des grains pouvant faire 600nm de long peuvent côtoyer une grande quantité de nanocristaux difficilement discernables. Les grains qui se trouvent sur les grandes zones actives ne semblent pas avoir une forme particulière. Ceci signifie que la croissance des grains doit être influencée par l'orientation cristalline.

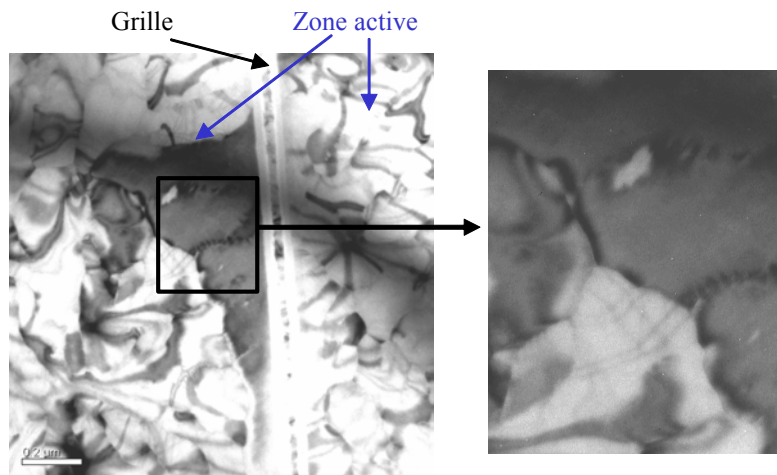


Fig. II-45: Vue de dessus d'une grande zone active d'un transistor 45nm très long.

Lorsque la taille des zones actives diminue, la forme des grains change. A 310nm, Fig. II-46(g) et (h), il y a encore une grande disparité entre les zones actives. Sur certaines zones dans le plan d'observation, il y statistiquement un ou deux grains dans la dimension courte mais qui sont très longs selon la direction perpendiculaire. Toutefois, il y a des zones actives où aucun grain ne semble plus

gros que les autres. Dans ce cas, il y a une forte hétérogénéité dans l'orientation cristalline et donc certainement de fortes déformations locales. Lorsque les zones actives diminuent, Fig. II-46(a) à (f), la texture présente de plus en plus souvent la même configuration : il y a un ou deux grains très longs dans la zone active mais il n'y a plus de nanocristaux isolés. Certains grains peuvent atteindre plusieurs micromètres dans les petites zones actives. Lorsque les dimensions diminuent encore, la germination et la croissance deviennent beaucoup plus sensibles à la texture ou à l'orientation cristalline. On peut distinguer les effets de rugosité locale, sur la Fig. II-46(f) par exemple. En effet, bien que le grain occupe toute la zone active, il y a de grosses désorientations locales dans le grain, l'image de diffraction étant sensible à cette désorientation à partir de  $0,1^\circ$ .

Concernant la grille, il y a de nombreux grains de polysilicium dans l'épaisseur de l'échantillon et il est donc difficile de distinguer les grains de NiSi. Cependant les grains de silicium qui peuvent atteindre 150nm de diamètre dans les grilles très larges sont réduits à la taille de la grille lorsque celle-ci diminue. Ceci doit influencer la cinétique de croissance de NiSi si la taille des grains est réduite car la densité de joints de grains ou d'interfaces devient alors plus importante.

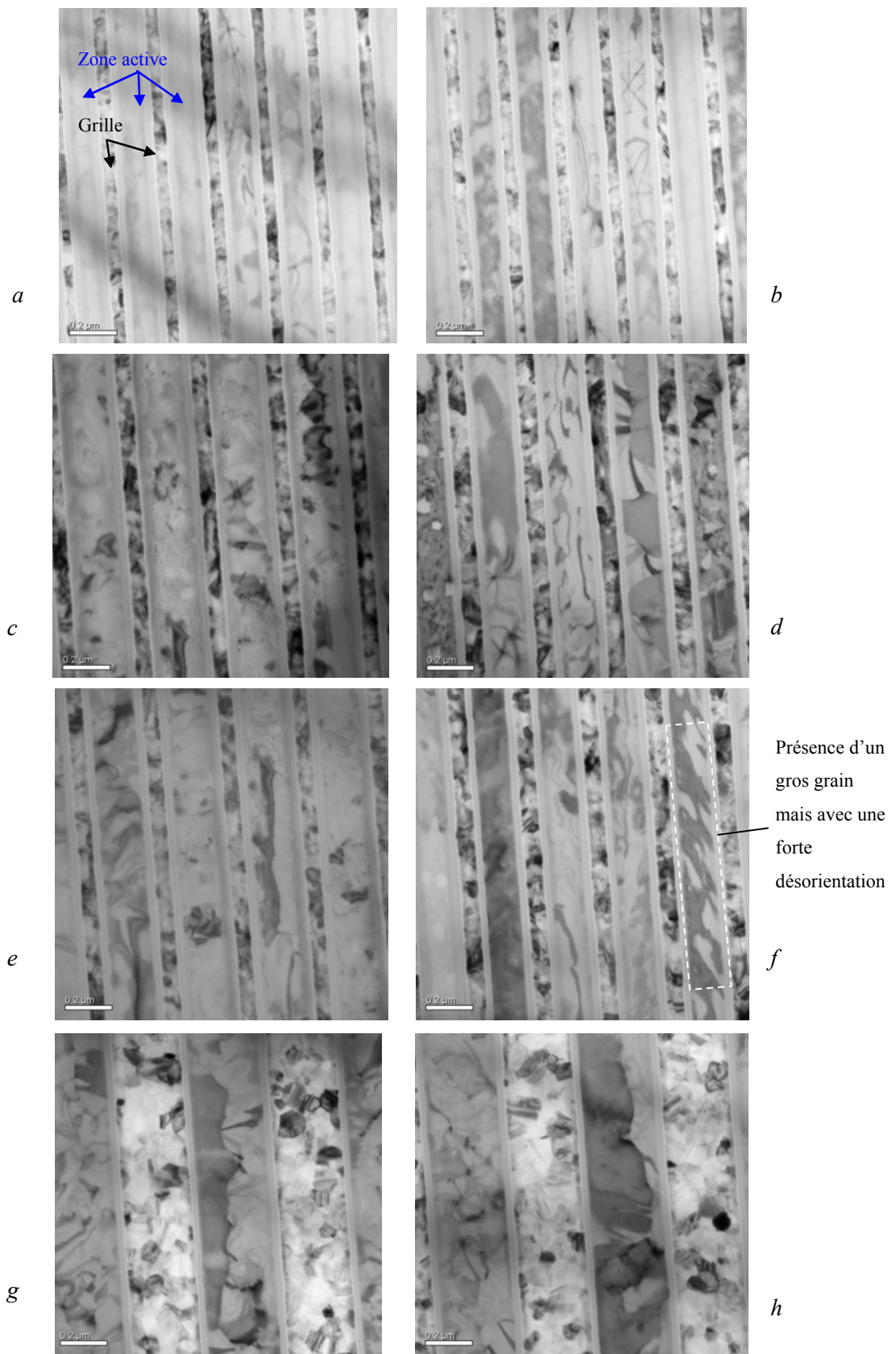


Fig. II-46: (a)(b) Grille de 65nm et zone active de 100nm. (c) Grille de 65nm et zone active de 186nm. (d) Grille de 88nm et zone active de 159nm. (e)(f) Grille de 88nm et zone active de 136nm. (g)(h) Grille de 298nm et zone active de 310nm.

Texture des grains

La texture des couches minces affecte de manière importante leurs propriétés électriques et mécaniques. Il existe plusieurs types d'orientations entre une couche mince et le silicium. Une texture aléatoire signifie qu'il n'y a aucune orientation préférentielle pour les grains. Une texture de fibre signifie qu'un axe cristallographique est parallèle à la normale du substrat. Enfin l'épitaxie est une croissance parfaitement orientée selon les trois directions cristallographiques. Dans le cas de l'interface NiSi/Si, il existe une autre relation cristallographique récemment découverte appelée axiotaxie [Detavernier03]. Elle correspond à la périodicité d'un plan cristallographique selon une dimension. Cette texture se caractérise par l'alignement unidimensionnel des plans de NiSi et du silicium.

A partir des structures présentées dans la partie précédente, plusieurs microdiffractions en mode nanoprobe (la taille du volume diffracté est de l'ordre de 10nm de diamètre) ont été réalisées sur les grains de NiSi, les plus gros se trouvant dans les zones actives. Il y a deux types de texture dans les zones observées : majoritairement la texture est identique à celle de la Fig. II-48 mais il existe un autre type de texture (cf. Fig. II-47). Le silicium se trouve en axe de zone  $\langle 001 \rangle$ . La structure cristalline du silicium est cubique avec  $a=5.43\text{\AA}$  et celle du NiSi est orthorhombique avec  $a=5.23\text{\AA}$ ,  $b=3.26\text{\AA}$  et  $c=5.66\text{\AA}$ . Le cliché de diffraction de la Fig. II-47 est difficilement indexable puisqu'il n'y a pas de rangée systématique pour NiSi. Cependant on identifie bien l'orientation du silicium  $\langle 100 \rangle$ .

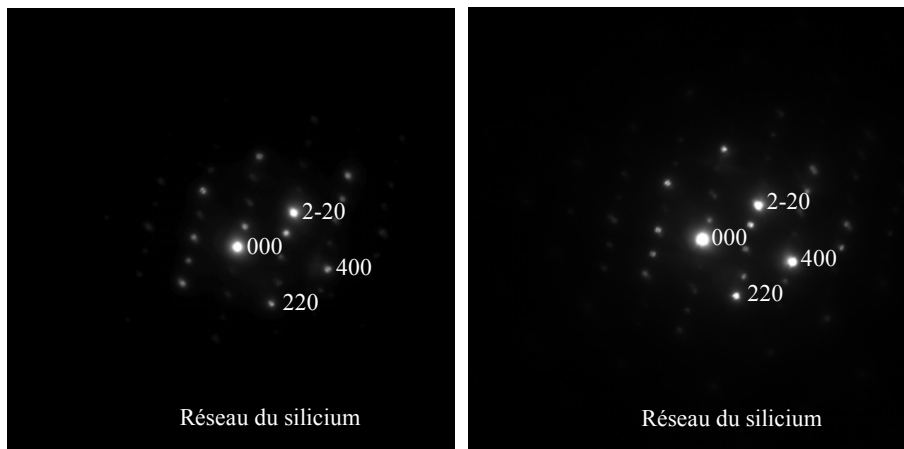


Fig. II-47: Microdiffraction sur deux gros grains de NiSi se trouvant dans une zone active et ayant même orientation cristallographique sur du silicium en axe de zone  $\langle 100 \rangle$ .

Concernant la relation d'orientation de la Fig. II-48, on observe que la relation cristallographique entre le réseau de silicium et celui de NiSi est un empilement de type rectangle-cube :

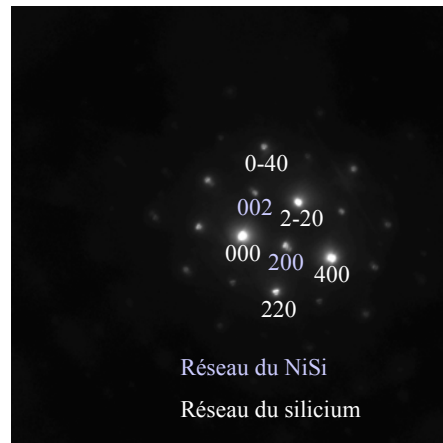


Fig. II-48: Microdiffraction sur deux gros grains de NiSi se trouvant dans une zone active et ayant même orientation cristallographique sur du silicium en axe de zone  $\langle 100 \rangle$ .

Relation d'orientation de la Fig. II-48 :

$$\begin{aligned} \langle 001 \rangle \text{ Si} // \langle 010 \rangle \text{ NiSi} \\ (400) \text{ Si} // (100) \text{ NiSi} \\ (040) \text{ Si} // (001) \text{ NiSi} \end{aligned}$$

Il apparaît que cet empilement permet de minimiser l'énergie interfaciale puisque la surface d'une maille de silicium est du même ordre de grandeur que celle d'une maille de NiSi. En effet, un plan de la maille de Si occupe  $29.48 \text{ \AA}^2$  alors qu'un plan de la maille de NiSi orienté  $\langle 010 \rangle$  occupe  $29.60 \text{ \AA}^2$ . Cette orientation cristalline caractéristique de NiSi, peut être aussi expliquée par une minimisation de l'énergie mécanique. En effet, il est connu que NiSi possède une forte anisotropie de dilatation thermique [Detavernier03, Barmon90]. Bien que le coefficient d'expansion thermique moyen soit assez faible, il y a une grande différence selon les axes des coefficients thermiques,  $\alpha_a = 40/^\circ\text{C}$ ,  $\alpha_b = -28/^\circ\text{C}$  et  $\alpha_c = 40/^\circ\text{C}$ . Ainsi certains grains sont en compression et d'autres en tension. Pour minimiser localement ce désaccord de dilatation thermique, la texture de NiSi doit statistiquement permettre d'orienter l'axe b normalement à la surface.

Notons que les mesures DRX en  $\theta$ - $2\theta$  de la partie 2.1 ne présentent pas de texture particulière puisqu'elles ont été réalisées sur des échantillons pleines plaques (sans motifs).

## 4. Mesure de rayon de courbure

### 4.1. Méthodes expérimentales par réflexion laser

Réalisé au laboratoire TECSN, Université d'Aix Marseille III, le schéma expérimental décrit en Fig. II-49 représente le banc optique du dispositif permettant de mesurer la courbure de l'échantillon pendant le recuit.

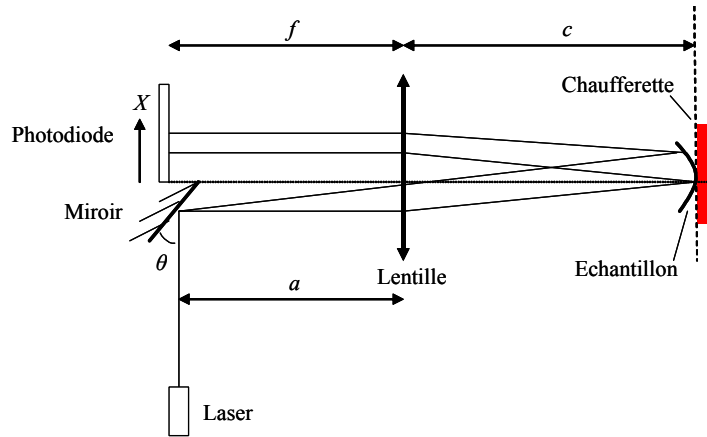


Fig. II-49: Schéma expérimental du dispositif permettant de mesurer le rayon de courbure.

Le faisceau du laser se réfléchit sur un miroir qui est placé dans le plan focal objet d'une lentille convergente, ce miroir mis en oscillation permet le balayage de l'échantillon sur la grande dimension par le spot laser. La photodiode et le miroir sont disposés de façon à pouvoir mesurer une large gamme de rayons de courbure avec une précision convenable [Labat98]. L'optique géométrique montre que le déplacement du spot réfléchi est une fonction linéaire de l'angle de rotation du miroir quand la déformation de l'échantillon est sphérique. Le rayon de courbure  $R$  de l'échantillon s'exprime en fonction des paramètres géométriques du dispositif :

$$R = -\frac{2(c(f-a) + fa)^2}{f^2 + 2(ca - af - cf)} \frac{1}{\frac{dX}{d\theta}} \quad \text{II-11}$$

où  $a$  et  $c$  sont respectivement les distances lentille – miroir et lentille – échantillon (cf. Fig. II-49),  $f$  est la distance focale. En mettant le miroir dans le plan focal objet de la lentille, la formule de  $R$  se simplifie, pour donner :

$$R = \frac{2f^2}{\frac{dX}{d\theta}} \quad \text{II-12}$$

Dans ce cas, le rayon de courbure de l'échantillon est proportionnel à l'inverse de la dérivée du déplacement du rayon réfléchi à travers la lentille sur la photodiode par rapport à l'angle de rotation du miroir.

## 4.2. Nature et préparation des échantillons

### 4.2.1. Expérience de courbure in-situ

Sur deux plaques non dopées, une épaisseur de 13nm et 26nm de nickel sont déposées par PVD sans TiN. Un amincissement mécanique permet de réduire le substrat à 130µm, puis une attaque chimique en face arrière supprime environ 10µm de couche écrouie. Cette étape de libération de



contraintes résiduelles appelée « *stress release* » permet d'éviter que, le recuit de la couche écrouie ne perturbe le rayon de courbure. Le recuit est réalisé sous un vide secondaire à  $1.10^{-6}$ - $1.10^{-7}$  Torr. L'échantillon à 26nm de nickel est recuit à  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  tandis que celui de 13nm subit plusieurs recuits isothermes.

#### 4.2.2. Expérience de courbure ex situ

Pendant les expériences permettant de réaliser les courbes de transformation, des mesures de courbures de plaques à plusieurs instants pendant le process permettent de suivre l'évolution des contraintes résiduelles dans la couche mince. Des recuits RTA1 avec des temps de 30 et 90 secondes et des recuits *spike* sont utilisés pour former le siliciure. Le RTA2 est réalisé à  $450^{\circ}\text{C}$  pendant 60 secondes. Les mesures de courbure sont faites après RTA1, gravure sélective et RTA2.

### 4.3. Recuit sous rampe de température constante

#### Cas général

L'évolution de la force  $F_w$  dans la couche mince (Fig. II-50) sous une rampe en température constante présente plusieurs étapes-clés dans la séquence d'apparition des phases du système Ni/Si. Le résultat de cette évolution est en accord avec les résultats expérimentaux de Tsai [Tsai99] mais aussi de Liew [Liew04].

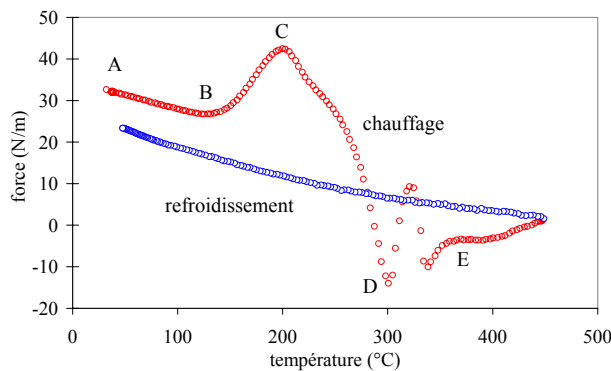


Fig. II-50: Evolution de la force totale par unité de largeur en fonction de la température pour un film de 26nm de Ni et une rampe en température de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

Initialement, à température ambiante, le dépôt du film de nickel crée une force de 35N/m. En supposant que la réaction n'a pas encore commencé, cette force représente une forte contrainte de traction dans le nickel (1.3GPa). L'évolution de la force pendant le recuit peut être décrite en quatre grandes étapes :

- Durant la première partie, de A vers B, « en dessous de  $130^{\circ}\text{C}$ , la force diminue linéairement en fonction de la température. Cette évolution est attribuée au comportement thermo-élastique du film

de nickel, car le coefficient de dilatation thermique du nickel est plus important que celui du silicium.

- Ensuite, de B vers C, l'augmentation de la force est attribuée à la croissance des grains de nickel. Ceci a été confirmé par des caractérisations en diffraction X couplées à la mesure de courbure.
- De C vers D, la force diminue et passe en compression, ceci résulte d'une compétition entre la relaxation due au comportement visqueux du nickel et la croissance de  $\text{Ni}_2\text{Si}$  qui génère une expansion volumique. L'inflexion de la pente correspond à l'apparition de  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$  qui pousse en compression. A  $300^\circ\text{C}$  (point D) le nickel est totalement consommé. A ce moment, si on suppose que la phase majoritaire est  $\text{Ni}_2\text{Si}$ , le rapport d'épaisseurs entre cette dernière et le nickel déposé étant connu, on obtient une valeur de contrainte en compression de  $-580\text{MPa}$ .
- Enfin, de D vers E, la séquence est plus compliquée, car il y a une apparition successive de plusieurs phases :  $\text{Ni}_2\text{Si}$ ,  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$  et  $\text{NiSi}$ . L'évolution en tension après le point D peut être expliquée par la présence temporaire de  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$ . Au point E, la phase  $\text{NiSi}$  a totalement consommé  $\text{Ni}_2\text{Si}$  et  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$  [Rivero04].

Ensuite après la formation de la phase  $\text{NiSi}$ , la force par unité de largeur devient égale à zéro. Ceci signifie que la contrainte de croissance est complètement relaxée. Pendant le refroidissement, l'évolution de la force est liée aux effets thermo-élastiques à basse température, alors qu'à haute température il y a en plus de la viscosité qui va relaxer la contrainte. Finalement, à température ambiante, la contrainte résiduelle est de l'ordre de  $620\text{MPa}$ .

### Discussion qualitative de l'influence de la température

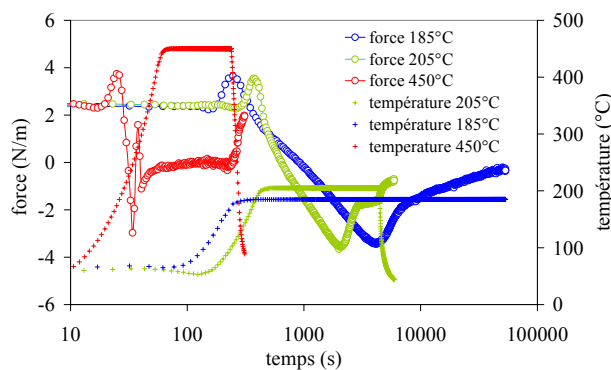


Fig. II-51: Evolution de la force totale par unité de largeur en fonction du temps de recuit pour un film de 13nm de Ni à température constante, après une lente montée en température.

Trois températures de recuit sont à présent étudiées sur la Fig. II-51. Pour tous les recuits, la croissance de grain commence pendant la montée en température, à relativement basse température. Ensuite, la vitesse de la croissance de  $\text{Ni}_2\text{Si}$  est complètement conditionnée par la température. Effectivement la formation de  $\text{NiSi}$  est terminée en 70 secondes lorsque la rampe atteint  $350^\circ\text{C}$  alors que la croissance de  $\text{Ni}_2\text{Si}$  n'a pas commencé à  $180^\circ\text{C}$ .

En comparant le recuit à 185°C et à 205°C, on voit que le temps nécessaire pour former Ni<sub>2</sub>Si est bien plus court pour le dernier. Une analyse plus fine, en partie IV permettra de modéliser la croissance de Ni<sub>2</sub>Si en tenant compte de la rampe, de la durée et de la température du recuit.

#### 4.4. Mesure de courbure après la formation

Une mesure sur le wafer avant le dépôt de nickel permet d'obtenir la courbure initiale du substrat. Pour les mesures suivantes, cette courbure sera retranchée aux valeurs obtenues, de manière à ne mesurer que la contribution du recuit. Sur tous les wafers, une épaisseur de 10nm Ni et 10nm TiN est déposée.

##### Mesure de courbure après dépôt métallique

La couche de TiN peut jouer un rôle dans l'évolution des contraintes du siliciure. En effet, si cette couche permet de limiter la diffusion d'oxygène à l'interface nickel/silicium, elle peut aussi modifier la diffusion des espèces à l'interface TiN/NiSi et par conséquent jouer un rôle sur la relaxation mécanique ou la croissance des grains. Après dépôt, le TiN est fortement en compression (-2,5 à -3GPa), et cette contrainte se relaxe difficilement même après de nombreux recuits jusqu'à 400°C, comme le montre la Fig. II-52(a).

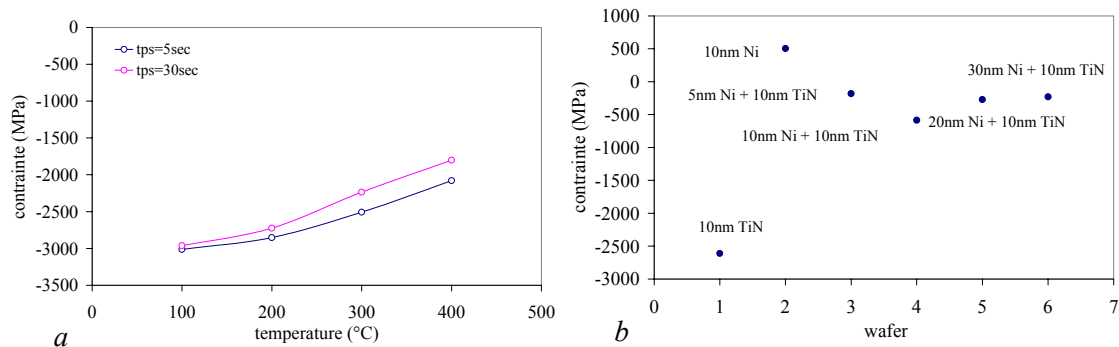


Fig. II-52: (a) Evolution de la contrainte de TiN en fonction des températures de recuit successif. (b) Contrainte de dépôt du Ni et TiN et de la combinaison des deux.

La contrainte de dépôt du nickel est en tension (cf. Fig. II-52(b)), il y a 500MPa dans 10nm de nickel. Ensuite, lorsque l'on mesure la contrainte de Ni+TiN, la contrainte totale est en compression mais sa valeur est inférieure à la moyenne des contraintes des deux matériaux pris séparément. Ceci est expliqué par le fait que lors du dépôt PVD, la microstructure de TiN diffère selon la nature du matériaux (substrat Si ou sur NiSi) sur laquelle elle croit. Notons que la contrainte de Ni déposé ici (500MPa) est très inférieure à celle des expériences de mesure de courbure in-situ en 4.3 puisque les cibles de nickel du dépôt PVD sont différentes.

Mesure de courbure après RTA1

Après le dépôt de 10nm de nickel, les wafers sont recuits à différentes températures (Fig. II-53). A 260°C, la siliciuration a déjà commencé mais la force est en compression à cause de la présence de TiN. Ensuite, plus la température du recuit est importante, plus la force tend vers des valeurs positives, la tendance de la courbe est expliquée dans le paragraphe suivant. Comme lors de l'étude de la résistivité, la transformation apparaît plus rapide pour des temps de recuit plus longs, ceci est visible par la mise en tension plus rapide pour le recuit à 90 secondes qu'à 30 secondes.

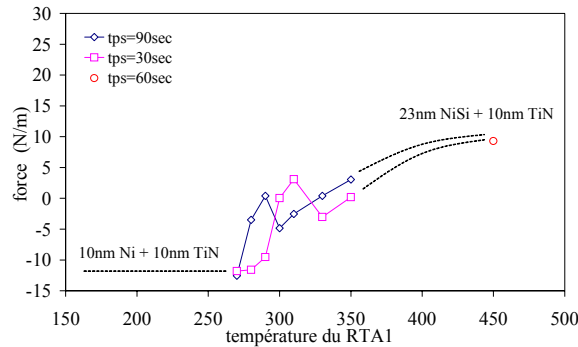


Fig. II-53: Evolution de la force totale dans la couche en fonction de la température de recuit du RTA1.

Finalement, un recuit à 450°C pendant 60 secondes montre que la force résiduelle résulte d'une moyenne entre la combinaison de la couche de TiN encore en compression à cette température et de la couche de NiSi en tension. La contrainte finale est de 280MPa avec une épaisseur d'environ 33nm.

$$\sigma_{moyen} = \frac{\sigma_{NiSi} t_{NiSi} + \sigma_{TiN} t_{TiN}}{t_{NiSi} + t_{TiN}}$$

avec  $\sigma_{NiSi}$  et  $\sigma_{TiN}$  respectivement les contraintes dans NiSi et TiN,  $\sigma_{moyen}$  la contrainte dans le film qui participe à la courbure du wafer et  $t$  l'épaisseur des couches. Connaissant  $\sigma_{NiSi}$  après la gravure sélective, on en déduit que la contrainte dans le TiN à 450°C est de l'ordre de -790MPa.

Mesure de courbure après gravure sélective

Après gravure sélective, la fraction du nickel qui n'a pas réagi à basse température et le TiN sont enlevés. L'évolution observée de la contrainte et de la force en Fig. II-54(a) et (b) représente la contribution de chaque phase : Ni<sub>2</sub>Si à basse température et NiSi à plus haute température.

Pendant la formation de Ni<sub>2</sub>Si, l'évolution de la contrainte résiduelle semble être de plus en plus en tension [Cacho05]. Pourtant il est connu que la variation de contrainte issue de la dilatation spécifique de changement de phase de Ni<sub>2</sub>Si est fortement en compression. Cependant, ici, la grandeur qui est mesurée est le résultat de la contrainte issue de la dilatation spécifique en compression et de la contrainte due aux dilatations thermiques du siliciure. Pour expliquer qualitativement ce mécanisme, il faut décomposer les différentes déformations à l'origine de la force résiduelle. Localement, dans la couche mince, la déformation est une somme de déformation élastique  $\epsilon^{el}$ , de déformation

viscoplastique  $\varepsilon^{vi}$  (fortement dépendante de la température), de déformation thermique  $\varepsilon^{th}$  et du changement de phase spécifique  $\varepsilon^{ph}$ . La déformation totale s'écrit :

$$\varepsilon^{to} = \varepsilon^{el} + \varepsilon^{th} + \varepsilon^{vi} + \varepsilon^{ph} \quad \text{II-13}$$

La déformation viscoplastique est activée selon un temps de relaxation qui dépend de la température. Pour les faibles températures, le temps de relaxation est relativement long, la forte contrainte en compression issue de la dilatation spécifique de changement de phase (appelé contrainte de formation) ne va pas pouvoir se relaxer, donc la contrainte résiduelle, qui est une somme de contrainte de formation négative et une dilatation thermique positive, est légèrement positive. Lorsque la température de recuit augmente, le temps de relaxation devient beaucoup plus court, donc la contrainte de formation devient de plus en plus faible tandis que la dilatation thermique devient forte car la température de recuit est plus forte. Ainsi la contrainte résiduelle de Ni<sub>2</sub>Si a tendance à augmenter avec les températures et/ou les temps de recuit.

Ensuite, la phase Ni<sub>2</sub>Si est consommée par NiSi ou des phases intermédiaires. La contrainte résiduelle en tension a tendance à diminuer ; la contrainte dans NiSi est quasiment linéaire avec la température de recuit. Ceci correspond grossièrement à un comportement thermo-élastique de NiSi : ce point sera développé plus en détail dans le Chapitre IV.

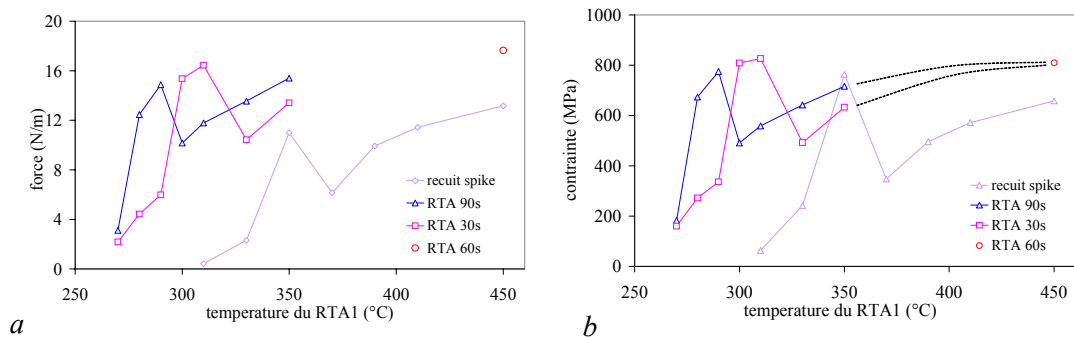


Fig. II-54: (a) Evolution de la force totale dans la couche en fonction de la température de recuit après la gravure sélective. (b) Grâce à des mesures par ellipsométrie, une estimation de l'épaisseur totale permet d'en déduire la contrainte dans la couche mince.

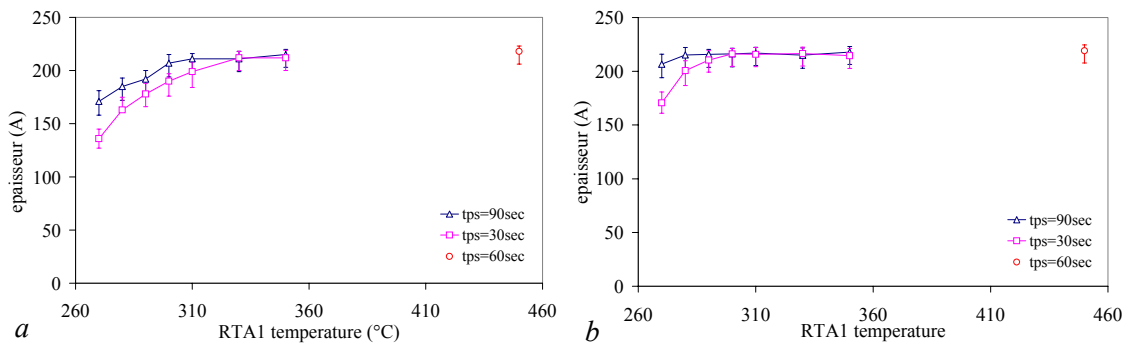


Fig. II-55: Mesure des épaisseurs totales (Ni+Ni<sub>2</sub>Si+NiSi) par ellipsométrie avant (a) et après (b) RTA2 pour les wafers recuits par RTA 30 et 90 secondes.

Mesure de courbure après RTA2

Un deuxième recuit, RTA2 à 450°C pendant 60s, est réalisé sur les wafers ayant subi la gravure sélective. Bien que toutes les plaques n'aient pas exactement la même épaisseur après la gravure sélective, cf. Fig. II-55, la contrainte résiduelle de NiSi après RTA2 est toujours la même.

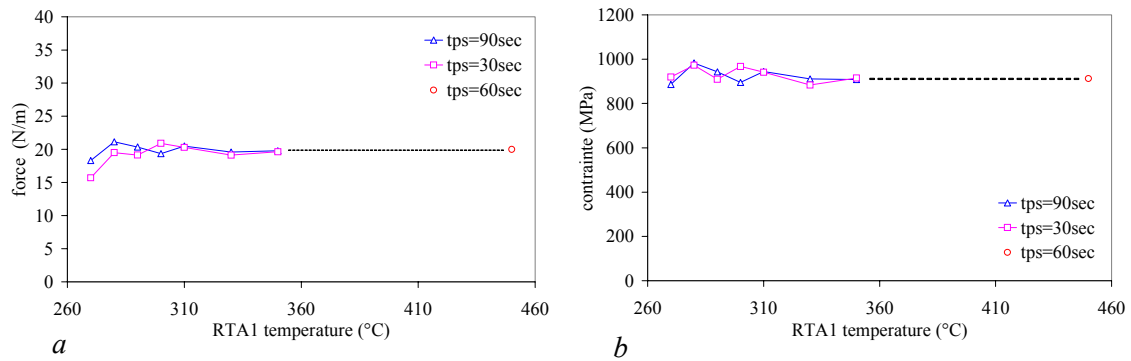


Fig. II-56: (a) Evolution de la force totale de NiSi en fonction de la température du RTA1 après un RTA2 à 450°C 60s. (b) Grâce aux mesures en ellipsométrie, l'épaisseur permet de déduire la contrainte dans la couche.

A basse température, à 290°C, du nickel a été consommé pendant la gravure, donc la force après RTA2 est légèrement inférieure à celle qui observée sur les autres wafers, ce qui donne un siliciure plus fin mais ayant la même contrainte que les autres.

Dans le procédé standard, la contrainte résiduelle de NiSi après RTA2 ne semble pas être influencée par l'histoire des différents recuits. Le dernier recuit semble effacer les écarts en contrainte de plaques ayant subi des traitements thermiques très différents, même si les épaisseurs de NiSi ne sont pas identiques.

## 5. Mesures de déformations locales

Les modifications locales ou globales des déformations dans les transistors CMOS ont des conséquences importantes pour les performances électriques. Avec l'augmentation de la densité d'intégration des dispositifs, une meilleure connaissance des contributions de chaque composant du transistor (spacer, grille polysilicium, siliciure...) devient nécessaire. Concernant les déformations à champ proche, le siliciure de la zone active est un élément dont la contribution est importante dans le canal du transistor lorsque celui-ci devient petit.

Dans le cadre d'une collaboration entre Paul-Henri Albarède de ALTIS Semiconductor et STMMicroelectronics, une étude en TEM sur les siliciures de nickel a permis d'évaluer les champs de déformation dans le silicium en lame mince. Dans cette étude visant à approfondir nos connaissances en termes de déformations locales dans les transistors CMOS, deux lamelles ont été réalisées. L'une selon une coupe transversale, et l'autre parallèlement à l'interface.

Une première partie de ce paragraphe détaille le principe de la diffraction électronique en faisceau

convergent et présente l'intérêt de son utilisation. Puis, après présentation de la méthodologie de préparation des lames minces par amincissement mécanique et de la mesure d'épaisseur, les déformations locales dans le silicium sont analysées pour les deux types de coupes.

### **5.1. Microscopie en faisceau convergent**

La diffraction électronique en faisceau convergent à grand angle (LACBED) est une des possibilités de diffraction en faisceau convergent (CBIM, CBED, Microdiffraction...). Dans la partie IV, des mesures de CBED seront présentées avec des validations par simulation numérique. Le CBED est une méthode focalisée où l'on vient mesurer localement des déplacements, rotations et splitting des lignes de HOLZ. Toutefois, pour interpréter les modifications élastiques relatives à la maille cristalline du silicium, il est nécessaire actuellement d'avoir des outils de simulation numérique.

Le LACBED est une méthode défocalisée qui permet de superposer l'image du cliché de diffraction du silicium et son image réelle sans mise au point. Cette technique permet de voir directement la rotation de certains plans cristallins du silicium dans une zone de l'ordre de la centaine de nanomètres. L'interprétation est plus facile que le CBED : en comparant les perturbations locales (dues à un motif, un matériau...) et un état de référence loin de la perturbation, il est possible d'évaluer la rotation des plans. Les résultats expérimentaux sont présentés ici.

#### **5.1.1. Principe expérimental du LACBED**

Quelques idées sur le principe sont rappelées ici, on se reportera pour plus de précisions à un ouvrage plus détaillé [Mornioli98]. Lorsqu'un faisceau d'électrons est convergent, il existe toujours des faisceaux élémentaires incidents en position exacte de Bragg avec le plan ( $hkl$ ) qui forment, dans le disque diffracté, des lignes d'excès ( $hkl$ ) et des lignes de défauts dans le disque transmis. Les lignes de défauts et d'excès peuvent se décomposer en deux catégories. Les lignes dynamiques sont des lignes assez larges et intenses constituées d'un système de franges dont l'interfrange dépend de l'épaisseur de l'échantillon. Elles correspondent à des indices de Miller ( $hkl$ ) de plans cristallins faibles. Les lignes cinématiques sont plus fines et moins intenses sans systèmes de franges. Elles correspondent à des indices de plans élevés. Ce sont ces lignes qui sont utilisées pour étudier les défauts cristallins et les déformations élastiques.

Par rapport à sa position eucentrique dans le microscope, l'échantillon est surélevé d'une position  $\Delta h$ , ce qui permet de séparer, dans le plan objet de la lentille objectif, les faisceaux diffractés et le faisceau transmis. Si on isole avec le diagramme de sélection d'aire le faisceau transmis, situé dans le plan image de l'objectif, alors dans le plan focal de l'objectif, il n'y aura que les lignes sombres de défauts ( $hkl$ ) et ( $-h-k-l$ ).

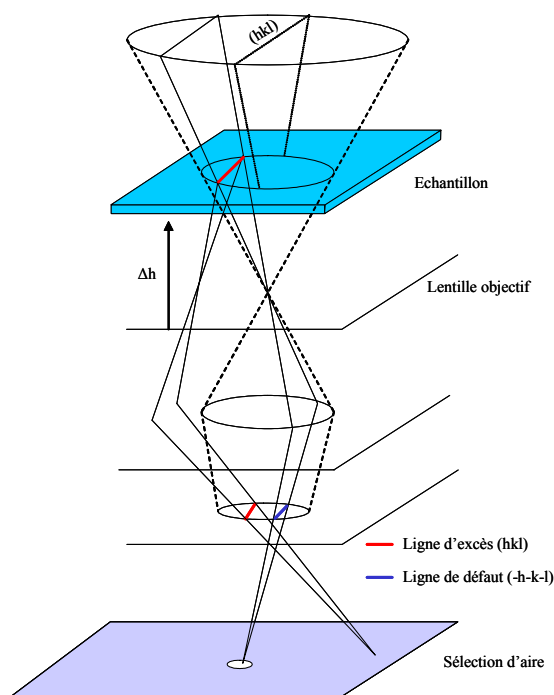


Fig. II-57: Vue schématique de la configuration du microscope lors des mesures LACBED.

Les lignes de défauts d'électrons en fond clair sont appelées lignes de Bragg car elles correspondent physiquement aux endroits de l'échantillon qui se trouvent exactement en position de Bragg. C'est le point fort de la technique : la présence simultanée d'informations sur l'espace direct et l'espace réciproque.

### 5.1.2. Le LACBED, un outil pour mesurer des déformations

En terme de techniques de diffraction électronique, plusieurs outils sont disponibles. Le CBED est une méthode qui donne une information sur le réseau cristallin à travers des rotations, translations et splits de lignes de HOLZ [Armigliato97]. Il existe a priori toujours une relation entre le tenseur des déformations du cristal et le cliché de diffraction. Le LACBED révèle aussi les déformations à travers des déplacements et splits (ou dédoublement) des lignes cinématiques avec l'information de la localisation spatiale en plus.

Un changement de la distance interréticulaire ou de l'inclinaison des plans de diffraction, défini par un vecteur déplacement  $\mathbf{R}$ , engendre une rotation des lignes de Bragg sur le cliché LACBED. Il existe trois types de rotation des plans de diffraction dans l'échantillon représenté sur la Fig. II-58. Si le faisceau d'électrons est parallèle à l'axe de rotation, alors la ligne diffractée subit une rotation. Si le faisceau d'électrons est perpendiculaire à l'axe de rotation, alors la ligne de diffraction subit une translation. Dans le cas où le faisceau d'électrons se trouve hors de ces deux conditions particulières, alors le plan diffracté subit une rotation et une translation.



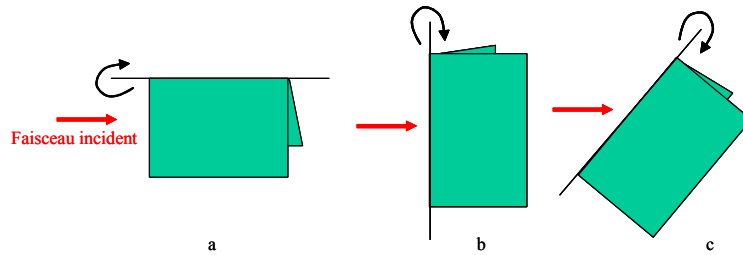


Fig. II-58: Description schématique des orientations des plans cristallographiques qui diffractent par rapport au faisceau incident. Les lignes diffractées vont subir respectivement un déplacement (a), une rotation (b) et les deux (c) [Duan94].

Ces signatures mécaniques du cliché de diffraction ont été étudiées sur de nombreux systèmes. Sur des structures relativement simples telles les hétérostructures Si/SiGe [Duan94], où la distribution des déformations a une formulation analytique, il est possible de relier directement les rotations et déplacements de n'importe quelles lignes de Bragg ( $hkl$ ) avec le désaccord de maille paramétrique du silicium. De la même manière, dans le cas d'un système plus complexe, les déformations localisées dans le silicium qui sont dues à une implantation d'hélium [Gambetta00] ont été étudiées. Dans ce cas précis, même les déformations plastiques perpendiculaires à la surface sont mises en évidence. Lorsque dans l'épaisseur de la lamelle, il existe des hétérogénéités comme des puits quantiques [Jacob01] ou une couche irradiée en Ar due à la préparation FIB [Jacob03], alors il y a des déformations localisées dans l'épaisseur dans la direction parallèle au faisceau incident. Cette localisation génère, comme une faute d'empilement, un split des lignes. Ce split est dû à un déphasage de  $\alpha=2\pi\mathbf{g}\cdot\mathbf{R}$  entre l'amplitude des faisceaux traversant les différentes couches. Ce résultat se retrouve facilement en traçant les *rocking curves* de simulation dynamique ou cinétique. Cependant, même pour les couches homogènes, après préparation de la lamelle par FIB ou amincissement mécanique tripode, il existe une relaxation des contraintes due à la création de nouvelles surfaces libres. Cette distribution inhomogène des déformations dans l'épaisseur de la lamelle est aussi responsable du split des lignes diffractées. Ce résultat a été montré rigoureusement avec des simulations dynamiques en LACBED par Heinrich [Heinrich02]. Pourtant, en LACBED, pour simuler tout le cliché de diffraction du cristal déformé, il est nécessaire de connaître précisément l'intégralité du champ de déplacement. Ceci nécessite de pouvoir décrire le problème mécanique de manière analytique et d'introduire la relaxation due aux bords libres, mais en pratique cette approche se limite à quelques systèmes simples. Toutefois, en négligeant les effets de surface, le problème revient à une distribution en deux dimensions, et cette approche simplifiée permet d'obtenir de bons résultats. Comme dans le cas d'une distribution des déformations sous une structure LOCOS [Wu99], les simulations dynamiques correspondent relativement bien au cliché expérimental obtenu en LACBED.

## 5.2. Résultats LACBED

### 5.2.1. Mesure de l'épaisseur de la lamelle

Il existe une relation entre l'expression de l'intensité diffractée et l'épaisseur de la lame cristalline en utilisant les modulations des franges bidimensionnelles. En conditions de deux ondes (voir l'annexe), l'intensité des lignes dynamiques se décrit grâce à des *rocking curves* dont l'expression de l'intensité diffractée  $I_g$  est :

$$I_g = E(s) \sin^2 X(s, t)$$

avec  $E$  une fonction enveloppe qui dépend du vecteur excitation  $s$  (écart à la position de Bragg),  $X$  est l'argument de la fonction oscillante qui dépend de  $s$  (l'écart à la position de Bragg) et de l'épaisseur de la lamelle  $t$ .

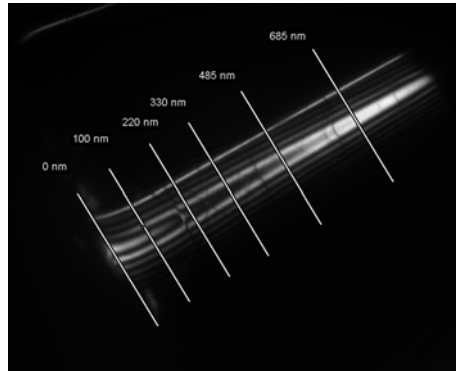


Fig. II-59: Epaisseur de l'échantillon en fonction de la profondeur du biseau.

Lorsque l'on n'est pas en condition exacte de Bragg, l'intensité diffractée varie et le système de franges que l'on obtient est relié à des paramètres expérimentaux. En dérivant l'intensité par rapport à l'écart à la position de Bragg, on obtient avec une grande précision les lieux caractéristiques des systèmes de franges et une relation avec l'épaisseur de l'échantillon. Cette méthodologie a été appliquée ici et montre que l'échantillon présente un gradient relativement faible, 175nm sur le haut du substrat et 250nm à 800nm de profondeur (Fig. II-59). Par ailleurs, des mesures identiques ont été réalisées à plusieurs autres endroits de la lame et il n'y a pas de gradient important en haut du substrat sur toute la longueur de la lamelle, ce qui est en accord avec le mode de préparation *tripode*.

### 5.2.2. Nature des échantillons

Pour cette étude, une plaque avec des transistors de technologie 65nm a été réalisée. Après le procédé standard de siliciuration, des couches de SiN et d'oxyde sont déposées. Ensuite la plaque est arrêtée au premier niveau de métallisation. Seuls des transistors dopés N ont été observés. La structure choisie pour faire les lamelles est la structure TEM : transistors très longs séparés par de grandes zones actives.

La préparation des lames TEM est faite par polissage mécanique intégral (méthode *tripode*). Un

premier amincissement grossier permet de descendre jusqu'à  $0.5\mu\text{m}$  en modifiant progressivement la granularité des draps. Puis l'amincissement final se fait avec un feutre de  $10\text{nm}$  de rugosité à l'aide de silice colloïdale. Le grand intérêt de cette technique est d'obtenir de grandes régions observables (plusieurs millimètres), avec une géométrie très régulière et favorable à tous types d'observations. Elle permet en outre l'obtention de lames minces qui ne sont quasiment pas amorphisées en surface (rapport épaisseur cristalline/épaisseur totale très proche de 1, contre 0.5 dans certaines lames FIB). Enfin, la réalisation d'un double biseau croisé (un angle sur chaque face, tourné de  $90^\circ$  entre les deux faces) permet d'obtenir toute une gamme d'épaisseurs suivant une plage de plans de coupe successifs dans le cas de motifs répétitifs.

### 5.2.3. Coupe transversale

#### Famille de plans (220)

Dans cette coupe, à un endroit donné, l'amincissement a créé une rupture adhésive à l'interface Si/NiSi. Cet endroit particulier permet de bien montrer qu'il n'y a aucune déformation locale et résiduelle dans le silicium en absence de la couche de siliciure. La Fig. II-60(a) montre le vide entre le substrat et NiSi ; les lignes du cliché de diffraction relatives aux plans (220) et (440) près de l'interface ne sont pas modifiées (il n'y a pas de courbure des lignes).

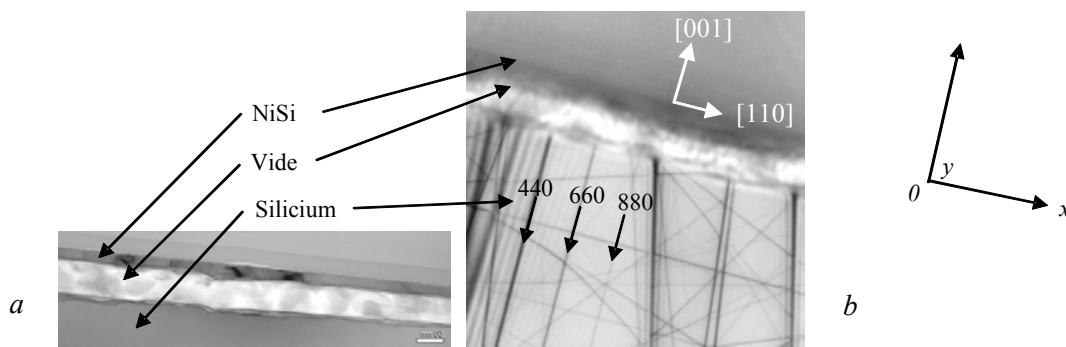


Fig. II-60: (a) Image d'un décollement de l'interface Si/NiSi. (b) Lignes de diffraction dans le silicium sur cette zone. Aucune ligne de diffraction n'est modifiée à l'interface ce qui signifie que le silicium à cet endroit n'est pas déformé.

On montre en simulation dynamique que la déformation du silicium change le potentiel du cristal et modifie donc les vecteurs propres en tenant compte d'un nouveau déphasage qui est proportionnel à  $\mathbf{g}\cdot\mathbf{R}$  avec  $\mathbf{R}$  le vecteur déplacement dans le repère du réseau et  $\mathbf{g}$  la ligne de Bragg. En suivant le plan (220), les perturbations de cette ligne sont dues aux composantes  $R_{100}$  et  $R_{010}$ . On parlera dans la suite de rotation autour de la direction [100].

Sur la Fig. II-61, une large zone active est inspectée. Les 15 premiers clichés correspondent à une grande zone active longue de  $250\text{nm}$ , les 10 suivants sont situés près d'une série de transistors  $280\text{nm}$  espacés de  $280\text{nm}$ . Dans la zone active, il apparaît que la contribution des déformations du siliciure transmises au silicium n'est pas uniquement biaxiale. En effet, le cas d'un simple état biaxial

n'engendrerait pas de rotation autour de [100] pour la famille des plans (220). Pour les couches amorphes par exemple déposées sur substrat, chaque section de la lamelle  $zOy$  est un plan de symétrie, et le silicium est en déformation plane. Ici, la distribution du champ de déformation est plus complexe. L'écart  $\beta_{440}$ ,  $\beta_{660}$  et  $\beta_{880}$  à leur position de Bragg respectif  $\theta_{440}$ ,  $\theta_{660}$  et  $\theta_{880}$  des plans (440) (660) et (880) signifie qu'il existe dans l'épaisseur de la lamelle un changement d'orientation du plan  $yOz$  sous la forme de termes de déformation normale et de cisaillement. Cette déformation provient du fait que plusieurs grains peuvent être présents dans l'épaisseur de la lamelle : si ces grains ont des orientations différentes, il existe alors localement de fortes hétérogénéités dues à du cisaillement. D'autre part les joints de grains peuvent être inclinés selon  $yOz$ , générant aussi un cisaillement dans le silicium.

A l'endroit où la famille des plans (220) diffracte, leur écart  $\beta$  à la position de Bragg est modifié. En effet, au départ, cet écart est positif, il existe aussi un gradient spatial car  $\beta_{880} < \beta_{660} < \beta_{440}$  et lorsque l'on se déplace, on visualise progressivement une inversion de signe, en passant par un état présentant une rotation nulle autour de l'axe [100]. Notons aussi ici que le silicium subit cette rotation sur une profondeur de l'ordre de grandeur de quelques dizaines de nanomètres. Cette profondeur de perturbation semble liée à l'écart angulaire  $\beta$ . Plus la rotation  $\beta$  est importante, plus la profondeur de perturbation est importante.

Lorsqu'on étudie l'effet de la grille, il semble que, de part et d'autre de celle-ci, l'effet du siliciure fait aussi subir une rotation  $\beta$  dans le silicium même pour une zone active de l'ordre de 280nm. Cependant sous la grille, aucune rotation n'est observée, ce qui signifie que la contribution du polysilicium, du siliciure de grille et de la couche SiN ne transmet pas de rotation autour de l'axe [100]. Cependant la grille est particulièrement longue par rapport à la zone d'influence des perturbations du champ des siliciures de zone active. Comme le montre l'avant-dernière photo de la Fig. II-61, en bord de zone active, sous le spacer, la perturbation  $\beta_{660}$  n'est pas négligeable. Cette contribution est difficilement prévisible puisqu'elle est issue d'un arrangement de grains situés dans la zone active.

Il est possible de faire une analyse plus qualitative de ces clichés de LACBED avec la méthodologie suivante (cf. Fig. II-62). Pour commencer, l'image de diffraction et l'image réelle n'étant pas calibrées, il faut calibrer en angle ou en  $m^{-1}$  l'image de diffraction. L'écart entre les plans (220) et (440) correspond à  $\theta_{220}=0,29^\circ$ . Ainsi chaque écart à la position de Bragg  $\beta_{440}$  est mesuré en fonction d'une position sur l'image réelle. Celle-ci est finalement calibrée en prenant une référence connue comme l'épaisseur de siliciure.

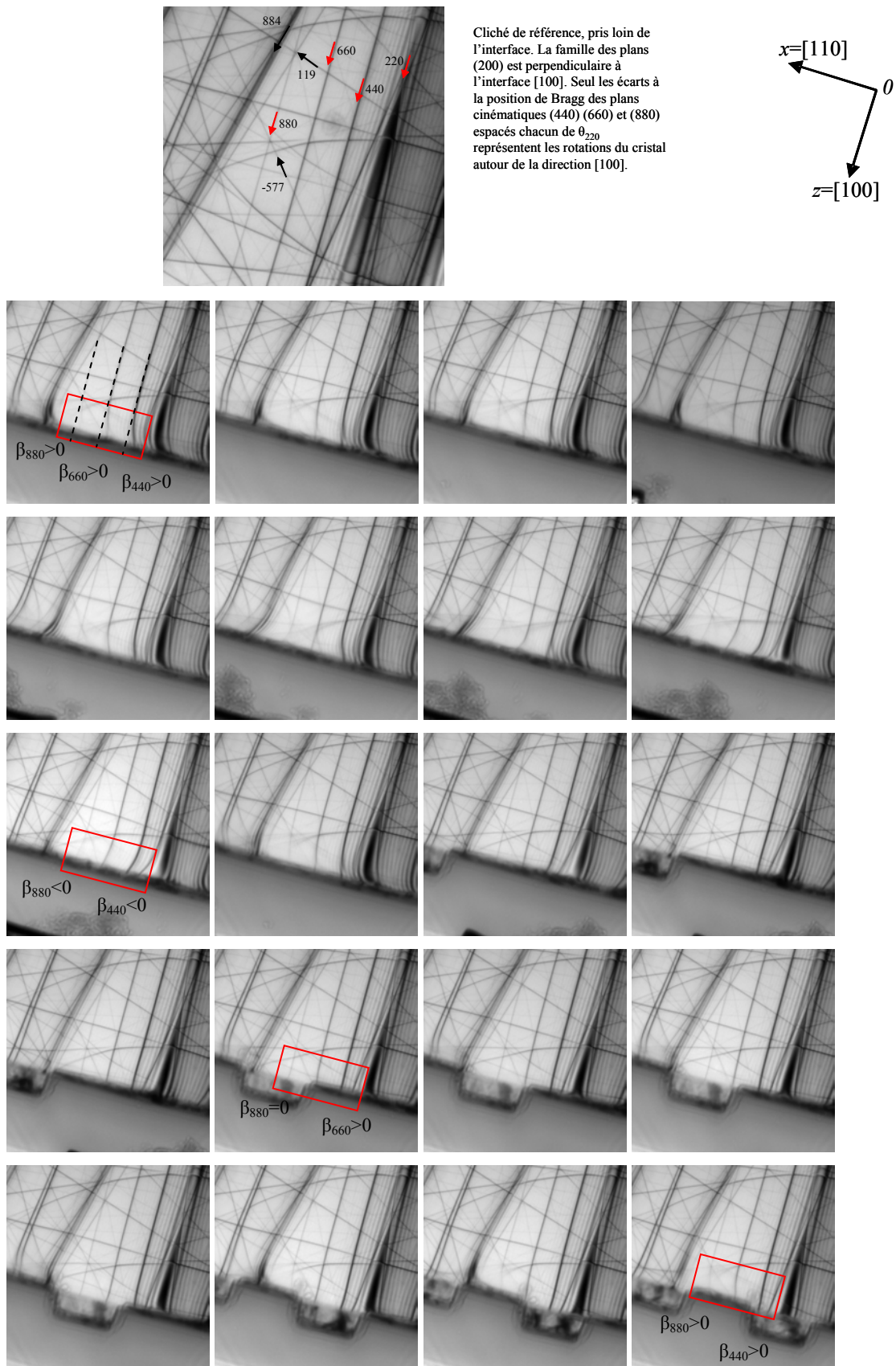


Fig. II-61: Analyse LACBED (220) le long d'une large zone active et sous un transistor 280nm. Selon la position de diffraction des séries de plan (440) (660) et (880), l'écart à leur position de Bragg est relatif à une rotation de corps rigide du cristal autour de [100]. Les lignes pointillés sont les positions de Bragg des plans.

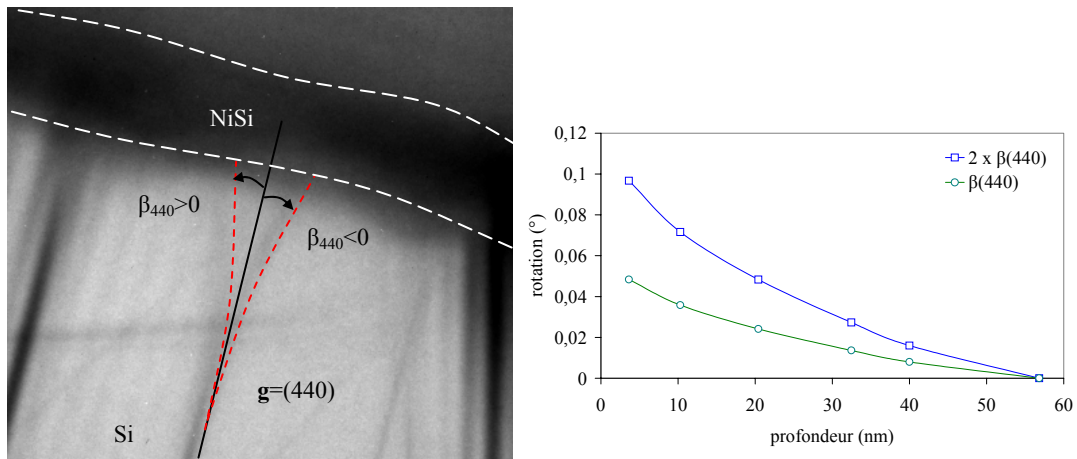
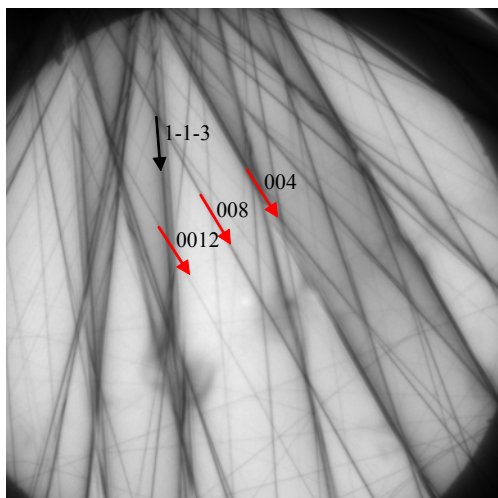


Fig. II-62: Analyse LACBED (220) sous le film de siliciure. Le plan (440) subit une rotation autour de [110] dans deux sens opposés ce qui signifie que deux grains sont présents dans l'épaisseur de la lamelle et induisent des efforts opposés dans le substrat.

Familles de plan (004)

Une autre famille de plan permet d'interpréter facilement les sollicitations dans le silicium. Les plans (004), (008) et (0012) sont parallèles à la direction [110]. Lorsque ces plans subissent une rotation autour de [110], alors les lignes sont décalées par rapport à leur position de Bragg. De la même manière que précédemment, le déphasage  $\mathbf{g}\cdot\mathbf{R}$  est différent de zéro seulement lorsque  $R_{001}$  est non nul. La Fig. II-63 montre l'évolution de ces plans en fonction de la profondeur dans le silicium sous une grille 65nm. Lorsque le plan (008) est situé à 150nm de l'interface, il n'y a pas de modification de la ligne, puis lorsque ce plan se rapproche, sous les siliciures, la ligne subit un écart de  $\beta_{008}$  par rapport à sa position de Bragg et la ligne devient plus floue et même « splittée » à certains endroits. Le dédoublement des lignes peut être dû à de la relaxation des surfaces libres de la lamelle (celle-ci devient particulièrement marquée lorsque l'on se rapproche de l'interface NiSi/Si).



Cliché de référence, pris loin de l'interface. La famille des plans (004) est parallèle à l'interface [100]. Seul les écarts à la position de Bragg des plans cinématiques (004), (008) et (0012) espacé chacun de  $\theta_{004}$  représentent les rotations du cristal autour de la direction [110].

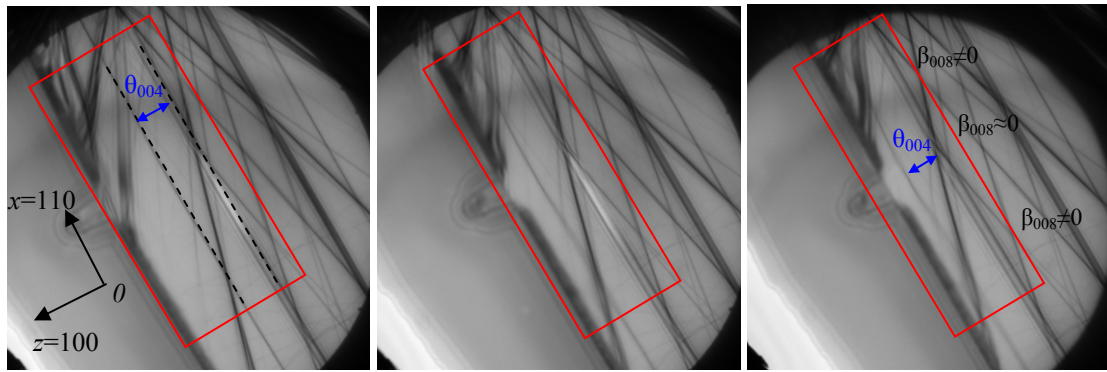


Fig. II-63: Analyse LACBED (008) sous un transistor 65nm. Loin de la surface, l'écart angulaire entre (004) et (008) est  $\theta_{004}$  mais cet écart est modifié lorsque l'on se rapproche de l'interface. Sous la grille à 50nm de profondeur, il n'y a quasiment pas d'écart à la position de Bragg tandis que sous les zones actives, on distingue un déplacement des lignes (008).

Il semble encore une fois que, dans ce système, la principale sollicitation soit due au siliciure. La profondeur de perturbation (rotation autour de [110]) est plus importante que pour la rotation autour de [100] puisqu'elle peut atteindre 100nm sous l'interface. De la même manière, sous la grille, cette rotation semble être très atténuée.

#### Autres familles de plans

Cette fois-ci sur la Fig. II-64, une simple zone active séparée de deux STI est analysée. L'image TEM montre de nombreux contrastes dans le silicium juste sous le NiSi correspondant à des écarts de conditions de diffraction du cristal. Ceci est dû à la texture de NiSi et plus particulièrement d'un petit grain dont l'orientation est très différente de ses voisins. Notons ici que sous la convergence du faisceau, l'oxyde du STI se densifie et relâche toutes ses contraintes de formation, donc seule la contribution du NiSi est responsable de la distorsion du cristal de silicium.

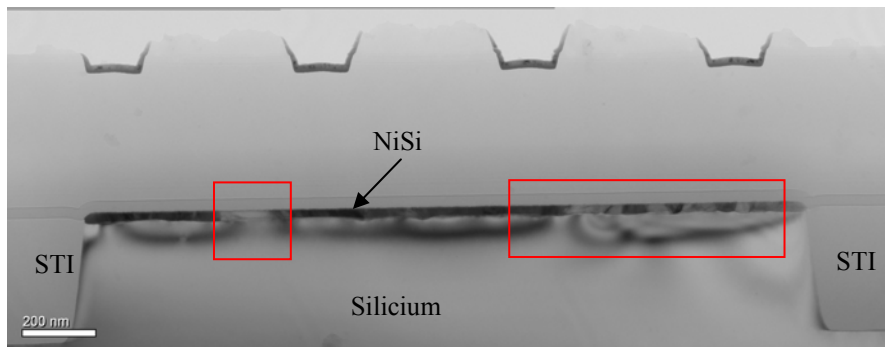
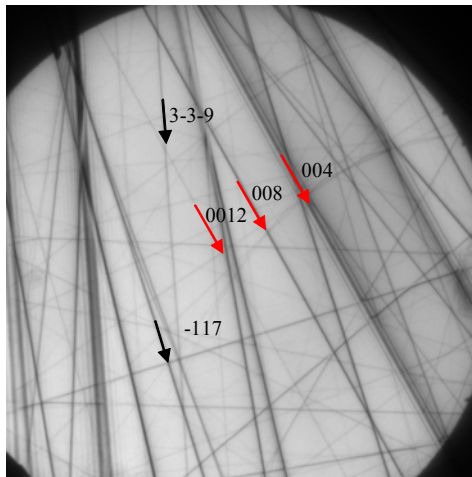


Fig. II-64: Image TEM d'une zone active séparée de deux STI. Dans les rectangles se trouvent des grains de NiSi ayant des orientations cristallographiques très différentes de leur voisin (le contraste de diffraction est plus clair)

La ligne de Bragg (008) est rapproché de plus en plus de l'interface NiSi/Si. On visualise sur la Fig. II-65 le rectangle correspondant à une zone de perturbation importante, due à un grain fortement désorienté.



Cliché de référence, pris loin de l'interface. La famille des plans (004) est parallèle à l'interface [100].

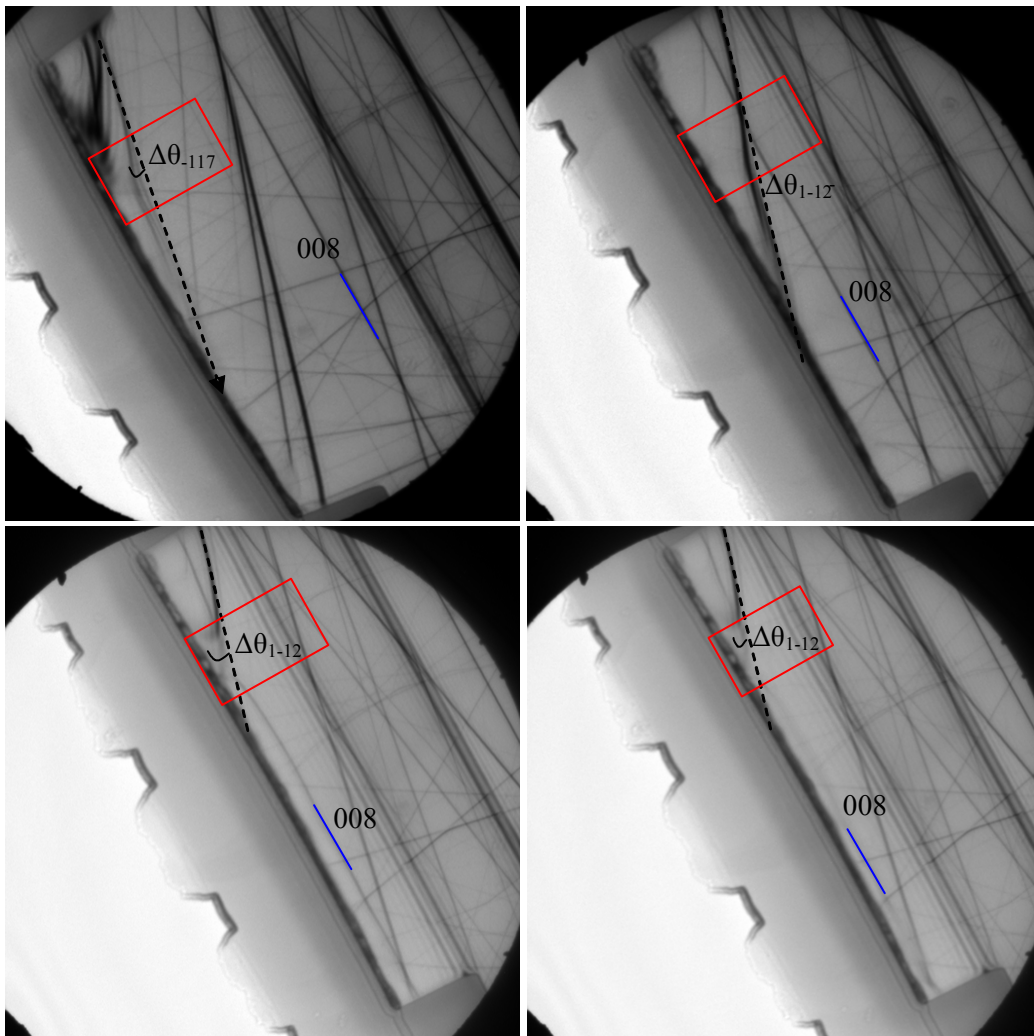


Fig. II-65: Analyse LACBED (008) sous une zone active entre deux STI. Le plan (008) est perturbé au voisinage d'un grain de NiSi particulier (rectangle), il disparaît complètement à 25nm de profondeur (dernière photo). Les autres plans (-117) et (1-12) subissent aussi des déplacements à leur position de Bragg à cause de ce champ de déformations.



De part et d'autre du rectangle de la Fig. II-65, les plans ne semblent pas affectés, donc la zone de perturbation est relativement petite, de l'ordre de 200nm de profondeur sur 150nm de large. Les plans (1-12) et (-117) subissent des écarts à leur position de Bragg lorsqu'ils sont dans le rectangle, cependant il est difficile de calculer analytiquement la déformation ou la rotation du cristal nécessaire pour obtenir de tels écarts.

#### 5.2.4. Coupe en vue de dessus

Sur la même structure, une coupe en vue de dessus permet de faire du LACBED à travers les transistors. On s'intéresse maintenant à la famille de plans (220). La Fig. II-66 montre que ces plans ne semblent pas perturbés lors du passage sous la grille, ceci confirme l'hypothèse de déformation plane utilisée dans les simulations mécaniques sur des transistors très longs. Cependant, dans les zones actives, on observe de légères perturbations qui sont localisées sous certains grains. Comme cette rotation des plans autour de [110] est intégrée sur toute l'épaisseur de la lamelle, elle est difficilement quantifiable. Cependant, pour des plans transverses, il y a des rotations plus nettes du cristal à l'interface NiSi/Si sous les spacers. Ceci est dû à l'arrêt de la zone siliciurée. Une partie des déformations due à la dilatation thermique du NiSi est transmise au silicium sous la grille.

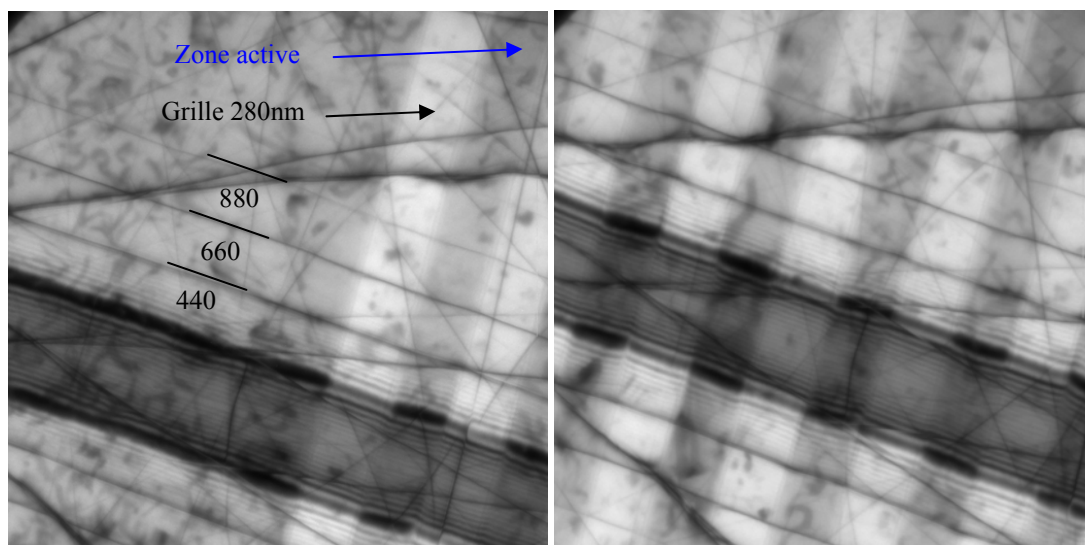


Fig. II-66: Analyse LACBED (440) en vue de dessus sur des grilles et des zones actives de 280nm. Les plans (440), (660) et (880) ne sont pas perturbés au passage d'une grille.

Notons ici que les lignes dynamiques (220) sont très sensibles à l'épaisseur de silicium cristallin puisque le contraste est plus fort sous le NiSi que sous la grille.

### 5.3. Conclusions du LACBED

Les expériences LACBED sont très riches en informations pour déterminer les déformations locales dans le silicium. Dans cette partie, l'analyse qualitative des clichés a permis d'aboutir à différentes conclusions :

- Dans le système étudié, le siliciure semble être à l'origine de la majorité des déformations observées dans le silicium. Du fait de la nature polycristalline de NiSi et de sa forte anisotropie de dilatation thermique, de fortes hétérogénéités dans la couche mince ont été observées.
- Les plans perpendiculaires à la surface sont perturbés uniquement sous le siliciure. Les écarts à leur position de Bragg relative à des rotations autour de [100] montrent que toutes les configurations de déformations sont présentes dans le silicium (i compris celle du mouvement de solide rigide de la lamelle). Ainsi, certains grains vont transmettre des contraintes en tension, d'autres en compression et il existe même des zones d'annihilation des déformations. La profondeur de perturbation dépend de l'intensité de la rotation du cristal mais elle se situe autour de 50nm.
- Les plans parallèles à l'interface relative à des rotations autour de [110] montrent aussi la nature polycristalline de NiSi. Certains grains ayant de fortes désorientations induisent des perturbations dans le silicium sur quelques centaines de nm. Sous la grille, ces plans ne sont pas affectés.
- Finalement, en vue de dessus, on peut voir l'importance de l'interface NiSi/Si sous les spacers en termes de déformation locale puisque les plans transverses à la direction de la grille ont de forts gradients de rotation au passage de cette interface. Ceci se justifie certainement par la présence de déformations de cisaillement importantes à cet endroit.

## 6. Conclusion générale du chapitre

De nombreuses expériences de recuit ont permis de mettre en évidence la séquence de formation du système Ni/Si : consommation du nickel, croissance de la phase Ni<sub>2</sub>Si puis consommation de cette dernière et croissance de NiSi. Des paramètres cinétiques ont pu être extraits grâce à un modèle de diffusion séquentielle. Ensuite, des analyses microstructurales et physico-chimiques montrent la nature polycristalline de NiSi et permettent d'évaluer sa rugosité. Enfin, des mesures de déformations locales par LACBED mettent en évidence la complexité de la distribution des déformations dans le silicium sous les zones siliciurées.

Il s'agit maintenant, dans le chapitre suivant, de développer un modèle de siliciuration capable de simuler la séquence des phases et de reproduire le comportement mécanique de la couche mince pendant sa formation. A partir des observations expérimentales rapportées dans ce chapitre, des hypothèses seront avancées pour construire le modèle de siliciuration.

## Références

- [Aime04] D.Aime, B.Froment, F.Cacho, V.Carron, S.Descombes, Y.Morand, N.Emonet, F.Wacquand, T.Farjot, S.Jullian, C.Laviron, M.Juhel, R.Pantel, R.Molins, D.Delille, A.Halimaoui, D.Bensahel et A.Souifi, Work function tuning through dopant scanning and related effects in Ni fully silicided gate for sub-45nm nodes CMOS, IEDM, (2004), pp. 87-90
- [Armigliato97] A.Armigliato, R.Balboni, A.Benedetti, S.Frobboni, A.Tixier et J.Vanhellemont, Strain measurements in thin film structures by convergent beam electron diffraction, Journal de Physique III, 7, (1997), pp. 2375-2381
- [Barmin90] S.M.Barmin et A.A.Frolov, Soviet phys. solid state, 32, (1990), pp. 897
- [Cacho05] F.Cacho, D.Aime, F.Wacquand, B.Froment, G.Cailletaud, H.Jaouen, S.Minoret, A.Souifi, P.Gergaud et O.Thomas, Kinetic analysis and correlation with residual stress of the Ni/Si system in thin film, Thin films - stresses and mechanical properties XI, MRS proceedings vol. 875, Spring 2005, O14.5
- [Detavernier03a] C. Detavernier, A.S. Ozcan, J. Jordan-Sweet, E.A. Stach, J. Tersoff, F.M. Ross, et C. Lavoie, An off-normal fibre-like texture in thin films on single-crystal substrates, Nature 426, (2003), pp. 641-645
- [Detavernier03b] C.Detavernier, C.Lavoie et F.M.d'Heurle, Thermal expansion of the isostructural PtSi and NiSi: Negative expansion coefficient in NiSi and stress effects in thin films, Journal of applied physics, 93, (2003), pp. 2510-2515
- [Duan94] X.F.Duan, D.Cherns et J.W.Steeds, Effects of elastic relaxation on large-angle convergent-beam electron diffraction from cross-sectional specimens of Ge<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub>/Si strained-layer superlattices, Philosophical magazine A, 70, (1994), pp. 1091-1105
- [Gambetta00] F.Gambetta, S.Frabboni, R.Tonini et F.Corni, Large angle convergent beam electron diffraction strain measurements in high dose helium implanted silicon, Materials science and engineering B, 71, (2000), pp. 87-91
- [Gonchond05] J.P.Gonchond, C.Wyon, F.Cacho, G.Braeckelmann, G.Rolland, L.Kwakman, Y.Tsach, D.Agnihotri et J.Formica, Combined XRR and R<sub>s</sub> Measurements of nickel silicide films, International Conference on Characterization and Metrology, (2005), pp. 182-186
- [Heinrich02] H.Heinrich, A.Vananti et G.Kostorz, Stress fields near interfaces of aluminium-based metal-matrix composites, Philosophical magazine A, 82, (2002), pp. 2269-2285
- [Jacob01] D.Jacob, Y.Androussi et A.Lefebvre, LACBED measurement of the chemical composition of a thin In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub> As layer buried in a GaAs matrix, Ultramicroscopy, 89,

- (2001), pp. 299-303
- [Jacob03] D.Jacob et A.Lefebvre, Interpretation of unexpected rocking curve asymmetry in LACBED patterns of semiconductors, Ultramicroscopy, 96, (2003), pp. 1-9
- [Labat98] S. Labat, Contraintes et déformations dans des multicouches de Au/Ni(111) : rôle des interfaces et de la microstructure, Thèse, Université, Aix-Marseille III, (1998)
- [Liew04] K.P.Liew, R.A. Bernstein et C.V.Thompson, Stress development and relaxation during reactive film formation of Ni<sub>2</sub>Si, Journal of materials research, 19, (2004), pp. 676-680
- [Morniroli98] J.P.Morniroli, Diffraction électronique en faisceau convergent à grand angle (LACBED). Applications aux défauts cristallins, édité par la Société Française des Microscopies (SFμ), Paris (1998)
- [Nicolet83] M.A.Nicolet et S.S.Lau, Formation and characterization of transition-metal silicides, in VLSI Electronics, Materials and process characterization, Microstructure Science, vol. 6 (Academic Press 1983), pp. 330-464
- [Ramamurthy04] S.Ramamurthy, B.Ramachandran, J.S.Byun, T.Dixit, A.Hunter et R.Ramanujan, Nickel silicides in semiconductor processing: thermal budget considerations, Materials science and engineering B, 114-115, (2004), pp. 46-50
- [Rivero04] C.Rivero, P.Gergaud, O.Thomas, B.Froment et H.Jaouen, In situ study of stress evolution during the reaction of a nickel film with a silicon substrate, Microelectronic engineering, 76, (2004), pp. 318-323
- [Tsai99] C.J.Tsai et K.H.Yu, Stress evolution during isochronal annealing of Ni/Si system, Thin solid films, 350, (1999), pp. 91-95
- [Wu99] F.Wu, A.Armigliato, R.Balboni et S.Frabboni, Investigation of strain distribution in LOCOS structures by dynamical simulation of LACBED patterns, Ultramicroscopy, 80, (1999), pp. 193-201
- [Zhang95] S.L.Zhang et F.M.d'Heurle, Kinetic studies of intermetallic compound formation by resistance measurements, Thin solid films, 256, (1995), pp. 155-164
- [Zhang96] S.L.Zhang et F.M.d'Heurle, Precisions on reaction monitoring from in-situ resistance measurements: relations between such measurements and actual reaction kinetics, Thin solid films, 279, (1996), pp. 248-252



## **CHAPITRE III : MODELISATIONS**

# 1 INTRODUCTION

Après avoir caractérisé le siliciure de nickel par différentes méthodes expérimentales dans le chapitre précédent, nous étudions plusieurs hypothèses afin de mettre au point un modèle du procédé de siliciuration. La nature des différentes phases joue un rôle très important, car, pendant la formation séquentielle, chaque phase possède sa propre signature mécanique. Par ailleurs la cinétique et la relaxation mécanique de chacune des phases sont des phénomènes qui doivent être pris en compte dans le modèle.

L'approche choisie consiste à instaurer un couplage faible entre un calcul de diffusion et un calcul de mécanique qui permettent respectivement de représenter la formation des différentes phases ainsi que le champ de contraintes dans le silicium associé. Ce modèle et les hypothèses de simulation sont présentés dans un premier temps. Ensuite, les mesures de courbure « pleine plaque » présentées en partie II sont utilisées dans un modèle simple semi-analytique afin d'extraire les caractéristiques mécaniques critiques du système Ni/Si. Finalement, afin d'enrichir les lois de comportements nécessaires pour les simulations mécaniques dans les technologie MOS, un modèle prévisionnel du comportement du silicium monocristallin est présenté.

## 2. Modèle de siliciuration par EF

La simulation de la siliciuration implique l'utilisation d'une approche multiphysique combinant la mécanique des milieux continus et la simulation de la diffusion d'espèces, qui induit des changements de phase. Ces problèmes sont fortement liés entre eux, et dépendent de paramètres extérieurs comme la température. Nous présentons dans un premier temps le modèle mécanique. Ensuite une analyse de la diffusion appliquée au système Ni/Si permet de représenter la formation séquentielle des différents siliciures. Nous présentons finalement la méthode de résolution de ces deux problèmes, au travers d'un processus de couplage faible.

### 2.1. Origine et explication des modèles en Bêta

#### 2.1.1. Modèles de siliciuration

Très tôt, les premiers simulateurs numériques de procédés, tels que la SUPREMI en 79, sont apparus avec les débuts de la technologie en microélectronique. Ensuite, des modèles en 2D ont permis de simuler la topographie d'interfaces silicium/oxyde suivant les conditions expérimentales de fabrication. Ces interfaces, qui composent des structures complexes comme les STI ou LOCOS, mettent en jeu de nombreux paramètres comme la gravure, la cinétique de formation et même la relaxation mécanique. Actuellement, de nombreux modèles assez complets comme IMPACT, STORM, DIOS, FLOOPS, permettent d'obtenir en plus de la topographie, les modifications de la

distribution des dopants, des défauts ponctuels lors de la siliciuration et intègrent différents types de transport électronique.

Cependant, à notre connaissance, aucun modèle de siliciuration disponible ne permet de simuler précisément le changement de phase avec la cinétique et la mécanique associées à chacune des phases. Dans le cas de l'oxydation de la zircone, Busso *et al.* [Busso01] ont utilisé une loi de comportement unique pour tout le matériau qui va évoluer en fonction de l'espèce diffusante. Dans ce cas, l'application de la dilatation de transformation de phase est progressive, la fraction volumique transformée étant utilisée en entrée d'une loi de mélange, et génèrent des contraintes de formation progressive dans le temps. La mise en œuvre de ce type de modèle devient difficile lorsque plusieurs phases sont présentes. Dans les codes de siliciuration existants, le changement de phase est simulé par le modèle de Gösele appliqué à une seule phase :  $\text{TiSi}_2$  pour le système Ti/Si [Fornara96] et  $\text{CoSi}_2$  pour le système Co/Si [Dios04].

En deux dimensions, un des problèmes majeurs de la simulation est de représenter le front de transformation qui correspond à des matériaux ayant des propriétés mécaniques très différentes. En effet, le lieu de celui-ci n'est pas connu au début du calcul. Dans les codes existants, il existe plusieurs types de techniques numériques pour permettre de suivre l'avancée du front.

Si le front est explicitement suivi, alors la position de l'interface est une variable du problème et il est nécessaire de modifier le maillage [Sampath99, Lock98]. Dans ce cas, la solution la moins coûteuse en CPU consiste à raffiner la frontière entre les deux phases en s'appuyant sur le réseau de nœuds existant [Finlayson92]. Les nœuds qui se déplacent peuvent être vus dans un système de coordonnées mobiles [Lynch92]. Selon un critère de forme sur les éléments, ceux-ci sont automatiquement supprimés lorsqu'ils deviennent dégénérés. De plus le transfert de champs des variables internes est relativement rapide. Au contraire, dans le cas du remaillage total, le temps de création du maillage est rapide mais le transfert de champs est plus long.

Si au contraire, la position du front n'est pas une variable explicite du problème, le maillage reste identique au cours du calcul. Cette méthode est pratique pour les interfaces dont la forme est prédéfinie, interfaces planes pour l'oxydation du nickel [Huntz02], interfaces sinusoïdales des barrières thermiques [Carliez02, Cardosi05]. Dans ce travail de thèse, c'est cette méthode qui sera adaptée pour positionner le front de l'interface siliciure/silicium.

En s'appuyant sur les résultats expérimentaux de la partie II, il est possible de considérer qu'en raison de la nature très polycristalline du siliciure, cette interface n'est pas abrupte à l'échelle mésoscopique. On définit ainsi une distance interne caractéristique de la rugosité d'interface, qui est de la taille de plusieurs éléments. Sur cette interface progressive, toutes les variables sont lissées, évitant ainsi les chocs numériques qui conduisent à des problèmes de convergence.

Cette technique a l'avantage de ne pas exiger de remaillage. Cependant, il est indispensable de prévoir initialement des éléments suffisamment petits dans le domaine qui va être siliciuré pour être sûr que l'interface lissée se situe sur plusieurs éléments.



### 2.1.2. Modèle en Bêta

L'homogénéisation dans le cas de comportements locaux non linéaires (élastoviscoplasticité) est un domaine complexe encore en plein développement. Toutefois, nous présentons ici un modèle classiquement utilisé pour les polycristaux à comportement viscoplastique. D'une manière générale pour un matériau composé de plusieurs phases  $i$ , les modèles en Bêta permettent d'exprimer le tenseur des contraintes locales  $\underline{\sigma}_i$  en fonction du tenseur des contraintes macroscopiques  $\underline{\Sigma}$  et d'un terme d'accommodation [Cailletaud87, Cailletaud94]. Ce dernier terme fait intervenir la différence entre la déformation viscoplastique globale et la déformation viscoplastique de la phase ainsi qu'un facteur d'accommodation scalaire  $\underline{\beta}_i$ , qui diminue avec la déformation viscoplastique.

$$\underline{\sigma}_i = \underline{\Sigma} + 2\mu(1 - \beta)(\underline{B} - \underline{\beta}_i) \quad \text{III-1}$$

avec

$$\underline{B} = \sum_i z_i \underline{\beta}_i \text{ et } \underline{\Sigma} = \langle \underline{\sigma} \rangle \quad \text{III-2}$$

où  $z_i$  désigne le pourcentage atomique de chacune des phases et  $\mu$  le module de cisaillement macroscopique. On vérifie que  $\sum_i z_i = 1$ . La variable  $\underline{\beta}_i$  a la forme d'un écrouissage cinématique non linéaire : le terme de rappel est proportionnel à la valeur instantanée  $\underline{\beta}_i$ , et dépend de la vitesse de déformation viscoplastique au sens de von Mises,  $\underline{\dot{\epsilon}}_i^{vi}$  :

$$\dot{\underline{\beta}}_i = \underline{\dot{\epsilon}}_i^{vi} - \frac{2}{3} D \underline{\beta}_i \left\| \underline{\dot{\epsilon}}_i^{vi} \right\| \quad \text{III-3}$$

Si le paramètre  $D$  est nul, on retrouve le résultat de Kröner [Kröner61] qui peut aussi s'écrire en vitesse :

$$\dot{\underline{\sigma}}_i = \dot{\underline{\Sigma}} + 2\mu(1 - \beta)(\dot{\underline{B}} - \dot{\underline{\beta}}_i) \text{ avec } \dot{\underline{\beta}}_i = \underline{\dot{\epsilon}}_i^{vi} \quad \text{III-4}$$

Dans la suite du développement, nous choisirons de prendre le scalaire  $\beta=0,5$ . Pour toutes les illustrations suivantes, les calculs sont réalisés en 3D sur un seul point de Gauss, les déformations sont bloquées. Ces conditions sont similaires à un état de contrainte biaxiale dans une couche mince.

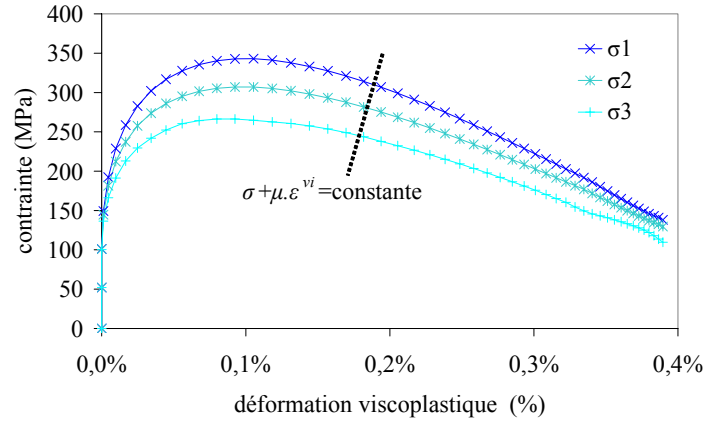


Fig. III-1: Evolution de la contrainte en fonction de la déformation viscoplastique dans différentes phases.

Pour chacune des phases, il existe à chaque instant une relation entre la contrainte moyenne de la phase et la contrainte interne qui vaut  $\mu \cdot \varepsilon^{vi}$ . Celle-ci dépend de manière linéaire, dans le cas du modèle de Kröner, de la déformation viscoplastique actuelle. Dans le cas d'un changement de phase dans un volume de couche mince infini (état de contrainte biaxiale), la Fig. III-1 montre l'évolution de la contrainte de trois phases en fonction de la déformation viscoplastique pour des fonctions  $z_i$  monotones.

### 2.1.3. Application au changement de phase

La méthode d'avancée de front sera développée ultérieurement (paragraphe 2.2). Pour le moment, le problème de changement de phases est défini localement avec des équations d'état décrivant la loi de mélange de déformation viscoplastique. Si deux phases ont chacune un comportement viscoplastique, le problème est décrit par une seule variable interne  $z$  (on pose  $z_1=z$  et  $z_2=1-z$ ). On écrit la décomposition de la déformation totale en une somme de déformation élastique  $\varepsilon^{el}$ , viscoplastique  $\varepsilon^{vi}$ , thermique  $\varepsilon^{th}$  et de dilatation spécifique de changement de phase  $\varepsilon^{ph}$  pour chacune des deux phases.

$$\underline{\varepsilon} = \underline{\varepsilon}^{el} + \underline{\varepsilon}^{th} + z \underline{\varepsilon}_1^{vi} + (1-z) \underline{\varepsilon}_2^{vi} + z \underline{\varepsilon}_1^{ph} + (1-z) \underline{\varepsilon}_2^{ph} \quad \text{III-5}$$

Ceci donne la relation suivante entre les vitesses d'évolution :

$$\dot{\underline{\varepsilon}} = \dot{\underline{\varepsilon}}^{el} + \dot{\underline{\varepsilon}}^{th} + \dot{z} \underline{\varepsilon}_1^{vi} + z \dot{\underline{\varepsilon}}_1^{vi} - \dot{z} \underline{\varepsilon}_2^{vi} + (1-z) \dot{\underline{\varepsilon}}_2^{vi} + \dot{z} \underline{\varepsilon}_1^{ph} - \dot{z} \underline{\varepsilon}_2^{ph} \quad \text{III-6}$$

On définit, dans le repère normal à la croissance des couches, la dilatation spécifique à l'aide d'un tenseur diagonal :

$$\underline{\varepsilon}_i^{ph} = \begin{pmatrix} u & 0 & 0 \\ 0 & v & 0 \\ 0 & 0 & w \end{pmatrix} \quad \text{III-7}$$

avec les paramètres  $u$ ,  $v$  et  $w$  constants au cours de la réaction. Le changement de volume global  $\Delta V = V - V_0$  ( $V_0$  volume initial,  $V$  volume actuel) s'exprime simplement  $\Delta V / V_0 = u + v + w$ . Le rapport de Pilling et Bedworth [Pilling23] correspond quand à lui au rapport  $V / V_0 = 1 + u + v + w$ .

Le tenseur des contraintes s'écrit :

$$\underline{\sigma} = \underline{E}(z) : \underline{\varepsilon}^{el} \quad \text{III-8}$$

où le tenseur des modules élastiques  $\underline{E}$  dépend de la phase  $z$  par une loi de mélange. Ceci se justifie par le fait que les écarts entre les modules de toutes les phases et celui du silicium sont relativement faibles et restreint à un domaine petit (comparativement à l'épaisseur des couches). Ensuite on définit, dans chacune des phases les contraintes locales  $\sigma_1$  et  $\sigma_2$  pour les phases 1 et 2.

$$\underline{\sigma}_1 = \underline{\sigma} + (1-z)\mu(\underline{\varepsilon}_2^{vi} - \underline{\varepsilon}_1^{vi}) \text{ et } \underline{\sigma}_2 = \underline{\sigma} + z\mu(\underline{\varepsilon}_1^{vi} - \underline{\varepsilon}_2^{vi}) \quad \text{III-9}$$

Pour construire les lois de comportement des phases, on choisira dans la suite un écoulement classique isotrope viscoplastique non linéaire, sous la forme d'une loi de Norton à seuil :

$$\underline{\varepsilon}_i^{vi} = \frac{3}{2} \frac{\underline{g}_i}{J_i} \left( \frac{J_i - R_{0i}}{K_i} \right)^{n_i} \quad i = 1,2 \quad \text{III-10}$$

Avec  $\underline{g}$  la partie déviatorique du tenseur des contraintes,  $J$  l'invariant de von Mises et  $R_0$ ,  $n$  et  $K$  les coefficients de la loi de Norton.

A présent, nous allons nous intéresser à deux types de changement de phases impliquant des composés définis A, B et C. La description phénoménologique de la transformation est illustrée en Fig. III-2.

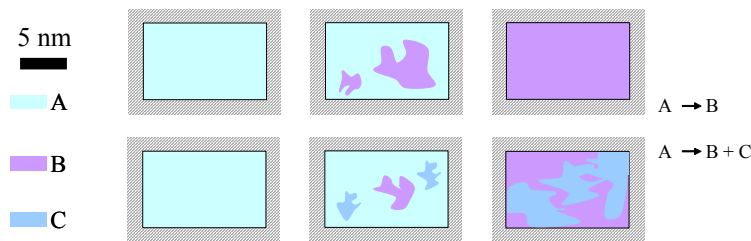


Fig. III-2: Description macroscopique de deux types de changement de phases.

La première transformation de A en B, correspond à une précipitation puis à une croissance de grain B dans une matrice de A. La deuxième réaction est une décomposition de A en B et C qui vont croître indépendamment l'un de l'autre jusqu'à consommer complètement la matrice A. La résolution, à l'échelle microscopique, du problème du calcul des contraintes lors de la transformation n'est pas facilement accessible. Ceci nécessite de décrire cette transformation de manière statistique à une échelle intermédiaire.

#### Transformation complète de A en B dans un volume élémentaire

On suppose que la transformation se fait dans un volume élémentaire, avec la phase A complètement consommée par la phase B par des mécanismes de diffusion. A l'échelle mésoscopique, on peut définir localement cette transformation de phase par une loi de Johnson-Mehl-Avrami :

$$\dot{z} = \frac{n}{\tau} (1-z) (-\ln(1-z))^{\frac{n-1}{n}} \quad \text{III-11}$$

avec  $n$  et  $\tau$  respectivement l'exposant d'Avrami et le temps caractéristique de la transformation. Lorsque  $3 < n < 4$  la croissance est linéaire, et pour  $n \approx 1.5$  la croissance est parabolique. Utilisée pour la transformation polymorphique C49 en C54 de  $\text{TiSi}_2$  [Christian65, Levine97], cette description sera généralisée ici pour différentes phases du nickel. A titre d'exemple, la simulation de la Fig. III-3 est réalisée avec  $n=1.1$  et  $\tau=15\text{s}$ . Les phases A et B possèdent les même propriétés élastiques, les autres coefficients des lois de comportement sont reportés dans le Tableau III-1. Soit un volume élémentaire dans lequel se produit la réaction de transformation, on suppose que le déplacement total est nul. Dans ce cas, d'après l'équation III-5, en absence de dilatation thermique, la vitesse de déformation élastique est exactement l'opposée de la vitesse de déformation viscoplastique macroscopique.

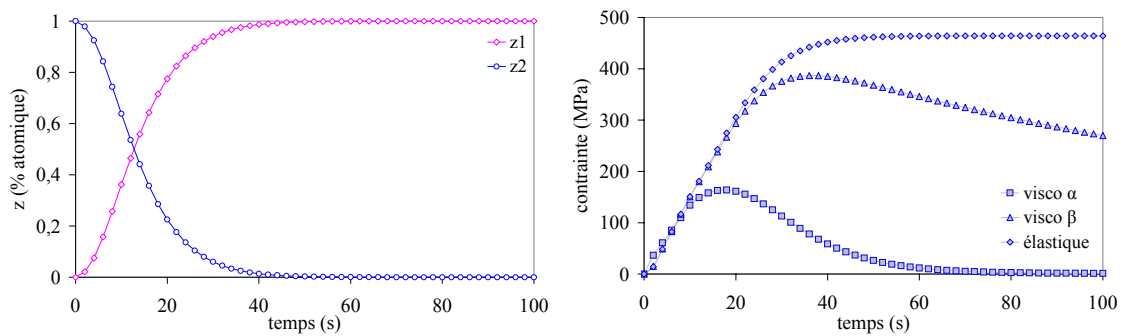


Fig. III-3: Evolution temporelle de la fonction  $z_1$  et  $z_2$  lors d'une transformation complète de phase A en phase B. Evolution de la contrainte associée à la transformation suivant plusieurs types de comportements mécaniques.

L'évolution temporelle de  $z_1$  et  $z_2$  est donnée par la Fig. III-3. Plusieurs types de comportements sont simulés. Si B a un comportement purement élastique, la contrainte de formation suit exactement le profil de  $z_1$ . Lorsque le comportement est viscoplastique, la contrainte de formation se relaxe plus ou moins rapidement vers le seuil  $R_0$ .

$\mu=50\text{GPa}$	$u=v=w=0.005$
$C_{11}=166\text{GPa}$ $C_{12}=64\text{GPa}$ $C_{44}=80\text{GPa}$	$\tau=15\text{s}$ et $n=1.1$
Comportement B : $\alpha$ $K_j=1.10^4\text{GPa.s}$ et $R_{0j}=100\text{MPa}$	Comportement B : $\beta$ $K_j=1.10^3\text{GPa.s}$ et $R_{0j}=100\text{MPa}$

Tableau III-1 : Coefficients matériaux pour le calcul de la Fig. III-3.

Le temps caractéristique de formation joue un rôle important dans le temps de relaxation de la contrainte de formation mais aussi dans l'amplitude de la contrainte. En effet, pour une longue transformation, la contrainte a progressivement le temps de se relaxer.

Transformation complète de A en B et C: homogénéisation de B et C

Lors de la transformation, la phase A se fait consommer en donnant les phases B et C. On obtient à la fin de la transformation une homogénéisation de ces deux phases. On peut écrire l'évolution des variables internes du système selon les équations couplées suivantes :

$$\dot{z}_1 = \frac{n_1}{\tau_1} (1 - z_1 - z_2) (-\ln(1 - z_1 - z_2))^{\frac{n_1-1}{n_1}}$$

$$\dot{z}_2 = \frac{n_2}{\tau_2} (1 - z_2 - z_1) (-\ln(1 - z_2 - z_1))^{\frac{n_2-1}{n_2}}$$

III-12

$$\dot{z}_1 + \dot{z}_2 + \dot{z}_3 = 0$$

Les deux réactions de décomposition de la phase A sont concurrentielles. La réaction avec le temps caractéristique le plus court aura son  $z$  le plus important à la fin de la réaction. Dans la simulation de la Fig. III-4, les deux phases B et C ont des comportements mécaniques très différents : C est beaucoup plus visqueux que B. La matrice A est supposée élastique.

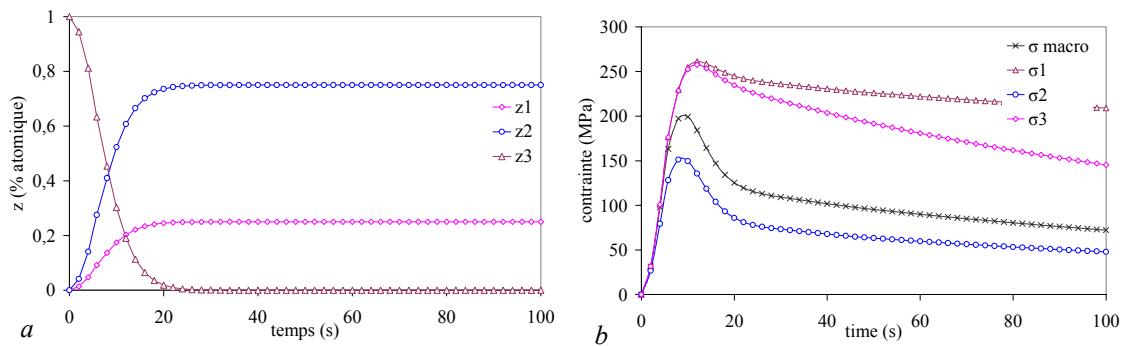


Fig. III-4: (a) Evolution temporelle de la fonction  $z_1$ ,  $z_2$  et  $z_3$  lors d'une transformation de phase A vers un mélange homogénéisé de phases B et C. (b) Evolution de la contrainte dans chaque phase et de la contrainte totale associée à la transformation.

$\mu=50\text{GPa}$	$u_1=v_1=w_1=0.005$ et $u_2=v_2=w_2=0.002$	
$C_{11}=166\text{GPa}$ $C_{12}=64\text{GPa}$ $C_{44}=80\text{GPa}$	$\tau=15\text{s}$ et $n_1=1.1$	$\tau_1=1.5\tau$ et $\tau_2=0.5\tau$
Comportement B : $K_1=1.10^4\text{GPa.s}$ et $R_{01}=100\text{MPa}$	Comportement C : $K_2=1.10^2\text{GPa.s}$ et $R_{02}=0\text{MPa}$	

Tableau III-2 : Coefficients matériaux pour le calcul de la Fig. III-4.

On vérifie bien que la contrainte totale du mélange de phases homogénéisé est la moyenne des contraintes des deux phases pondérée par les fonctions  $z$ . De manière générale :

$$\Sigma = \langle \sigma \rangle = \sum_i z_i \sigma_i$$

III-13

Les temps caractéristiques de chacune des réactions jouent d'une part sur la cinétique mais surtout, dans le cas où les déformations viscoplastiques sont importantes, sur l'évolution de la contrainte totale pendant la transformation de phases.

### 2.1.4. Application au système Ni/Si

Après avoir défini localement des lois d'évolution de changement de phases pour des réactions simples, nous proposons d'écrire l'enchaînement séquentiel de  $\text{Ni}_2\text{Si}-\text{Ni}_3\text{Si}_2-\text{NiSi}-\text{Si}$  à travers différentes fonctions  $z$ . La définition de l'avancée du front de siliciuration nécessite la résolution d'un problème de champ, celui-ci sera présenté dans la partie suivante. Le modèle fait appel à un certain

nombre d'hypothèses qui sont résumées ci-dessous.

### Hypothèse sur la séquence

Un mécanisme de la séquence récemment proposé [Rivero04] décompose la formation selon les étapes suivantes :

- La première phase qui apparaît est  $\text{Ni}_2\text{Si}$ . Celle-ci croît en générant des contraintes de formation en compression à cause de l'augmentation du volume associée à la transformation : le rapport de Pilling et Bedworth  $V/V_0$  est de 1,66.
- Puis  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$  apparaît dans la matrice de  $\text{Ni}_2\text{Si}$ . Cette croissance simultanée génère aussi des contraintes de formation en compression ( $V/V_0 = 1,59$ ).
- Ensuite, il n'y a plus de source de nickel disponible. Dans la matrice  $\text{Ni}_2\text{Si-Ni}_3\text{Si}_2$ ,  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$  apparaît en consommant  $\text{Ni}_2\text{Si}$  et en générant des contraintes de formation en tension. La variation de volume est négative.
- Puis  $\text{NiSi}$  consomme tout le  $\text{Ni}_2\text{Si}$ ,  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$  et du silicium en amont de la réaction avec une contrainte de formation très faible. La variation globale de volume est de nouveau négative.

### Définition de la dilatation spécifique de changement de phase

La dilatation spécifique de changement de phase est la déformation qui représente la variation du volume de chacune des phases. Des phases comme  $\text{NiSi}_2$  peuvent générer des contraintes de tension pendant leur croissance tandis que la formation de  $\text{Ni}_2\text{Si}$  induit des contraintes de compression. Le signe de la contrainte de croissance est relatif à la variation du volume de la maille cristalline. Le Tableau III-3 reprend les volumes d'un atome de nickel pour différentes phases. Comme indiqué précédemment, plusieurs phases de siliciures apparaissent de manière séquentielle pendant le recuit ( $\text{Ni}_2\text{Si}$ ,  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$  et  $\text{NiSi}$ ). Pour chacune des phases, le paramètre de réseau est donné avec le volume occupé par unité de formule.

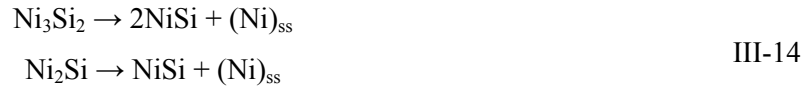
	Ni	Si	$\text{Ni}_2\text{Si}$	$\text{NiSi}$	$\text{Ni}_3\text{Si}_2$
a (Å)	3,53	5,4	7,06	5,23	12,22
b (Å)			4,99	3,25	10,8
c (Å)			3,72	5,65	6,92
Nb d'atome/maille	4	8	4	4	18
Vol. 1 atome (u.f.)	10,99	19,68	32,76	24,12	50,76

Tableau III-3: Volume spécifique des phases pour le système Ni/Si

Pendant la formation de  $\text{Ni}_2\text{Si}$  à partir du nickel et du silicium, l'expansion volumique est donnée par la différence entre le volume de  $\text{Ni}_2\text{Si}$  formé et le volume de silicium consommé car Ni est l'espèce mobile. Cette variation de volume spécifique est de l'ordre de 66%, ce qui signifie que la contrainte générée va être en compression. Concernant  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$ , pour qui la croissance doit être limitée par la nucléation, le volume spécifique dépend de la manière et de l'endroit où la phase apparaît. Son

expansion volumique est mal connue. Cependant des résultats récents montrent que la phase  $Ni_3Si_2$  doit croître en tension.

$NiSi$  croît par diffusion de nickel, la phase apparaît entre le silicium et les couches de  $Ni_3Si_2$  ou  $Ni_2Si$ . La décomposition de la phase intermédiaire  $Ni_3Si_2$  permet de libérer du  $NiSi$ . Par ailleurs,  $Ni_2Si$  donne aussi du nickel en solution solide. (Les indices ss correspondent à solution solide).



Les atomes de nickel diffusent à travers la couche de  $NiSi$  et réagissent avec le silicium en créant une nouvelle couche de  $NiSi$ .



Les réactions III-14 et III-15 donnent respectivement une expansion volumique de -25% et 23%, si bien que l'expansion macroscopique volumique pendant la réaction  $Ni_2Si$  en  $NiSi$  est relativement faible, à peu près -2%. Ceci est confirmé par les résultats de courbure, la contrainte de croissance étant très faiblement en tension.

#### Loi d'évolution locale

Un grand nombre de variables internes sont nécessaires pour permettre de suivre l'évolution des différentes phases. Dans la suite la phase  $Ni$  ne sera pas explicitement représentée ; ne connaissant pas précisément le lieu de formation de  $Ni_3Si_2$ , cette phase sera homogénéisée avec  $Ni_2Si$  initialement puis avec  $NiSi$ . Tandis que  $Ni_2Si$  et  $NiSi$  sont situés à des endroits différents. Voici l'assignation des variables internes :

$$\begin{aligned} z_1 &\equiv Ni_2Si \\ z_2 &\equiv Ni_3Si_2 \text{ qui croît en compression} \\ z_3 &\equiv Ni_3Si_2 \text{ qui croît en tension} \\ z_4 &\equiv NiSi \\ z_5 &\equiv \text{substrat} \end{aligned}$$

Une représentation schématique locale est proposée en Fig. III-5, de ce qui peut être vu par le silicium lors de la siliciuration. La première phase  $z_1$  apparaît avec un temps caractéristique très court. Ce temps correspond à l'arrivée de la concentration de  $Ni$  nécessaire à cet endroit pour former  $Ni_2Si$ . Après ce temps très court, on a  $z_1=1$  et par conséquent  $z_5=0$ . Ensuite à partir d'un temps de germination (pendant lequel  $\dot{z}_2 \neq 0$ ), cette phase converge vers une concentration maximale, qui peut dépendre de la concentration en  $Ni$  disponible à cet endroit. La concentration de  $Ni_2Si$  va donc diminuer. Lorsque la source de nickel est épuisée ( $\dot{z}_3 \neq 0$ ), cette phase possède son propre temps caractéristique de formation. Elle consomme  $z_1$  et  $z_2$  pendant sa formation. A partir d'une concentration maximale, cette dernière et  $z_1$  se font consommer par l'apparition de  $NiSi$ .

Accessoirement, leur consommation peut se faire avec des temps caractéristiques différents.

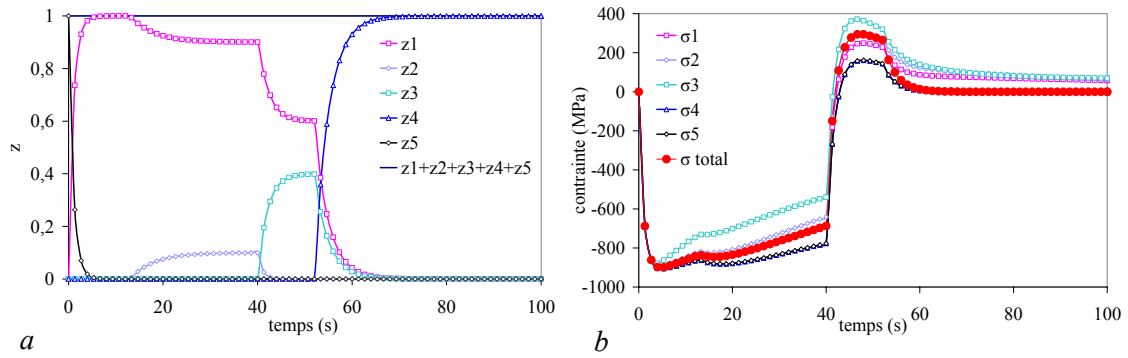


Fig. III-5: (a) Evolution temporelle schématique de l'enchaînement des différentes phases. Les fonctions  $z_1$ ,  $z_2$ ,  $z_3$ ,  $z_4$  et  $z_5$  correspondent respectivement à  $\text{Ni}_2\text{Si}$ ,  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$  qui croît en compression,  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$  qui croît en tension,  $\text{NiSi}$  et au substrat. (b) L'évolution locale de la contrainte est associée à l'histoire des fonctions  $z_i$ .

L'histoire de la contrainte associée à ces différents mécanismes montre que chaque fonction  $z$  apporte localement une contribution dans la contrainte totale. Cette contribution est plus ou moins importante pour les phases homogénéisées comme  $z_1$ ,  $z_2$  et  $z_3$  alors que pour les phases pures comme  $\text{NiSi}$ , la contrainte totale est la contrainte de la phase. Dans cette représentation schématique, le volume spécifique de changement de phases de  $z_1$  et  $z_2$  est positif, tandis que celui de  $z_3$  est négatif et celui de  $z_4$  est nul.

Notons que l'évolution décrite ci-dessus dépend de l'endroit où l'on se situe dans l'espace. La description spatiale de ce problème est donc particulièrement complexe. Nous proposerons pour la suite d'alléger les mécanismes.

### Modèle simplifié

Dans le modèle qui suit, nous négligeons l'apparition de  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$  qui apparaît en même temps que  $\text{Ni}_2\text{Si}$  et qui amplifie la contrainte de compression lors de la formation. Par ailleurs, pour alléger le modèle de siliciuration, nous utilisons simplement une évolution avec trois fonctions principales  $z_1$ ,  $z_4$  et  $z_5$  correspondant respectivement à un mélange homogénéisé de  $\text{Ni}_2\text{Si}$  et  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$  à  $\text{NiSi}$  et au Si. L'évolution de  $\text{Ni}_2\text{Si}$  et  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$  se fait grâce aux variables  $z_2$  et  $z_3$  qui sont des *variables cachées* de  $z_1$  ; les variables internes sont définies par :

$$\begin{aligned} z_2 &\equiv \text{Ni}_2\text{Si}, \quad z_3 \equiv \text{Ni}_3\text{Si}_2, \quad \dot{z}_1 = \dot{z}_2 + \dot{z}_3 \\ z_4 &\equiv \text{NiSi} \\ z_5 &\equiv \text{Si} \end{aligned} \quad \text{III-16}$$

Soit  $a_1$  le domaine où il y a la phase  $\text{Ni}_2\text{Si}$  ; celui-ci est issu du calcul de diffusion. Ainsi  $a_1=1$  ou  $a_1=0$  signifient respectivement qu'il y a ou pas présence de  $\text{Ni}_2\text{Si}$ . Les lois d'évolution de chacune des phases tiennent compte de la concentration. Au début de la réaction, la croissance de  $\text{Ni}_2\text{Si}$  et la consommation de Si s'écrivent donc :

$$\dot{z}_1 = \frac{a_1 - z_1}{\tau_a} \quad \text{et} \quad z_1(0) = 0 \quad \text{III-17}$$



$$\begin{aligned} \dot{z}_2 &= \dot{z}_1 \text{ et } z_2(0) = 0 \\ \dot{z}_3 &= \dot{z}_4 = 0 \text{ et } z_3(0) = z_4(0) = 0 \\ \dot{z}_5 &= -\frac{a_1 - z_1}{\tau_a} \text{ et } z_5(0) = 1 \end{aligned}$$

Le temps  $\tau_a$  caractérise le retard dans l'installation des propriétés mécaniques lorsque l'affinité en Ni est présente. Ce temps est très inférieur au temps caractéristique de diffusion. Ensuite, à partir d'un temps donné par un post-incrément, l'apparition de  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$  s'écrit :

$$\begin{aligned} \dot{z}_1 &= \frac{a_1 - z_1}{\tau_a} \\ \dot{z}_3 &= \frac{a_2 - z_3}{\tau_3} \\ \dot{z}_2 &= \dot{z}_1 - \dot{z}_3 \\ \dot{z}_4 &= 0 \\ \dot{z}_5 &= -\frac{a_1 - z_1}{\tau_a} \end{aligned} \tag{III-18}$$

avec  $a_2$  le domaine correspondant à la présence de NiSi. Cette variable varie entre 1 et 0 ;  $\tau_3$  est le temps caractéristique de formation de  $z_3$  : lorsque  $z_3 = z_1$  sur le domaine  $a_2$ , alors NiSi apparaît et consomme progressivement toutes les autres phases.

$$\begin{aligned} \dot{z}_1 &= \frac{-z_1}{\tau_4} \\ \dot{z}_3 &= \frac{-z_3}{\tau_4} \\ \dot{z}_2 &= \dot{z}_1 - \dot{z}_3 \\ \dot{z}_4 &= \frac{a_2 - z_4}{\tau_4} \\ \dot{z}_5 &= -\dot{z}_1 - \dot{z}_4 \end{aligned} \tag{III-19}$$

Avec  $\tau_4$  est le temps de formation de  $z_4$ . Ainsi, à la fin, il ne reste plus que NiSi et Si. On se placera pour la suite dans des conditions où l'on aura le moins de recouvrement possible entre  $a_1$  et  $a_2$ , pour la variable d'espace  $s$  appartenant à l'aire  $A$  :

$$\forall s \in A \text{ alors } a_1(s)a_2(s) \approx \varepsilon \tag{III-20}$$

Une illustration de ces évolutions est proposée dans la Fig. III-6 pour deux positions dans la couche. A une position très proche de l'interface du silicium/nickel (Fig. III-6(a)), la première phase vue par le silicium est  $z_2$  car on se trouve dans le domaine  $a_1$ . Puis, comme la phase  $z_3$  apparaît et disparaît à l'interface  $z_1/z_5$  dans le domaine  $a_2$ , elle ne sera pas présente à cet endroit précis.

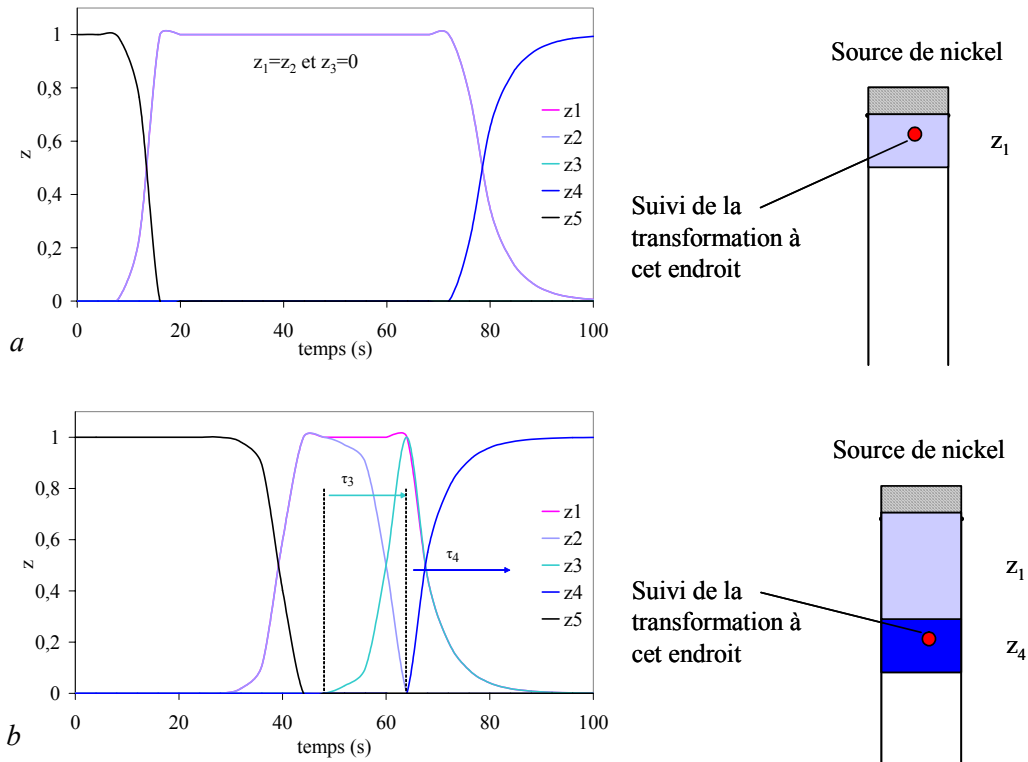


Fig. III-6: Evolution temporelle schématique de l'enchaînement des différentes phases. Les fonctions  $z_1$ ,  $z_2$ ,  $z_3$ ,  $z_4$  et  $z_5$  correspondent respectivement à  $\text{Ni}_2\text{Si}$ ,  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$  qui croissent en compression,  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$  qui croît en tension,  $\text{NiSi}$  et au substrat. L'histoire des fonctions  $z_i$  dépend du lieu de la transformation.

Si au contraire on regarde à un endroit où va apparaître le domaine  $a_2$ , initialement (Fig. III-6(b)), on peut alors voir la formation de  $z_3$  et la consommation de  $z_2$ . Notons que dans le mélange de  $z_2+z_3=z_1$ , la nature de la phase est très dépendante de l'endroit où l'on se trouve dans le siliciure. Si en effet le temps de formation  $\tau_3$  est très long devant la cinétique de  $z_4$ , ceci signifie que la phase s'étend au fur et à mesure que le domaine  $a_2$  croît.

## 2.2. Modélisation de la diffusion

Le paragraphe précédent a permis de montrer comment définir localement le changement de phase de manière séquentielle. Cependant, la force motrice de la transformation est la diffusion de l'espèce la plus mobile, le nickel. Après une description du cadre de la diffusion classique en éléments finis, nous illustrons des calculs de diffusion appliqués au système NiSi.

### 2.2.1. Généralités

Il existe deux grandes descriptions du phénomène de transport dans les solides. A l'échelle microscopique, le mouvement Brownien illustre la théorie de la marche aléatoire. La distribution est quantifiée avec le libre parcours moyen qui dépend de la fréquence des sauts atomiques, du réseau et du type de sauts (lacune, interstitiel, substitutionnel...). A l'échelle macroscopique, la première équation de Fick est une description empirique de la diffusion. Nous utiliserons cette approche par la suite.

En l'absence de toute sollicitation extérieure, la présence d'un gradient de concentration d'une espèce chimique  $c$  induit un flux de matière  $\mathbf{J}$  qui est proportionnel à ce gradient au travers d'un coefficient de diffusion. Cette équation, qui est formellement identique à la loi de Fourier en thermique ou à la loi d'Ohm en électricité s'écrit :

$$\mathbf{J} = -\underline{D}\mathbf{grad}(c) \quad \text{III-21}$$

Le signe moins indique que le flux est dirigé dans le sens des concentrations décroissantes. Le coefficient de diffusion s'exprime en  $\text{m}^2/\text{s}$ , c'est un tenseur d'ordre deux. Pour les phénomènes transitoires, on définit une équation différentielle qui traduit la conservation de la matière dans un volume de contrôle :

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \text{div}\mathbf{J} = 0 \quad \text{III-22}$$

En combinant cette dernière équation à III-21, on obtient la deuxième équation de Fick.

$$\text{div}(\underline{D}\mathbf{grad}(c)) = \frac{\partial c}{\partial t} \quad \text{III-23}$$

En présence d'une sollicitation extérieure, comme une force de transport  $\mathbf{F}$ , l'équation de Fick s'écrit avec un terme Fickien et un terme de Nernst :

$$\mathbf{J} = -\underline{D}\mathbf{grad}(c) + \frac{D}{kT}\mathbf{F}c \quad \text{III-24}$$

Cependant Manning propose l'introduction formelle d'un coefficient de diffusion intrinsèque, ce qui permet de revenir à une équation de type Fick [Manning68].

$$\mathbf{J} = -\underline{D}_i\mathbf{grad}(c) \text{ avec } \underline{D}_i = \underline{D} - \frac{\|\mathbf{F}c\|}{\|kT\mathbf{grad}(c)\|} \quad \text{III-25}$$

### Solutions de l'équation de Fick pour un système biphasé

On étudie ici la formation par diffusion d'une seule espèce permettant la formation d'une nouvelle phase (phase  $\beta$ ) à partir d'une phase homogène (phase  $\alpha$ ). La solution analytique de ce problème à une dimension, comme d'autres problèmes de diffusion en multiphasés, s'obtient par la méthode de séparation de variables et de temps appelée aussi méthode Boltzmann-Matano [Philibert90]. L'espèce diffusante  $c$  est discontinue dans l'espace  $x$  puisque la diffusion ne se fait que dans des milieux monophasés. Dans chaque phase la concentration  $c_\alpha$  et  $c_\beta$  suit une variation de type fonction erreur.

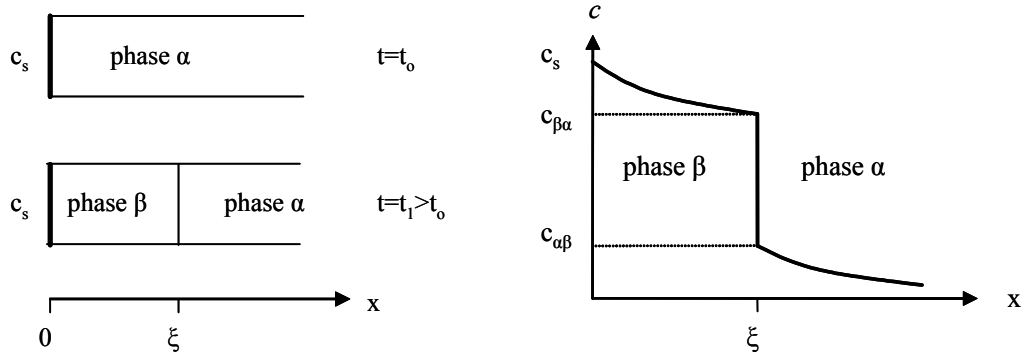


Fig. III-7: Changement de phase  $\alpha$  en phase  $\beta$  par diffusion d'une seule espèce. Description schématique de l'évolution de la concentration dans chacune des phases à un temps donné.

Les concentrations limites de l'espèce diffusante,  $c_{\alpha\beta}$  et  $c_{\beta\alpha}$ , admissibles par la stœchiométrie des phases sont en fait les limites de solubilité de  $c$  dans les phases  $\alpha$  et  $\beta$  respectivement. Les conditions aux limites sont définies ainsi :

$$\begin{array}{lll}
 t=t_0 & x < 0 & c_\alpha = 0 \\
 t=t_0 & x > 0 & c_\beta = 1 \\
 t > t_0 & x = \zeta^- & c_\beta = c_{\beta\alpha} \\
 t > t_0 & x = \zeta^+ & c_\alpha = c_{\alpha\beta}
 \end{array} \tag{III-26}$$

La position de l'interface entre les deux phases suit une loi parabolique en fonction du temps.

$$\xi = 2\gamma\sqrt{D_\beta t} \tag{III-27}$$

Le coefficient  $\gamma$  est une constante et  $D_\beta$  est le coefficient de diffusion constant dans  $\beta$ . La quantité de matière qui traverse le plan de discontinuité par unité de surface pendant un intervalle de temps  $dt$  est égale à la différence des flux de diffusion des deux phases à l'interface :

$$(c_{\beta\alpha} - c_{\alpha\beta})d\xi = D_\beta \left( \frac{\partial c_\beta}{\partial x} \right)_{\xi^-} dt - D_\alpha \left( \frac{\partial c_\alpha}{\partial x} \right)_{\xi^+} dt \tag{III-28}$$

On exprime ensuite les concentrations dans chaque phase :

$$\begin{aligned}
 c_\alpha &= \frac{c_{\alpha\beta}}{1 + \operatorname{erf}\gamma} \left( 1 + \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{D_\alpha t}} \right) \text{ avec } \operatorname{erf} z = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-u^2} du \\
 c_\beta &= \frac{1}{1 - \operatorname{erf} \frac{\gamma}{\varphi^2}} \left( c_{\beta\alpha} - \operatorname{erf} \frac{\gamma}{\varphi^2} + (1 - c_{\beta\alpha}) \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{D_\beta t}} \right) \text{ avec } \varphi = \frac{D_\beta}{D_\alpha}
 \end{aligned} \tag{III-29}$$

A partir de l'équation de conservation de matière III-28 et de la concentration dans chaque phase III-29, on obtient une équation implicite  $f(\gamma, \varphi) = 0$ .

$$c_{\beta\alpha} - c_{\alpha\beta} = \frac{c_{\alpha\beta}}{\gamma\sqrt{\pi}(1 + \operatorname{erf}\gamma)} e^{-\gamma^2} - \sqrt{\frac{\varphi}{\pi}} \frac{1 - c_{\beta\alpha}}{\gamma \left(1 - \operatorname{erf} \frac{\gamma}{\sqrt{\varphi}}\right)} e^{-\frac{\gamma^2}{\varphi}} \quad \text{III-30}$$

La grandeur qui est facilement accessible par l'expérience est  $\zeta(t)$ , cependant il n'est pas possible d'extraire directement  $\gamma$ ,  $D_\alpha$ ,  $D_\beta$  car il n'y a que deux équations (III-29) pour trois inconnues. Ainsi, on écrit classiquement pour un système donné que le front dépend d'un coefficient de diffusion effectif  $K$  et du temps  $t$  :  $\zeta(t)^2 = Kt$ .

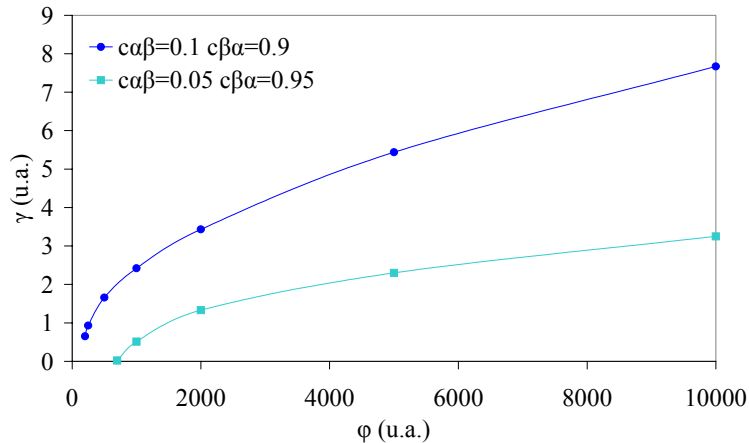


Fig. III-8: Evolution du paramètre  $\gamma$  qui dépend des limites de solubilité dans les phases et du rapport  $\varphi$  entre les deux coefficients de diffusion.

La vitesse d'avancée du front est proportionnelle à  $\gamma$ . La Fig. III-8 montre que ce paramètre est très sensible au rapport  $\varphi$  entre les deux coefficients de diffusion et aussi à l'écart à la stœchiométrie dans chacune des phases. Plus cet écart diminue et plus la diffusion est lente, pour un même rapport  $\varphi$ .

### Implémentation dans ZéBuLon

Le modèle s'inscrit dans le cadre général de diffusion dans un système polyphasé. On considère un domaine  $\Omega$  constitué de deux sous-domaines  $\Omega_1$  et  $\Omega_2$  qui représentent deux phases séparées par une interface  $\Gamma_i$ . La condition limite du problème est la concentration imposée  $\Gamma_s$  (condition de Dirichlet) et sur le domaine complémentaire  $\Gamma_0$  (condition de Neuman flottant).

La transformation de phases entre composés définis impose un saut de concentration qui correspond à la limite de solubilité de l'espèce diffusante dans chacune des phases. Cette discontinuité peut être traitée numériquement en introduisant des éléments finis à fonctions de formes discontinues [Garikipati01] mais il est plus pratique d'utiliser une grandeur continue : l'affinité chimique. En effet, le potentiel chimique peut être considéré comme continu car il est relié à une énergie. Ainsi, dans une phase, l'activité chimique du diffusant s'exprime en fonction de la concentration  $c$  et de la limite supérieure de solubilité de l'espèce diffusante  $c_{sol}$ .

$$a = \frac{c}{c_{sol}} \quad \text{III-31}$$

Ainsi,  $a$  est l'activité chimique continue dans tout le domaine de diffusion, la condition aux limites sur  $\Gamma_s$  sera de 1. Pour un système à deux phases, les solutions de l'équation de Fick sont analogues à celles de l'équation en concentration III-29 décrite précédemment.

$$a_\alpha = \frac{c_\alpha}{c_{\alpha\beta}} \text{ et } a_\beta = \frac{c_\beta}{c_{\beta\alpha}} \quad \text{III-32}$$

Pour conserver la continuité de l'activité chimique, il faudra imposer  $a_{\alpha\beta}=a_{\beta\alpha}$  pour tout  $\zeta(t)$ . Les champs de concentration dans les domaines de diffusion satisfont :

$$\text{div}(D_i \mathbf{grad}(a_i)) = \frac{\partial a_i}{\partial t} \quad \forall (x, y) \in \Omega_i \quad i = 1, 2 \quad \text{III-33}$$

Notons ici qu'il existe une autre condition limite disponible :  $\Gamma_s$  peut devenir une condition flottante. Cette situation correspond à la diffusion d'une espèce dont la source est limitée (cas d'une couche mince dans une matrice infinie). En l'absence de force extérieure, la solution analytique est une Gaussienne qui s'élargit spatialement avec le temps de diffusion.

### 2.2.2. Application au système Ni/Si

Désormais nous parlons de formation séquentielle de  $\text{Ni}_2\text{Si}$  et  $\text{NiSi}$ . Cependant, comme nous l'avons présenté en partie 2.1.4, ces phases seront par la suite des mélanges homogénéisés, représentées en réalité par les domaines  $a_1$  et  $a_2$ .

#### Formation de $\text{Ni}_2\text{Si}$

On étudie une diffusion unidirectionnelle de l'espèce nickel dans le silicium (phase  $\alpha$ ) pour former  $\text{Ni}_2\text{Si}$  (phase  $\beta$ ). On se place d'abord dans le cas d'une source infinie de nickel. La Fig. III-9 représente l'évolution du front de l'interface  $\text{Ni}_2\text{Si}/\text{Si}$ . Pour cette simulation, on a choisi  $\varphi=1000$ ,  $D_\beta=10\text{nm}^2/\text{s}$  et  $a_{\text{cr1}}=0,95$ .

$$\begin{aligned} a(\Gamma_s) &= 1 \\ a > a_{\text{cr1}} &\rightarrow D = D_\beta \\ a < a_{\text{cr1}} &\rightarrow D = D_\alpha \end{aligned} \quad \text{III-34}$$

A différents incréments de temps, le front se propage en conservant la même distribution de concentration dans le silicium. La calibration précise de la cinétique à différentes températures de formation sera réalisée dans la partie IV.

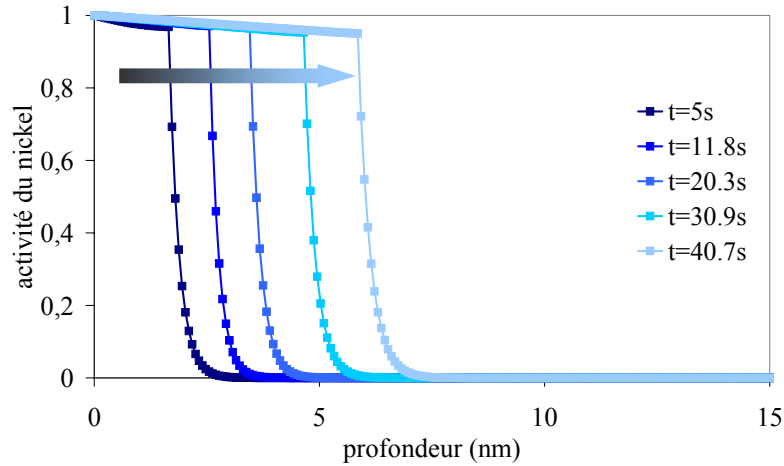


Fig. III-9: Evolution du front de diffusion entre Ni<sub>2</sub>Si et le silicium à différents incréments de temps.

L'apparition de NiSi est en relation directe avec l'appauvrissement de la source de nickel. L'instant en question, noté  $t_\theta$  est déterminé par le traitement numérique en fin d'incrément, qui va tester s'il y a encore du nickel disponible. Ce temps dépend de la configuration de la réaction (géométrie unidirectionnelle ou bidimensionnelle) et de la cinétique de Ni<sub>2</sub>Si (la consommation de Ni est liée à la formation de Ni<sub>2</sub>Si).

#### Formation de NiSi

La formation de NiSi (appelée phase  $\delta$ ) se situe à deux interfaces : la phase Ni<sub>2</sub>Si s'appauvrit en libérant du nickel qui diffuse de l'interface Ni<sub>2</sub>Si/NiSi vers l'interface NiSi/Si. Dans cette réaction, comme pour Ni<sub>2</sub>Si, c'est le nickel qui est l'espèce la plus mobile ; c'est pour cette raison que les deux réactions peuvent être simulées par un seul problème de champs. Ainsi, à la fin de la formation de Ni<sub>2</sub>Si, une nouvelle phase, située à l'interface, est autorisée à une affinité d'environ 0,5 permettant de symétriser exactement les deux nouveaux fronts. On introduit ici une seconde affinité critique  $a_{cr2}$  :

$$\begin{aligned}
 a(\Gamma_s) &= a(\Gamma_0) \\
 a > a_{cr2} + \Delta a &\rightarrow D = D_{\beta 2} \\
 |a - \Delta a| > a_{cr2} &\rightarrow D = D_\delta \\
 a < a_{cr2} - \Delta a &\rightarrow D = D_{\alpha 2}
 \end{aligned}
 \tag{III-35}$$

avec  $\Delta a$  l'écart à la stœchiométrie en nickel dans NiSi.  $D_\delta$  est le coefficient de diffusion de NiSi. A la fin de la formation de Ni<sub>2</sub>Si, tout le nickel disponible se trouve dans cette phase, donc la condition aux limites sur  $\Gamma_s$  doit changer pour permettre d'appauvrir uniquement Ni<sub>2</sub>Si. On choisira donc une condition flottante qui donne une distribution de type Gaussienne lors de la consommation de cette dernière. Ceci permet de conserver la quantité de nickel  $Q$  identique dans tout l'espace  $\Omega$  pendant toute la transformation.

$$\forall t > t_\theta \quad \iint_{\Omega} a dS = Q
 \tag{III-36}$$

Les Fig. III-10(a) et (b) représentent l'évolution de champs de diffusion durant la formation de

NiSi. En (a), on remarque l'avancée des deux interfaces où NiSi intervient ; l'épaisseur finale de NiSi correspond à l'épaisseur de Ni<sub>2</sub>Si maximale. La fin de la réaction est détectée par un traitement post-incrément, lorsque NiSi arrive à l'interface libre.

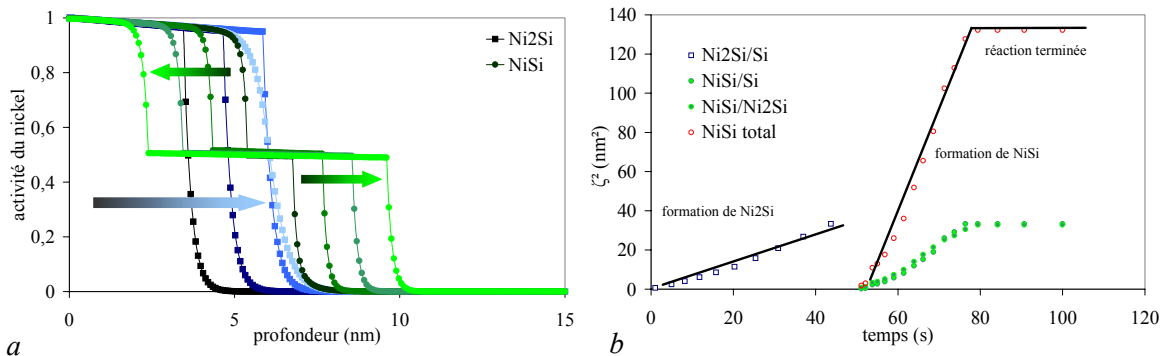


Fig. III-10: Evolution du front de diffusion entre Ni<sub>2</sub>Si et le silicium. Les différents fronts des interfaces des phases ont une évolution parabolique en fonction du temps. La croissance de NiSi est exactement centrée autour de l'ancien front de diffusion Ni<sub>2</sub>Si/Si.

Pour cette simulation schématique,  $D_{\beta 2}=D_{\alpha 2}$ ,  $\varphi=1000$ ,  $\Delta a=0,4$  et  $D_{\beta 2}=10\text{nm}^2/\text{s}$ . La calibration précise de NiSi sera réalisée en partie IV. On note ici que l'avancée du front s'éloigne légèrement de la loi parabolique lorsque les incréments de temps deviennent trop grands.

#### Etude de la convergence numérique

L'objectif de cette étude est d'évaluer les domaines de convergence en fonction du nombre d'éléments traversés, de l'incrément de temps, du coefficient de diffusion et de juger de la validité des résultats de concentration calculés lors de la diffusion d'un biphasé.

Soit un barreau en 2D de longueur  $1\mu\text{m}$  qui est composé d'éléments quadratiques réguliers. A droite, la concentration est maintenue égale à 0, et à gauche la concentration est de 1. Les coefficients de diffusion  $D_\alpha$  et  $D_\beta$  valent respectivement  $5.10^{-1}\text{mm}^2/\text{s}$  et  $500\text{nm}^2/\text{s}$ . La concentration critique est maintenue constante à  $a_{cr}=0,6$ . Afin d'obtenir une bonne convergence numérique, nous prenons un ratio du résidu égal à  $1.10^{-8}$ .

Sur la Fig. III-11, on reporte pour différents incréments de temps, la position du front de diffusion (passage de  $D_\alpha$  à  $D_\beta$ ), en fonction de la taille des éléments du barreau. Il existe trois régimes en fonction de la taille des éléments. Lorsque la taille d'élément est de l'ordre de deux ou trois fois la profondeur de diffusion, alors il y a divergence du calcul. Si, au contraire, la taille de l'élément est de l'ordre de 50 fois la distance de diffusion caractéristique, alors la solution obtenue est identique à la solution analytique. Entre ces deux régimes, le calcul converge vers une mauvaise valeur qui ne permet pas de représenter une diffusion du type  $\sqrt{t}$ .



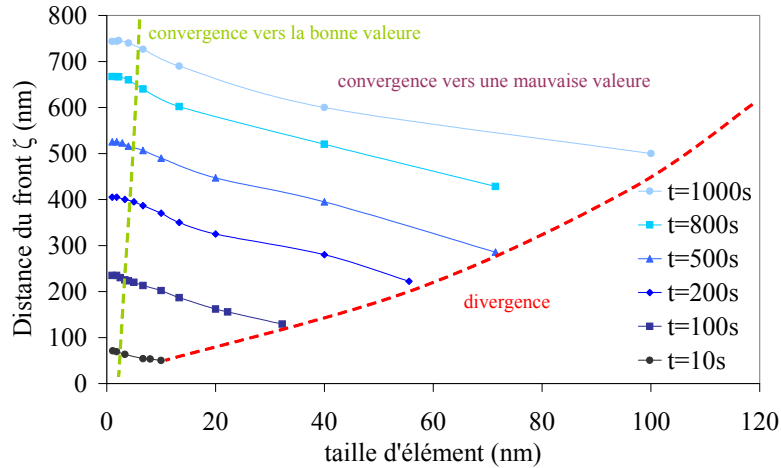


Fig. III-11: Evolution du front de diffusion entre Ni<sub>2</sub>Si et le silicium..

L'instabilité numérique en diffusion comme en thermique est un problème bien connu [Sewell88] car les formulations variationnelles sont identiques. Elle dépend de la taille d'élément  $e$ , de l'incrément de temps et du coefficient de diffusion  $D$ . Il existe un critère sur l'incrément de temps minimum à  $e$  et  $D$  donnés :

$$\Delta t > \frac{e^2}{6D} \quad \text{III-37}$$

Cette relation donne un critère sur la divergence mais ne garantit rien sur la convergence.

### 2.3. Problèmes couplés

Dans les problèmes multiphysiques diffusion-mécanique, comme l'effet d'une force motrice sur la diffusion, ou la diffusion sous gradient de potentiel chimique ou encore la diffusion sous contrainte, les formulations mises en jeu font intervenir des équations fortement couplées avec souvent des gradients de contraintes.

Le couplage fort est un couplage d'état qui nécessite la connaissance des termes croisés dans l'expression de l'énergie libre du système. Ces grandeurs sont difficilement accessibles pour le système étudié. Dans le cadre de cette étude, on se réfère à une formulation de Fick avec un coefficient de diffusion effectif qui contient des termes de couplage. Cette dépendance se fait avec des grandeurs comme la déformation ou la contrainte et non avec leur gradient.

#### 2.3.1. Principes généraux

La méthode des calculs faiblement couplés consiste à découpler les formulations variationnelles de manière à résoudre chacun des problèmes sur le même incrément de temps par une stratégie du point fixe en échangeant les paramètres extérieurs définis dans chaque calcul. Trois itérations sont en général nécessaires pour assurer la convergence.

### 2.3.2. Application au système Ni/Si

Pendant la convergence du couplage mécanique-diffusion, différentes variables sont échangées entre les deux calculs :

- Temps : la variable temps est commune aux deux problèmes
- Température : la variable température est commune aux deux problèmes
- Déplacements : le champ de déplacement calculé par la mécanique est lu par le calcul de diffusion
- Fonction  $z_i$  : ces fonctions peuvent être accessoirement modifiées par la diffusion en changeant les temps caractéristiques des équations III-18 et III-19.
- Variables  $a_i$  : ces fonctions issues de la diffusion font partie intégrante des équations d'évolution des fonctions  $z_i$ .
- Pression hydrostatique : variable calculée par la mécanique et utilisée dans le coefficient de diffusion.

Après une rapide description des effets des contraintes sur la diffusion, nous proposerons un premier résultat de calculs couplés. La calibration du modèle sera réalisée en partie IV.

#### Effet de la contrainte sur la diffusion

La contrainte peut avoir différents effets sur la diffusion. Lorsqu'il existe un gradient de contrainte, la diffusion est modifiée car le potentiel dont dérive la force motrice contient un terme d'énergie élastique. Ce potentiel est sensible à la distorsion du réseau et à la modification de sa rigidité. Le formalisme obtenu pour écrire l'équilibre mécanique et la conservation de matière sous un gradient de potentiel est fortement couplé, ceci rend cette approche peu adaptée à une résolution numérique.

Le second effet est plus thermodynamique, il nécessite simplement d'enrichir la loi de Fick en modifiant le coefficient de diffusion. Sous l'effet d'un champ de déformation, homogène ou non, la diffusion est sensible à la distorsion du réseau. Dans l'équation d'Arrhenius, il faut ajouter à l'énergie d'activation de la réaction un terme en  $\text{trace}(\underline{\sigma})\Delta V$  où  $\underline{\sigma}$  est le tenseur de contraintes et  $\Delta V$  un volume d'activation. Les contraintes, surtout en compression, sont responsables de la variation de la taille des interstices et vont affecter la diffusion. Déjà utilisée en oxydation [Rafferty89, Uchida96, Senez96, Navi97, Garikipati01] puis en siliciuration [Fornara98], une telle approche est également considérée pour expliquer la non-croissance du siliciure de titane sous les spacers. Certains auteurs préfèrent utiliser la projection de la contrainte,  $n \cdot \sigma \cdot n$ , sur la normale  $n$  à  $\Gamma_i$ . Si le mécanisme mis en jeu lors de la réaction est lacunaire, il se produit localement une diminution de volume,  $\Delta V$  est négatif et dans ce cas la diffusion est ralentie dans les zones en tension. Au contraire, si le mécanisme est de type interstitiel, il y a localement une augmentation de volume,  $\Delta V$  est positif et la diffusion est ralentie dans les zones en compression.

Application du couplage au système Ni/Si

Dans l'exemple des Fig. III-12, la formation séquentielle du siliciure est simulée sur un barreau de 50nm. L'objectif ici est de démontrer que l'on obtient bien une réponse qualitative à la courbure de l'échantillon en comparaison à l'expérience, la calibration se fera en partie IV. La géométrie est unidirectionnelle, la condition limite en diffusion est appliquée en haut du barreau avec des coefficients de diffusion constants au cours du temps. Cette situation correspond à un recuit isotherme. En mécanique, les déplacements verticaux  $U_2$  sont libres, les déplacements horizontaux  $U_1$  sont bloqués. Les conditions aux limites en mécanique sont présentées en Fig. III-13(a) : il existe un degré de liberté qui autorise la rotation de toute la face autour de l'axe 1 pour permettre de mesurer une courbure de l'échantillon lors de la transformation. La direction de la profondeur est l'axe 2, l'origine est à l'interface Si/Ni. L'évolution des fonctions  $z$  est représentée Fig. III-12 pour différents incréments de temps. Le graphique de la Fig. III-12(a) correspond à la formation de  $Ni_2Si$ , ainsi seul  $z_2$  avance et  $z_5$  recule de la même quantité dans le domaine  $a_1$ . Ensuite, Fig. III-12(b), l'apparition de  $z_3$  se fait localement dans le domaine  $a_2$  avec un temps caractéristique  $\tau_3$  qui vaut ici arbitrairement 7 secondes. Cette formation se fait au détriment de  $z_2$ . Ce dernier domaine s'élargit au cours du temps, donc le volume total de  $z_3$  augmente de manière très rapide.

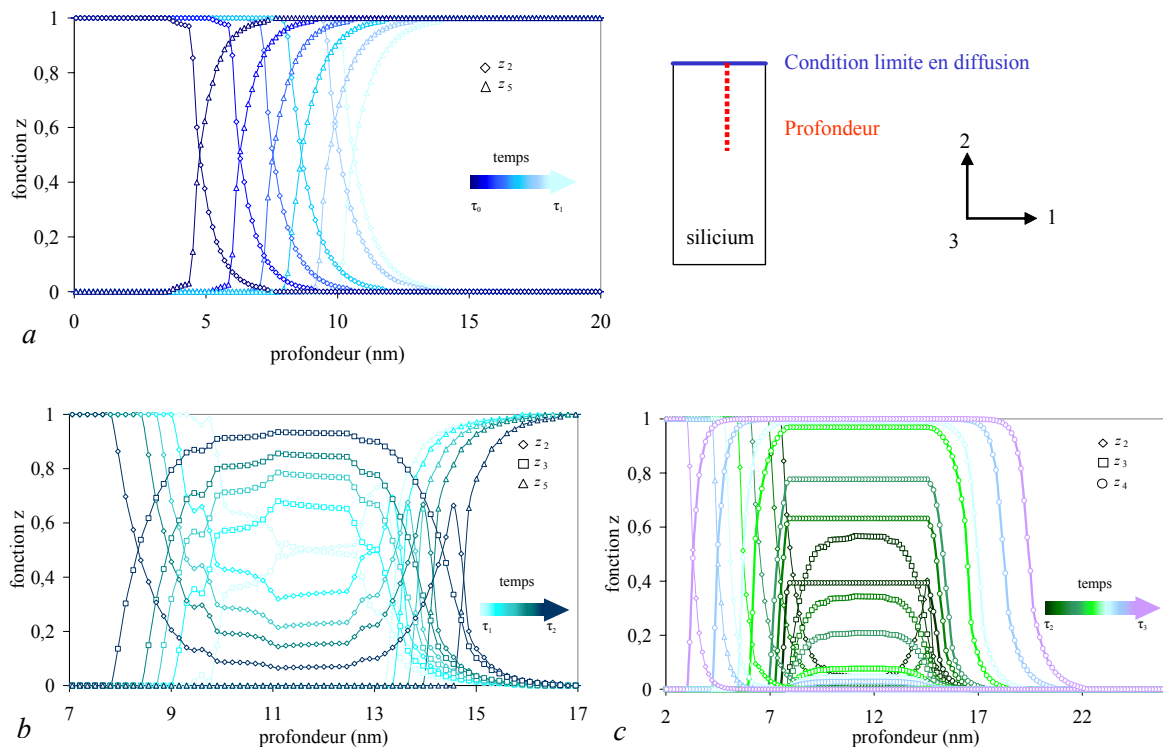


Fig. III-12: Distribution spatiale des fonctions  $z$  à différents incréments de temps caractérisés par des couleurs différentes. Sur le graphique (a) met en jeu les fonctions  $z_2$  et  $z_5$ . Ensuite, sur le graphique (b) apparaît la fonction  $z_3$ . Enfin, finalement la disparition de  $z_3$  et la consommation progressive de  $z_2$  sont représentées sur le graphique (c). Pour des raisons de clarté, la fonction  $z_5$  n'est pas représentée sur ce dernier graphique.

Ensuite (Fig. III-12(c)), c'est la formation de  $z_4$  avec une vitesse de formation gouvernée par  $\tau_4=5s$  qui va faire diminuer  $z_3$ . Cette formation se fait aux deux interfaces en consommant  $z_5$  et  $z_2$  qui est

resté inchangé. L'avancée des deux fronts se fait avec la même cinétique, donc rapidement il ne reste plus que  $z_2$  et  $z_4$ . Notons ici que, pendant toute la séquence, on vérifie bien  $z_1+z_4+z_5=1$ , de plus la nature du mélange  $z_1$  est très fortement localisée.

La formation de  $\text{Ni}_2\text{Si}$  grâce à  $z_2$  génère des contraintes de compression. Au fur et à mesure que l'épaisseur devient plus importante, les couches les plus anciennement formées se relaxent. Ceci donne un gradient qui évolue au cours du temps. Ensuite, l'apparition de  $z_3$  correspondant au  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$  donne localement de fortes contraintes de tension qui grandissent en intensité et en largeur suivant le domaine  $a_2$ . Ensuite, l'apparition de  $z_4$  vient diminuer les contraintes de tension puisqu'elles arrivent en premier lieu exactement au même endroit que  $z_3$ . Dans cette simulation,  $\text{NiSi}$  possède un comportement très viscoplastique et sans dilatation spécifique. La dilatation spécifique de  $\text{NiSi}$  étant très faible et la relaxation de contrainte très rapide, nous ne tenons pas compte de sa dilatation de changement de volume. La transformation  $z_5$  en  $z_4$  se fait donc sans contrainte associée, par contre la transformation  $z_2$  en  $z_4$  génère une faible contrainte qui va très rapidement se relaxer lorsque  $z_4=1$ . Lorsque la réaction est terminée, le champ de contrainte dans le siliciure est nul.

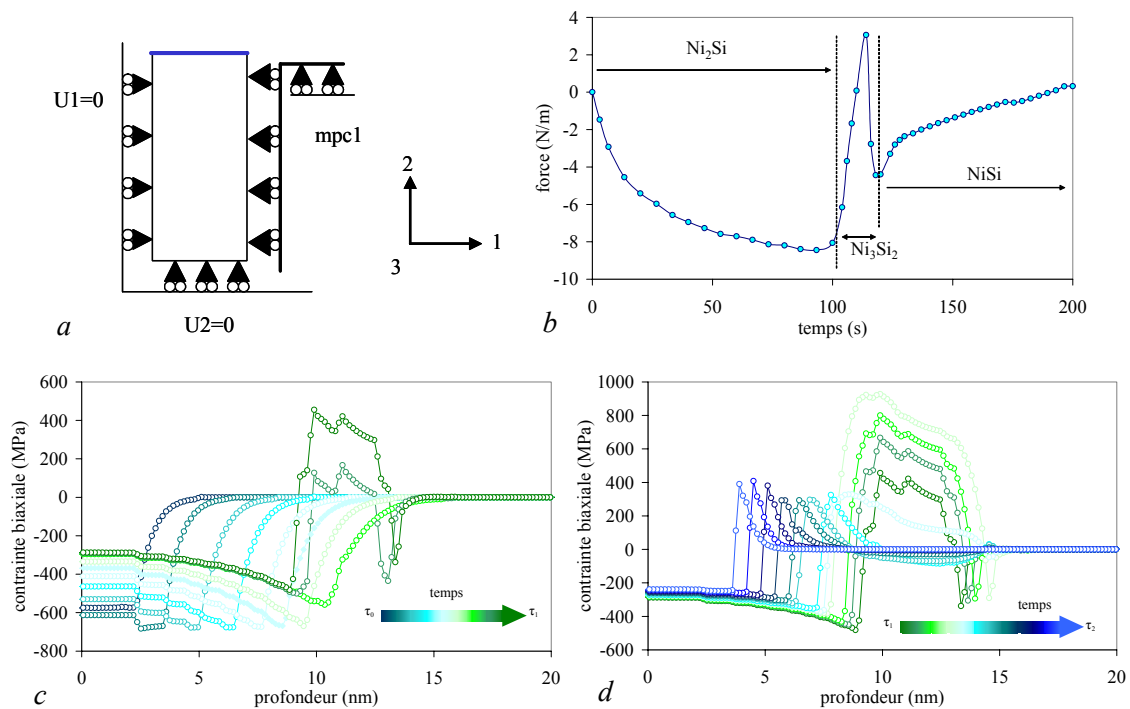


Fig. III-13: Evolution du champ de contraintes à différents incréments de temps caractérisée par des couleurs différentes. En (c), on observe successivement l'apparition de  $z_2$  puis de  $z_3$  qui donnent respectivement des contraintes en compression et en tension. Ensuite, (d) c'est la formation de  $z_4$ , accompagné d'une relaxation rapide, qui conduit à une contrainte finale très faible.

En terme de courbure, la réponse globale à cette transformation est schématiquement représentée sur la Fig. III-13(b). La croissance de  $\text{Ni}_2\text{Si}$  se fait sur une échelle de temps plus longue que la mise en tension de  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$  (c). Il apparaît que durant cette transformation, la contrainte moyenne peut passer en tension, ce qui a déjà été observé expérimentalement. Ensuite, l'apparition de  $\text{NiSi}$  ne fait que diminuer les contraintes de croissance des différentes couches (d).

Par ailleurs, il faut noter que l'historique de la relaxation des contraintes joue un rôle très important dans le résultat final. En effet, dans les simulations mettant en jeu des comportements viscoplastiques, le découpage temporel est un paramètre très important. Il s'agira de bien contrôler les incréments de temps pour la mécanique, la diffusion et pour le couplage.

Etude de convergence numérique

Une première comparaison consiste à évaluer l'effet de la distribution de la contrainte en amont lors de l'avancée du front. Un modèle élémentaire de changement de phases est disponible dans le solveur ZéBuLon. Il consiste à transformer des éléments de manière brutale en utilisant comme critère un seuil sur une variable donnée. Soit  $H(x)$  la fonction Heaviside qui vaut un lorsque  $x$  est positif et zéro dans le cas contraire, et  $z$  la variable qui caractérise l'avancement de la transformation. On écrit :

$$\dot{z} = \frac{H(c - c_0) - z}{\tau_0} \tag{III-38}$$

A partir d'une concentration limite  $c_0$ , la variable  $z$  augmente, avec un temps caractéristique  $\tau_0$  proche de 0. Si cette approche est valable dans les interfaces planaires, elle provoque en revanche des chocs numériques lors de la transformation sur des éléments triangulaires par exemple. Dans cette étude, la simulation mécanique est identique à celle présentée en Fig. III-13(a), mais seule la première transformation de phases est étudiée. La Fig. III-14 montre finalement que le comportement mécanique entre les deux méthodes est sensiblement le même, pour tous les incréments de temps. On peut donc conclure que cette approche consistant à utiliser un gradient en amont de la phase ne modifie en rien l'évolution de la contrainte biaxiale.

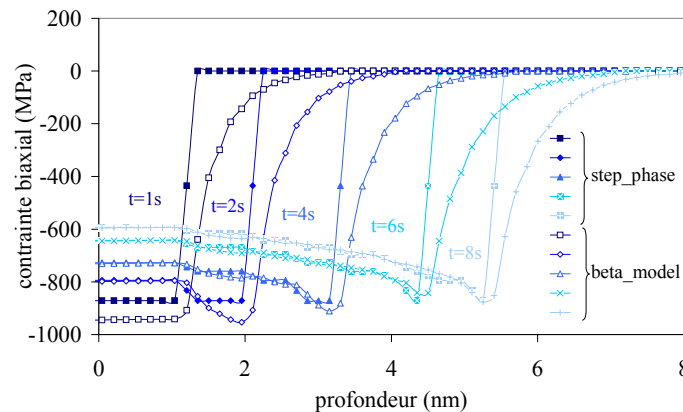


Fig. III-14: Comparaison entre un champ de contraintes obtenu avec la méthode *Step\_Phase* et le modèle décrit ici avec une interface diffuse.

Si la simulation de la diffusion est peu sensible à l'incrément de temps, la relaxation mécanique qui est par nature non linéaire, doit être décrite avec des pas de temps relativement courts. Soit  $\lambda$  le rapport entre le pas de temps de la diffusion et le pas de temps de la mécanique. La Fig. III-15 évalue l'erreur au cours du calcul de la relaxation mécanique, pour trois instants de la transformation, en fonction du rapport  $\lambda$ . Plus ce rapport est important, plus l'erreur sur l'amplitude de la contrainte est importante,

même si celle-ci diminue lorsque la transformation avance. Par ailleurs, des oscillations artificielles apparaissent lorsque l'incrément de temps devient de l'ordre de grandeur de la relaxation qui vaut :  $K/M$  pour une relaxation linéaire, avec  $M$  le module biaxial et  $K$  le coefficient de la loi de Norton.

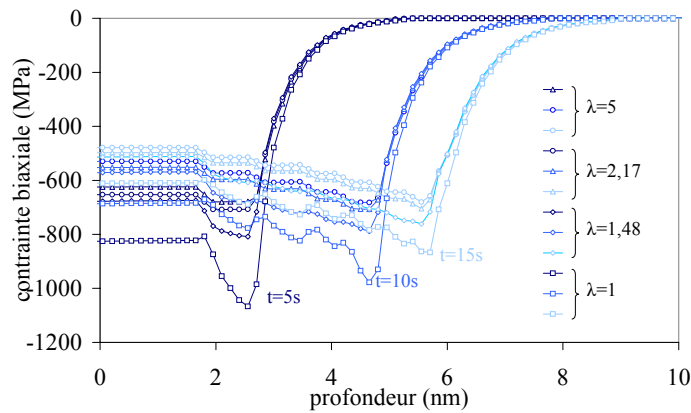


Fig. III-15: Influence de rapport entre l'incrément de temps de la diffusion et celui de la mécanique pour la relaxation mécanique.

Donc, il n'est pas possible d'utiliser le même incrément de temps pour la diffusion et pour la mécanique. On choisira toujours pour la suite la condition suivante :  $3 < \lambda < 5$ . Pendant le couplage, les variables internes, notamment l'affinité  $a$ , sont interpolées dans les incréments de diffusion pour permettre d'appliquer les itérations du problème mécanique sur une solution du problème de diffusion réévaluée.

## 2.4. Conclusions sur le modèle de siliciuration

Le modèle de siliciuration repose sur un couplage faible entre un problème de diffusion permettant de positionner l'interface et un problème de mécanique permettant de décrire la relaxation. En pleine plaque, les différentes phases susceptibles d'avoir une contribution importante dans la réponse globale donnée par la courbure de l'échantillon peuvent maintenant être représentées. Lorsqu'il n'est pas certain qu'il existe une interface marquée, on opte pour une représentation moyenne, qui ne suppose pas l'endroit précis où s'effectue la croissance de la nouvelle phase, et on utilise un comportement homogénéisé à l'aide d'un modèle en bêta.

Tous les paramètres du modèle sont calibrés à partir des mesures de courbure in situ sur pleine plaque. Cependant la calibration notamment de  $Ni_2Si$  et  $NiSi$  n'est pas pratique avec cette méthodologie. Voici pourquoi nous avons développé un modèle de croissance de siliciuration semi-analytique qui est en fait une généralisation du modèle de Zhang et d'Heurle. Ce modèle va permettre d'extraire rapidement les propriétés de relaxation mécaniques.

### 3. Modèle de siliciuration semi-analytique

Classiquement, les mesures de rayons de courbure permettent d'étudier les contraintes de croissance pendant la siliciuration. La première phase qui apparaît est  $\text{Ni}_2\text{Si}$ , elle crée des contraintes de compression qui vont se relaxer en fonction du temps et de la température de recuit. Nous proposons ici un nouveau modèle qui tient compte de la relaxation activée par la température pendant des recuits anisothermes. Les paramètres matériaux sont ceux de la loi de comportement viscoplastique et les caractéristiques des changements de phases, comme l'énergie d'activation de  $\text{Ni}_2\text{Si}$ , et de la croissance de grain du nickel. Après le développement du modèle, des essais de siliciuration sous recuit anisotherme sont présentés et une calibration fine sur des résultats expérimentaux est menée à bien en partie IV.

#### 3.1. Mesure de rayon de courbure

La séquence des phases du système Ni/Si et la cinétique des réactions ont été étudiées largement dans le passé [Lau78, d'Heurle84]. Plus récemment, des caractérisations in situ [Lavoie01, Lavoie02] pendant la siliciuration apportent des informations sur les mécanismes de formation impliqués et sur les propriétés des matériaux. Habituellement, le modèle de Zhang et d'Heurle [Zhang92] permet de calculer la force dans le siliciure en fonction du temps de recuit à une température donnée. Mais ce modèle n'est plus valide quand la température évolue (ce qui est le cas dans la plupart des procédés courants). A partir des résultats expérimentaux présentés en partie II, nous proposons un modèle qui tient compte de toutes les caractéristiques qui interviennent pendant la formation de  $\text{Ni}_2\text{Si}$ .

La force biaxiale par unité de largeur  $F_w$  (N/m) qui s'applique dans le substrat est calculée à partir du rayon de courbure en utilisant l'équation de Stoney.

$$F_w = \frac{E_s}{1-\nu_s} \frac{h_s^2}{6} \left( \frac{1}{R} - \frac{1}{R_0} \right) = \sigma_{sil} h_{sil} \quad \text{III-39}$$

où  $F_w$  est la force dans la couche mince,  $w$  est la largeur de l'échantillon,  $E_s$  est le module d'Young du substrat,  $\nu_s$  est le coefficient de Poisson du substrat,  $h_s$  est l'épaisseur du substrat,  $h_{sil}$  est l'épaisseur du siliciure,  $R$  est le rayon de courbure mesuré,  $R_0$  est le rayon de courbure initiale et  $\sigma_{sil}$  est la contrainte moyenne biaxiale dans le siliciure.

#### 3.2. Modélisation de l'évolution du rayon de courbure

##### 3.2.1. Origines des déformations dans le système Ni/Si

Il existe plusieurs origines de déformation dans les couches minces. Les déformations intrinsèques dues au changement de phase, les dilatations thermiques, la densification et la croissance des grains sont discutées dans le cas du système Ni/Si. Toutes ces déformations sont incompatibles avec celle du silicium et vont donc provoquer la courbure du substrat de silicium.

Déformation intrinsèque :

Lorsqu'un film de nickel est déposé sur un substrat par Physical Vapor Deposition (PVD), une déformation dans le métal appelée déformation intrinsèque de dépôt apparaît. Les couches minces déposées de cette manière contiennent des défauts de structure comme des joints de grains, des clusters, des dislocations, des lacunes... Ces défauts génèrent une augmentation de volume. Des modèles permettent de relier certains paramètres expérimentaux avec la contrainte intrinsèque. Dans la suite, nous supposons que l'élongation associée à ce dépôt est anisotrope.

Déformation thermique :

Localement, dans la couche mince, la dilatation thermique dans le cas d'un matériau isotrope et dans une direction  $i$  s'écrit :

$$\varepsilon_i^{th} = \alpha_f (T - T_{ini}) \quad \text{III-40}$$

Où  $\alpha_f$  est le coefficient de dilatation thermique du film,  $T$  la température courante et  $T_{ini}$  la température à laquelle le film est en état de contrainte libre. Lorsque l'on tient compte de la dilatation thermique du silicium, alors il y a une dilatation différentielle entre les deux matériaux pour une direction  $i$  parallèle à l'interface :

$$\Delta\varepsilon_i^{th} = (\alpha_f - \alpha_s)(T - T_{ini}) \quad \text{III-41}$$

Où  $\alpha_s$  est le coefficient de dilatation thermique du substrat. La dilatation thermique du silicium est toujours inférieure à celle des autres phases ( $\alpha_{Si} = 2,6 \cdot 10^{-6}/K$ ,  $\alpha_{Ni2Si} = 16 \cdot 10^{-6}/K$ ,  $\alpha_{NiSi} = 16 \cdot 10^{-6}/K$  et  $\alpha_{Ni} = 13 \cdot 10^{-6}/K$ ).  $T_{ini}$  est la température de dépôt du nickel, environ 100°C. La contrainte thermique résultante à température ambiante dans le métal est donc en tension.

Déformation due aux grains :

Une autre origine des déformations est due à la densification des grains dans le film de nickel. Le dépôt du film par PVD donne un film qui se trouve hors équilibre thermodynamique. La diminution de l'énergie du système va se faire en réduisant l'énergie libre associée aux joints de grains. Comparé à d'autres métaux, le nickel possède un fort coefficient d'autodiffusion ( $1,9 \text{cm}^2/\text{s}$  et  $2,95 \text{eV}$  respectivement pour le préfacteur et l'énergie d'activation). De fait, la température nécessaire au déplacement des joints de grains et à la réduction de l'énergie interne et interfaciale est relativement basse. A faible température ( $T < 100^\circ\text{C}$ ), l'autodiffusion du nickel et donc la croissance des grains sont prédominants par rapport à la diffusion dans le silicium et la réaction de siliciuration. Un modèle simple a été proposé par Thompson [Thompson96] pour représenter l'augmentation du diamètre moyen des grains  $d$  pendant le recuit.

$$\dot{d} = \frac{c}{2|d|} \quad \text{III-42}$$

Avec  $c$  qui dépend de la température par une énergie d'activation  $Q_d$ .



$$c = c_0 \exp\left(-\frac{Q_d}{kT}\right) \quad \text{III-43}$$

Pour les faibles variations de température, l'évolution de la taille des grains est parabolique. Les propriétés mécaniques dépendent des caractéristiques microscopiques, comme la taille de grains, la géométrie des grains et leur orientation cristallographique. En supposant que le film polycristallin est dans un état proche de la déformation biaxiale, la densité d'énergie de déformation est donnée par :

$$E_{gb} = M(\varepsilon^d)^2 \quad \text{III-44}$$

Pour laquelle  $M$  est le module biaxial et  $\varepsilon^d$  la déformation due à la densification. On se situe ici dans un cas où la déformation totale est négligeable et où il n'y a pas de plasticité. Il y a plusieurs manières d'exprimer le mécanisme qui permet de diminuer la surface des joints de grains dans le film. La variation de la déformation dans le plan du film lorsque la taille de grain augmente peut s'écrire sous la forme :

$$\Delta\varepsilon_i^d = \Delta a \left( \frac{1}{d} - \frac{1}{d_0} \right) \quad \text{III-45}$$

Où  $\Delta a$  est le volume de joints de grains en excès par unité de surface,  $d_0$  la taille moyenne des grains avant recuit et  $d$  la taille moyenne des grains. Finalement, la vitesse de déformation de densification dans la direction  $i$ , normale à la surface, est fonction de la taille des grains  $d$ .

$$\dot{\varepsilon}_i^d = \Delta a \frac{c}{2d^3} \quad \text{III-46}$$

Déformation due au volume spécifique de changement de phases :

La dernière origine des déformations dans le siliciure est la variation du volume spécifique de chacune des phases. Cette déformation a été précédemment détaillée en partie 2.1.4. Nous rappelons ici que l'expansion de volume spécifique correspond à une expansion globale  $\Delta V/V$ . Mais il est bien connu que la distribution isotrope de ce volume n'est pas réaliste [Parise96]. La solution à ce problème est de considérer un changement de volume anisotrope, grâce à des paramètres  $\lambda_x, \lambda_z$  avec l'axe  $z$  qui est la direction normale à l'interface. Ces paramètres sont supposés constants tout au long de la réaction. On vérifie bien que  $\lambda_z + 2\lambda_x = 1$ .

$$\varepsilon_x^{ph} = \varepsilon_y^{ph} = \lambda_x \frac{\Delta V}{V} \quad \text{et} \quad \varepsilon_z^{ph} = \lambda_z \frac{\Delta V}{V} \quad \text{III-47}$$

**3.2.2. Hypothèses cinématiques**

Le problème des couches minces sur substrat épais a été étudié par de nombreux auteurs. D'après la théorie des plaques, il existe un état de contrainte biaxiale dans la couche mince et toutes les composantes de cisaillement du tenseur des contraintes sont nulles. On suppose la parfaite adhésion avec le substrat pendant le recuit. Comme il n'y a pas de direction préférentielle, la solution est axisymétrique, si bien que l'expression de la contrainte dans la couche mince s'exprime uniquement en fonction de la variable  $x$ .

La surface libre du silicium est définie à  $z=0$ . L'interface silicium/siliciure est définie à  $z=h_1$  et l'interface siliciure/silicium à  $z=h_2+h_1$ . Finalement la surface extérieure se situe à  $z=h_1+h_2+h_3$ .  $h_1$ ,  $h_2$ , et  $h_3$  sont respectivement les épaisseurs du silicium, de siliciure et de nickel. L'échantillon a une longueur  $L$ , une largeur  $w$  et un rayon de courbure  $R$ . On vérifie l'inégalité :  $h_3+h_2 \ll h_1 \ll w < L \ll R$ .

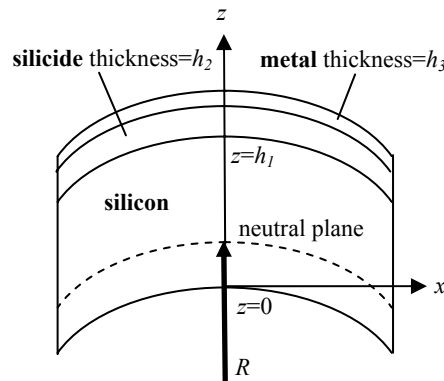


Fig. III-16: Représentation schématique de la courbure de la couche mince.

En absence de moment de flexion, la fibre neutre du silicium se situe à l'altitude  $z=\frac{1}{3}h_1$ . Pendant le recuit, un segment de l'échantillon initialement perpendiculaire à la surface neutre reste un segment après déformation, donc la déformation totale à une altitude donnée ne dépend que de la distance  $z-\frac{1}{3}h_1$ . Dans le silicium :

$$[\varepsilon_x]_{\text{silicon}} = \frac{z - h_1/3}{R} \quad \text{III-48}$$

La déformation biaxiale dans la couche mince peut être déduite de la dernière équation en considérant que le déplacement est continu à l'interface silicium/film. Les déformations totales dans le siliciure et dans le métal sont données par :

$$[\varepsilon_x(h_1 < z < h_1 + h_2)]_{\text{silicide}} \approx [\varepsilon_x(h_1 + h_2 < z < h_1 + h_2 + h_3)]_{\text{metal}} \approx \frac{2h_1}{3R} \quad \text{III-49}$$

Pour l'équation III-49, les gradients de déformation dans le siliciure et dans le métal sont négligeables puisque l'épaisseur de ces films est 1000 ou 10000 fois plus petite que l'épaisseur du substrat. Pendant le changement de phase, la vitesse de déformation planaire est relative à la vitesse de changement du rayon de courbure :

$$\dot{\varepsilon}_x = \frac{d\varepsilon_x}{dt} = \frac{d\varepsilon_x}{dR} \frac{dR}{dt} \quad \text{III-50}$$

En substituant les équations III-49 dans III-50, la vitesse de déformation planaire dans le siliciure et dans le métal est finalement donnée par :

$$\dot{\varepsilon}_x = -\dot{R} \frac{2h_1}{3R^2} \quad \text{III-51}$$

### 3.2.3. Décomposition des déformations dans le métal

Dans le film métallique, le tenseur des déformations peut se décomposer en différentes parties. Une partie élastique, une partie dilatation thermique, une partie due à la densification des grains de nickel

et une partie due à la dilatation intrinsèque après dépôt. Localement dans la couche mince du film de nickel :

$$\underline{\varepsilon} = \underline{\varepsilon}^{el} + \underline{\varepsilon}^{th} + \underline{\varepsilon}^d + \underline{\varepsilon}^{int} \quad \text{III-52}$$

La déformation totale du métal dans la direction  $x$  est supposée ne dépendre que de l'épaisseur  $h_1$  et du rayon de courbure  $R$  d'après les hypothèses développées ci-dessus :

$$\varepsilon_x = \varepsilon_x^{el} + \varepsilon_x^{th} + \varepsilon_x^d + \varepsilon_x^{int} = \frac{2h_1}{3R} \quad \text{III-53}$$

En soustrayant la dilatation thermique du silicium, on obtient une équation d'évolution du nickel. En utilisant les expressions développées plus haut, dans le métal, la composante de contrainte dans le plan,  $\sigma_x$ , est obtenue en résolvant l'équation différentielle suivante :

$$\frac{1-\nu_m}{E_m} \dot{\sigma}_x + \Delta a \frac{c}{2d^3} + (\alpha_s - \alpha_m) \dot{T} = -\dot{R} \frac{2h_1}{3R^2} \quad \text{III-54}$$

Tous les indices  $m$  correspondent à la phase métallique.  $E_m$  est le module d'Young du métal,  $\nu_m$  le coefficient de Poisson,  $\gamma$  l'énergie des joints de grains,  $d$  la taille des grains moyen,  $d_0$  la taille de grain initiale et  $\alpha_s$ ,  $\alpha_m$  les coefficients de dilatation thermique du substrat et du métal respectivement.

Comme la contrainte dans le film métallique est uniforme, la force appliquée par le film sur le substrat est simplement obtenue à partir de l'épaisseur  $m$  du nickel et  $\sigma_x$ . L'épaisseur du siliciure est  $e$ , et  $\eta$  est le ratio entre l'épaisseur de nickel consommé et l'épaisseur de  $\text{Ni}_2\text{Si}$  formé.

$$\dot{m} = -\eta \dot{e} \quad \text{III-55}$$

A l'origine, l'épaisseur de métal vaut  $m_0$ . La force dans le métal est donnée par :

$$F_w^m = m \sigma_x \quad \text{III-56}$$

### 3.2.4. Décomposition des déformations dans le siliciure

Dans le film de siliciure, l'évolution de l'épaisseur  $e$  suit une loi parabolique dans laquelle  $H$  est le coefficient de diffusion effectif.

$$\dot{e} = \frac{H}{2|e|} \text{ avec } H = H_0 \exp\left(-\frac{Q_e}{kT}\right) \quad \text{III-57}$$

En supposant une croissance planaire, la couche de siliciure peut être décomposée en une série de sous-couches d'épaisseur  $\Delta e_j$  formées à la température  $T_j$  et au temps  $t_j$ , de telle manière que la couche finale de siliciure ait une épaisseur de  $m_0/\eta$  qui est une somme de toutes les  $\Delta e_j$  pour  $j$  allant de 0 à  $n$ .

$$\frac{m_0}{\eta} = \sum_{j=0}^n \Delta e_j \quad \text{III-58}$$

Pour chaque sous-couche  $j$  qui vient d'être juste transformée, la déformation est une somme de déformations élastique, viscoplastique, dilatation thermique et expansion anisotrope due au volume spécifique (changement de phases).

$$\varepsilon_x^j = \varepsilon_x^{el,j} + \varepsilon_x^{vi,j} + \varepsilon_x^{th,j} + \varepsilon_x^{ph} \quad \text{III-59}$$

Une équation structurale est obtenue selon la direction  $x$  après dérivation de l'équation III-59. Sur chaque sous-couche  $j$ , l'équation d'équilibre mécanique s'écrit :

$$\begin{cases} \frac{1-\nu_f}{E_f} \dot{\sigma}_x^j + \dot{\varepsilon}_x^{vi,j} + (\alpha_s - \alpha_f) \dot{T} = -\dot{R} \frac{2h_1}{3R^2} \\ \sigma_x^j(t < t_j, T) = 0 \text{ and } \sigma_x^j(t = t_j, T_j) = \sigma_0 \end{cases} \quad \text{III-60}$$

Avec  $\sigma_0 = \frac{E_f}{1-\nu_f} \varepsilon_x^{ph}$

Tous les indices  $f$  correspondent à la phase du siliciure.  $E_f$  est le module d'Young du siliciure,  $\nu_f$  le coefficient de Poisson,  $\alpha_s$  et  $\alpha_f$  les coefficients de dilatation thermique du substrat et du siliciure respectivement. La condition initiale en contrainte  $\sigma_0$  ne dépend pas de la température de formation de la couche  $j$ . Pour des raisons de commodité, dans la suite,  $\sigma_x^j$  sera noté  $\sigma_j$ .

Remarques :

En couche mince, on peut montrer que la déformation biaxiale totale dans la couche reste très faible par rapport aux autres déformations mises en jeu (élastique, viscoplastique, thermique, changement de phase), ce qui signifie que celles-ci doivent se compenser entre elles. Ceci revient à simplifier les équations III-54 et III-60 en annulant les seconds membres. En effet,  $R \gg h_j$ , mais pour justifier cette hypothèse, nous utilisons les éléments finis.

Une simulation mettant en jeu un problème de diffusion et un problème de mécanique faiblement couplés est réalisée. Un seuil sur la concentration permet de modifier le changement de phase et de modifier en conséquence le comportement du matériau qui est en train de croître. La croissance du siliciure est planaire et l'épaisseur du substrat est de 130 $\mu$ m. Les composantes thermiques ne sont pas prises en compte. Concernant le siliciure, le module biaxial est de 190GPa, la dilatation dans le plan est 0.005, les paramètres de relaxation  $K$  et  $R_0$  sont constants et égaux à 28.10<sup>5</sup>MPa/s et 100MPa. Dans ce problème schématique, la diffusion est arrêtée à partir de 30 secondes, ce qui correspond à la fin de la siliciuration. Le rayon de courbure simulé est similaire à celui qui est obtenu expérimentalement.

La Fig. III-17 montre l'évolution des différentes composantes des déformations dans une sous-couche formée à 17 secondes après le début de la réaction. La somme des déformations viscoplastique et élastique correspond exactement à la dilatation de changement de phase. La déformation totale est très faible (1.10<sup>-6</sup>), la contrainte dans la couche est très importante (1GPa) et la force par unité de largeur est de 20N/m.

En terme de vitesse, la Fig. III-18 montre que la vitesse de déformation élastique est exactement l'opposé de la vitesse de la déformation plastique. On vérifie bien ici que la vitesse de déformation totale dans le siliciure est toujours négligeable face aux autres composantes.

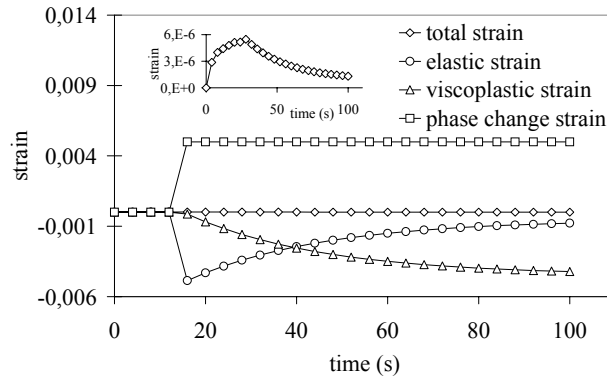


Fig. III-17: Simulation en éléments finis de la déformation totale, de la déformation élastique, de la déformation viscoplastique et de la déformation due au changement de volume spécifique dans une sous-couche transformée après 17 secondes.

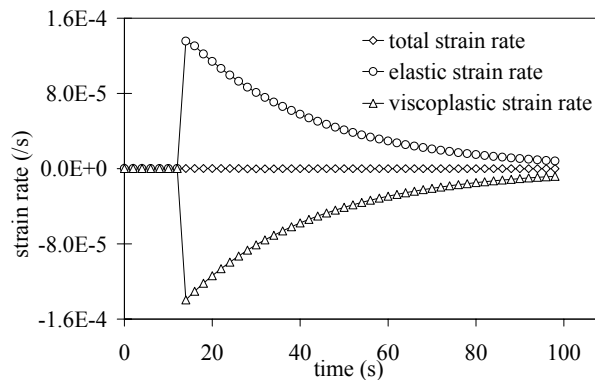


Fig. III-18: Simulation en éléments finis de la vitesse de déformation totale, de la vitesse de la déformation élastique, de la vitesse de déformation viscoplastique pour une couche transformée après 17 secondes.

La conclusion de cette simulation est que la relaxation n'est pas influencée par les modifications de la déformation totale pendant la siliciuration.

### 3.2.5. Comportement mécanique

La viscoplasticité est modélisée en introduisant une loi puissance de l'invariant  $J$  de von Mises, avec un seuil  $R_0$ . Avec la convention  $\langle a \rangle = \max(a, 0)$ , le tenseur de la vitesse de déformation viscoplastique s'écrit :

$$\dot{\underline{\epsilon}}^{vi} = \frac{\partial f}{\partial \underline{\sigma}} \left\langle \frac{f}{K} \right\rangle^n \text{ avec } \frac{\partial f}{\partial \underline{\sigma}} = \frac{3}{2} \frac{\underline{s}}{J(\underline{\sigma})} \tag{III-61}$$

$$f = J(\underline{\sigma}) - R_0 \text{ et } J(\underline{\sigma}) = \sqrt{\frac{3}{2} \underline{s} : \underline{s}}$$

Dans lequel  $\underline{s}$  est la partie déviatorique du tenseur de contrainte. Le seuil  $R_0$  ainsi que  $n$  et le paramètre  $K$  de la loi de Norton sont dépendants de la température. A faible température, le temps de relaxation est très long mais il devient rapidement plus court lorsque la température augmente.  $K$  suit une loi d'Arrhenius avec une énergie d'activation  $Q_K$ .

$$K = K_0 \exp\left(\frac{Q_K}{kT}\right) \tag{III-62}$$

Lorsque le recuit est réalisé en conditions anisothermes, le coefficient de relaxation est fortement dépendant de la température car les mécanismes de déformation qui sont impliqués sont du type fluage diffusional et ils sont thermiquement activés. En première approche, il n'est pas nécessaire de tenir compte du seuil  $R_0$  et de  $n$ . Donc, dans la suite, il n'y aura plus de seuil et  $n$  sera pris égal à 1.

En réalité, la relaxation des contraintes et la diffusion d'espèces mobiles dans les réactions à l'état solide sont deux processus qui sont fortement couplés. Le mécanisme de relaxation par fluage diffusional est limité par l'espèce la moins mobile (Si) tandis que la croissance du siliciure est limitée par la diffusion du nickel.

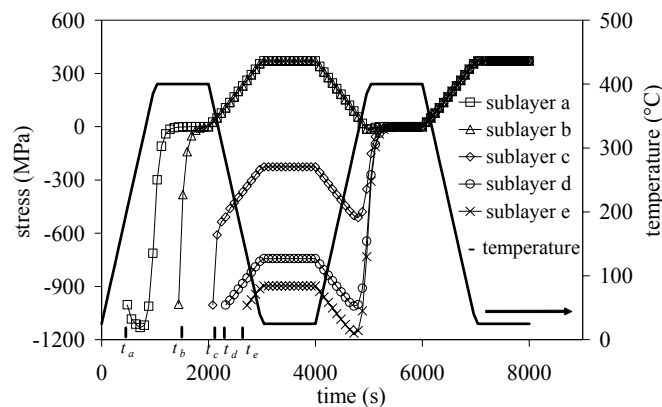


Fig. III-19: Evolution des contraintes  $\sigma^a$ ,  $\sigma^b$ ,  $\sigma^c$ ,  $\sigma^d$  et  $\sigma^e$  pour différentes sous-couches créées à différents instants en fonction de la température de recuit. Après le premier cycle, la contrainte résiduelle est fortement dépendante de l'histoire de la température.

L'histoire des contraintes est obtenue en résolvant le système d'équation III-60 pour différentes sous-couches  $j$ . Nous discutons maintenant de l'aspect qualitatif de la relaxation qui dépend de la température. La contrainte initiale au moment de la création est posée égale à 1GPa, ce qui correspond à la contrainte spécifique biaxiale. En supposant une expansion volumique de 66%, on obtient alors un coefficient d'anisotropie  $\lambda_x=0,0066$ . Cette très forte anisotropie de dilatation est suffisante pour décrire la courbure de l'échantillon. Pour cette simulation,  $K_0$  et  $Q_K$  sont respectivement 0,69Pa.s et 1,96eV. La Fig. III-19 montre l'évolution des contraintes dans différentes sous-couches  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  et  $e$ , créées au temps  $t_a$ ,  $t_b$ ,  $t_c$ ,  $t_d$  et  $t_e$  respectivement pendant le premier cycle de température. Pendant le second cycle, aucune sous-couche n'est formée. Les caractéristiques de la relaxation sont mises en évidence : à faible température, le comportement mécanique est thermo-élastique et, à forte température, c'est la viscoplasticité qui permet de relaxer la contrainte provenant du changement de volume spécifique.

La sous-couche  $a$  est créée à 150°C pendant la montée en température. Juste après le temps de formation  $t_a$ , on a un état de contrainte en compression ce qui est caractéristique d'un comportement thermo-élastique ; ensuite, à plus haute température, la contrainte tend vers une valeur nulle. Contrairement à cela, dans les couches  $b$  et  $c$ , les contraintes n'ont pas initialement de comportement thermo-élastique. Les contraintes dans  $a$ ,  $b$  et  $c$  chutent rapidement vers zéro car la température qui suit leur création est relativement importante. Tandis que pendant la formation de la couche  $e$  à la

même température que  $a$ , la viscoplasticité n'est pas suffisante pour relaxer complètement la contrainte. Notons ici que les contraintes dans les couches  $c$ ,  $d$  et  $e$  sont fortement dépendantes de l'histoire de la température. La contrainte résiduelle dépend finalement de la vitesse de chauffage, de la vitesse de refroidissement et du temps passé à haute température.

### 3.3. Siliciuration sous recuit anisotherme

De la même manière que pour la couche de nickel, la force par unité de largeur dans la  $j^{\text{ème}}$  couche,  $F_{jw}$ , appliquée par le siliciure au substrat est :

$$F_{jw}^j(t, T) = \Delta e_j \sigma_j(t \geq t_j, T) \quad \text{III-63}$$

Donc, la totalité de la force qui s'applique pendant la croissance du siliciure d'épaisseur  $m_0/\eta$  est donnée par :

$$F_w^j(t = t_i, T = T_i) = \sum_{j=0}^{i < n} \Delta e_j \sigma_j(t_i, T_i) \quad \text{III-64}$$

Une application schématique de ce modèle est présentée en Fig. III-20. Dans ce cas, en utilisant la cinématique décrite par l'équation III-60 et la formulation viscoplastique de l'équation III-61, la contrainte dans une sous-couche  $\sigma^j$  est tracée avec différents paramètres de relaxation  $K$ . Les contraintes appelées  $\sigma(K1)$ ,  $\sigma(K2)$  et  $\sigma(K3)$  sont respectivement calculées avec les paramètres  $K(T)$ ,  $K(T)/200$  et  $K(T)/2000$ . La force totale  $F(K1)$ ,  $F(K2)$ ,  $F(K3)$  peut ensuite être calculée.

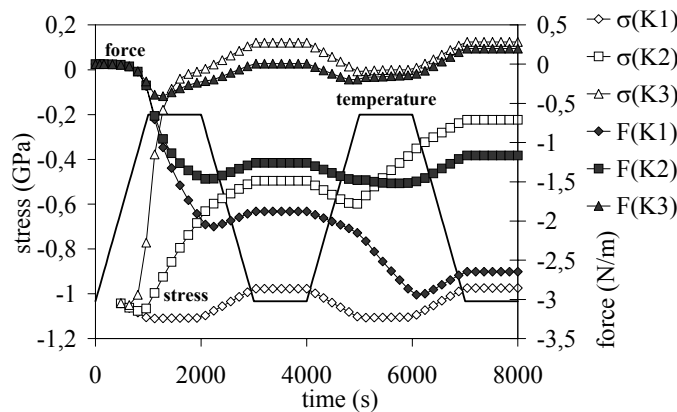


Fig. III-20: Evolution de  $\sigma^j$  pour différentes valeurs de  $K$ . Les contraintes  $\sigma(K1)$ ,  $\sigma(K2)$  et  $\sigma(K3)$  sont respectivement calculées avec les paramètres  $K(T)$ ,  $K(T)/200$  et  $K(T)/2000$ .

Si le taux de relaxation est faible, la contrainte,  $\sigma(K1)$ , suit le cycle thermique. D'après l'équation III-64, il y a une accumulation de force en compression pour toutes les sous-couches  $j$  quand la température augmente, ce qui correspond à la croissance de la phase. Entre les deux isothermes, la force totale est faiblement affectée par la viscoplasticité. Le cas opposé est mis en évidence avec la contrainte  $\sigma(K3)$  qui est calculée avec  $K(T)/2000$ , celle-ci présente une forte relaxation aux faibles températures. La conséquence est que, dans ce cas, la force générée est très faible. Un calcul avec  $K(T)/200$ , de contrainte  $\sigma(K2)$ , est plus proche de la réalité. La relaxation des contraintes est effective

pendant tous les cycles thermiques. Dans le siliciure, la variation de force créée pendant le premier cycle (-1.46N/m) est plus forte que pour le second cycle (-0.27N/m). La première raison est que le premier cycle crée une épaisseur de siliciure plus importante que le second cycle (à la même température). La seconde raison est que toutes les sous-couches créées pendant le premier cycle ont suffisamment de temps pour se relaxer alors qu'elles sont prises en compte pour le calcul de la force pendant le second recuit.

En pratique, la force  $F_w$  est connue à partir des mesures de rayon de courbure. De ce fait, une expérience avec des cycles thermiques fournit plus d'informations qu'un recuit isotherme, pour optimiser les valeurs des énergies d'activation et de  $K_0$ . En supposant que la dilatation spécifique biaxiale de la nouvelle phase reste constante au cours du recuit, trois constantes sont nécessaires pour lisser la courbe expérimentale. Par ailleurs, la simulation des expériences de courbure en conditions isothermes ne nécessite que deux paramètres,  $K(T_0)$  et la dilatation spécifique dans le plan. Mais, comme le temps de relaxation  $K_0$  est trouvé en extrapolant à zéro, ceci nécessite un grand nombre d'expériences isothermes et une optimisation commune de ces résultats.

### 3.4. Simplification dans le cas isotherme

L'équation III-60 peut être considérablement simplifiée lorsque la température reste constante pendant la croissance du siliciure. Le système possède une solution analytique pour chaque sous-couche  $j$  formée au temps  $t_j$ .

$$\sigma_x^j(t) = \sigma_0 e^{-\frac{t-t_j}{\tau}} \quad \text{III-65}$$

Ici  $\sigma_0$  et  $\tau$  sont respectivement la contrainte de croissance due à l'expansion volumique et le temps de relaxation à la température considérée. Ce modèle a été proposé par Zhang et d'Heurle. La force appliquée par une couche de siliciure d'épaisseur  $e$  sur le substrat est la somme de toutes les contraintes des sous-couches  $\sigma_x^j$  pondérée par les épaisseurs de ces sous-couches  $e_i$ .

$$F_w(t) = \int_0^e \sigma_x \left( t - \frac{u^2}{H} \right) du = \sigma_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \int_0^e e^{-\frac{u^2}{H\tau}} du \quad \text{III-66}$$

La cinétique de la siliciuration et les notations sont les mêmes que celles employées précédemment. Notons ici qu'il existe une relation entre  $\tau$  et  $K$  à partir de la loi de Norton  $K/M_f = \tau$ , où  $M_f$  est le module biaxial du siliciure.

### 3.5. Conclusion du modèle semi-analytique

Ce modèle est un instrument pratique pour décrire l'évolution de la force moyenne dans une couche pendant la transformation de phases sous n'importe quelle histoire thermique. Il apparaît qu'en modifiant la température du recuit, il est possible de comprendre les différentes origines des déformations (thermiques, viscoplastiques).



Si ce modèle permet de donner l'état de contrainte dans une couche mince en pleine plaque, dans les utilisations de la siliciuration pour les transistors MOS, ce sont des structures en trois dimensions qui sont mises en jeu. Il existe alors des effets de localisation de contrainte qui influencent notablement les résultats électriques des transistors. C'est ce que cherche à quantifier le paragraphe suivant, en considérant un modèle de comportement mécanique en plasticité cristalline pour le silicium, avec deux applications différentes.

## 4. A model for the silicon mechanical behavior

*On reporte ici un texte d'une communication présentée à la conférence EuroSimE 2005.*

The control of stress in silicon devices is an important issue for the improvement of MOS transistor performance. Some high temperature processes, like active zone silicidation or Shallow Trench Isolation [Steege98, Huff02] can induce motions of dislocations just by cooling the crystal down to room temperature.

In this study, a single crystal model for the silicon mechanical behavior is used in finite element simulation, performed with the FE code ZeBuLon. The constitutive equations are taken from the well known model of Alexander and Haasen [Alexander68, Alexander87] applied to each slip systems along the  $\{111\}$  planes in the  $\langle 1\bar{1}0 \rangle$  directions.

The effect of silicide-induced stress is studied and the formation of defects in silicon during the cooling is discussed. Then, two layouts where the STI pattern is different are simulated and the results are checked against the leakage current measured.

### 4.1. Introduction

In the microelectronics industry, improved properties are achieved by the minimization of the critical dimensions in CMOS device. The scale shrinking gives rise to an increased density of devices. According to the International Technology Roadmap Semiconductor, the 65nm node will be reached in 2005. The reduction of contact resistivity and leakage current will be an important challenge in integrated circuits.

The effect of stress impacts directly the electrical performances of a transistor. Careful stress engineering in channel can enhance device performances by more than 50%. On the other side, unexpected stress into silicon due to the process can generate defects (voids, dislocations...) and degrad electrical performances. During the front end of line, several processes like oxidation, etching, deposition, silicidation and thermal steps are likely to introduce stress in devices. Silicidation and Shallow Trench Isolation (STI) may induce a high level of stress during the process. The generated dislocations affect significantly the electrical properties of the transistor since they can damage the junction in the source-drain of the active zone as shown in Fig. III-21.

Silicide thin films have great advantages for the reduction of series resistance in gates and local interconnects of heavily doped contacts. In advanced CMOS technology several silicides are used.  $TiSi_2$  was commonly used in the latest 20 years above  $0.1\mu m$  line width. As the silicide dimensions are reduced further, the dislocations multiply in the Si-substrate in a plane making a  $54^\circ$  angle with the interface (plane (111)).

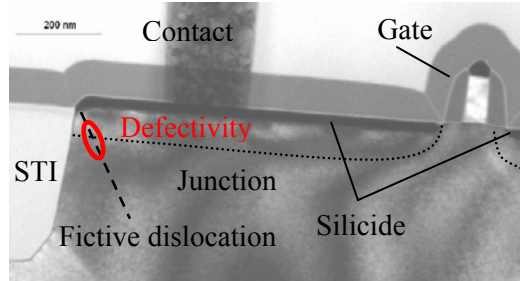


Fig. III-21: Cross sectional TEM image taken along the [110] direction of a MOS transistor. A dislocation which crosses the source-drain junction degrades the device and generates a high leakage current.

In this part, a model of silicon mechanical behavior is proposed. Based on single crystal deformation mechanisms, the crystal plasticity framework decomposes the kinematics of plastic glide according to  $N$  slip systems. The constitutive model used is shown in a first part. Then, the modelling of the upper and lower yield point is discussed, and several multiplication laws are reviewed. The applied strain rate, the temperature dependencies and the initial dislocation density are calibrated according to experimental data found in literature. Finally this model is used to compute the stress in silicon after  $TiSi_2$  silicidation and after STI process. Two memories structures (ROM layout and RAM layout) are simulated. The numerical results are compared to experimental leakage current measurements.

## 4.2. Constitutive equation for single crystal model

Several constitutive models [Moulin99, Alexander86] are proposed for silicon single crystal at high temperatures. When a macroscopic deformation is applied, there are different microscopic processes such as generation, multiplication and motion of dislocations which are responsible for the plastic deformation. After a short description of the general framework, several multiplication laws are exposed.

### 4.2.1. Constitutive equation and flow rule

The plastic deformation in the silicon is the result of slip of dislocations governed by Peierls forces. The gliding occurs on different systems described in Table III-1. The primary systems correspond to the dense atomic planes  $\{111\}$ , and the  $\langle \bar{1}10 \rangle$  direction. For each system  $s$ , Table III-1 shows the orientation,  $n$ , of the slip plane and  $l$ , the crystallographic direction.

The effective resolved shear stress  $\tau_{eff}^s$  on a system  $s$  is the difference between the “internal stress”,  $\tau_{int}^s$ , produced by neighbouring dislocations and the resolved shear stress  $\tau^s$ .

$$\tau_{eff}^s = \tau^s - \tau_{int}^s \quad \text{III-67}$$

The resolved shear stress,  $\tau^s$ , is the scalar product between the orientation tensor,  $\underline{m}^s$ , and the macroscopic stress tensor,  $\underline{\sigma}$  :

$$\tau^s = \underline{m}^s : \underline{\sigma} \quad \text{III-68}$$

In the Alexander-Haasen's model, the internal stress is assumed to be determined by long range elastic interactions. Moreover the total density of dislocations is also supposed to be the mobile dislocations. When a statistical arrangement of dislocations on each system  $s$  is considered, a microstructural latent hardening law is preferred [Teodosiu70]:

$$\tau_{int}^s = \mu b \sum_{m=1}^{12} \sqrt{a_{ms} N^m} \quad \text{III-69}$$

where  $N^s$  is the internal density of dislocation for the system  $s$ ,  $\mu$  the shear modulus and  $a_{ms}$  are the coefficients of an interaction matrix.

The shear strain rate of a system  $s$ ,  $\dot{\gamma}^s$ , produced by the population of dislocations  $N^s$  is usually determined by the Orowan's equation.

$$\dot{\gamma}^s = N^s b \bar{v}^s \quad \text{III-70}$$

where  $\bar{v}^s$  is the average velocity of these dislocations for the system  $s$  and the Burgers vector  $b$ . In accordance with experimental measurements the dependance of the dislocation velocity is a function of the temperature (Arrhenius factor) and of the effective shear stress (power law). So a simple flow rule is:

$$\dot{\gamma}^s = N^s b v_0 e^{-Q/kT} \left\langle \frac{\tau_{eff}^s}{\tau_0} \right\rangle^{1/m} \text{sign}(\tau_{eff}^s) \quad \text{III-71}$$

The parameter  $v_0$  is a reference value for the dislocation velocity,  $Q$  an activation energy,  $k$  the Boltzmann constant,  $\tau_0$  the reference stress and  $m$  a strain rate hardening exponent. The parameter  $m$  depends linearly on the temperature but in practice it is assumed to be close to 1 for the silicon in the considered temperature range.

$s$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
$n^s$	111	111	111	$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$
$l^s$	$\bar{1}01$	$0\bar{1}\bar{1}$	$\bar{1}\bar{1}0$	$\bar{1}01$	011	110	$0\bar{1}\bar{1}$	110	101	$\bar{1}\bar{1}0$	101	011

Table III-1 :  $n$  corresponds to the crystallographic orientation of the plane,  $l$  denotes the direction of gliding system  $s$ .

### 4.2.2. Hardening rules

In this part, several models describing the multiplication rate of dislocations are shown.

**Law A.** In the classical Alexander-Haasen's model [Alexander86], the multiplication of mobile dislocations is a phenomenological equation which relates the dislocation multiplication rate, the velocity and the effective stress. It is assumed that the dislocation multiplication is proportionnal to their moving length and to the mean free path. For a slip system  $s$ , it is rearranged as

$$\dot{N}^s = K_1 \dot{\gamma}_{cum}^s \tau_{eff}^s \quad \text{III-72}$$

where  $K_1$  is a constant and  $N^s$  is the density of dislocations in the system  $s$ .

**Law B.** An other description proposed by Delaire [Delaire00], consists in considering a source term and a dynamic recovery term:

$$\dot{N}^s = \frac{1}{b} \left( \frac{1}{L^s} - 2y_c N^s \right) \dot{\gamma}^s \quad \text{III-73}$$

with  $L^s$  the mean free path and  $y_c$  a critical annihilation length with

$$L^s = K \left( \sum_{m \neq s}^{12} N^m \right)^{-1/2} \quad \text{III-74}$$

**Law C.** A third form proposed by Moulin [Moulin99] consists in a better representation of the dislocation source. The saturation of the source of dislocations is introduced by a phenomenological correction factor. The multiplication law can be written for each system  $s$ .

$$\frac{d\sqrt{N^s}}{dt} = K_2 \sqrt{\tau_{eff}^s} e^{-N^s/N_0} \quad \text{III-75}$$

where  $K_2$  is a constant,  $N_0$  a saturation density and  $N^s$  is the density of dislocations in the system  $s$ .

Contrary to the law B, the multiplication laws A and C are initially written without interaction matrix, so that the interaction between sources of different systems are not taken into account.

### 4.2.3. Model of crystal plasticity

The preceding formalism is in agreement with previously implemented models in our code [Méric91]. Based on plasticity theory at small strains, the total strain rate,  $\underline{\dot{\epsilon}}$ , is partitioned into an elastic part,  $\underline{\dot{\epsilon}}_{el}$ , a thermal dilatation part,  $\underline{\dot{\epsilon}}_{th}$ , and a viscoplastic part  $\underline{\dot{\epsilon}}_{vi}$  :

$$\underline{\dot{\epsilon}} = \underline{\dot{\epsilon}}_{el} + \underline{\dot{\epsilon}}_{th} + \underline{\dot{\epsilon}}_{vi} \quad \text{III-76}$$

$\underline{\dot{\epsilon}}_{vi}$  is the result of slip processes according to 12 octahedral slip systems:

$$\underline{\dot{\epsilon}}_{vi} = \frac{1}{2} \sum_{s=1}^{12} \dot{\gamma}^s (\mathbf{l}^s \otimes \mathbf{n}^s + \mathbf{n}^s \otimes \mathbf{l}^s) \quad \text{III-77}$$

### 4.3. Modeling of the yield points

The stress-strain curve of silicon shows two yield regions (Fig. III-22). After the elastic domain, between the upper yield stress and the lower yield stress, silicon exhibits a transient softening effect. Initially there is few grown-in dislocations ( $<10^5/\text{cm}^2$ ) and during loading the density of dislocations increases up to  $10^9/\text{cm}^2$  (dislocation multiplication) by Frank-Read's source at imperfections<sup>1</sup>.

Fig. III-22(a) shows the evolution of the stress-strain curve at 700°C with a constant strain rate  $2,5 \cdot 10^{-4}/\text{s}$ . For the laws A, B and C, after the elastic domain, the density of dislocations increases drastically when the effective shear stress becomes positive, a softening appears. At this time the evolution of the stress with the law A and C is quite similar. With law B, as shown in Fig. III-22(b), the softening is more significant. For laws A and C, after the lower yield point, the dislocation multiplication rate tends to null, so that the viscoplasticity strain rate remains constant, whereas for law B, a non null value of the density dislocation rate after the lower yield point makes that the viscoplastic strain rate decreases slowly when the strain increases.

Note that when the strain increase, the interactions between dislocations cannot be neglected. A subgrain structure takes place. For this new regime a constitutive model with an isotropic shear resistance has been written [Moon02], but with the multiplication law B, the two regimes seem to be represented with a same set of governing variables.

In the case of the Alexander-Haasen model, the temperature and strain rate dependance of the upper and lower yield point is determined analytically by the horizontal tangent of the stress-strain curve. This dependence has a form:

$$\tau^* = cste \left( \dot{\gamma} e^{\frac{Q}{kT}} \right)^{\frac{1}{m+2}} \quad \text{III-78}$$

with  $\tau^*$  the upper and lower yield point. This dependance is well observed experimentally and fits correctly with the model presented previously as shown in Fig. III-23.

---

<sup>1</sup> Note that the internal variables  $N^{\delta}$ , density of dislocation, should be taken as a qualitative quantities and not quantitative ones. We have shown that an increase of the initial density of dislocation decreases the upper yield stress. The strain-stress curves and the yield point dependencies in strain rate and temperature are similar whatever the initial density of dislocation. In practise in microelectronics, it is well known that the grown-in dislocations density in wafers is close to null. As a consequence, the magnitude of upper and lower yield stress presented in this model should be taken carefully. A more realistic calibration, including interaction dislocation-dopant and other point defects, should be performed.

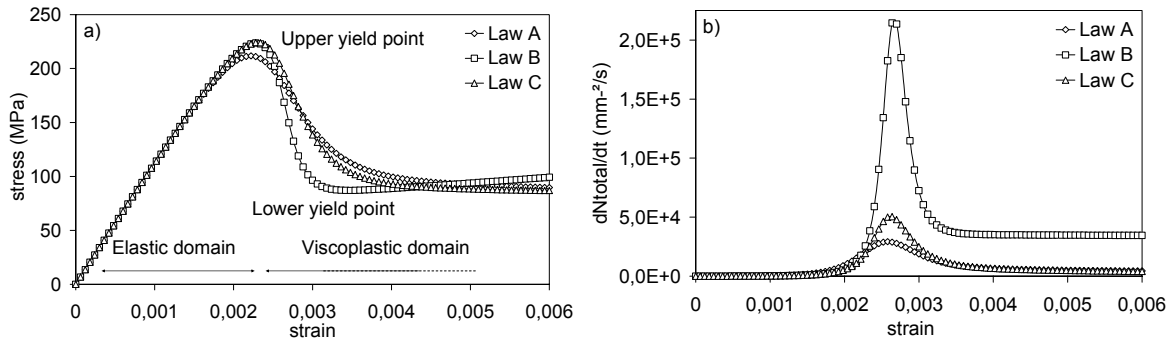


Fig. III-22: Characteristics of the model in the response to a dynamical loading for uniaxial tensile testing at 700°C (a). Evolution of different multiplication law (b): The law A corresponds to the classical *Alexander Haasen* Model. The law B takes into account the latent hardening of the *Delaire* model. Law C corresponds to the multiplication law proposed by *Moulin*.

### 4.4. Calibration and discussion of the model

Thermal-softening and strain rate-softening have been investigated. Fig. III-23(a) and (b) shows the variations of the upper and lower yield points computed with the law A versus temperature and strain rate.

The calibration of the isotropic model on creep experiments between 800 and 1200K gives material parameters [Alexander68, Moon02]. Here, the same set of parameters are used in this paper in the case of anisotropic model as shown in Table III-2. For a one dimensional loading along (100), 4 gliding systems with the same plastic strain rate are activated:  $s_1, s_3, s_8$  and  $s_9$ .

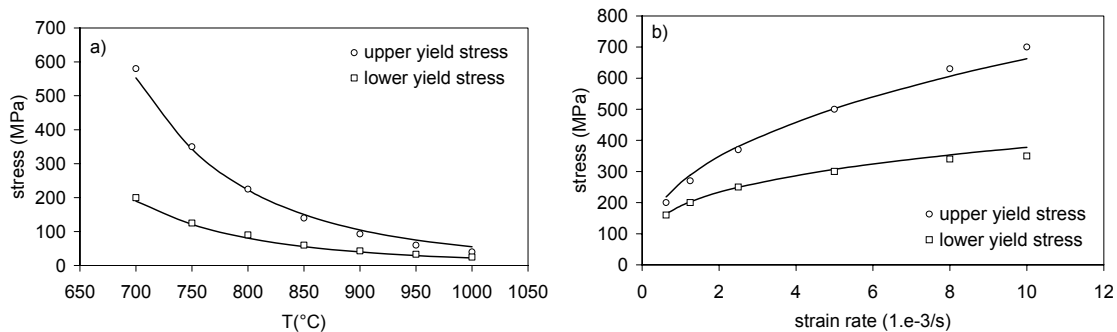


Fig. III-23: Evolution of upper yield stress point (circle) and lower yield stress point (square) as a function of temperature (a) for a constant strain rate  $2,4 \cdot 10^{-4}/s$ , and as a function of the strain rate (b) at 800°C. The linear curve is the analytical solution of relation III-72.

The initial density of dislocations, assumed to be equal to  $2.10^4/mm^2$ , is shared on 12 systems. Qualitatively, an increase of the initial density of dislocation decreases the upper yield stress.

Elastic properties	$C_{1111}$	$C_{1122}$	$C_{1212}$
	165GPa	79,2GPa	64GPa
Visco-plastic properties	$m=0,91$		$v_0=4,3 \cdot 10^8 m/s$
	$N^{total}=12N^s=2.10^4/mm^2$		$\tau_0=5,5MPa$
	$Q=2,51-0,043 \log \dot{\tau}^s $		$K_1/b=0,2046/N$
	$a_{ortho}=0,05 \quad a_{coplanar}=0,9 \quad a_{colinear}=1,26$		

Table III-2 : Material properties of silicon.

### 4.5. Application to stress induced by Ti silicide lines

Silicide lines generate high residual stress due to the difference of CTE between the silicide and the silicon. When scaling down the silicide dimension, thermal stress induced underneath the silicide gives rise to the nucleation of 54° dislocations at high temperature.

In our simulations the stress related to oxide or nitride is neglected, since the contribution and the localization of stress is mainly due to patterning of silicided lines. In fact, during the silicide formation, the growth stress is huge and nucleation of dislocations may be activated. Here a qualitative result is expected, only the cooling down is simulated. The build-up effect in  $TiSi_2$  generates at room temperature a biaxial stress level of 2GPa.

Simulations were carried out in 2D generalized plane strain. The [100] direction of the silicon is oriented in Y axis, and [011] in X axis. The applied cooling rate is supposed to be 2,3°C/s. A first elastic simulation shown in Fig. III-24(a), gives a quite homogeneous stress distribution in silicon. On the other hand, when the single crystal silicon model, Fig. III-24(b), is used several stress concentration zones are present for  $\sigma_{yy}$  component.

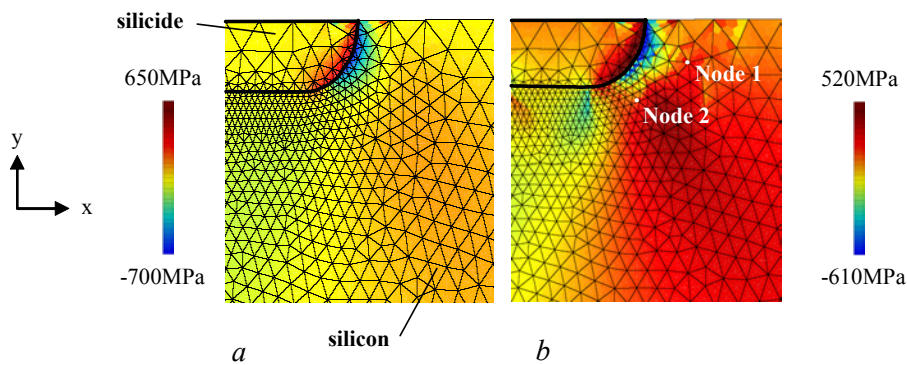


Fig. III-24: Mapping of stress  $\sigma_{yy}$ . The elastic solution (a) presents only one zone in compression in silicon whereas the viscoplastic solution with the model used here (b) present both compressive and tensile zones in silicon.

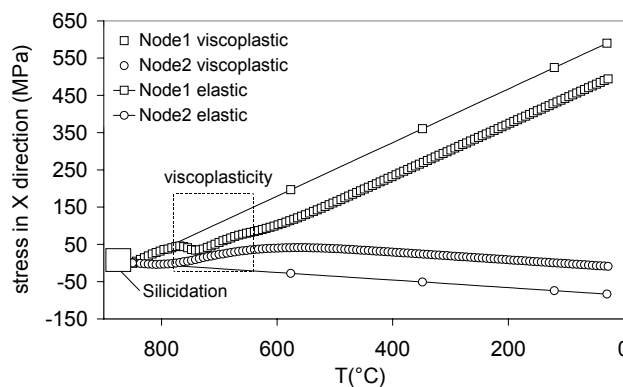


Fig. III-25: Evolution of stress  $\sigma_{xx}$  for node A and B of Fig. III-24. The elastic solution overestimates the level of stress at room temperature. Gliding is activated in a narrow temperature window.

The stress level is globally higher in the elastic computation than in the viscoplastic case. Fig. III-25 demonstrates that several regimes are present during the cooling:

- Firstly, at high temperatures, there is a very low thermal strain applied to silicon. Although the upper yield point is very low, the behavior remains elastic.
- Then, the stress produced by the thermal strain becomes more important than the upper yield point. Plastic flow occurs and induces a material softening and a strain localization. At this time the maximum stress decreases in a narrow temperature window.
- Finally, the thermal strain becomes more and more important but the yield point increases rapidly. This is the end of the viscoplastic regime. The silicon becomes brittle at room temperature.

#### 4.6. Application to stress induce by STI

One consider two types of structures, RAM and ROM, widely used in MOS technology. The active zone has a different geometry which leads to a different stress field in the silicon. The RAM layout exhibits a high value of leakage current,  $1\mu\text{A}$ . On ROM layout, the Ioff current is nearly  $1\text{nA}$ . This difference is attributed to dislocations which cross the junction and degrade the device.

##### 4.6.1. Hypothesis

Only the Front-End of line is assumed to be responsible for the generation of dislocations. In particular the cooling down after oxide filling of STI which is the most important thermal budget. Gate patterning and cobalt silicidation are supposed to act in a second order in the strain field in the active zone.

Dislocations are generated close to the top surface of silicon during the cooling down from STI process ( $950^\circ\text{C}$ ) to room temperature. Some of them will be consumed during the silicidation but the others can cross the junction of active zone and degrade the device. Other dislocations may be generated from the bottom corner of the STI/Si interface. They will be neglected in this qualitative approach.

A cooling down from  $950^\circ\text{C}$  to room temperature at  $3,08^\circ\text{C/s}$  is performed, and the thermal expansion between silicon and oxide is responsible for the stress field in the substrate.

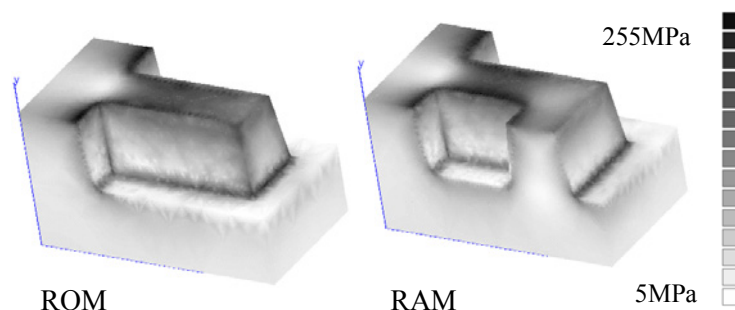


Fig. III-26: 3D FEM simulation in the case of elastic solution, mapping of von Mises stress for ROM structure and RAM structure. Oxide is removed for a better clarity. The stress concentration is more important in RAM structure due to the three borders of STI.



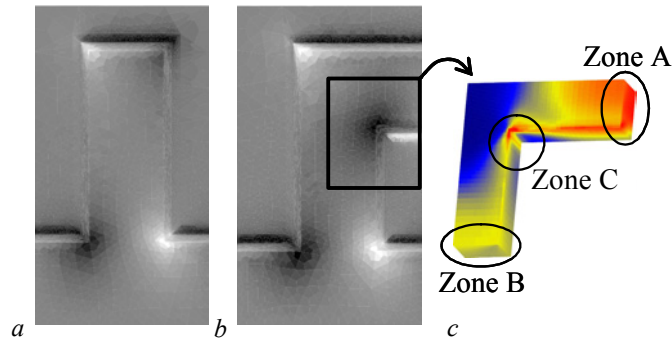


Fig. III-27: Mapping, (a) and (b), of the resolved shear stress  $\tau$  of the system 2 in top view at room temperature for ROM layout and RAM layout. Oxide is removed for a better clarity. In (c), the selected volume where the model of silicon is applied.

Using the single crystal model in the whole structure is not needed, since viscoplasticity is localized in a very small area. Using the structural zoom technique, the computation is then made in two steps. A first elastic computation on the whole structure provides boundary conditions to be applied to the black block shown in Fig. III-27(b). The difference between ROM and RAM could be explained by a singularity of the specific corner (zone A, B and C) shown in Fig. III-27(c). This corner seems to be an important zone for nucleation and motion of dislocation. For this reason, it is assumed to be a representative volume. The boundary conditions in displacement of the different sides of the volume are taken from the elastic calculation. This hypothesis tends to overestimate the applied load on silicon during the cooling but gives a good qualitative result in a corner of silicon.

#### 4.6.2. Results with the silicon model

In the representative volume of silicon, several slip systems are activated. All the plasticity begins from the intersection Silicon/Oxide with the top surface. This critical zone is effectively important for nucleation and motion of dislocations. As shown in Fig. III-27(c) and Fig. III-28, the contours of viscoplastic strain are asymmetric in the volume. The strain concentration is more important in zone A than in zone B due to the geometry of STI. The maximum viscoplastic strain is about 0.003 for  $\gamma^5$ ,  $\gamma^8$ ,  $\gamma^9$  and  $\gamma^{12}$ , and 0.0055 for  $\gamma^1$ ,  $\gamma^3$ ,  $\gamma^4$ ,  $\gamma^6$ ,  $\gamma^{10}$ , and  $\gamma^{11}$ . The other systems  $\gamma^2$  and  $\gamma^7$  are not activated.

In conclusion, in the silicon of RAM layout, three critical zones are identified, contrary to the two zones observed in ROM layout. Among the three zones in RAM, a specific corner is selected and the model of silicon is used. With the notation Fig. III-27(c), we show that the first site of multiplication of dislocations is localized in the zone C. Then, the other site is zone A because of layout geometry. The difference of the accumulated viscoplastic strain between the two critical zones is equal to 65%. This qualitative analysis could explain the difference of leakage current between the two layouts.

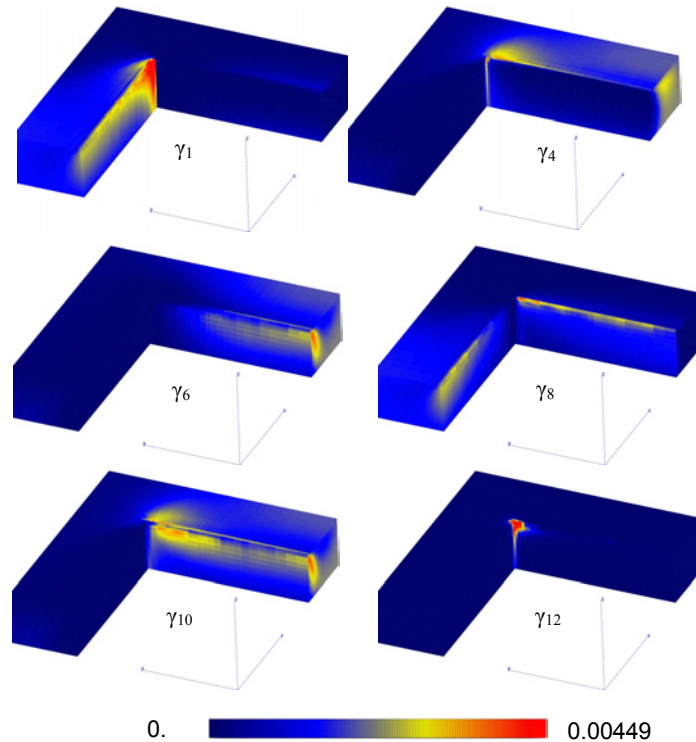


Fig. III-28: Mapping of the viscoplastic strain  $\gamma^i$  defined in equation III-71 for different systems in the volume selected Fig. III-27(c). Oxide is removed for a better clarity. Each  $\gamma^i$  corresponds to the intensity of an activated slip system.

### 4.6.3. Conclusions

Beyond the elastic regime, silicon has a brittle fracture behaviour at low temperatures and a viscoplastic behaviour at high temperatures, which strongly depends on strain rate and temperature. A crystal plasticity model using Alexander-Haasen formalism for the description of the plastic flow is implemented in a FE code. The model simulates the ductile-brittle transition in function of the temperature and the applied strain rate.

After a calibration of the model on creep experiment of litterature, two applications are discussed:

- A first qualitative application is made to simulate a stress build-up in silicon due to silicide lines during the cooling. Several regimes are characterized during the cooling: viscoplastic regime then an elastic regime at low temperature.
- An other application is the simulation of stress development in the active zone after the STI formation. Two layouts are compared in a first elastic calculation. The ROM layout, which presents a low leakage current, has two critical zones where the resolved shear stress is maximal whereas in the RAM layout there are three critical zones. The active slip systems are identified in several critical locations.

We had then demonstrated the ability of the model to predict the resolved shear stress on each slip system during the process. For an application on “real life” systems, the model of silicon probably needs an improved calibration taking into account the nature of the dopants, the initial dislocation density and the global thermal budget.

## 5. Conclusion générale du chapitre

La mise au point d'un modèle de siliciuration en éléments finis a été présentée dans une première partie. Ce modèle va permettre de simuler la croissance séquentielle du système Ni/Si dans des architectures complexes comme des zones actives ou des grilles. Pour le calibrer sur des mesures de courbure en pleine plaque, il a fallu développer une approche plus simple (modèle semi-analytique) qui ne tient compte que du comportement du métal et de la croissance de  $\text{Ni}_2\text{Si}$ . L'extraction des paramètres matériaux et cinétiques est réalisée grâce à ce dernier modèle puis ceux-ci sont utilisés dans le modèle de calcul par éléments finis.

Afin d'enrichir le modèle de siliciuration, le comportement du silicium en plasticité cristalline est finalement présenté. Cette loi de comportement est insérable dans la formation séquentielle de la siliciuration mais ici deux exemples simples sont traités : l'évaluation du champ de contrainte dans le silicium lors du refroidissement d'une ligne de siliciure et le refroidissement d'une structure mémoire après la formation des STI.

La partie suivante est consacrée à la calibration du modèle de siliciuration et à son utilisation dans des structures plus complexes afin de déterminer les conséquences pour les propriétés du transistor.

## Références

- [Alexander68] H.Alexander et P.Haasen, Dislocation and plastic flow in the diamond structure, Solid State Physics, (1968), pp. 27-158
- [Busso01] E.P.Busso, J.Lin et S.Sakurai, A mechanistic study of oxidation-induced degradation in a plasma sprayed thermal barrier coating system, Acta materialia, 49, (2001), pp. 1529-1536
- [Cailletaud87] G.Cailletaud, Une approche micromécanique phénoménologique du comportement inélastique des matériaux, Thèse, ENSMP, (1987)
- [Cailletaud94] G.Cailletaud, P.Pilvin, Utilisation de modèle polycristallins pour le calcul par éléments finis, REEE, vol.3, (1994), pp. 515-541
- [Cardosi05] G.Cardosi, J.L.Chaboche, F.Feyel, Simulation des Champs de Contraintes au sein d'un Système Barrière Thermique : Prise en Compte de l'Oxydation, Journée Scientifique Barrières Thermiques 2005, ONERA, (2005)
- [Carliez02] M.Caliez, F.Feyel, S.Kruch et J.-L.Chaboche, Oxidation induced stress fields in an EB-PVD thermal barrier coating, Surface and coatings technology, 157, (2002), pp. 103-110
- [Christian65] J.W.Christian, The Theory of transformations in metals and alloys, Pergamon Press, (1965)
- [Delaire00] F.Delaire, J.L.Raphanel et C.Rey, Plastic Heterogeneities of a copper multicrystal deformed in uniaxial tension: Experimental study and finite element simulation, Acta Mater., 48, (2000), pp. 1075-1087
- [Dios04] Integration Systems Engineering TCAD, Process Simulation Vol2b, (2004)
- [Finlayson92] B.A.Finlayson, Numerical methods for problems with moving fronts, Ravenna Park Publishing, (1992)
- [Fornara96] P.Fornara, Modélisation et simulation numérique de la croissance des siliciures pour la microélectronique, Thèse, Université Joseph Fourier Grenoble I, (1996)
- [Fornara98] P.Fornara, S.Denorme, E.De.Berranger, D.Mathiot, M.Mouis et A.Poncet, Accurate 2D modelling of titanium silicide process with an application to thin base N-P-N bipolar transistor, Microelectronics journal, 29, (1998), pp. 71-81
- [Garikipati01] K.Garikipati et V.S. Rao, Recent advances in models for thermal oxidation of silicon, Journal of computational physics, 174, (2001), pp. 138-170
- [Heurle84] F.M.D'Heurle, C.S.Petersson, J.E.E.Baglin, S.J.La Placa et C.Y.Wong, J. Appl. Phys., 55, 4208 (1984)
- [Huff02] H.R.Huff, L.Fabry et S.Kishino, Avoiding Furnace Slip in the era of Shallow Trench,

- Editors, The Electrochemical Society Proceedings Series, Pennington, (2002), pp. 774
- [Huntz02] A.M.Huntz, G.Calvarin Amiri, H.E.Evans et G.Cailletaud, Oxid. Met., 57, 5/6, (2002), pp. 499-521
- [Lau78] S.S.Lau, J.W.Mayer et K.N.Tu, J. Appl. Phys., 49, 4005, (1978)
- [Lavoie01] C.Lavoie, C.Cabral, F.M.d'Heurle, and J.M.E.Harper, Defect Diffus. Forum, 1477, (2001)
- [Lavoie02] C.Lavoie, C.Cabral, F.M.d'Heurle, J.L.Jordan-Sweet et J.M.E.Harper, J. Electron. Mater., 31, 597 (2002)
- [Levine97] L.E.Levine, K.L.Narayan et K.F.Kelton, Finite size corrections for the Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov equation, Journal of materials research, 12, (1997), pp. 124-132
- [Lock98] N.Lock, M.Jaeger, M.Medale et R.Occeli, Local mesh adaptation technique for front tracking problems, International journal for numerical methods in fluids, 28, (1998), pp. 719-736
- [Manning68] J.R.Manning, Diffusion kinetics for atoms in crystals, Van Nostrand, (1968)
- [Meric91] L.Méric, P.Poubanne et G.Cailletaud, Single crystal modeling for structural calculations: Part1. Model presentation, J. Eng. Mater Technol., 113, (1991) pp. 162-170
- [Moon02] H-S.Moon, L.Anand et S.M.Spearing, A Constitutive Model for the Mechanical Behavior of Single Crystal Silicon at Elevated Temperatures, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 687, Paper B9.6, (2002)
- [Moulin99] A.Moulin, M.Condat et L.P.Kubin, Mesoscale modelling of the yield point properties of silicon crystals, Acta Mat, vol 47, No 10, (1999), pp. 2879-2888
- [Navi97] M.Navi et S.T.Dunham, Viscous compressible model for stress generation/relaxation in SiO<sub>2</sub>, Journal of the electrochemical society, 144, (1997), pp. 367-371
- [Parise96] M.Parise, Mécanisme de corrosion des alliages de zirconium Etude des cinétiques initiales d'oxydation et du comportement mécaniques du système métal-oxyde, Thèse, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, (1996)
- [Philibert90] J.Philibert, Diffusion et transport de matière dans les solides, Les éditions de physique, (1990)
- [Pilling23] N.B.Pilling et R.E.Bedworth, The oxidation of metals at high temperatures, Journal of the institute of metals, 29, (1923), pp. 529-591
- [Rafferty89] C.S.Rafferty, L.Borucki et R.W.Dutton, Plastic flow during thermal oxidation of silicon, Applied physics letters, 54, (1989), pp. 1516-1518
- [Sampath99] R.Sampath et N.Zabaras, An object oriented implementation of a front tracking finite element method for directional solidification processes, International journal for numerical methods in engineering, 44, (1999), pp. 1227-1265

- [Senez96] V.Senez, D.Collard, P.Ferreira et B.Baccus, Two dimensional simulation of local oxidation of silicon : calibrated viscoelastic flow analysis, IEEE Transactions of electron devices, 43, (1996), pp. 720-731
- [Senez01] V.Senez, La modélisation et la simulation numérique de procédés de fabrication sur silicium : contributions et réflexion, Habilitation à diriger des recherches en sciences, Université des Sciences et Techniques de Lille, (2001)
- [Sewell88] G.Sewell, The numerical solution of ordinary and partial differential equations, Academic Press, (1988), pp. 67
- [Stegen98] A.Stegen, K.Maex et I.De Wolf, Local mechanical stress induced defects for Ti and Co/Ti silicidation in sub 0.25  $\mu\text{m}$  CMOS technologies. IEEE-VLSI symposium, (1998), pp. 200-201
- [Teodosiu70] C.Teodosiu, Nat. Bur. Stand. Spec. Publ., 317, Vol. 2, (1970), pp. 837-876
- [Thompson96] C.V.Thompson et R.Carel, Stress and grain growth in thin films, Journal of the mechanics and physics of solids, 44, (1996), pp. 657-373
- [Uchida96] T.Uchida, M.Fujinaga, N.Kotani, S.Kawazu et H.Miyoshi, Stable solution method for viscoelastic oxidation including stress-dependent viscosity, Japanese journal of applied physics, 35, (1996), pp. 4265-4273
- [Zhang92] S.L.Zhang and F.M.d'Heurle, Thin Solid Films, 213, 34 (1992)



## **CHAPITRE IV : SIMULATIONS DE PROCEDES**



# 1 INTRODUCTION

L'enjeu est d'évaluer l'impact mécanique et donc électrique de la siliciuration sur le transistor. Après avoir défini différents types de modèles dans le chapitre précédent, nous allons désormais procéder à la calibration du modèle de siliciuration à partir de caractérisations expérimentales. L'utilisation du modèle semi-analytique nous permet d'analyser les grandeurs de cinétique et de mécanique relatives à  $\text{Ni}_2\text{Si}$  sur des expériences de courbure en pleine plaque. La réalisation de simulations dans l'environnement du transistor nous permet ensuite de déterminer les caractéristiques pertinentes de l'évolution des contraintes dans le silicium en fonction de paramètres dimensionnels. Enfin, nous validons le modèle en utilisant des méthodes de microscopie électronique en transmission. Le CBED nous donnera des informations locales sur la déformation du cristal de silicium. Des simulations de l'intensité du faisceau diffracté dans le cristal déformé nous éclairent sur la contribution mécanique du siliciure dans l'environnement du transistor.

## 2. Calibration des modèles

### *2.1. Calibration du modèle semi-analytique par optimisation*

Après avoir décrit en détail l'enchaînement des différentes phases dans le chapitre précédent, nous nous consacrons maintenant à l'extraction des grandeurs mécaniques de  $\text{Ni}_2\text{Si}$  par optimisation du modèle semi-analytique sur des expériences de courbure. Partant du comportement de la force totale dans la couche mince que nous connaissons au cours du temps pour différents cycles thermiques, il s'agit de décrire précisément le comportement du Ni pur et notamment la croissance de grain. Ensuite seulement, la croissance de  $\text{Ni}_2\text{Si}$  sera ajustée par différence entre la force totale et celle calculée dans le nickel. Deux types de recuit sont réalisés, des recuits à température constante et des recuits avec des rampes de températures à vitesse de montée en température donnée. Ainsi, avec un même jeu de paramètres, pour toutes les expériences, nous allons extraire des grandeurs qui seront valables pour n'importe quel type de recuits proches de ceux ayant servi pour la calibration.

#### **2.1.1. Nature des échantillons**

Le cadre expérimental est identique à celui décrit dans la partie 4.1 du chapitre II. Une épaisseur de nickel de 26nm est déposée sur un substrat (100). Les recuits isothermes sont à des températures de 190°C, 230°C et 250°C, la montée en température initiale se faisant avec une rampe de 12.6°C/min. Les vitesses de température pour les recuits sous rampes sont de 50°C/min, 10°C/min et 5°C/min.

#### **2.1.2. Croissance de grain**

Toutes les notations utilisées ici sont identiques à celles décrivant le modèle semi-analytique du Chapitre III. Pour les recuits isothermes à 190°C, 230°C et 250°C, les Fig. IV-1(a)(b) et (c)

représentent la comparaison entre les résultats expérimentaux et les résultats de la simulation après optimisation. Les différentes composantes des forces sont également représentées. La force dans le siliciure n'apporte à l'évidence que très peu de contribution compte tenu de la faible épaisseur formée. Seule la force dans le nickel permet d'expliquer la mise en tension. Cette augmentation de tension se justifie par une consommation des joints de grains au cours du recuit [Knauth91, Thompson96]. Ensuite la décroissance de cette force vient de la force en compression dans le siliciure.

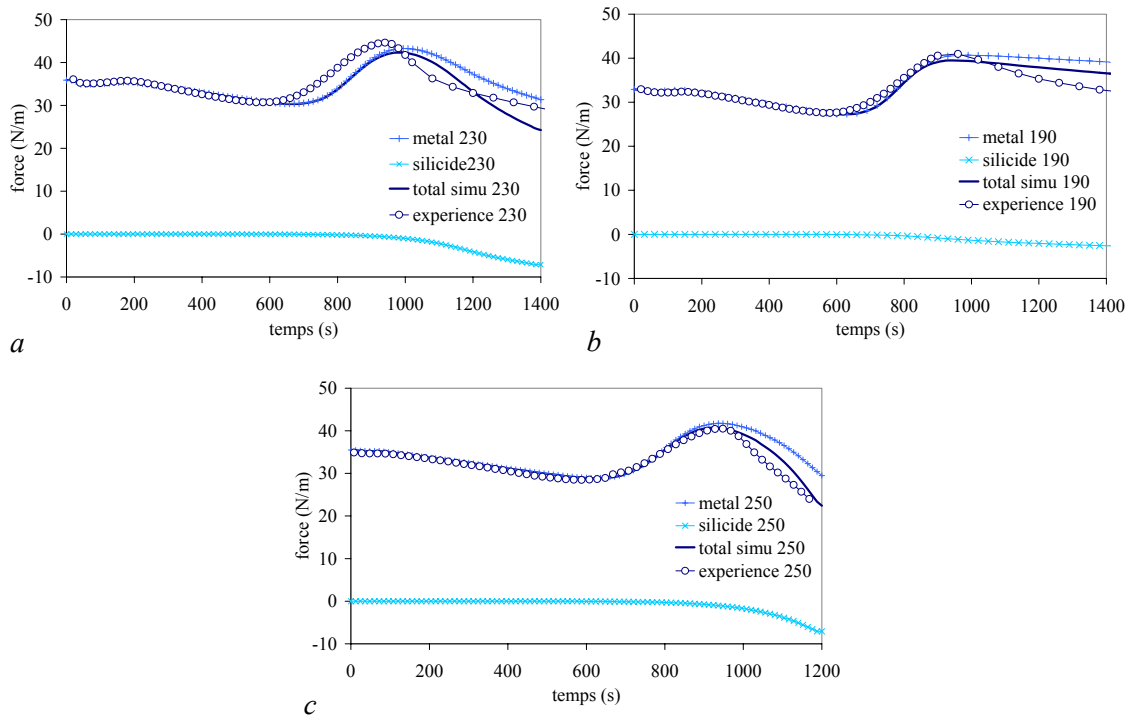


Fig. IV-1: Evolution de la force expérimentale à différentes températures de recuits (a) 190°C, (b) 230°C et (c) 250°C. Les différentes forces simulées sont représentées : la force dans le métal, dans le siliciure et la somme des deux.

De la même manière, pour les recuits avec différentes rampes, la Fig. IV-2(a) montre le résultat de la force expérimentale et de la force simulée après optimisation. Les résultats des simulations, Fig. IV-1(a) à (c) et Fig. IV-2(a), sont optimisés avec les mêmes jeux de paramètres globaux grâce à un algorithme Levenberg-Marquardt (code ZéBuLon). Le résultat de l'ajustement est résumé dans le Tableau IV-1.

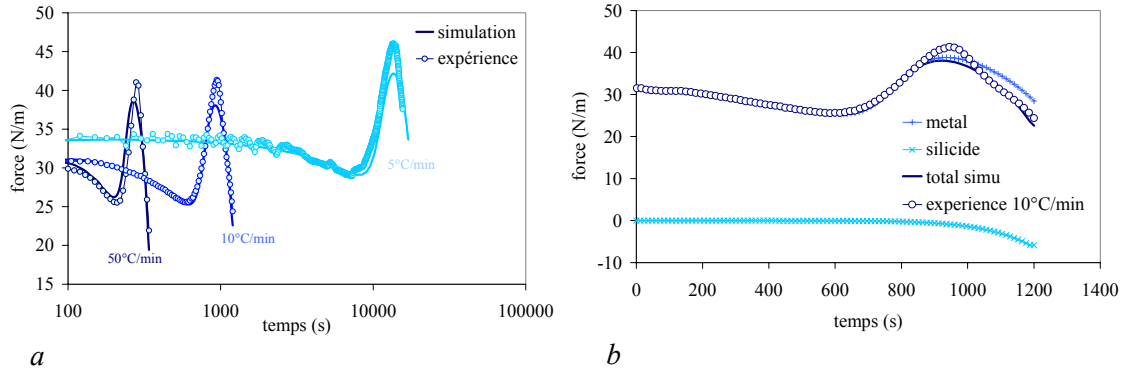


Fig. IV-2 : (a) Evolution de la force dans le nickel lors de la croissance de grain sous différentes rampes de température de recuits. (b) Pour le recuit à 10°C/min, la force dans le siliciure, la force dans le métal et la somme des deux sont représentées.

Classiquement, dans un film polycristallin, la croissance de grain est décrite par des cinétiques paraboliques [Chaudari72]. Cette approche n'est pas satisfaisante ici, car il n'est pas possible de décrire la croissance de grain du nickel sous les différents traitements thermiques avec le même jeu de paramètres. Cette croissance anormale [Klement95] peut en revanche être simulée en remplaçant l'équation III-42 par l'expression suivante :

$$d = 2ct^n + d_0 \quad \text{IV-1}$$

avec  $d$  la taille de grain,  $d_0$  la taille de grain initiale et  $n$  un paramètre relatif à la loi d'évolution de la croissance de grain du nickel. L'évolution de la taille de grain est de type  $n=1/4$ ,  $c$ 'est une réaction limitée par l'interface. Le coefficient de diffusion  $c$  s'exprime toujours avec une loi d'Arrhenius.

$$c = c_0 \exp\left(-\frac{Q_d}{kT}\right) \quad \text{IV-2}$$

Le reste des paramètres est décrit dans les équations du chapitre III. Seul le module biaxial du nickel et son coefficient de dilatation thermique sont issus de la littérature.

Propriétés du Ni	Contrainte intrinsèque			$E/(1-\nu)$	$\alpha_{Ni}$
	850MPa			290GPa	$13 \cdot 10^{-6}/^\circ\text{C}$
Loi de croissance des grains	$d_0$	$\Delta a$	$n$	$c_0$	$Q_d$
	2,7nm	0,01125nm	0,24	$56,3 \cdot 10^{16} \text{nm}^2/\text{s}$	1,47eV

Tableau IV-1 : Paramètres matériaux pour le comportement du nickel après optimisation globale.

La taille de grain initiale et la cinétique de croissance de grain semblent être réalistes, cependant l'énergie d'activation obtenue est relativement faible puisque la cinétique de croissance des grains sature à basse température, vers 150°C. Notons ici que la croissance de grain et le début de la formation de Ni<sub>2</sub>Si sont des phénomènes qui se superposent. Il a donc fallu prendre en compte la formation du siliciure pour l'optimisation des paramètres relatifs à la croissance de grain du nickel. Les paramètres choisis pour la formation de siliciure sont identiques à ceux qui sont utilisés dans la partie suivante.

### 2.1.3. Croissance de Ni<sub>2</sub>Si

La force résultant de la croissance de Ni<sub>2</sub>Si est fortement en compression. Sur la Fig. IV-3(a), on constate que plus la rampe est lente, plus la durée totale de la croissance de Ni<sub>2</sub>Si est importante car la cinétique est moins rapide. De plus, pour des rampes lentes, la force à la fin de la croissance est plus en compression. Cet effet est lié à la température de recuit de la phase Ni<sub>2</sub>Si. En effet, pour des recuits sous rampes rapides, la température correspondant à la fin de la croissance de la phase Ni<sub>2</sub>Si est plus importante (bien que la cinétique est plus rapide) alors que pour des rampes lentes, la température est plus faible en fin de croissance. Ainsi, la contrainte et les propriétés mécaniques de relaxation sont très différentes : pour les rampes rapides, la relaxation est plus rapide que pour les rampes lentes.

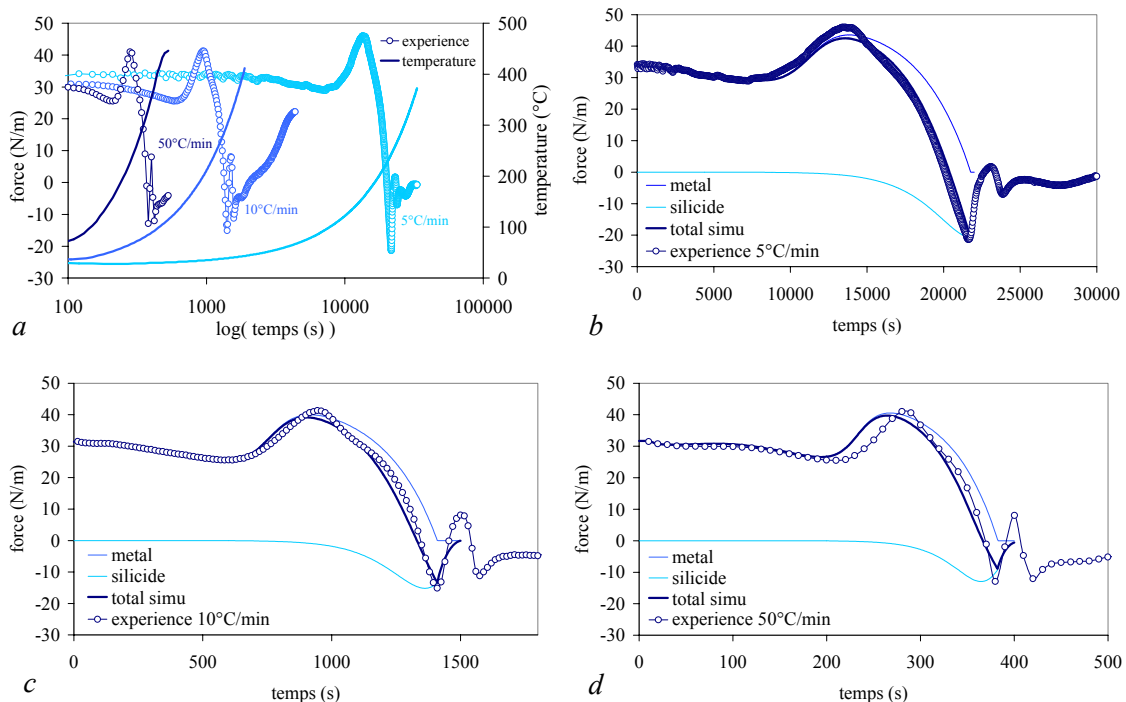


Fig. IV-3: (a) Evolution de la force expérimentale sous différentes rampes de température de recuits. (b),(c) et (d) Comparaison simulation-expérience dans le diagramme force-temps pour chaque température de recuit.

Une optimisation globale des trois rampes est réalisée, le résultat des paramètres matériaux est reporté dans le Tableau IV-2. Pour chacun des recuits, la force dans le métal et la force dans le siliciure sont tracées sur la Fig. IV-3. A partir de la saturation de la croissance de grain de nickel, la force dans le métal diminue, car elle est proportionnelle à l'épaisseur du nickel. Le comportement viscoplastique du métal n'est pas pris en compte ici. La force issue de la croissance du siliciure en fin d'essai est donc sur-évaluée : le niveau de compression devrait être moins élevé, et la force de traction dans le métal devrait être moins important.

Seuls le module biaxial et le coefficient de dilatation thermique de Ni<sub>2</sub>Si ne sont pas ajustés. La cinétique de Ni<sub>2</sub>Si est optimisée pour tous les recuits : le coefficient de diffusion est choisi de manière à ce qu'il n'existe plus de métal lorsque la compression est maximale (fin de la croissance de Ni<sub>2</sub>Si ;

l'intégralité du Ni est consommé). Le résultat obtenu de contrainte de changement de phase est très inférieur à celui trouvé récemment par Liew (2.86GPa/1.65GPa) qui a été calculé pour différentes isothermes mais sans tenir compte de la contribution du nickel.

Propriétés élastiques de Ni <sub>2</sub> Si	Contrainte de changement de phase		$E/(1-\nu)$	$\alpha_{Ni_2Si}$
		500MPa		160GPa
Propriétés cinétiques de Ni <sub>2</sub> Si (équation III-57)	$H_0$		$Q_e$	
	$5.10^{-13} \text{ nm}^2/\text{s}$		1,49eV	
Relaxation viscoplastique (équation III-62)	$K_0(1-\nu)/E$		$Q_K$	
	$7,9.10^{-11} \text{ s}$		1,72eV	

Tableau IV-2 : Paramètres matériau pour le comportement du Ni<sub>2</sub>Si après optimisation globale.

En utilisant ce jeu de paramètres, Tableau IV-2, sur des recuits isothermes à 190°C, 210°C, 230°C et 250°C, le début de la croissance de Ni<sub>2</sub>Si est parfaitement bien simulé. Les Fig. IV-4(a) à (d) montrent que pour les recuits à basse température, la simulation s'éloigne de la courbe expérimentale. Cet écart est attribué à la croissance de Ni<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>, qui va créer un état de compression supplémentaire. Pour le recuit à 250°C, la contribution de cette phase n'est pas observable, mais, plus les températures de recuit sont faibles, plus la cinétique est lente, la relaxation longue, et donc les forces en compression importantes.

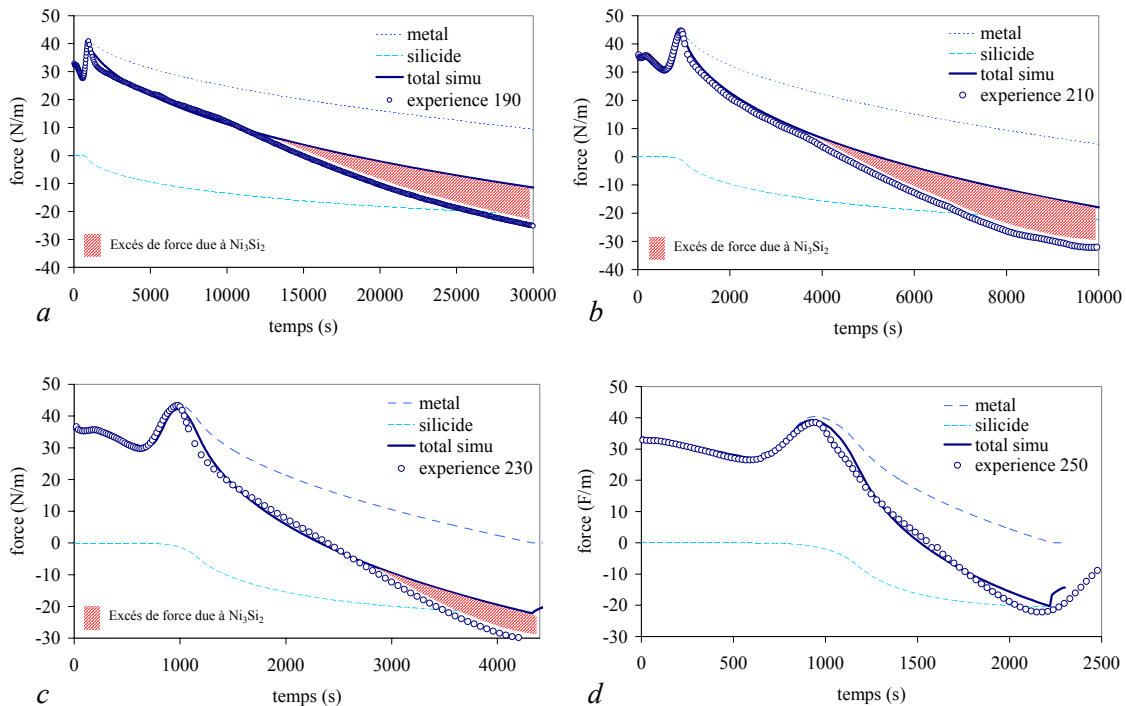


Fig. IV-4: Evolution de la force expérimentale et de la force simulée à différentes températures : (a) 190°C, (b) 210°C, (c) 230°C et (d) 250°C. Pour les recuits à basses températures, la simulation s'éloigne de l'expérience car la contribution de la croissance de Ni<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> est importante et cette dernière n'est pas prise en compte dans ce modèle.

Il n'est pas possible d'extraire directement la contribution de  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$  car la cinétique de cette phase est inconnue. Finalement, ces résultats montrent l'auto-cohérence du modèle semi-analytique pour n'importe quel type de recuit : la croissance de grain de Ni et la formation de  $\text{Ni}_2\text{Si}$  sont parfaitement bien simulées tant que cette dernière reste la seule phase de siliciure. Un même jeu de paramètres est satisfaisant pour simuler la croissance de  $\text{Ni}_2\text{Si}$  lorsque les températures sont supérieures à  $250^\circ\text{C}$ . L'hypothèse qui consiste à négliger la croissance en compression de  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$  dans le modèle en bêta semble être justifiée ici pour des températures peu élevées.

### 2.1.4. Comportement de NiSi

La détermination du comportement de NiSi pendant la croissance est relativement complexe, cette période mettant en jeu au moins deux autres phases :  $\text{Ni}_2\text{Si}$ ,  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$ . De plus, la relaxation rapide empêche toute calibration rigoureuse. C'est pour cela que nous étudierons uniquement le comportement cyclique de NiSi après sa formation, lorsque la dilatation thermique est la seule source de sollicitation.

En utilisant le type d'échantillon de l'étude précédente, on effectue un refroidissement de  $350^\circ\text{C}$  jusqu'à la température ambiante. A la température de formation du NiSi,  $350^\circ\text{C}$ , la contrainte de formation est nulle. Le refroidissement est réalisé à  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ . On réchauffe ensuite à  $5,7^\circ\text{C}/\text{min}$  jusqu'à  $350^\circ\text{C}$ .

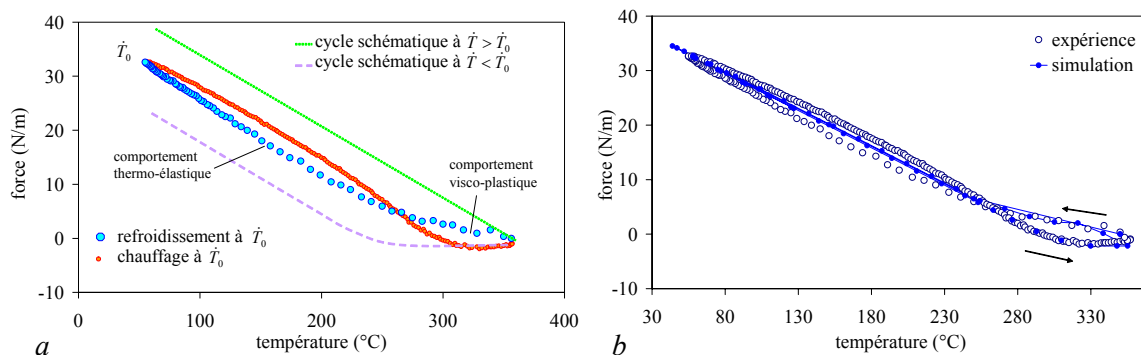


Fig. IV-5: Evolution de la force après la formation de NiSi pendant un refroidissement et une montée en température. (a) Deux types de comportements sont identifiés en fonction de la température : à haute température, le comportement est viscoplastique alors qu'à basse température le comportement est thermo-élastique. (b) Comparaison simulation numérique-expérience.

Selon le domaine de la température, il existe deux types de comportements : à basse température ( $<280^\circ\text{C}$ ), l'évolution de la force et donc de la contrainte est linéaire en fonction de la température, ce comportement est thermo-élastique. La pente de la courbe est proportionnelle au produit du module biaxial par le coefficient de dilatation thermique de NiSi. Au-dessus de  $280^\circ\text{C}$ , la contrainte n'est plus linéaire en fonction de la température, le comportement est alors viscoplastique<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Notons que des mesures couplées XRD-courbure mettent en évidence que le paramètre interréticulaire  $d_{\perp}$  du film de NiSi est linéaire en fonction de la température (les effets de texture doivent jouer un rôle très important).

La température de transition entre les deux comportements dépend essentiellement de la vitesse de chauffage ou de refroidissement. La Fig. IV-5(a) montre schématiquement l'influence de la vitesse des rampes de refroidissement. Soit  $\dot{T}_0$  la vitesse référence de l'expérience (2°C/min) ; on constate expérimentalement que pour une vitesse inférieure à la référence, le comportement est très viscoplastique et la contrainte résiduelle est très faible, alors que si la rampe est supérieure à la référence (le cas extrême étant la trempe), le comportement est thermo-élastique et la contrainte résiduelle est plus importante.

Nous utilisons une loi de Norton pour décrire l'évolution de la vitesse de déformation viscoplastique isotrope. Les paramètres de cette loi dépendent fortement de la température.

$$\dot{\underline{\epsilon}}^{vi} = \frac{3}{2} \frac{\underline{s}}{J} \left( \frac{J - R_0}{K} \right)^n \quad \text{IV-3}$$

avec  $\underline{s}$  la partie déviatorique du tenseur des contraintes,  $J$ , l'invariant de von Mises et  $R_0$ ,  $n$  et  $K$ , les coefficients de la loi de Norton. Pour décrire l'évolution en fonction de la température, une loi d'Arrhenius serait la plus adaptée, car le mécanisme est thermiquement activé. Cependant, pour des raisons numériques, il est difficile d'utiliser des dépendances exponentielles qui sont des fonctions divergentes, nous choisirons plutôt des dépendances avec des fonctions encadrées par deux asymptotes du type :

$$K(T) = K_0 + K_1 e^{-\left(\frac{T}{\tau_K}\right)^{n_K}} \quad \text{IV-4}$$

$$R(T) = R_0 + R_1 e^{-\left(\frac{T}{\tau_R}\right)^{n_R}}$$

Une optimisation est réalisée sur un cycle de chauffage et de refroidissement, les paramètres des matériaux sont dans le Tableau IV-3. La transition thermo-élasto-viscoplastique est parfaitement bien représentée dans la gamme de rampe thermique.

Propriétés élastiques de NiSi	$E/(1-\nu)$					$\alpha_{NiSi}$				
	160GPa					$16.10^{-6}/^{\circ}\text{C}$				
Propriétés viscoplastiques de NiSi	$K_0$	$K_1$	$\tau_K$	$n_K$	$R_0$	$R_1$	$\tau_R$	$n_R$	$n$	
	1,28.10 <sup>7</sup> s.MPa	10s.MPa	199°C	4.8	10MPa	676MPa	219°C	4.5	1	

Tableau IV-3 : Paramètres matériau pour le comportement de NiSi après optimisation.

Maintenant, une succession de refroidissements et de chauffages est réalisée à la suite des deux précédents de la Fig. IV-5(b). La simulation mécanique suit tous les cycles thermiques en utilisant toujours le jeu de paramètres du Tableau IV-3. Après trois cycles avec une rampe de 5,4°C/min, trois plateaux à 285°C, 400°C et 450°C montrent que la relaxation est très rapide au-delà de 280°C.

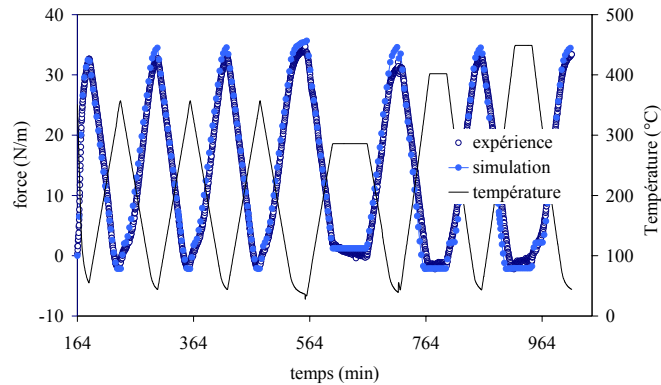


Fig. IV-6: Evolution de la force pendant trois cycles en température et trois plateaux à 285°C, 400°C et 450°C. La simulation est en bon accord avec l'expérience.

A chaque cycle (lorsque le temps est inférieur à 564 minutes), l'amplitude de la force, entre la température maximale de recuit 350°C et la température ambiante 25°C, reste identique sans jamais passer en compression. Cela signifie qu'il n'y a ni écrouissage, ni vieillissement et que le premier cycle est un cycle stabilisé. Les plateaux ont finalement peu d'influence, car la force est pratiquement nulle lorsqu'ils commencent. On observe une relaxation rapide de celle-ci, depuis une valeur positive pour 285°C, et depuis une valeur négative pour 450°C.

## 2.2. Calibration du modèle de siliciuration en bêta

Après avoir extrait dans la partie précédente la cinétique de formation de Ni<sub>2</sub>Si grâce au modèle semi-analytique, et la cinétique du système Ni<sub>2</sub>Si-NiSi grâce aux mesures de résistance carrée présentées dans le chapitre II, nous allons maintenant pourvoir calibrer la loi d'évolution du modèle en bêta. L'identification des coefficients de la loi de comportement mécanique sera ensuite réalisée grâce à l'ensemble de la séquence donnée par la mesure de rayon de courbure.

### 2.2.1. Calibration de la cinétique

La croissance de Ni<sub>2</sub>Si et NiSi a déjà été largement étudiée de manière expérimentale dans le chapitre II mais aussi en simulation dans le chapitre III. Les expériences de mesures de courbure ont permis d'extraire des paramètres cinétiques sur Ni<sub>2</sub>Si. Cependant, le temps de réaction, particulièrement long et les conditions expérimentales très différentes (atmosphère, type de recuits...) des conditions de salle blanche modifient sa cinétique. Nous préférons donc utiliser les résultats des courbes de transformation, (cf. Fig. II-33). Les paramètres de diffusion du modèle de siliciuration obtenus à partir de cette courbe se résument ainsi :

- La croissance de Ni<sub>2</sub>Si est déterminée par trois paramètres : deux coefficients de diffusion  $D_{\beta 1}$ ,  $D_{\alpha 1}$  et une affinité critique  $a_{cr1}$ .
- La croissance de NiSi est déterminée par trois coefficients de diffusion  $D_{\beta 2}$ ,  $D_{\alpha 2}$ ,  $D_{\delta}$  et une deuxième affinité critique  $a_{cr2}$  avec une tolérance  $\Delta a$ .



Tous les coefficients de diffusion suivent une loi d'Arrhenius avec une énergie d'activation qui est propre à la transformation.

$$D_{\beta 1} = D_{0\beta 1} e^{-\frac{E_1}{kT}} \text{ et } \varphi = D_{\beta 1} / D_{\alpha 1} \quad \text{IV-5}$$

$$D_{\delta} = D_{0\delta} e^{-\frac{E_2}{kT}} \text{ et } D_{\delta} = \varphi D_{\beta 2} = \varphi D_{\alpha 2}$$

Une calibration de la cinétique de Ni<sub>2</sub>Si et NiSi du modèle de siliciuration est réalisée sur une solution analytique issue de résultats expérimentaux. Le résultat (Fig. IV-7(a) et (b)) montre que l'épaisseur de phases transformées correspond bien avec la solution analytique pour toutes les températures de recuit isotherme.

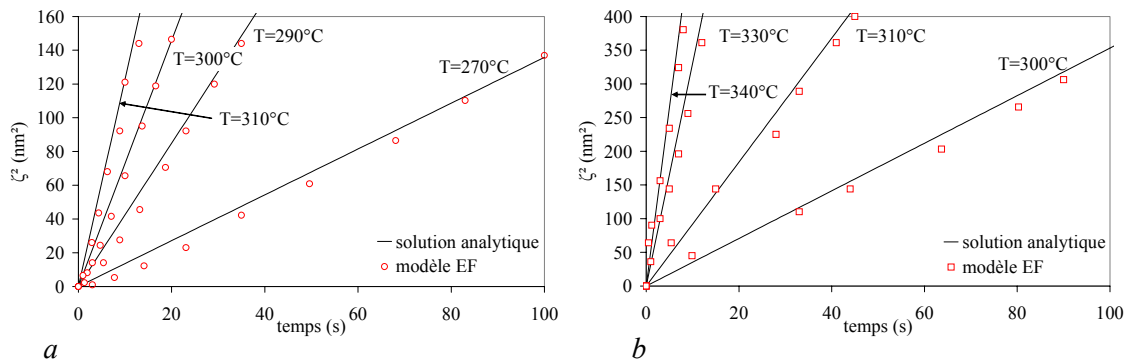


Fig. IV-7: Evolution des épaisseurs de Ni<sub>2</sub>Si (a) et NiSi (b) pour différentes températures de recuit isotherme. Le modèle de siliciuration EF utilise les coefficients de la loi parabolique du Tableau IV-4.

Certains paramètres cinétiques ont été choisis de façon phénoménologique, notamment le ratio  $\varphi$  et les affinités critiques  $a_{cr}$  et  $\Delta a$ . Seuls les préfacteurs de diffusion ont été ajustés sur la solution analytique, les énergies d'activation ayant été choisies dans la littérature. Les résultats de la calibration sont résumés dans le Tableau IV-4. Il faut souligner que le jeu de paramètres a été optimisé dans une gamme d'incrément de temps et de taille d'éléments se trouvant dans une bonne zone de convergence.

Diffusion Ni <sub>2</sub> Si	$E_1$	$\varphi$	$D_{0\beta}$	$a_{cr1}$	
	1.5eV	$1.10^3$	$94.10^{-11} \text{ nm}^2/\text{s}$	0.9	
Diffusion NiSi	$E_2$	$\varphi$	$D_{0\delta}$	$\Delta a$	$a_{cr2}$
	1.4eV	$1.10^3$	$1,7.10^{-11} \text{ nm}^2/\text{s}$	0.5	0.5

Tableau IV-4 : Paramètres cinétiques pour la croissance de Ni<sub>2</sub>Si et NiSi.

Concernant la cinétique de formation de Ni<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> il n'existe pas de mesure précise. Il faut définir son temps caractéristique de formation  $\tau_3$  qui intervient dans l'équation III-18. De la même manière, le temps caractéristique de consommation de Ni<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> est  $\tau_4$ , qui est défini dans l'équation III-19. Lorsque le temps de réaction totale  $\tau_t$  a atteint  $4\tau$  avec  $\tau$  le temps de caractérisation, alors la transformation est réalisée à 98%. C'est ce critère qui permettra de déterminer les temps  $\tau_3$  et  $\tau_4$ .

A partir des expériences de courbures décrites précédemment dans la partie 2.1.1, nous pouvons

qualitativement quantifier les temps totaux de formation et consommation de  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$  pour différentes températures de recuits. On supposera que les temps caractéristiques s'expriment en fonction d'une énergie d'activation :

$$\tau_3 = \tau_{03} e^{\frac{Q_3}{kT}} \text{ et } \tau_4 = \tau_{04} e^{\frac{Q_4}{kT}} \quad \text{IV-6}$$

En traçant le logarithme de  $\tau_{3t}$  et  $\tau_{4t}$  en fonction de l'inverse de la température sur la Fig. IV-8, la pente est proportionnelle à l'énergie d'activation. Le préfacteur du temps est déterminé par l'abscisse à l'origine.

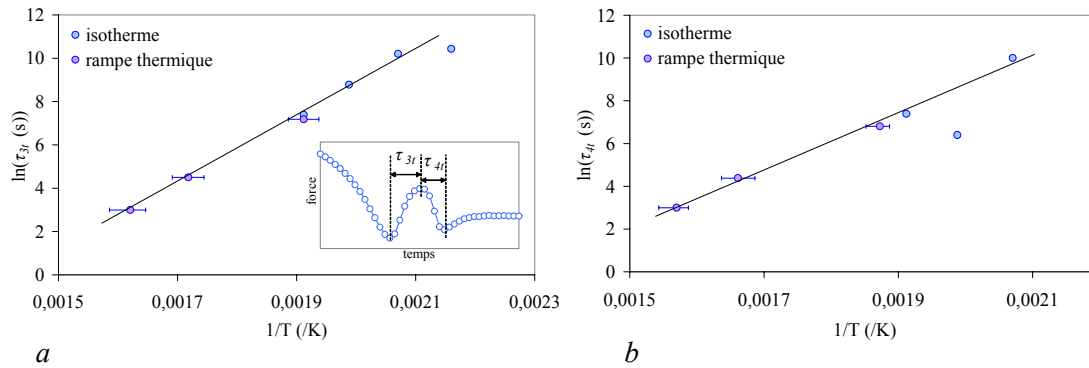


Fig. IV-8: (a) Evolution des temps totaux de formation de  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$  en tension en fonction de la température et (b) temps de consommation de  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$  en fonction de la température. Ces temps sont issus des mesures de courbures avec des recuits isothermes et sous rampes de température. Les temps totaux de formation et de consommation de  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$  sont représentés dans l'insert de (a).

Globalement, la loi d'évolution des constantes de temps en fonction de la température de l'équation IV-6 est bien respectée pour tous les types de recuits : isothermes et rampes thermiques. Pour le dernier type, on vérifie bien que le gradient thermique est très faible durant la formation ou la consommation de  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$ , il est caractérisé par les barres d'erreur des Fig. IV-8(a) et (b). On en déduit les temps caractéristiques  $\tau_3$  et  $\tau_4$ , en supposant que  $\tau_{3t}=4\tau_3$  et  $\tau_{4t}=4\tau_4$ , ce qui correspond à une transformation réalisée à 98%.

Diffusion $\text{Ni}_3\text{Si}_2$	$Q_3$	$Q_4$	$\tau_{03}$	$\tau_{04}$
	1,38eV	1,06eV	$1,89 \cdot 10^{-11}$ s	$1,62 \cdot 10^{-8}$ s

Tableau IV-5 : Paramètres cinétiques pour la croissance et la décroissance de  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$ .

Après avoir calibré le modèle de siliciuration éléments finis, nous pouvons à présent calibrer la mécanique et vérifier la cohérence entre le modèle semi-analytique et le modèle éléments finis.

### 2.2.2. Calibration de la mécanique

La calibration du comportement mécanique de chaque phase de la séquence est réalisée à partir des expériences de mesures de rayon de courbure décrites dans la partie 2.1.4. Dans cette partie, nous utilisons les propriétés cinétiques et mécaniques de  $\text{Ni}_2\text{Si}$  décrites dans le Tableau IV-2. Les propriétés cinétiques de  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$  sont issues du Tableau IV-5. Ses propriétés mécaniques seront optimisées à partir de l'expérience de courbure sous recuits isothermes et anisothermes.

Comparaison entre le modèle semi-analytique et éléments finis pour une phase

La relaxation mécanique du modèle semi-analytique a été précédemment calibrée (cf. Tableau IV-2) à partir d'expériences de courbures. Cependant, l'utilisation de ces paramètres dans le modèle éléments finis ne permet pas de décrire exactement la même évolution pour tous les types de recuits. Plusieurs raisons numériques permettent d'expliquer cette différence :

- Lors de l'analyse de convergence numérique de la diffusion, nous avons mis en évidence que l'incrément de temps du calcul est fonction du coefficient de diffusion mais aussi de la taille des éléments. Dans le modèle éléments finis, les sous-itérations de mécanique utilisent des paramètres extérieurs (notamment les fonctions  $z$ ) qui sont interpolées linéairement au cours de l'incrément du calcul de diffusion. Ceci est moins précis que le modèle semi-analytique, qui n'a pas de contraintes en terme de pas de temps minimal et où la cinétique et la mécanique sont calculées avec le même incrément temporel.
- Dans le modèle éléments finis, le temps d'installation des propriétés mécaniques,  $\tau_a$ , joue un rôle important. Le découpage temporel est imposé par la diffusion, ensuite les sous-itérations mécaniques sont réalisées avec un incrément de temps constant. En d'autres termes, l'installation des propriétés mécaniques n'est pas immédiate tandis que, dans le modèle semi-analytique, les sous-couches changent de propriétés (silicium en siliciure) immédiatement selon un critère de cinétique globale.

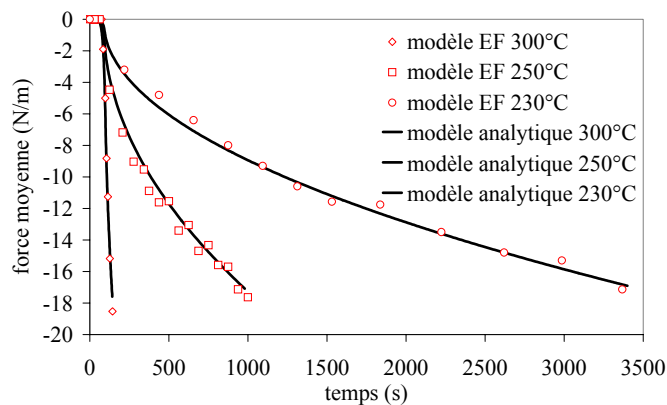


Fig. IV-9: Evolution de la force totale dans le siliciure lors de la croissance de  $\text{Ni}_2\text{Si}$  en fonction du temps et sous trois isothermes 230°C, 250°C et 300°C. Le modèle semi-analytique a été calibré précédemment (cf. Tableau IV-2). En utilisant des facteurs correctifs sur le relaxation mécanique, on montre que le modèle EF représente la même évolution.

Ces difficultés numériques nécessitent d'introduire des coefficients correcteurs, dans la loi de relaxation mécanique de  $\text{Ni}_2\text{Si}$  mais aussi dans la cinétique de  $\text{Ni}_2\text{Si}$ . Dans le cas simple de croissance de  $\text{Ni}_2\text{Si}$ , la Fig. IV-9 montre l'évolution de la force dans la couche en fonction du temps de recuit pour trois essais isothermes différents. Grâce à ces paramètres correctifs sur la diffusion et sur la mécanique, il est possible de décrire les évolutions qui correspondent aux résultats du modèle semi-analytique. Ce résultat montre la cohérence entre le modèle semi-analytique et le modèle EF.

Calibration mécanique de Ni<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>

Pour la croissance de Ni<sub>2</sub>Si, on peut clairement identifier la cinétique de diffusion soit par des mesures directes (résistance carrée), soit par observation indirecte (stade d'évolution avec force de compression) : il est alors possible d'extraire les propriétés mécaniques par méthode inverse. Au contraire, pour ce qui concerne la croissance et la consommation de Ni<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>, la cinétique exacte et la mécanique sont inconnues (la croissance est probablement non planaire). Nous ferons plus loin une hypothèse sur la cinétique (décrite dans la partie 2.2.1) afin de trouver les propriétés mécaniques permettant de décrire l'évolution de la courbure sous différentes rampes.

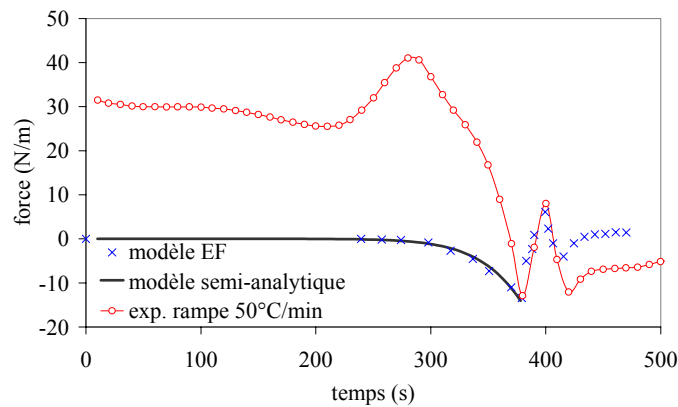


Fig. IV-10: Evolution de la force totale dans le siliciure lors du recuit avec une rampe de 50°C/min. La croissance de Ni<sub>2</sub>Si est donnée par le modèle semi-analytique et la croissance du reste de la séquence est déterminée par le modèle éléments finis.

La Fig. IV-10 présente une solution du modèle éléments finis pour la séquence totale, pour un recuit présentant une rampe de 50°C/min. La force issue de la croissance de Ni<sub>2</sub>Si a été précédemment calibrée par le modèle semi-analytique, donc elle sert de référence pour le modèle éléments finis. Ensuite, la mise en tension due à la croissance de Ni<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> et sa consommation sont qualitativement bien représentées par le modèle de siliciuration. Les propriétés élastiques choisies pour Ni<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> sont les mêmes que celles de Ni<sub>2</sub>Si, les résultats de l'optimisation sont résumés dans le Tableau IV-6.

Propriétés élastiques de Ni <sub>3</sub> Si <sub>2</sub>	Contrainte de changement de phase	$E/(1-\nu)$	$\alpha_{Ni_3Si_2}$
		-900MPa	160GPa
Relaxation viscoplastique de Ni <sub>3</sub> Si <sub>2</sub>	$K_{03}(1-\nu)/E$	$Q_K$	
	$1,3 \cdot 10^{-11}s$	1,72eV	

Tableau IV-6 : Paramètres mécaniques pour la croissance et la décroissance de Ni<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>.

Il est important de noter que les paramètres mécaniques de Ni<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> ne sont valables qu'avec le jeu de paramètre global (cinétique et mécanique de Ni<sub>2</sub>Si et cinétique de Ni<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>) et que la validité du comportement de la séquence ne fonctionne qu'avec le modèle complet décrit dans la partie III. Les paramètres de relaxation mécanique résumés dans le Tableau IV-6 ne sont pas intrinsèques à la phase ; de plus, l'unicité de la solution n'est pas garantie. En effet, ces paramètres ont été optimisés pour une

rampe de température, cette solution correspond donc à un minimum (qui peut être local) de la fonctionnelle.

### 3. Application dans l'environnement du transistor

Après avoir réalisé la calibration du modèle éléments finis de siliciuration, nous allons l'utiliser dans le cas d'une architecture de transistor et plus particulièrement pour évaluer la distribution de contraintes pendant la formation de siliciure de zone active. Ensuite, nous discuterons le niveau de contraintes résiduelles dans le canal après siliciuration, pour interpréter l'impact sur la mobilité des porteurs.

#### 3.1. Contrainte pendant la formation

##### 3.1.1. Contrainte transmise dans le substrat lors de la formation

Le modèle éléments finis a été calibré sur des expériences pleine plaque. Lorsqu'une zone active est siliciurée, la résolution des problèmes de mécanique et de cinétique nécessite un traitement bidimensionnel. Nous allons utiliser le modèle éléments finis pour évaluer les zones de contraintes maximales lors de la formation d'une ligne de 400nm de siliciure. On considère le recuit à 360°C d'une couche de 40nm de nickel sur une zone active. La condition limite de diffusion est appliquée uniquement en haut à gauche du bloc de silicium sur 200nm pour des raisons de symétrie (cf. Fig. IV-11(a)), le bloc de silicium étant pris suffisamment long pour représenter le comportement du substrat épais. En reprenant les notations utilisées dans la partie III, la cartographie des fonctions  $z$  est représentée sur la Fig. IV-11(b) à différentes étapes du calcul. Au début, la phase  $\text{Ni}_2\text{Si}$  apparaît, puis la formation et la disparition de  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$  se situent sur le front siliciure/silicium. Enfin, la croissance de  $\text{NiSi}$  qui commence sur ce même front va progressivement consommer  $\text{NiSi}$ .

Le comportement mécanique du masque dur permettant de mettre à nu la zone de silicium qui va être siliciurée n'est pas représenté. Seule la formation des phases avec leur dilatation spécifique est à l'origine de la sollicitation du silicium. La Fig. IV-12(a) montre la cartographie de la contrainte de von Mises au cours de la formation des phases. Trois étapes particulières sont à présent discutées :

- Formation de  $\text{Ni}_2\text{Si}$ . Loin du bord, le maximum de contrainte se situe dans le siliciure qui vient juste de se former (au niveau du front) car les couches plus anciennes ont eu le temps de se relaxer. Au cours de la formation, à un temps  $t_1$ , une illustration de ce comportement est proposée sur la Fig. IV-12(b). Dans le siliciure, la valeur que l'on retrouve pour la contrainte biaxiale  $\sigma_{zz}$  et  $\sigma_{xx}$  doit être la même que celle qui est identifiée en pleine plaque. A ce stade, la contrainte normale  $\sigma_{yy}$  et le terme de cisaillement  $\sigma_{xy}$  sont différents de zéro en bordure de ligne.
- Croissance et disparition de  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$ . Cette phase ayant une dilatation spécifique négative, elle génère loin du bord un état biaxial en traction. Au temps  $t_2$ , la contrainte biaxiale est fortement

localisée sur le front siliciure/silicium (cf. la Fig. IV-12(b)). Par ailleurs, les signes des différents termes de contraintes sont alors inversés par rapport à l'étape précédente : au voisinage du bord, la contrainte normale est en traction comme le montre la Fig. IV-12(a).

- Croissance NiSi. La croissance de NiSi vient repousser la zone contenant  $\text{Ni}_2\text{Si}$ . La phase ayant une dilatation spécifique très faible (ou une relaxation rapide), le niveau des contraintes qui résulte de son apparition est relativement faible. Le maximum de contrainte se situe sur les deux fronts de la fonction  $z_4$ . Une partie est due à la présence de  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$  qui disparaît progressivement.

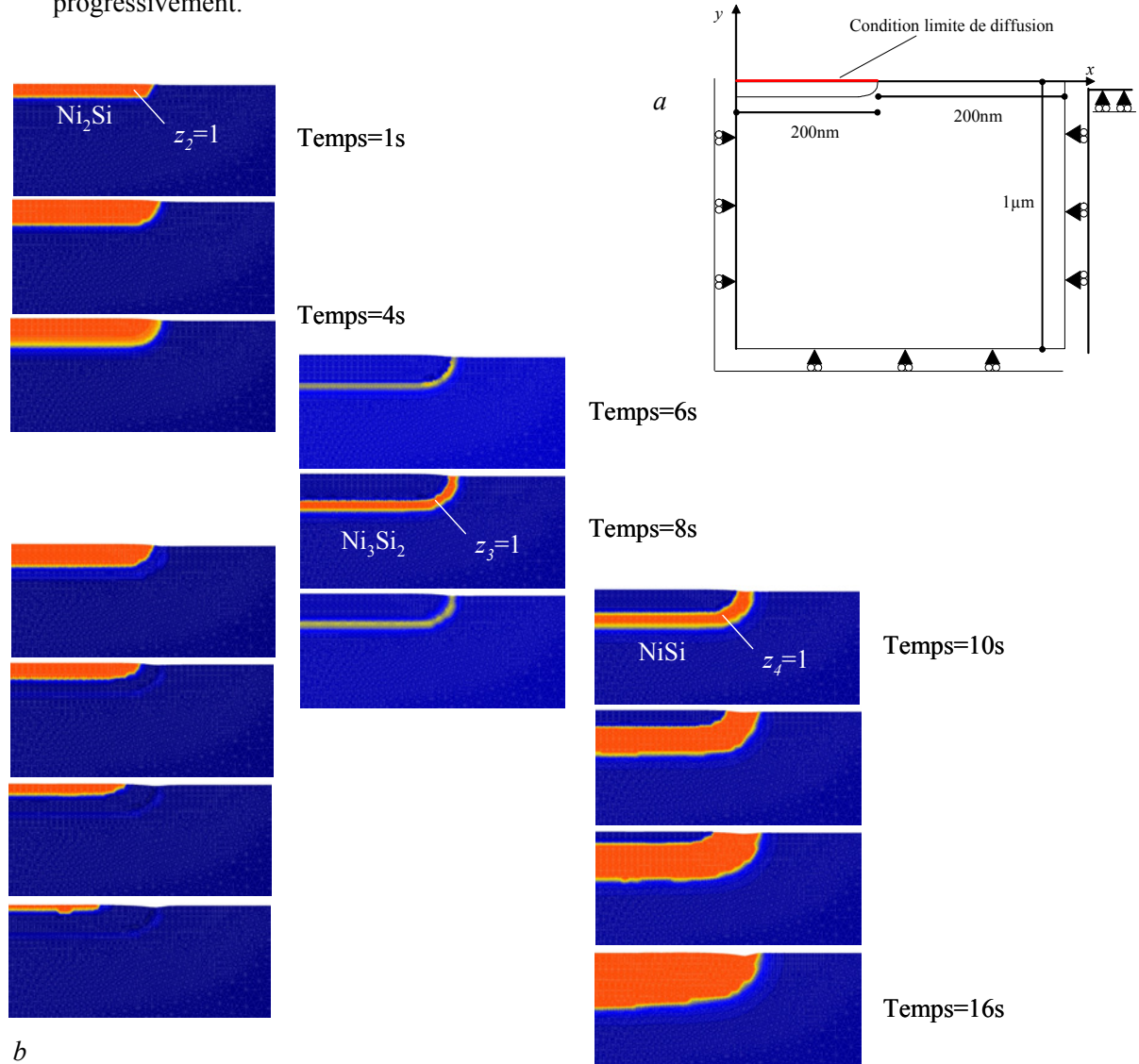


Fig. IV-11: (a) Condition limite en mécanique et diffusion pour la simulation de siliciuration de zone active. (b) Synthèse des différentes étapes de la formation séquentielle au cours du temps.

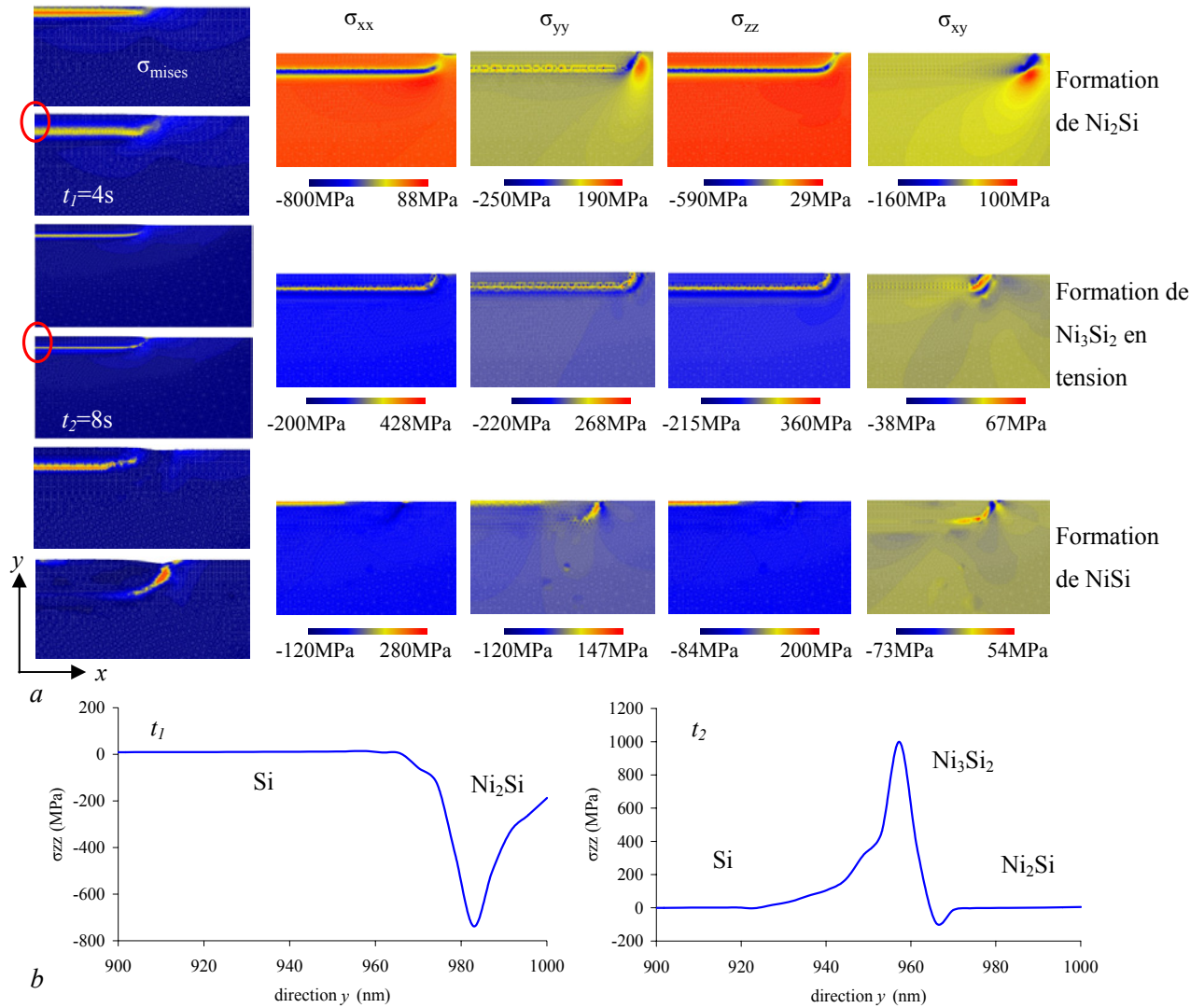


Fig. IV-12: (a) Cartographie des contraintes de von Mises et des quatre composantes du tenseur des contraintes au cours du temps de la réaction. (b) Sur une zone du bord (cercle rouge), l'état de contrainte dans le silicium est biaxial, comme dans le cas pleine plaque. A cet endroit, on vérifie que la contrainte  $\sigma_{zz}$  change de signe selon la phase.

Afin d'éviter les chocs numériques et autres problèmes de localisation de contrainte, le repère dans lequel est appliquée la dilatation spécifique de changement de phase reste identique au repère global  $(0,x,y,z)$ . Ceci signifie que l'anisotropie de changement de phase est la même partout dans le silicium que l'on soit au bord ou en milieu de ligne. Après l'augmentation de volume lors de la formation du silicium, Zhang indique que la relaxation est le résultat d'un réarrangement atomique [Zhang92]. Nous supposons ici que la relaxation est isotrope et ne dépend pas du lieu de sa formation (bord ou milieu de ligne).

### 3.1.2. Gestion de l'anisotropie de diffusion

Après dépôt de 120nm de nickel sur une structure composée de grille et de zone active, un recuit à 450°C est réalisé. La Fig. IV-13(a) montre la coupe transversale après la gravure sélective. Il apparaît clairement que la profondeur verticale est plus importante que l'épaisseur latérale sous les espaceurs.

Une diffusion anisotrope permettrait d'expliquer la topologie finale du siliciure. L'origine de cette anisotropie pourrait être due à deux mécanismes : diffusion anisotrope due à la structure cristallographique de NiSi, ou alors diffusion anisotrope due à une distribution inhomogène de contrainte. Seule la dernière possibilité sera étudiée. En amont de la diffusion, certaines zones en tension ou en compression pourraient favoriser ou ralentir la diffusion et donc la formation de siliciure. Il est connu que la contrainte dans le silicium joue sur la transformation de phase C54 de TiSi<sub>2</sub> [Cheng02] : la réaction est accélérée par des contraintes de tension dans le silicium. Plus récemment, il a été montré par Cheng [Cheng03], que les cinétiques de réactions de siliciuration Ni et Ti sur silicium (001) sont accélérées lorsque le substrat se trouve en tension. Une contrainte en compression dans le silicium retarde l'interdiffusion d'atomes à l'interface Ni/Si. Il est admis que, lors d'une diffusion à l'état solide dans un cristal [Shewmon89], le coefficient de diffusion  $D$  vérifie l'expression suivante :

$$\frac{\partial \ln D / a v^2}{\partial P} = - \frac{V_a}{RT} \quad \text{IV-7}$$

avec  $P$  la pression hydrostatique,  $a$  le paramètre de maille,  $v$  la fréquence de saut atomique et  $V_a$  le volume d'activation.

La contrainte du spacer transmise au silicium est très faible : le Teos absorbe le majeure parti des déformations. La formation de la phase NiSi générant peu de contrainte, la dépendance de la diffusion à la contrainte est prise en compte uniquement pour la croissance de Ni<sub>2</sub>Si, qui, de son côté, a un effet important dans ce sens. Une simulation de diffusion permettant d'obtenir 75nm de siliciure dans la zone active est réalisée (Fig. IV-13(b)). En tenant compte d'une diffusion anisotrope, la topologie du front de Ni<sub>2</sub>Si est sensiblement différente de celle obtenu avec une diffusion isotrope. La croissance sous l'espaceur est nettement moins marquée alors que la diffusion normale est plus importante.

Pour réaliser cette correction sur la diffusion de Ni<sub>2</sub>Si, la formule IV-7 est appliquée aux coefficients de diffusion précédemment calibrés en température. Il existe une forte inhomogénéité de la trace des contraintes à l'intérieur du siliciure et dans le silicium.

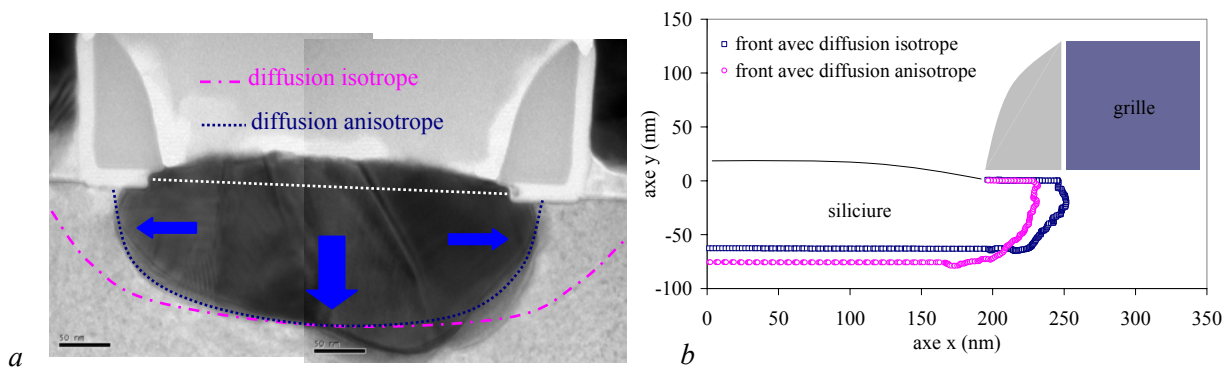


Fig. IV-13: (a) Coupe transversale d'un siliciure de zone active réalisé avec 120nm de Ni et recuit à 450°C. (b) La diffusion est anisotrope puisque la diffusion latérale est plus faible que la diffusion verticale. Une simulation de croissance permet de tenir compte de la correction du front de diffusion.



Dans le silicium, la Fig. IV-14 montre que la pression hydrostatique augmente brutalement sous l'espaceur, ce qui ralentit la diffusion du nickel dans le silicium. Par ailleurs, sous le siliciure, loin de la grille, l'état de contrainte dans le silicium est biaxial et la pression hydrostatique très faible, ce qui a pour effet d'accélérer la cinétique.

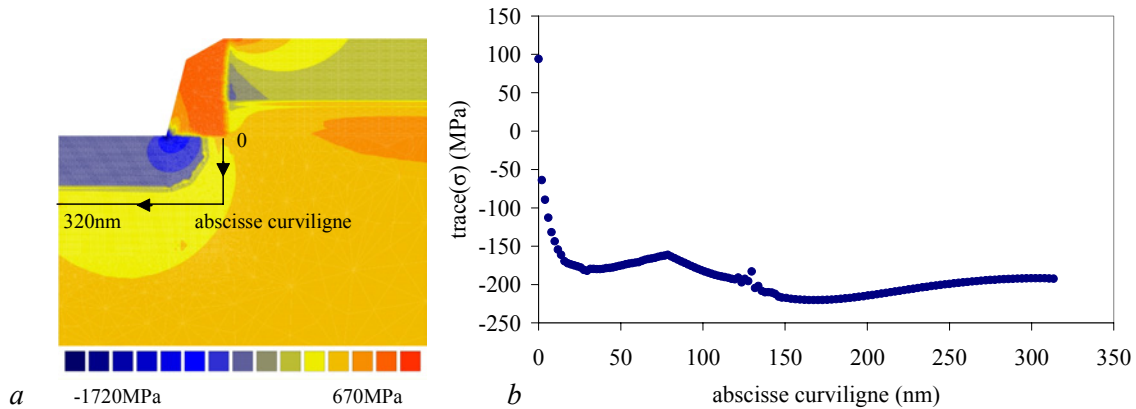


Fig. IV-14: (a) Simulation de la cartographie de la trace des contraintes lors de la formation de  $\text{Ni}_2\text{Si}$  dans les zones actives et dans le polysilicium. (b) Le long de la ligne se trouvant dans le silicium qui suit le siliciure de zone active (a), la trace est très inhomogène. Elle est négative sous le siliciure loin de la grille et augmente près de l'espaceur.

A l'intérieur du siliciure en formation, l'inhomogénéité de la trace des contraintes est aussi importante. Les couches de siliciure qui se forment en dernier ont un niveau de contrainte très important car les couches les plus anciennes ont eu le temps de se relaxer. Loin de la grille, l'état de contrainte proche de l'interface siliciure/silicium est biaxial, tandis que, en bord de zone active, la rigidité de l'espaceur provoque des fortes contraintes en compression dans le sens normal  $y$ , ce qui empêche la dilatation de changement de volume.

Il est difficile de calculer rigoureusement le volume d'activation puisqu'il faudrait pouvoir décorrélérer, pour différents traitements thermiques de recuit, l'impact sur la cinétique et sur la topologie finale. La simulation est réalisée ici à  $450^\circ\text{C}$ . Selon l'endroit, il existe un maximum d'amplitude du facteur  $\exp(-V_a P/kT)$  de l'ordre de  $\pm 40\%$  sur la diffusion et on estime alors le volume d'activation à  $4,8\text{\AA}^3$ . Ce résultat est proche de la gamme de valeur 5 à  $7\text{\AA}^3$  obtenue pour la siliciuration  $\text{TiSi}_2$  [Fornara96] et qui permettait d'expliquer la non-croissance sous l'espaceur : il existe une zone fortement en tension dans la couche de  $\text{TiSi}_2$  sous l'espaceur qui ralentit la diffusion.

Le siliciure de grille, qui croît simultanément à côté, transmet progressivement au cours de la croissance une contrainte selon  $x$  en tension sous la grille qui ralentit la diffusion latérale de nickel. Mais cet effet est faible tant qu'il existe une importante épaisseur de polysilicium non consommé, car celui-ci va absorber les contraintes de formation du siliciure de grille.

### 3.2. Contrainte après la formation

Après la formation de  $\text{NiSi}$ , la majorité des contraintes de croissance se sont relaxées. Les

contraintes résiduelles sont d'origine thermo-élastique. En effet, le silicium ( $2,3 \cdot 10^{-6}/K$ ) et le siliciure ( $16 \cdot 10^{-6}/K$ ) ont des coefficients de dilatation thermique très différents, et ces déformations incompatibles engendrent des contraintes résiduelles qui sont proportionnelles à la température de formation du NiSi. Dans cette partie, le recuit est réalisé à  $450^{\circ}C$  et nous évaluons la contribution du siliciure transmise au silicium dans des architectures courantes d'utilisation du siliciure : le transistor.

### 3.2.1. Contrainte de zone active pour un transistor 65nm

#### Modèles analytiques

Il existe une grande quantité de travaux théoriques qui traitent le problème de la déformation élastique d'un motif mince sur un substrat infini. Le modèle le plus simple consiste à exprimer le champ de contrainte dans le silicium lorsqu'une couche semi-infinie est déposée sur un substrat [Vanhellemont87]. Ce modèle donne des tendances correctes loin dans le silicium mais devient faux en bordure de ligne. Un autre modèle semble être plus réaliste : il considère le siliciure comme un domaine (ayant des coins à angle vif) enterré dans le substrat ; il existe des solutions analytiques de différents termes de contrainte thermo-élastique dans le silicium [Steegeen01a]. Toutefois, ces modèles sont des approximations puisque la forme du siliciure ne peut être définie que par un calcul de diffusion. Dans la suite, nous utiliserons uniquement des modèles éléments finis pour prévoir l'amplitude des contraintes transmises du siliciure au silicium.

#### Modèles éléments finis : épaisseur de zone active

Le modèle de siliciuration est appliqué sur une structure en déformation plane, ce qui correspond à un transistor long, avec les conditions aux limites et les paramètres dimensionnels détaillés sur la Fig. IV-15(a). Seule l'épaisseur de siliciure de la zone active est modifiée. Nous ne considérons pas la présence de STI dans cette simulation. La ligne de TEOS fait 12nm d'épaisseur, l'oxyde de grille 2nm et l'espaceur 55nm de large.

En absence de siliciure de grille, la Fig. IV-15(b) montre l'évolution de la contrainte moyenne sous la grille lorsque l'épaisseur de siliciure de la zone active augmente. La contrainte moyenne dans le canal augmente dans le sens transversal  $x$  lorsque l'épaisseur du siliciure augmente. En effet, le siliciure se contracte plus que le substrat à température ambiante, sa contrainte résiduelle est en tension, et il met le silicium qui se trouve sous la grille en tension. La contrainte de cisaillement est relativement faible et les contraintes normale et longitudinale, respectivement selon  $y$  et  $z$ , sont en compression.

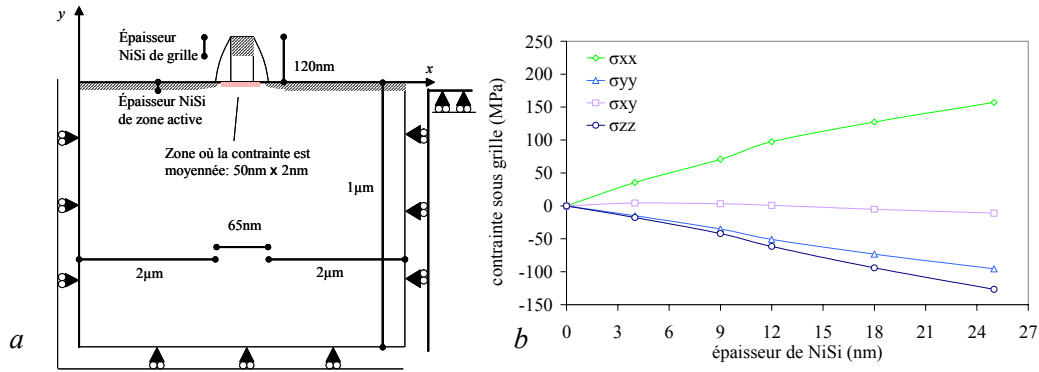


Fig. IV-15: (a) Condition limite de la simulation.(b) Evolution des différentes composantes des contraintes sous une grille en polysilicium de 120nm d'épaisseur en fonction de l'épaisseur de siliciure de nickel de zone active pour un transistor 65nm. La grille polysilicium est considérée sans contrainte.

Notons ici que, bien qu'il n'y ait pas de dilatation intrinsèque dans le matériau de la grille, celle-ci apporte tout de même une contribution mécanique, puisqu'elle rigidifie la surface libre qui correspond à la zone sous grille. Cette contribution a tendance à empêcher la mise en tension du canal et donc à augmenter l'amplitude de la tension selon l'axe  $x$ .

#### Modèles éléments finis : ligne de siliciure avec STI

Des études dimensionnelles sur des structures de ligne de siliciure de cobalt [Torregiani04] et nickel [Steegeen01] ont été réalisées. Les résultats montrent que la contrainte selon  $x$  transmise au silicium dépend de la dimension de la zone active mais aussi de l'épaisseur du siliciure. La formation du STI est réalisée à 990°C sous atmosphère non oxydante, la sollicitation mécanique du silicium est due à la différence de dilatation thermique entre l'oxyde ( $0,6 \cdot 10^{-6}/K$ ) et le silicium ( $2,3 \cdot 10^{-6}/K$ ). Ensuite, au niveau de la zone active, le modèle de siliciuration est appliqué sur la structure en déformation plane. Les conditions aux limites et les paramètres dimensionnels sont détaillés sur la Fig. IV-16(a). L'objectif ici est simplement d'évaluer les contraintes résiduelles après le refroidissement du siliciure. La Fig. IV-16(b) représente la contrainte de von Mises dans toute la structure. Le maximum de contrainte se trouve dans le siliciure, ensuite, une partie est transmise au silicium de manière inhomogène puisque le STI apporte aussi une contribution (compression du silicium).

La contrainte biaxiale du siliciure en pleine plaque est de l'ordre de 800MPa. La singularité STI/silicium/siliciure génère ici localement une contrainte de 1GPa. Par ailleurs, il existe une forte inhomogénéité de la distribution des contraintes dans le silicium après le refroidissement (cf. Fig. IV-16(c)). Dans la zone sous le STI, la contrainte se trouve en tension selon la direction  $x$ . Sur le côté latéral à l'interface oxyde/silicium, le silicium se trouve en compression car l'oxyde a tendance à se contracter. Sous le siliciure, il y a une forte inhomogénéité selon la position du STI. La structure se trouvant en déformation plane, il y a une forte homogénéité de la composante longitudinale  $\sigma_{xx}$  dans le silicium.

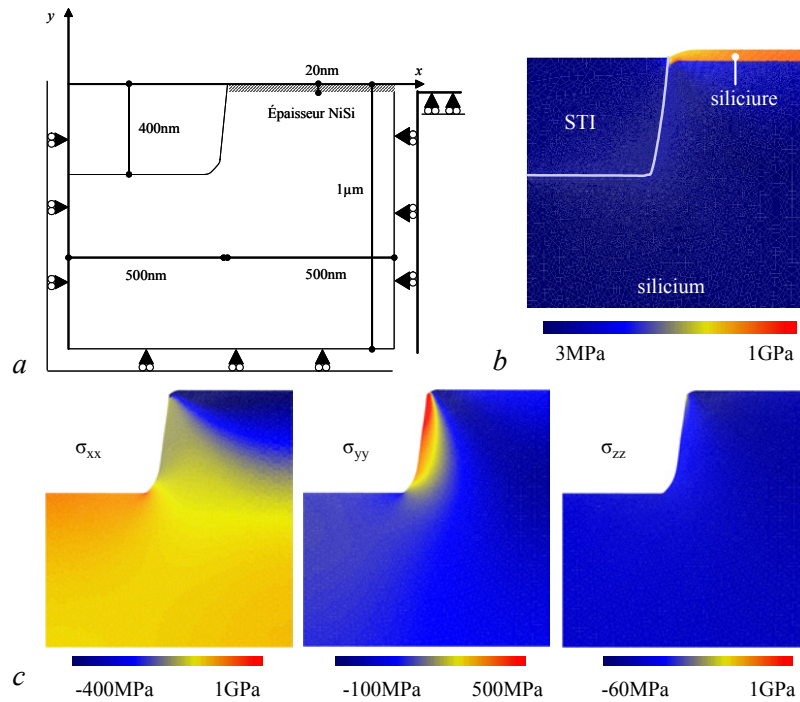


Fig. IV-16: (a) Conditions limites de la simulation d'une ligne de siliciure et d'un STI. (b) Distribution des contraintes résiduelles de Von Mises après le refroidissement. (c) Distribution des composantes  $\sigma_{xx}$ ,  $\sigma_{yy}$  et  $\sigma_{zz}$  dans le silicium.

### 3.2.2. Contrainte de grille pour un transistor 65nm

Les conditions aux limites de la simulation et les paramètres dimensionnels sont résumés sur la Fig. IV-17(a). En absence de siliciure sur la zone active, nous allons détailler la relation entre les contraintes résiduelles de grille et la contrainte moyenne dans le canal. Un exemple simple, présenté en Fig. IV-17(b), met en évidence des grilles totalement siliciurées ayant une dilatation spécifique dans trois directions différentes :

- La grille du cas A possède une dilatation spécifique selon la direction transversale  $x$ . Cette dilatation correspond à une contrainte biaxiale (en pleine plaque) de l'ordre de 400MPa.
- La grille du cas B possède une dilatation spécifique selon la direction normale  $y$ . Cette dilatation correspond à une contrainte biaxiale (en pleine plaque) de l'ordre de 400MPa.
- La grille du cas C possède une dilatation spécifique selon la direction longitudinale  $z$ . Cette dilatation correspond à une contrainte biaxiale (en pleine plaque) de l'ordre de 400MPa.

En pratique, une grille totalement siliciurée correspond à la combinaison de ces trois cas. Dans le cas A, la contrainte transmise au canal est en compression (-90MPa), selon la direction transversale puisque la grille est en tension. Cette tension engendre un effort sur l'espaceur par le biais du TEOS. Parfois il apparaît un arrachement de l'interface TEOS/NiSi en haut de la grille comme le montre la Fig. IV-18. Dans le cas B, la contrainte normale dans le canal est en tension (120MPa), en supposant qu'il y ait une adhésion parfaite entre le TEOS de le NiSi au moment du refroidissement. Enfin dans le cas C, la contrainte dans le canal dans le sens longitudinal est de -70MPa. L'état de déformation plane

impose une très forte homogénéité de cette dernière.

Après cette description qualitative des effets d'une grille totalement siliciurée sur le canal, nous revenons au cas général d'une grille composée de siliciure et de polysilicium. Les Fig. IV-17(c) et (d) mettent en évidence les effets additifs de la contribution de la grille et de la zone active sur le canal. La Fig. IV-17(c) évalue les contraintes dans le canal sans siliciure de zone active. Il apparaît que, pour un siliciure de moins de 70nm, les contraintes transmises sont presque nulles car elles sont absorbées par le polysilicium restant. Ensuite, pour une épaisseur de 120nm, la grille est totalement siliciurée, il existe alors de fortes contraintes transversales en tension. En tenant compte des zones actives (Fig. IV-17(d)), l'effet est additif. Dans le cas classique d'un transistor 65nm, l'épaisseur de la grille est de l'ordre de 40nm, la contrainte transversale dans le canal est de 125MPa et, pour les deux autres directions, la contrainte est en compression -75MPa.

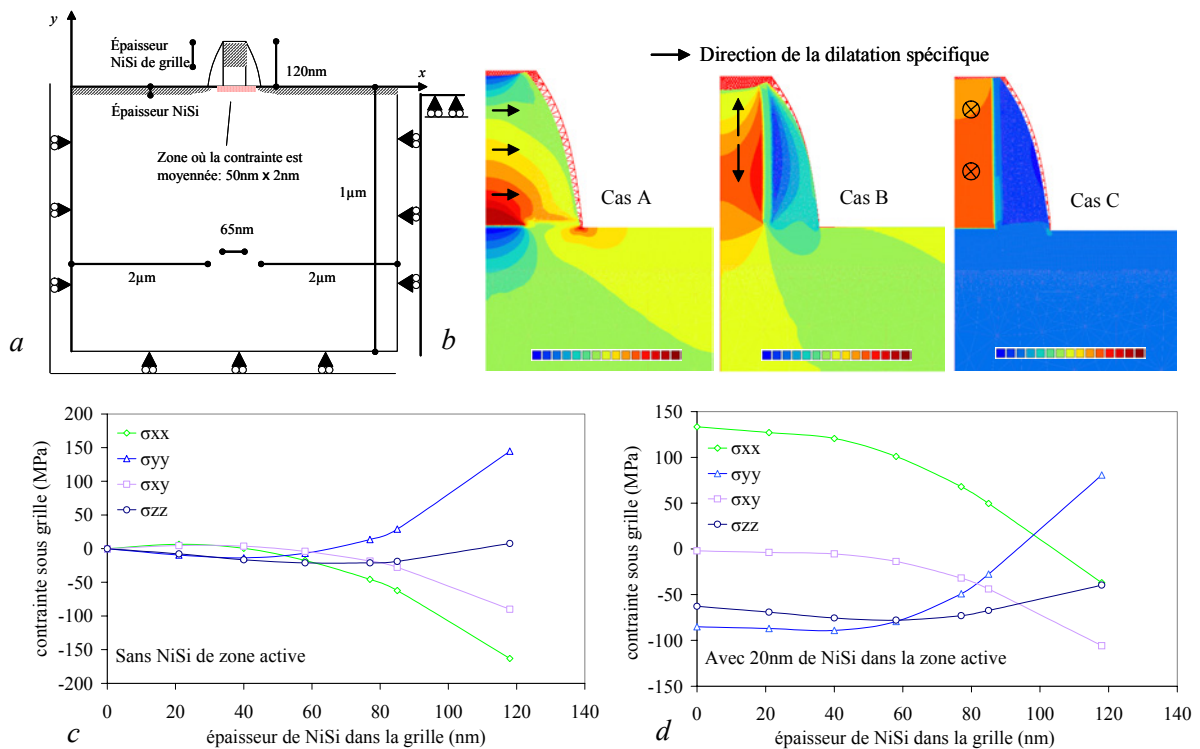


Fig. IV-17: (a) Simulation d'un transistor 120nm avec une grille siliciurée. (b) Les efforts mécaniques d'une grille totalement siliciurée peuvent se décomposer selon trois directions. (c) Evolution des différentes composantes des contraintes sous la grille en fonction de l'épaisseur de siliciure de nickel de grille pour un transistor 65nm dans le cas où le siliciure de zone active n'est pas présent (d) dans le cas où il a une épaisseur de 20nm.

Des mesures de courbure de plaque siliciurée sur polysilicium après la gravure sélective et RTA2 montrent un comportement mécanique identique à celui qui est observé sur silicium monocristallin. Cependant l'amplitude des contraintes résiduelles est plus faible : 350MPa contre 800MPa pour le siliciure de zone active. Les résultats des simulations précédentes tiennent compte de cette différence de contrainte résiduelle pour la grille.

Notons qu'il est délicat de conclure aujourd'hui sur l'état de contrainte dans une grille totalement siliciurée (ToSi), dans laquelle on a atteint NiSi. En effet, généralement, pour réaliser une grille ToSi, le nickel déposé est en excès par rapport au polysilicium et ceci a pour conséquence la formation d'une couche plus riche en nickel que NiSi comme Ni<sub>3</sub>Si, Ni<sub>2</sub>Si... Ces couches minces ont des contraintes résiduelles en tension [Cacho05]. De plus, il est bien connu que les grilles métalliques sont responsables de déformation élastique dans le canal [Guillaume04], puisque seul l'oxyde de grille les sépare. Dans la littérature, de nombreux travaux sont réalisés sur ce sujet et les auteurs aboutissent à des conclusions divergentes. Des résultats électriques sur des transistors N-FDSOI ayant des grilles ToSi [Krivokapic03, Xiang03], mettent en évidence des gains en mobilité de porteurs. Pour expliquer de tels gains, Krivokapic avance la nécessité d'un état de tension dans le sens transversal dans le canal qui ne peut être obtenu que grâce à une grille NiSi en compression. Il existe aussi des architectures plus complexes utilisant des grilles ToSi damascène et grille ToSi basse avec source drain surélevé [Mondot05] pour lesquelles les performances électriques du NMOS sont très différentes : par méthode inverse, dans un cas la grille devrait être en compression et dans l'autre en tension. Pour expliquer l'apparente contradiction avec les résultats électriques et les mesures pleine plaque ToSi pour lesquelles NiSi se trouve en tension, il faut considérer les effets de textures du NiSi. Un film de NiSi possède une contrainte résiduelle positive mais lorsqu'il ne reste plus que un ou deux grains dans le sens transversal ou normal et l'effet de la forte anisotropie lors de la dilatation thermique du NiSi peut modifier le signe de la contrainte résiduelle.

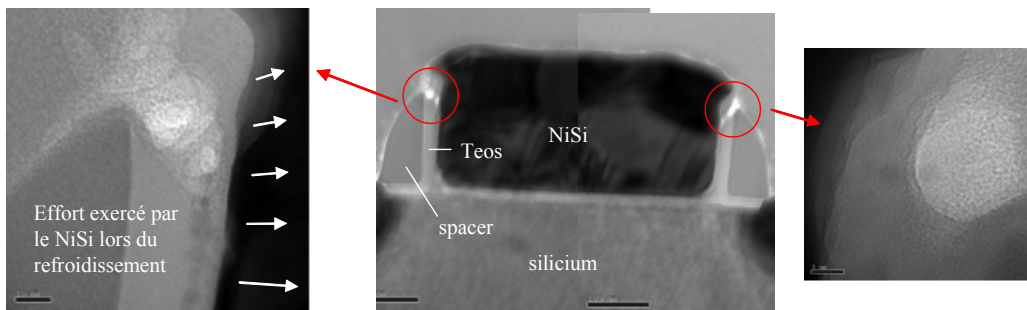


Fig. IV-18: Coupe transversale d'une grille 120nm totalement siliciurée. Après le refroidissement, il apparaît une décohésion entre le TEOS et le NiSi. Ceci est expliqué par la contraction du silicium et la rigidité de l'espaceur qui s'oppose à cet effort. L'oxyde TEOS possédant le module d'Young le plus faible, une fissure s'amorce alors à cet endroit.

Après avoir étudié l'influence du siliciure de zone active et de grille sur l'état de contrainte dans le canal d'un transistor 65nm, nous allons maintenant évaluer l'influence d'un paramètre dimensionnel très important : la longueur de la grille.

### 3.2.3. Influence de la longueur de grille

Le cadre de la simulation est identique à celui déjà présenté en Fig. IV-17(a). Le transistor est isolé et sa longueur de grille,  $L_g$ , prend successivement les valeurs 45nm, 65nm, 90nm, 120nm et 180nm. Le siliciure de zone active reste toujours identique à 23nm d'épaisseur, ce qui correspond à 10nm de

Ni déposé. Selon la longueur de grille ou de zone active, le réservoir de nickel lors du RTA1 n'est pas le même. Cet effet appelé *narrow line width effect* (NLWE) est très marqué pour les petits dispositifs. La Fig. IV-19(a) montre, à partir d'une mesure de résistance carrée, que l'épaisseur du siliciure final dépend de la largeur de ligne et de grille. Le nickel qui ne réagit pas sur les espaceurs ou sur le STI diffuse latéralement et vient enrichir le siliciure en formation pendant le premier recuit (cf. le mécanisme de la Fig. IV-19(b)). Si on considère un transistor isolé, lorsque  $L_g$  devient étroit, pour une épaisseur de métal déposé, seule l'épaisseur de siliciure de grille doit être modifiée pour tenir compte de la diffusion latérale.

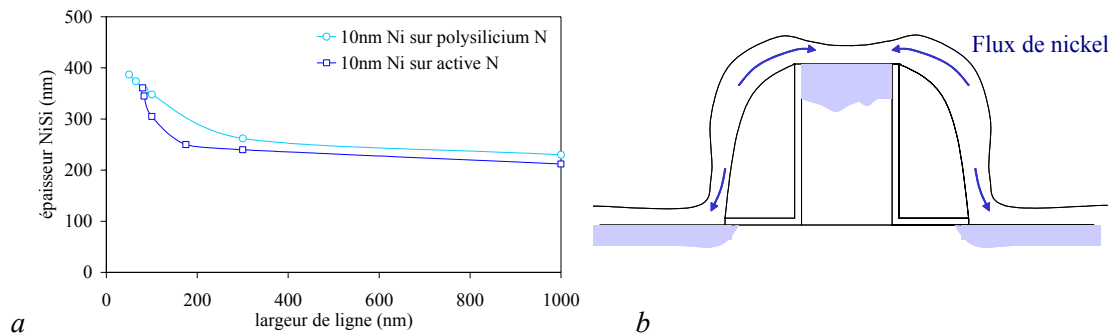


Fig. IV-19: (a) Lorsque la grille en polysilicium devient très étroite, l'épaisseur de siliciure est plus importante. (b) Ce phénomène est dû à une diffusion latérale pendant le RTA1.

Sous la grille, la contrainte transversale  $x$  est de plus en plus en tension tandis que les contraintes normale et longitudinale sont de plus en plus en compression, lorsque  $L_g$  diminue, si on considère une épaisseur de grille de 23nm de NiSi pour toutes les grilles (pas de NLWE). Ceci provient du fait qu'il y a une concentration de contrainte provenant des siliciures de zone active. Lorsque  $L_g$  diminue, la zone sous la grille possède un volume plus petit pour répartir les contraintes.

En réalité, le NLWE modifie l'état de contrainte sous la grille. La Fig. IV-20(a) montre que, grâce à la diffusion latérale pour les petites grilles, la tension dans le sens transversal diminue fortement et la compression dans le sens normal augmente. Il semble que plus  $L_g$  diminue, plus la contribution des contraintes de la grille dans le canal devient prépondérante par rapport au siliciure de zone active. Par ailleurs, lorsque  $L_g$  est très long, la grille n'a pas d'effet sur le canal, mais la contribution du siliciure de zone active se répartit sur une longue grille, ce qui donne aussi une moyenne dans le canal très faible.

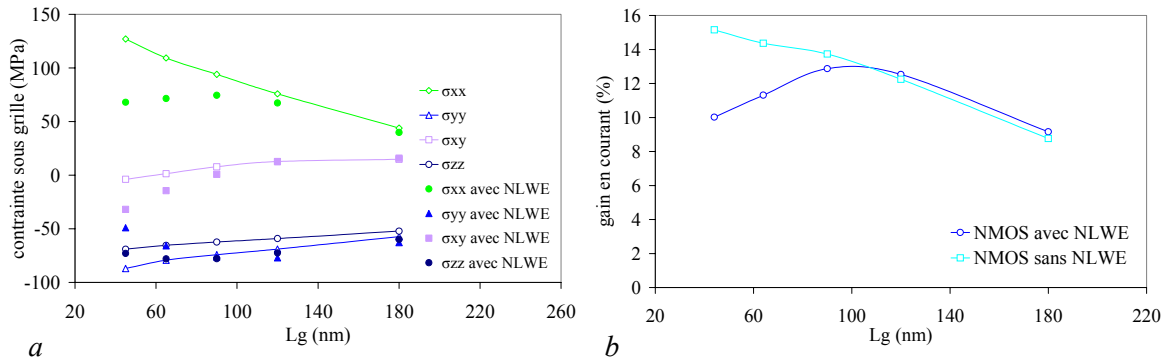


Fig. IV-20: (a) Evolution des différentes composantes des contraintes moyennes sous la grille en fonction de la longueur de grille. En considérant le phénomène de *Narrow Line Width Effect*, il apparaît que l'influence de la grille devient prépondérante lorsque les grilles deviennent très étroites. (b) Il est possible de déduire l'évolution des performances concernant la mobilité des électrons en fonction de la longueur de grille grâce au modèle MASTAR.

### Impact sur les propriétés électriques NMOS

On trouve dans la littérature des approches permettant de simuler les caractéristiques électriques pour les transistors NMOS avancés en fonction des paramètres géométriques et les grandeurs caractéristiques du procédé. L'une d'entre elles est le modèle compact MASTAR [Fuchs05] (dans lequel les équations de transport sont implémentées analytiquement), qui utilise dans le canal les déformations moyennes dans les trois directions cristallographiques. Grâce à l'équation de Bir-Pikus [Bir74], le décalage des structures de bande est calculé en fonction des trois composantes de déformation de la maille de silicium. Ensuite, le courant est calculé avec la théorie de Landauer [Landauer57].

De manière qualitative, une augmentation des performances peut être obtenue avec une augmentation de la déformation dans le sens transverse ou une augmentation dans le sens normal ou une diminution dans le sens longitudinal. Ces trois tendances ont des pondérations différentes, l'impact électrique résultant dépend donc de la triaxialité des déformations.

Tous les transistors ont les mêmes caractéristiques (l'épaisseur d'oxyde  $T_{\text{oxyde}}=1.2\text{nm}$ , la profondeur de jonction  $X_j=20\text{nm}$  et le dopage bulk  $N_{\text{bulk}}=2,5 \cdot 10^{18}\text{cm}^{-2}$ ). Pour chaque Lg, l'état de déformation moyen dans le canal est introduit dans le simulateur MASTAR et les courants avec et sans contrainte sont comparés sur la Fig. IV-20(b). En absence de NLWE, les déformations sont principalement issues du siliciure de zone active et cette triaxialité des déformations est favorable à une augmentation de la mobilité des électrons. Lorsque Lg diminue, seule l'amplitude des déformations augmente et par conséquent la mobilité. Cependant avec le NLWE, la contribution de la grille dégrade l'état de déformation qui était favorable, provoquant alors une saturation des performances pour les petits dispositifs. En effet, la composante transversale diminue fortement lorsque la grille est de plus en plus siliciurée.



## 4. Validation et critique du modèle

La validation du modèle éléments finis de siliciuration est réalisée par une méthode de microscopie électronique en transmission. Des mesures et interprétations en CBED permettent d'avoir une information locale sur la structure cristalline du silicium. Des simulations mécaniques et optiques permettent de confronter les résultats expérimentaux avec le champ de déplacement issu du modèle.

### 4.1. Caractérisation par CBED

Toutes les préparations FIB et les mesures CBED ont été réalisées par L. Clément (CEA-Grenoble). La méthodologie utilisée pour l'interprétation des déformations, qui consiste à relier l'élargissement des lignes de HOLZ avec la relaxation de la lamelle, a été développée précédemment par le même auteur sur un système simple en couche mince [Clément04]. Il faut noter que cette technique est encore en cours de développement sur des systèmes plus simples Si/SiGe/Si.

#### 4.1.1. Nature et préparation de l'échantillon

L'échantillon qui va être étudié est une chaîne de transistors très longs se situant dans les *structures TEM*. La grille des transistors mesure 280nm et ceux-ci sont espacés de 380nm. La hauteur du polysilicium mesure 120nm, les zones actives et les grilles sont siliciurées avec 23nm de NiSi. Ensuite, une couche de 35nm de SiN est déposée par PECVD à 480°C. Des mesures en pleine plaque de cette dernière couche montrent que la contrainte biaxiale est de l'ordre de 750MPa. L'échantillon a été préparé par FIB. La lamelle mesure 10 $\mu$ m de long et a une épaisseur de 450nm approximativement.

#### 4.1.2. Cadre et hypothèse de la simulation

Soit un système composé d'une couche mince de siliciure sur un substrat de silicium. Nous supposons ici que la sollicitation mécanique est due à la différence de dilatation thermique entre les deux matériaux après le recuit de siliciuration. Afin d'alléger le temps de calcul, pour toutes les modélisations suivantes, un premier calcul de diffusion permet de repérer le domaine qui va être siliciuré, après quoi les siliciures de grille et de zone active sont simulés dans ce domaine prédéfini, avec comme sollicitation uniquement la dilatation thermique de NiSi.

Pour un recuit à 450°C, la contrainte biaxiale en pleine plaque est de l'ordre de 800MPa dans le film. Pour réaliser une lamelle par FIB, deux zones sont gravées de manière isotrope par des ions Ga<sup>+</sup> de part et d'autre de la lamelle. Une partie du substrat se trouvant sur les extrémités, permet de rigidifier la lamelle et de pouvoir ensuite la déposer sur le porte-échantillon du TEM.

L'objectif de cette étude est d'évaluer la contribution mécanique du substrat pour simuler la relaxation du silicium se trouvant sous le siliciure et de définir une zone permettant de s'affranchir des bords. Sur un bloc de silicium de 10 $\mu$ m par 10 $\mu$ m, on dépose une couche de 10nm de siliciure. Dans

ce bloc, deux zones ont été gravées pour laisser une lamelle de 100nm d'épaisseur et 5 $\mu$ m de long. La simulation de cette structure complète comporte un plan de symétrie appelé  $\pi$  qui est représenté sur la Fig. IV-21(a).

Des simulations numériques de la structure complète, de la lamelle isolée et de la coupe plane 2D sont réalisées, avec des tailles d'éléments de maillage relativement proches. Les résultats montrent que dans le silicium à 3 $\mu$ m du bord de la lamelle sous le siliciure, l'erreur commise est de l'ordre du MPa entre les trois calculs. Cet endroit correspond au volume en pointillé de la Fig. IV-21(a). Les cartographies de la contrainte de von Mises dans le silicium sont sensiblement identiques pour les trois structures. Toutefois les déplacements absolus sont différents (contribution du bloc support en silicium), mais seuls les déplacements relatifs à un état de référence supposé sans contrainte sont mesurés en CBED. Notons que cette configuration géométrique est particulièrement *agressive* puisque en réalité, la zone d'intérêt se situe à plus de 7 $\mu$ m du bord.

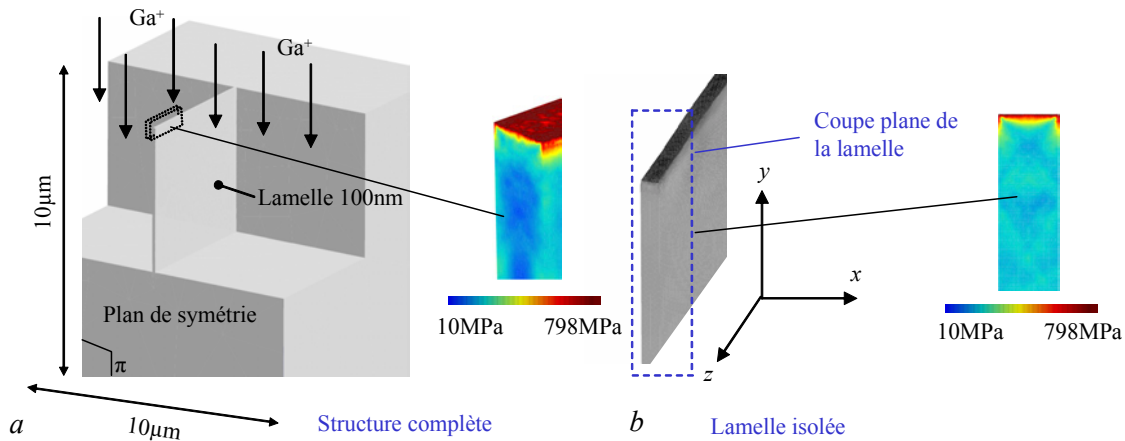


Fig. IV-21: Substrat silicium après une préparation par FIB. Les ions  $Ga^+$  provoquent une gravure anisotrope de part et d'autre de la lamelle. Une simulation complète de la demi-structure donne dans une zone (pointillé (a)) loin des bords le même champ de contrainte de von Mises que la simulation d'une lamelle isolée et même d'une coupe plane (b).

La Fig. IV-22(a) montre la distribution de la contrainte  $\sigma_{xx}$  au milieu de la lamelle selon la direction  $y$ . Avant la préparation FIB, il n'y a pas de contrainte dans le silicium. Concernant le siliciure, il n'y a qu'une contrainte thermique de 800MPa. Après l'amincissement, la contrainte dans la couche mince diminue car elle est capable de se déformer, le substrat étant moins rigide. Plus la lamelle est mince et plus la déformation sous le siliciure est importante. La cartographie des déformations en 2D d'une coupe de la lamelle montre que les zones qui se relaxent le plus se trouvent sous le siliciure. Par ailleurs, il existe un fort gradient de déformations à travers la lamelle. Lors de la transmission du faisceau électronique du microscope à travers la lamelle, ce gradient du paramètre cristallin du silicium sera étudié dans la partie suivante.

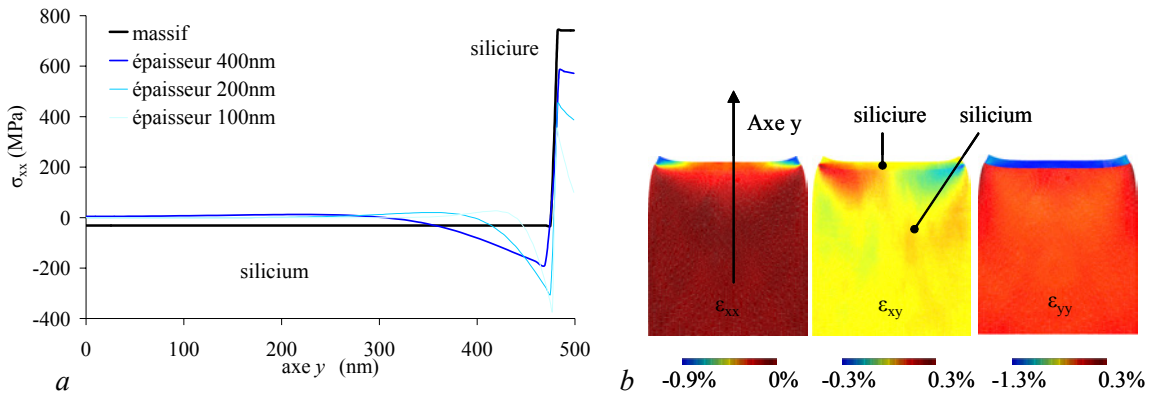


Fig. IV-22: (a) Distribution de  $\sigma_{xx}$  au milieu de la lamelle selon une direction  $y$ . Avant la préparation FIB, le substrat étant très rigide, sa déformation est très faible. Puis lorsqu'on amincit la lamelle, la contrainte dans le siliciure diminue, elle est alors transmise au silicium. (b) La cartographie en 2D d'une coupe de la lamelle montre que la déformation est localisée sous la couche mince mais aussi qu'il existe des gradients de déformation à travers la lamelle.

Nous avons montré qu'il n'est pas nécessaire de simuler toute la structure (la lamelle et la partie en silicium qui la supporte sur le porte-échantillon). Une simulation de la lamelle en bloquant les bords qui la rattachent au substrat permet d'obtenir le bon champ de déplacement loin des extrémités de la lamelle. A fortiori, pour des structures présentant un motif (comme une grille par exemple) dont le champ d'action est plus court, il sera suffisant de simuler la lamelle isolée contenant les motifs.

#### 4.1.3. Méthodologie pour l'interprétation des déformations

Le CBED est la technique ayant la plus grande résolution spatiale et la plus grande précision sur la mesure des paramètres cristallins du silicium. Cependant, les difficultés résident dans l'interprétation du cliché de diffraction. L'interprétation classique, définie dans le projet Européen STREAM, consiste à relier la position des lignes de HOLZ aux déformations (angulaire et paramétrique) de la maille cristalline pour donner les différents termes du tenseur des contraintes. Parfois, ce champ de contrainte est confronté à celui d'une simulation en éléments finis en déformation plane. De nombreux travaux utilisant cette méthodologie, sur des systèmes différents (STI, LOCOS, ligne de siliciure...) existent dans la littérature [Armigliato01, Stuer01, Benedetti02, Wolf03]. Cependant, dans ces conditions, il apparaît une forte imprécision dans la mesure des déformations, puisqu'il existe un gradient de déformation dans l'épaisseur de la lamelle. Nous allons détailler brièvement la méthodologie utilisée ici pour analyser les déformations dans le silicium à partir des clichés de diffraction.

Sur les clichés de diffraction expérimentales, quelque soit l'épaisseur de la lamelle et l'amplitude de la déformation, le déplacement de toutes les lignes est moins important (et donc difficilement quantifiable) comparativement à leur élargissement. Par conséquent nous allons nous intéresser juste à l'élargissement lors de leur diffraction à travers la lamelle déformée.

L'interaction dynamique entre le faisceau d'électrons et le cristal est décrite plus en détail dans l'annexe. En condition *deux ondes*, nous rappellerons ici juste la relation dynamique qui couple

l'amplitude d'une onde incidente  $\Phi_0$ , avec celle du faisceau transmis  $\Phi_g$  selon une réflexion  $\mathbf{g}(h,k,l)$  :

$$\begin{cases} \frac{d\Phi_0}{dz} = \frac{i\pi}{\xi_g} \Phi_g \exp[2i\pi\mathbf{g}\mathbf{R}(x,y,z)] \\ \frac{d\Phi_g}{dz} = \frac{i\pi}{\xi_g} \Phi_0 \exp[2i\pi\mathbf{g}\mathbf{R}(x,y,z)] + 2i\pi s \Phi_g \end{cases} \text{ avec } \begin{cases} \Phi_0(z=0) = 1 \\ \Phi_g(z=0) = 0 \end{cases} \quad \text{IV-8}$$

Avec  $\xi_g$  la distance d'extinction de la réflexion  $\mathbf{g}$ ,  $s$  l'écart à la position de Bragg,  $z$  la direction de propagation du faisceau qui est normal à la lamelle. Le vecteur  $\mathbf{R}$  est le vecteur déplacement dans le repère cristallographique du silicium  $(0,[1,0,0],[0,1,0],[0,0,1])$ . Finalement, l'intensité d'une ligne de Bragg  $I_g$  donnée s'écrit :

$$I_g = |\Phi_g(y=t)|^2 \quad \text{IV-9}$$

avec  $t$  l'épaisseur de la lamelle. Le passage de l'expression du vecteur  $\mathbf{R}$  dans le système de coordonnées cristallographiques au déplacement  $\mathbf{U}$  dans le système de coordonnées de la simulation s'écrit ainsi pour une lamelle orientée  $[110]$  :

$$\begin{aligned} \mathbf{U} &= u_x \mathbf{x} + u_y \mathbf{y} + u_z \mathbf{z} \text{ et } \mathbf{R} = u\mathbf{i} + v\mathbf{j} + w\mathbf{k} \\ u &= \frac{u_x}{\sqrt{2}} + \frac{u_y}{\sqrt{2}}, \quad v = \frac{u_x}{\sqrt{2}} - \frac{u_y}{\sqrt{2}} \text{ et } w = u_z \end{aligned} \quad \text{IV-10}$$

Une simulation mécanique utilisant les hypothèses sur la lamelle isolée développées précédemment est réalisée. Localement, les déplacements  $\mathbf{U}$  sont extraits du calcul puis transformés avec les formules IV-9 en déplacements  $\mathbf{R}$ . Ensuite, l'intensité de la ligne de Bragg est tracée et comparée à celle qui est obtenue sur le cliché de diffraction. Une description schématique de la démarche est proposée sur la Fig. IV-23 dans le cas d'une lamelle composée d'un motif générant des déformations dans le silicium.

La simulation de l'intensité du faisceau diffracté dans la lamelle montre que l'intensité est nettement modifiée par un champ de déformation lorsqu'elle sort de l'échantillon par rapport au cas d'un cristal parfait sans déformation. La Fig. IV-23(a) met en évidence ce phénomène pour un écart à la position de Bragg de 0,003. Soit un champ  $\mathbf{R}$  dans la lamelle, selon la direction d'intégration  $z$ . Si ce champ est modifié, la forme et l'intensité de la ligne diffractée sont modifiées. Ceci est observable sur la Fig. IV-23(c) pour laquelle plusieurs états de la lamelle sont considérés : sans champ  $\mathbf{R}$ , avec des champs  $0.1\mathbf{R}$ ,  $0.5\mathbf{R}$ ,  $0.75\mathbf{R}$  et puis finalement  $\mathbf{R}$ . Plus la déformation est importante, plus la ligne est élargie et plus son intensité est faible. Ceci est observé expérimentalement sur la Fig. IV-23(d) où deux clichés de diffraction ont été réalisés à deux endroits particuliers sur la lamelle qui sont repérés sur la Fig. IV-23(b) : en A, le cristal n'est pas déformé puisqu'il est loin du motif, la ligne de diffraction  $\mathbf{g}$  est fine. En B, sous le motif, le champ de déformation élargit la ligne et elle devient alors moins intense.

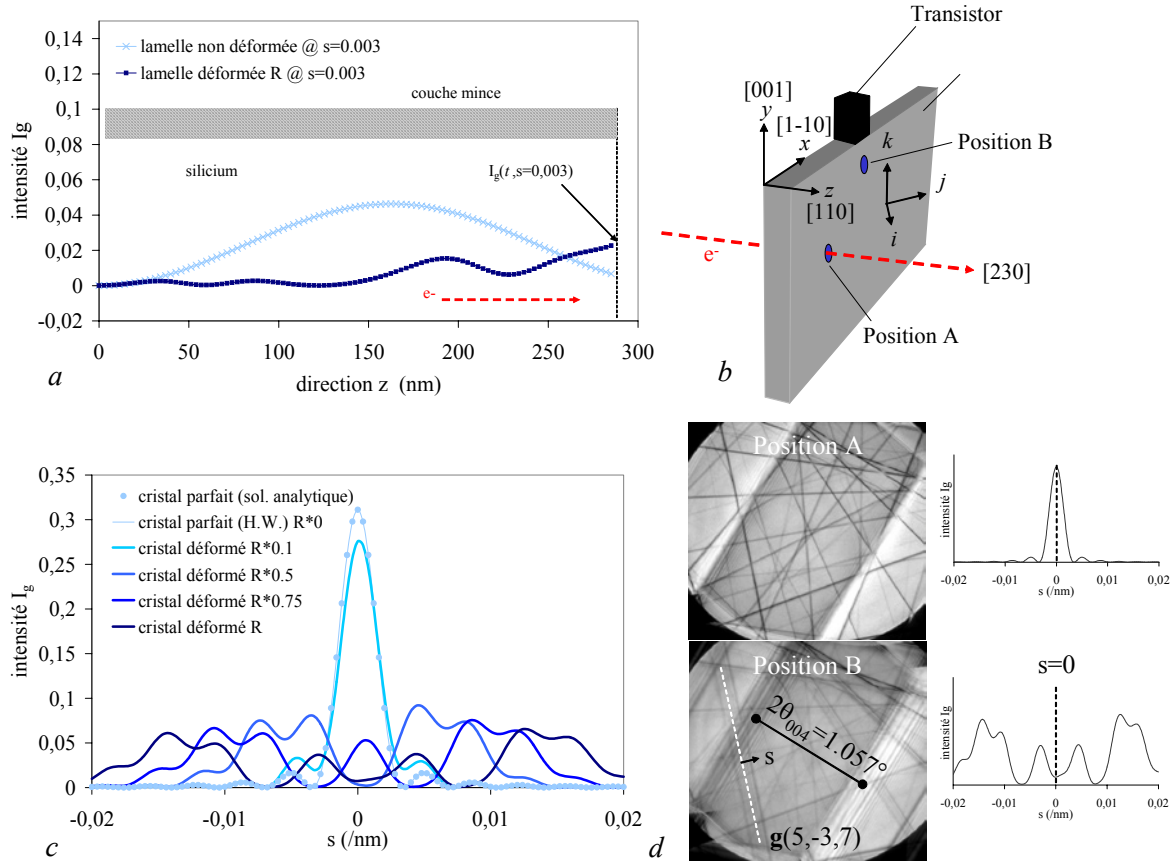


Fig. IV-23: (a) Propagation de l'intensité du faisceau diffracté à travers la lamelle. Lorsque la lamelle est déformée, l'intensité  $I_g$  à la sortie est modifiée. (c) L'élargissement d'une ligne  $g$  dépend de la distribution des déformations, plusieurs champs de déplacement sont évalués,  $R$ ,  $0.75R$ ,  $0.5R$  et  $0.1R$ . Sans considération d'absorption, plus la déformation est importante, plus la ligne est large. (d) Cliché de diffraction pris dans deux endroits A et B différents situé en (b). En A loin du motif, la ligne est fine, le cristal est parfait. En B, la ligne est élargie, il existe une déformation du cristal.

Dans la suite, nous étudierons en particulier la réflexion  $g=(5,-3,7)$  pour laquelle la distance d'extinction vaut  $\zeta_g=1050\text{nm}$ . Comme le montre la Fig. IV-23(b), l'axe de zone est  $[230]$ . Cette direction qui fait un angle de  $11.3^\circ$  avec la direction  $[110]$  est la direction d'intégration pour l'équation IV-8. La simulation montre, qu'en prenant la direction  $[110]$ , l'erreur réalisée sur l'épaisseur traversée et les champs de déformation est négligeable devant les incertitudes expérimentales. Pour finir, la calibration en angle du cliché de diffraction est réalisée avec  $\theta_{004}$  qui est l'angle de Bragg des plans (004) comme le montre la Fig. IV-23(d).

#### 4.1.4. Résultats CBED

Nous montrons dans un premier temps la nécessité de tenir compte de la relaxation de la lamelle puis nous comparons des profils de lignes transmis expérimentaux et simulés pour différents endroits dans le silicium, sur l'échantillon décrit précédemment.

##### Comparaison 2D/3D des résultats de simulation

La structure que nous allons étudier est une succession de transistors de grille 280nm. Les motifs se

répétant, une demi-période ( $L=330\text{nm}$ ) de la lamelle est simulée afin de gagner en temps de calcul. De la même manière, il existe un plan de symétrie au milieu de la lamelle, nous simulons donc une demi-épaisseur. L'origine du repère se trouve au milieu de la lamelle. La Fig. IV-24(a) montre la structure (silicium, siliciure, oxyde de grille, polysilicium, nitrure et espaceur) qui est simulée avec ses conditions aux limites. Un côté a ses nœuds bloqués en  $x$ , l'autre côté est flottant en  $x$ . Le bas de l'échantillon a ses nœuds bloqués en  $y$ , et l'épaisseur du silicium est de  $15\mu\text{m}$ , ce qui permet d'apporter la même rigidité au transistor que le substrat complet.

La Fig. IV-24(b) montre la cartographie des contraintes de Von Mises pour l'échantillon avant et après découpe FIB. La distribution est très différente, puisque l'apparition d'une nouvelle surface libre a pour conséquence un relâchement des contraintes du siliciure de zone active. A cet endroit, les contraintes vont alors fortement diminuer, notamment sur le bord, exerçant sur le silicium des déplacements importants.

Par ailleurs, cet effet est fortement localisé sous le siliciure. Sous la grille, aucune contrainte dans le polysilicium n'étant prise en compte, le relâchement de la contrainte existe mais est de plus faible intensité. Ceci est illustré sur la Fig. IV-25(a). Sur deux chemins s1 et s2 traversant la lamelle (cf. Fig. IV-24(a)) à  $50\text{nm}$  de l'interface, les déplacements  $u_y$  et  $u_z$  sont plus importants sous le siliciure que sous la grille. Dans la structure en 2D, ces déplacements sont homogènes et beaucoup plus faibles. Notons que ces deux chemins ont des déplacements  $u_x$  qui sont constants puisqu'ils se situent sur des plans de symétrie.

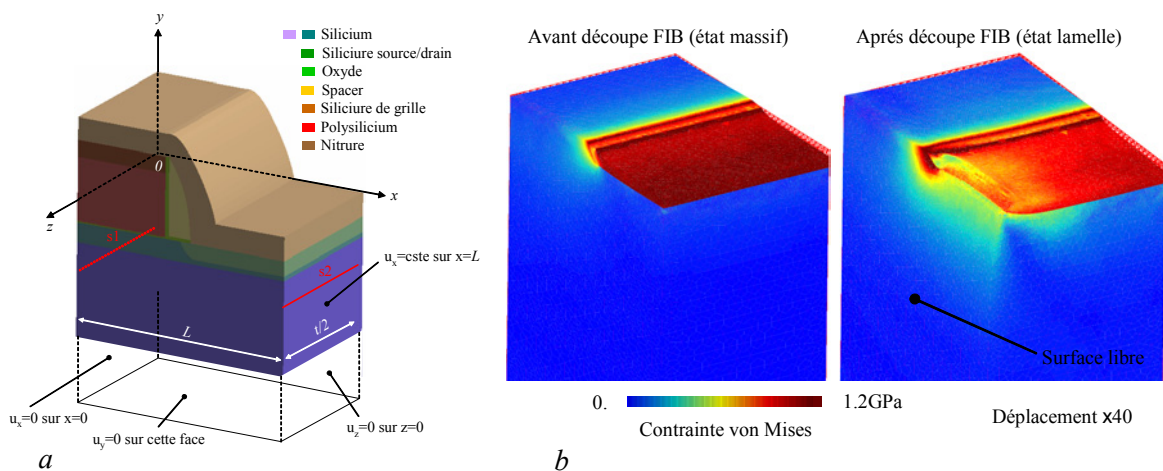


Fig. IV-24: (a) La structure simulée correspond à une demi-période de la chaîne de transistor  $L$  et une demi-épaisseur de la lamelle  $t/2$ . Description des conditions limites pour la simulation 3D, la simulation 2D étant réalisée en déformation plane. (b) Cartographie des contraintes de von Mises dans le silicium (la grille est masquée pour plus de clarté) avant et après la découpe FIB.

Les contraintes diminuent fortement au voisinage de la surface libre mais au milieu de la lamelle, à  $50\text{ nm}$  de l'interface, les contraintes  $\sigma_{xx}$  et  $\sigma_{yy}$  sont pratiquement identiques après la découpe. La Fig. IV-25(b) montre que seule la contrainte selon  $z$  diminue, notamment sous le siliciure, celle-ci passe de  $-150\text{MPa}$  à  $-15\text{MPa}$ . Pour des raisons de symétrie, les contraintes de cisaillement restent identiques.

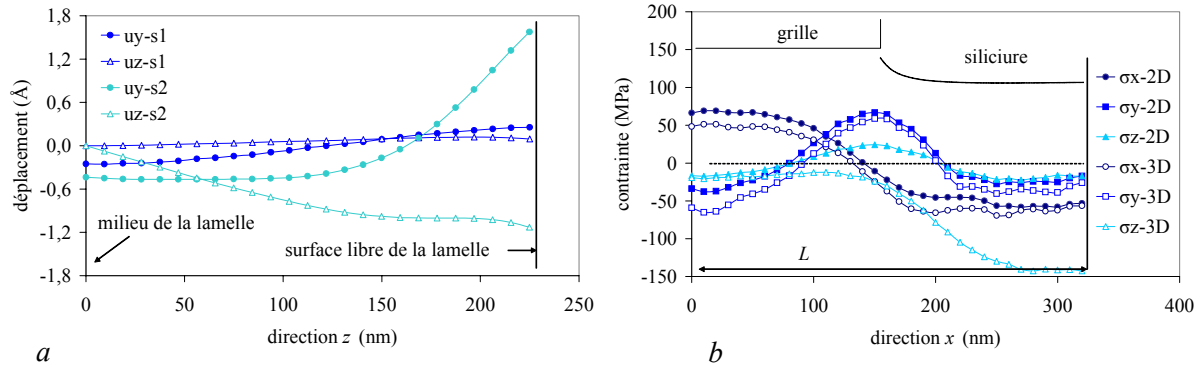


Fig. IV-25: (a) Evolution des déplacements sur un chemin s1 et s2, à 50nm d'oxyde de grille, qui traverse la lamelle après la découpe FIB. (b) Evolution des contraintes au milieu de la lamelle, à 50nm de l'oxyde de grille.

Finalement, il est important de noter que la préparation par FIB pour des structures composées de motifs induit une relaxation élastique en trois dimensions de la lamelle. Certains auteurs assurent seulement une relaxation homogène de 20% du silicium ce qui permet de rester en déformation plane [Vanhellemont96, Senez03]. En fait, il est impératif de réaliser des simulations en 3D de la lamelle afin d'utiliser une cinématique correcte qui est nécessaire pour la simulation des lignes dynamiques.

### Résultats préliminaires

Dans le procédé standard, la couche de SiN a pour fonction d'appliquer des efforts mécaniques sur la grille de manière à transmettre au canal des déformations favorables à la mobilité des porteurs. Cette couche amorphe, qui est déposée hors équilibre thermodynamique, contient de fortes dilatations intrinsèques de dépôt. Après la préparation FIB, pendant l'observation, il apparaît que cette couche se détériore sous le faisceau. La porosité dans SiN augmente et une décohésion SiN/NiSi apparaît au cours du temps d'observation. Une image en fond clair de ce phénomène est représentée sur la Fig. IV-26. La couche étant altérée, ses propriétés mécaniques sont fortement modifiées.

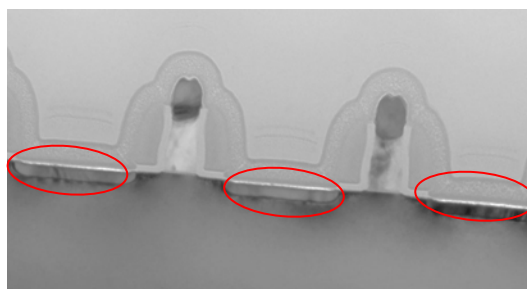


Fig. IV-26: Image TEM en fond clair d'une chaîne de transistor 65nm. La couche SiN est altérée et il existe une zone de vide à l'interface SiN/NiSi créée par le faisceau d'électrons.

Il est connu que la couche de SiN a une rigidité particulièrement importante ( $\sim 384\text{GPa}$ ), et par conséquent, le système ne va pas se relaxer de la même manière qu'avec NiSi seul. En absence de SiN, le siliciure se relaxe en exerçant des déplacements  $u_y$  importants au niveau de la surface libre, les déplacements  $u_z$  étant de moindre importance. La distribution très parabolique de  $u_y$  dans l'épaisseur entraîne un élargissement important de la ligne diffractée dans le silicium se trouvant dessous. Le

nitrures, qui apporte une contrainte supplémentaire, devrait engendrer une relaxation du silicium plus importante et un élargissement de ligne diffractée supérieur à celui apporté par le NiSi seul. C'est paradoxalement le phénomène inverse qui est observé. En réalité, la simulation de la Fig. IV-27(a) montre que la forte rigidité de SiN entraîne une relaxation très différente de NiSi puisque la contraction  $u_z$  devient le déplacement principal et il n'y a plus la parabolicité de  $u_y$  dans l'épaisseur de la lamelle.

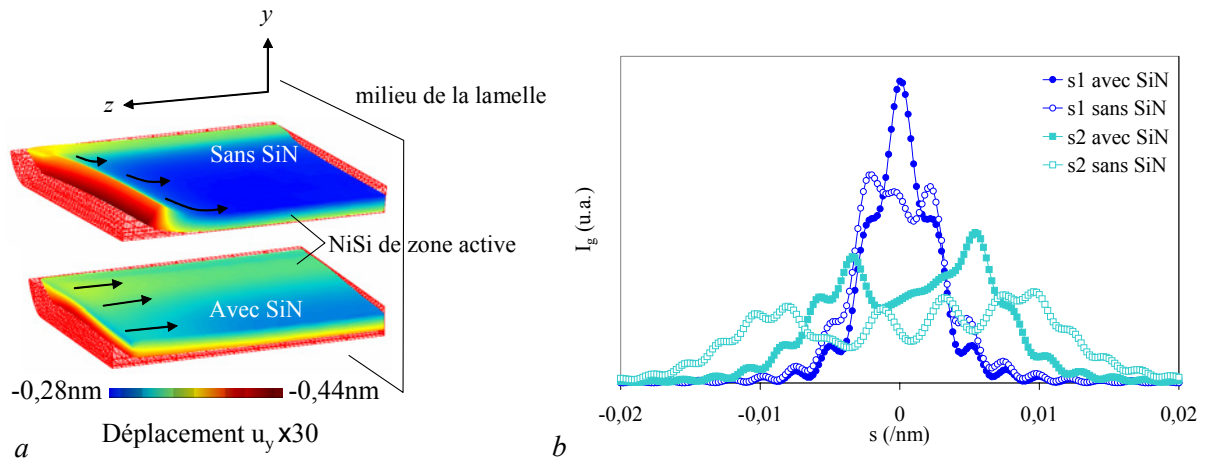


Fig. IV-27: (a) Les propriétés de relaxation de NiSi sont totalement différentes en présence de SiN. Les déplacements  $u_y$  sont nettement plus importants en absence de SiN. (b) La conséquence est l'élargissement de la ligne diffractée dans le silicium sur les chemins s1 et s2 (cf. Fig. IV-24(a)) en absence de SiN.

La conséquence importante de ce phénomène est l'amplitude de  $u_y$  dans la lamelle et donc l'élargissement de la ligne diffractée dans le silicium. Sur les chemins, s1 et s2 respectivement sous la grille et sous la zone active, l'ajout de SiN réduit l'élargissement de la ligne comme le montre la Fig. IV-27(b). Le gain d'élargissement de la ligne est évalué à 2.2 en absence de SiN, dans tout le champ du silicium.

Pour tenir compte de SiN, une autre solution a été évaluée. En diminuant la rigidité de SiN tout en conservant la même contrainte résiduelle, la contraction selon  $z$  de NiSi devient moins importante. Toutefois il apparaît difficile de jouer avec une quantité de paramètres trop importante (propriétés de SiN, NiSi, polysilicium), donc dans la suite nous éliminerons la couche de SiN et nous ferons des évaluations, pour différentes contraintes de NiSi et de polysilicium, des déformations dans le silicium.

#### Comparaison de simulation dynamique avec les résultats mécaniques

Après avoir décrit le cadre de la simulation numérique et la méthodologie pour simuler l'élargissement des lignes de diffraction, nous allons réaliser plusieurs clichés de diffraction de la lamelle à différents endroits. La Fig. IV-28(b) montre quatre chemins sur lesquels les clichés de diffraction sont enregistrés. Les zones d'intérêt appelées *chemin\_a*, *chemin\_b* et *chemin\_c*, sont situées respectivement à 130nm, 180nm et 250nm de l'oxyde de grille. Ils traversent deux grilles groupées. La zone *chemin\_d* se trouve sous la grille, le point le plus éloigné est à 450nm de l'oxyde de grille. Sur



chaque chemin, 10 clichés sont réalisés. Ensuite le profil de la ligne  $g(5,-3,7)$  est analysé pour chaque cliché de diffraction.

Le domaine de la simulation est repéré sur la Fig. IV-28(b) ; l'origine du repère est au niveau de l'oxyde de grille au milieu du polysilicium.

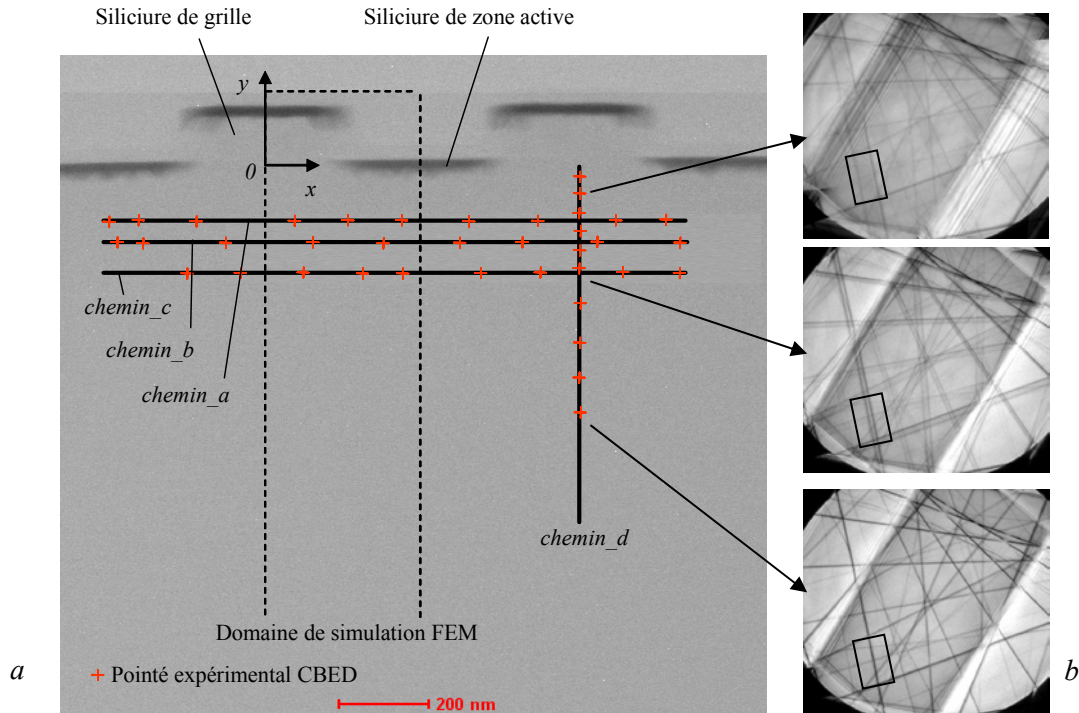


Fig. IV-28: Les *chemin\_a*, *chemin\_b* et *chemin\_c* se situent respectivement à 130nm, 180nm et 250nm de l'interface. Enfin le *chemin\_d* est vertical sous une grille. Le domaine simulé en mécanique est représenté en pointillé. (b) Sur chaque chemin, différents clichés de diffractions sont réalisés.

Les résultats expérimentaux du profil de la ligne  $g(5,-3,7)$  pour chaque pointé obtenus à partir des clichés sont résumés sur la Fig. IV-29(a)(c)(e) et (g), les résultats de simulation du profil de l'onde diffractée se trouvent sur la Fig. IV-29(b)(d)(f) et (h), avec comme code de couleur : en bleu le domaine simulé et en rouge le domaine répété par périodicité de la simulation mécanique.

Il apparaît que, pour les chemins qui traversent les deux grilles, le profil expérimental est relativement bien répétable, compte tenu de la périodicité de la structure. En effet, pour une période de 330nm (domaine de simulation mécanique), le *chemin\_a* montre une évolution du profil identique, que l'on soit à une abscisse  $x=x_0$  ou à une abscisse  $x= x_0+660$ nm. La ligne est décomposée en 3 franges pour une position proche de  $x=0$ . Ensuite, sous les zones actives siliciurées, l'élargissement de la ligne est beaucoup plus important. Ceci est aussi observable sur les *chemin\_b* et *chemin\_c* qui sont encore plus éloignés des siliciures, mais avec une intensité et un élargissement du profil plus faibles.

Les déplacements issus de la simulation mécanique obtenus dans le domaine  $x=[0;330]$  permettent de réaliser une simulation dynamique du profil de la ligne sur des chemins identiques. Les résultats de la simulation, représentés sur la Fig. IV-29(b)(d)(f) et (h), sont dupliqués sous les deux transistors grâce à la symétrie du problème.

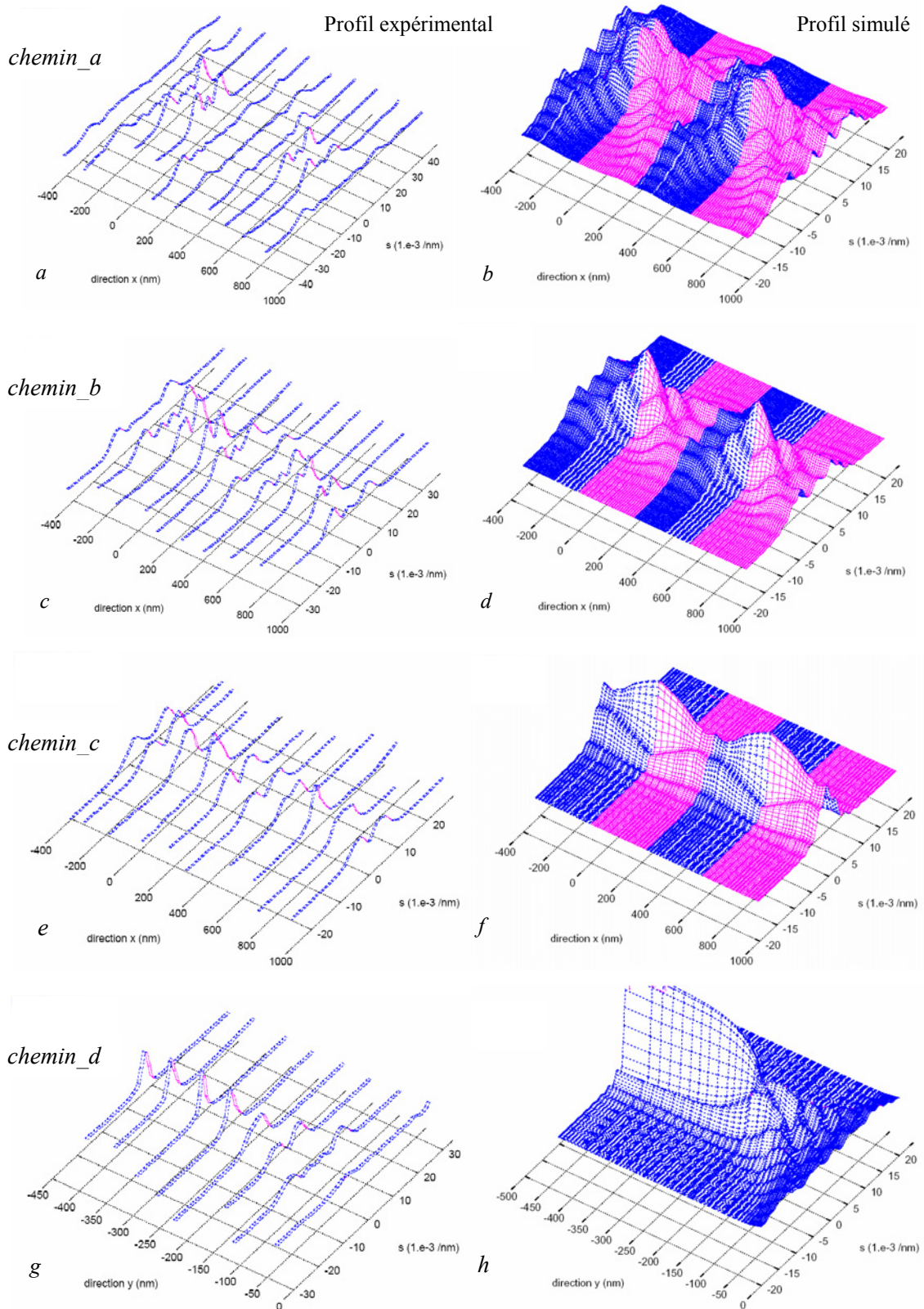


Fig. IV-29: Evolution du profil de la ligne diffractée (5,-3,7) sur les *chemin\_a*, *chemin\_b*, *chemin\_c* et *chemin\_d*. Sur chacun de ces chemins, le profil est mesuré expérimentalement en (a) (c) (e) et (g) puis simulé (b) (d) (f) et (h). Le résultat mécanique obtenu sur le domaine simulé est dupliqué pour être extrapolé au domaine voisin. Le passage sous la zone active siliciurée correspond à l'élargissement et à la décomposition du profil de la ligne. Le phénomène est plus ou moins intense selon la distance où l'on se trouve par rapport à cette zone.

Des résultats préliminaires ont montré qu'une contrainte de 800MPa dans le siliciure ne permettait pas d'élargir suffisamment le profil du *chemin\_a*, notamment sous le siliciure. Par conséquent, il a fallu augmenter cette contrainte jusqu'à 900MPa par une modification de  $\alpha_{NiSi}=16\text{ppm}/^\circ\text{C}$  afin d'obtenir des déformations suffisantes lors de la relaxation du silicium et donc un profil suffisamment élargi pour être proche de celui qui est observé expérimentalement. Une justification de cette démarche consiste à dire que les valeurs des contraintes résiduelles obtenues dans NiSi en pleine plaque doivent être différentes de celles obtenues dans une zone active pour laquelle la microstructure peut être différente. Les surfaces de réponse des Fig. IV-29(b)(d)(f) et (h), qui sont issues de la correction sur la contrainte du siliciure, sont qualitativement correctes dans les zones se trouvant proches de NiSi puisque plusieurs franges sont observées et prévues par la simulation.

Cependant, si cette solution numérique répond qualitativement bien à l'évolution du profil de la ligne proche des zones actives, il semble que cette simulation mécanique sous-estime les déplacements sous la grille. En effet, pour le *chemin\_a*, lorsque l'on se trouve sous la grille, la ligne est systématiquement décomposée en trois franges alors que la simulation prévoit deux franges à la position  $x=0$  à cette même profondeur (cf. Fig. IV-29(b)). Afin de gagner en précision, il faut affiner la solution mécanique en intégrant une contrainte dans le polysilicium.

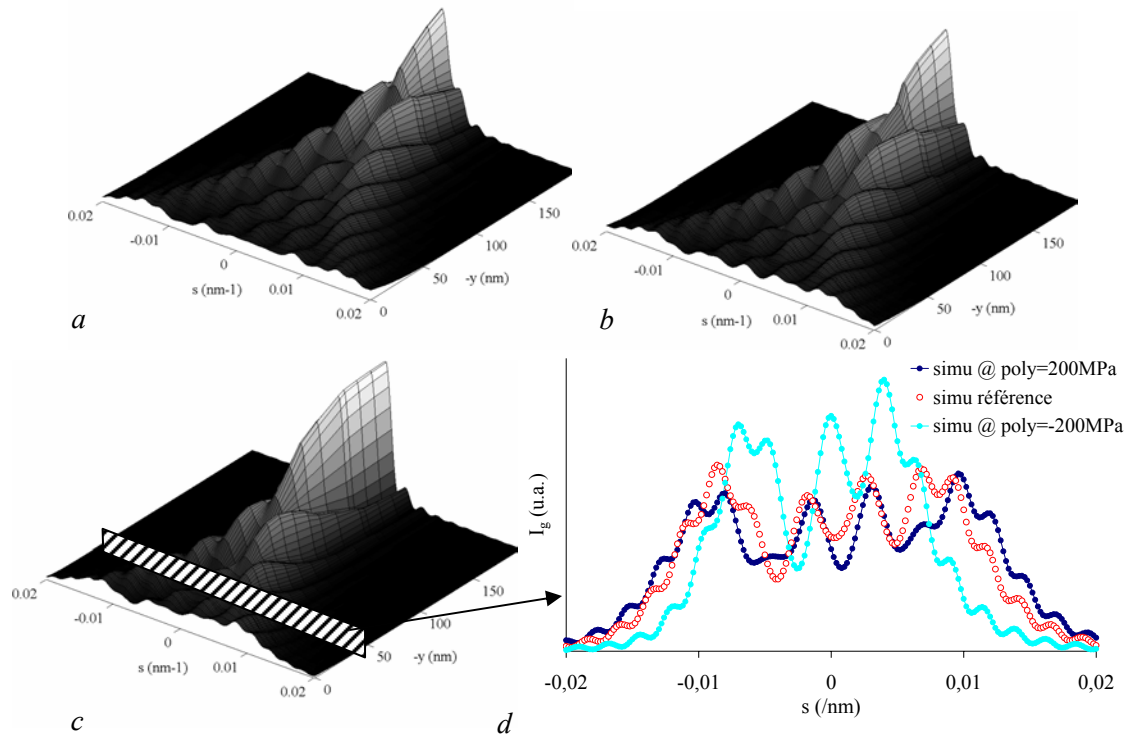


Fig. IV-30: Profil dans le domaine simulé du *chemin\_d* pour laquelle  $x=0$  se situe au niveau de l'oxyde de grille. Plusieurs configurations de contrainte dans la grille sont évaluées : en (a) la contrainte biaxiale avant gravure est de -200MPa, en (b) il n'y a pas de contrainte et en (c) il y a 200MPa. (d) Une coupe à 40nm sous la grille montre l'évolution du profil pour les trois conditions.

Expérimentalement, il est connu qu'il y a un champ de contraintes résiduelles dans le polysilicium de la grille du transistor. En effet, lors de l'implantation, la partie supérieure du polysilicium est

amorphisée et ce système de bicouche possède une contrainte résiduelle en compression. Ensuite, le recuit d'implantation modifie la cristallinité et la microstructure du polysilicium, afin d'obtenir une contrainte résiduelle en traction. La gravure du plot de grille va relâcher la majeure partie de cette déformation intrinsèque par la création d'une nouvelle surface libre capable de se déplacer. Mais, à l'interface oxyde de grille/polysilicium, il existe un état de contrainte biaxial en traction. La simulation montre que si la contrainte avant gravure est de 200MPa, après gravure et découpe FIB, elle passe à 60MPa selon la direction  $x$  et 30MPa dans la direction  $z$ . Concernant le signe de cette contrainte intrinsèque, plusieurs simulations mécaniques avec des contraintes données pour le polysilicium pleine plaque sont réalisées. Les Fig. IV-30(a)(b) et (c) montrent l'évolution des profils obtenus sur le *chemin\_d* en fonction d'une contrainte dans le polysilicium de -200MPa, 0MPa et 200MPa respectivement. Il faut noter que, plus la traction est forte dans le polysilicium, plus la distance de perturbation est importante dans le silicium se trouvant en dessous. Un profil situé à 40nm sous l'oxyde, extrait de la surface de réponse, est représenté sur Fig. IV-30(d). Il montre que le nombre de franges et l'élargissement de la ligne augmentent lorsque la composante  $u_y$  (transmise par le polysilicium) a une amplitude plus forte. Dans la lamelle, lorsqu'il n'y a pas de contrainte intrinsèque de grille, la zone proche de l'oxyde a des déformations  $\epsilon_{yy}$  en traction. Une contrainte en compression dans la grille vient annihiler cette déformation  $\epsilon_{yy}$  et par conséquent donne un profil de ligne diffractée plus étroit.

Nous avons mis en évidence le fait que, quelle que soit la contrainte dans la grille, les profils se trouvant sous les zones actives ne sont pas affectés. Une superposition de l'expérience et de la simulation est réalisée sur la Fig. IV-31. Une contrainte dans le polysilicium de 200MPa et une correction dans NiSi  $\alpha_{NiSi}=17\text{ppm}/^\circ\text{C}$  correspondent à des corrections raisonnables au vu des vraies propriétés des matériaux.

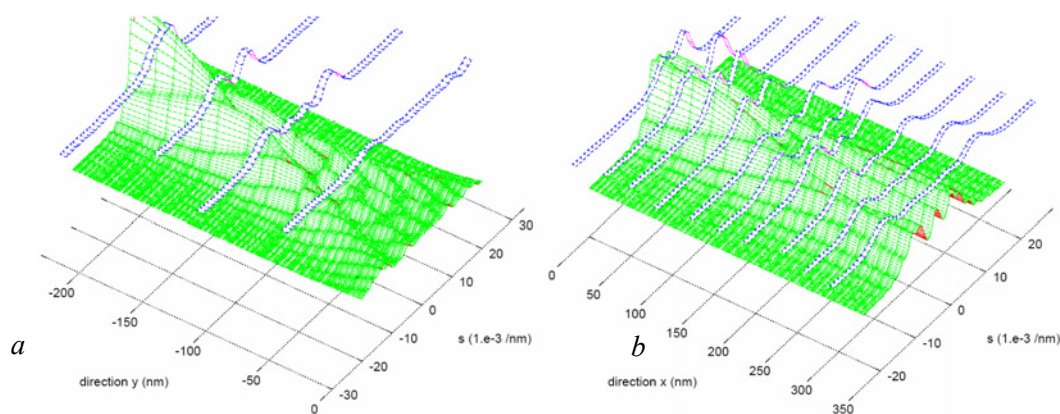


Fig. IV-31: Superposition des profils simulés et expérimentaux dans le domaine  $x=[0;330]$  (a) sur le *chemin\_d* (b) sur le *chemin\_b*. Pour le schéma (b) tous les profils expérimentaux obtenus sur la *chemin\_b* sont repositionnés grâce à la périodicité de la structure dans le domaine  $x=[0;330]$ . Pour cette solution, une contrainte intrinsèque en traction est ajoutée au polysilicium ainsi qu'une correction de contrainte dans NiSi.

En utilisant ces deux corrections sur le polysilicium et le silicium, il est possible de retrouver un profil dont l'évolution est correcte comparativement à l'expérience. Il y a toujours une erreur

importante en  $s$  de l'élargissement du profil qui est de l'ordre de 2. La Fig. IV-31(a) correspondant au profil sur le *chemin\_d* montre que la distance de perturbation sous la grille est correcte à 25nm près. Cependant, au voisinage de l'interface sous la grille et sous la zone active, la réponse simulée est plus qualitative. Le gradient de déformation entre ces deux zones est respecté et l'amplitude est proche de celle qui doit exister dans la lamelle.

Sensibilité du profil simulé au champ de déformation

Soit une lamelle de référence identique à celle qui a été simulée précédemment. Son épaisseur est de 450nm et la couche de SiN contient une contrainte de dépôt de 750MPa. On se place au milieu de la zone active à 200nm sous le siliciure. Si maintenant on modifie l'épaisseur de la lamelle de 425nm à 500nm par pas de 25nm, le profil du faisceau diffracté, simulé sur la Fig. IV-32(a), montre qu'il existe un léger élargissement de la ligne. En effet, pour un état de contrainte donné, lorsque l'épaisseur augmente, l'amplitude des déplacements devient de plus en plus importante puisqu'une plus grande quantité de matériau participe à la déformation lors de la relaxation. Ce phénomène peut être visualisé en modifiant la contrainte du SiN sur une épaisseur de lamelle constante. La Fig. IV-32(b) met en évidence l'évolution de la ligne diffractée en fonction de différentes contraintes de SiN. De manière identique, on conclut que, plus l'amplitude des déformations est importante, plus la ligne se décompose.

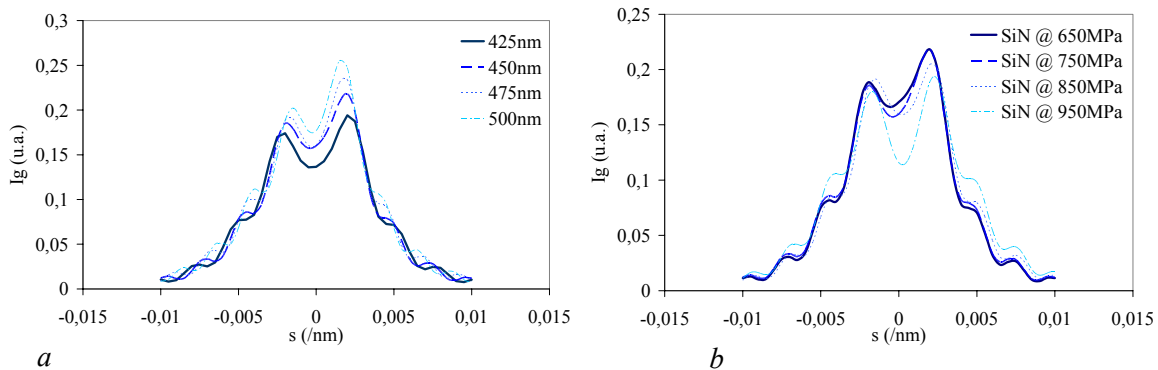


Fig. IV-32: (a) Profil de ligne situé à 200nm sous le siliciure pour plusieurs épaisseurs de lamelle différentes. (b) Profil d'une ligne située à 200nm sous le siliciure pour plusieurs amplitudes de contrainte dans la couche de nitrure SiN.

L'amplitude des déformations dans le silicium et l'épaisseur de la lamelle sont deux paramètres importants pour la simulation mécanique mais aussi pour la simulation du profil diffracté. Il semble que vraisemblablement lors de l'expérience, l'erreur de mesure sur l'épaisseur est faible, de l'ordre de 25nm. Par contre l'inconnue principale du problème est la contrainte dans le siliciure et le SiN après la découpe FIB, ainsi que la topologie exacte des siliciures.

**4.2. Discussion des résultats**

Il existe un écart angulaire d'un facteur deux entre l'élargissement des lignes expérimentales et simulées lorsqu'une correction réaliste de contrainte est introduite dans le siliciure et dans le

polysilicium. En effet, l'angle maximal est imprécis, ce qui signifie que l'ordre de grandeur des déformations dans la lamelle n'est pas exact. De plus, la position et le nombre des franges ne sont pas représentés de manière systématique. Les caractéristiques des lignes diffractées ne peuvent être représentées avec une solution unique de vecteur déplacement ; il existe donc un problème d'ordre quantitatif dans la comparaison entre l'expérience et la simulation. Plusieurs explications sont proposées :

#### Origine expérimentale

- Imprécision de localisation : Le CBED est une technique particulièrement sensible à la déformation locale de la maille cristalline. Dans le système étudié, il existe de forts gradients de déformations spatiales, une erreur sur l'endroit où est focalisé le faisceau engendre des caractéristiques de la ligne simulée très différentes. Ceci serait expliqué par une dérive de l'échantillon entre le temps de prise des clichés de diffraction et la prise de l'image.
- Préparation de la lamelle : la préparation FIB engendre des modifications du substrat silicium. Une épaisseur d'amorphe est présente sur les surfaces libres altérant la relaxation mécanique et la diffraction électronique. Il est connu que le  $\text{Ni}_2\text{Si}$ , irradié par une préparation FIB, subit des changements de microstructure [Tanaka97]. Il apparaît des phases plus riches en nickel où du Ga est présent en solution solide. Par ailleurs, la couche SiN qui est déposée, hors équilibre thermodynamique, se dégrade fortement sous le faisceau électronique. L'amorphisation partielle du silicium et les modifications microstructurales des couches nécessitent des études plus approfondies pour être simulées.

#### Origine numérique

- Imprécision de la simulation dynamique. La théorie *deux ondes* qui repose sur un formalisme d'onde de Bloch est peut être insuffisante pour étudier un cristal ayant des gradients de déformation si importants. Il existe une autre approche plus complexe en mécanique quantique, développé par F.Houdellier (CEMES-Toulouse), qui utilise la théorie des perturbations des ondes dans le cristal. Ce sujet est en plein développement aujourd'hui, et il n'existe pas encore à ce jour de résultats sur la validation d'un modèle de simulation dynamique appliqué à un système plus simple du type couche mince/substrat.
- Imprécision de la simulation mécanique. Tous les matériaux qui composent le transistor, sont supposés avoir un comportement élastique. Il est possible que lors de la préparation, il existe une localisation de plasticité à certains endroits critiques. Des simulations mécaniques ont montré qu'une couche amorphe de 20nm, située de part et d'autre de la lamelle, dans laquelle existe une contrainte de transformation (contrainte intrinsèque), est analogue en terme de relaxation des déformations à une lamelle avec une autre épaisseur effective. Les contraintes résiduelles dans l'espaceur et l'oxyde sont négligées car l'état de contrainte de ces matériaux dans cette

configuration (après un dépôt et une gravure) est mal connu. Un autre point important est le traitement de la couche de SiN contrainte : dans cette étude nous avons choisi de la supprimer complètement, car l'adhésion NiSi/SiN est mauvaise. Finalement, la nature polycristalline du NiSi joue un rôle très important dans la distribution des déformations du silicium. Des études similaires en CBED sur des lignes de siliciure  $TiSi_2$  montrent qu'il est difficile d'obtenir qualitativement un bon accord entre la simulation et l'expérience [Benedetti02]. Ceci est certainement dû à la texture et l'orientation des grains.

## 5. Conclusion générale du chapitre

Ce chapitre utilise les résultats expérimentaux développés dans la partie II et calibre les modèles éléments finis et semi-analytique présentés dans la partie III. Lors de la mesure du rayon de courbure, l'enchaînement de plusieurs mécanismes de changement de phases, dont les signatures mécaniques sont très différentes, nécessite une calibration progressive de chacune des étapes. Au début, la cinétique et la force qui apparaît en tension, résultant de la croissance de grains de nickel sont calibrées sur plusieurs rampes thermiques et isothermes. Ensuite seulement, la croissance de  $Ni_2Si$  est étudiée. Trois paramètres caractérisent l'évolution de la force en compression : la cinétique, la dilatation spécifique et les propriétés de relaxation. Finalement, il apparaît clairement que, pour des températures de recuit faibles, il existe un écart entre l'expérience et la simulation dû à la présence de  $Ni_3Si_2$ , qui n'est pas pris en compte. Ensuite, après la formation complète de NiSi, des cycles thermiques in-situ montrent que le matériau possède deux types de comportement lors du refroidissement. Au début du refroidissement sous une rampe constante, la déformation viscoplastique, activée par l'énergie thermique, permet la relaxation des contraintes. Ensuite, à basse température, l'évolution de la force est linéaire en fonction du temps, ce qui est caractéristique d'un comportement thermo-élastique.

La modélisation par élément finis de la siliciuration nécessite l'identification des paramètres des modèles de cinétique et de mécanique. La calibration de la croissance par diffusion de  $Ni_2Si$  est réalisée à partir d'expériences de mesures de résistance carrée. Ensuite, les temps caractéristiques d'apparition et de consommation de  $Ni_3Si_2$  sont extraits d'expériences de courbures sous recuits isothermes et anisothermes. Le jeu final de paramètres cinétiques et mécaniques pour les phases  $Ni_2Si$  et  $Ni_3Si_2$  est valable dans un domaine de rampe thermique et pour des temps de recuits caractéristiques proches de ceux qui ont servi pour la calibration. Concernant la phase NiSi, sa faible contrainte de formation ne permet pas d'extraire des paramètres de relaxation de manière rigoureuse.

En appliquant ce modèle à l'environnement complexe du transistor, le cas général d'une longue ligne de siliciure est traité. Lors de la formation, il existe un état de contrainte très différent en bord de ligne ou au milieu. Si les comportements mécaniques du modèle ont été calibrés en pleine plaque avec des grandeurs macroscopiques, le champ de contraintes dans le silicium ne tient pas compte des effets

de texture ou de grain. Afin de quantifier l'impact des siliciures sur le fonctionnement du transistor, l'influence mécanique des STI, grille totalement siliciurée et siliciure de zone active sont présentés. Finalement, il apparaît que la mise en tension du canal après la siliciuration est bénéfique pour les NMOS d'autant plus que la grille devient petite.

Pour finir, une validation du modèle de siliciuration est réalisée grâce au CBED. Nous montrons expérimentalement et par simulation, en utilisant des hypothèses sur la relaxation de la lamelle après la préparation FIB, que pour une grille de 280nm recouverte de SiN, il existe sous les zones actives une zone fortement contrainte par NiSi et SiN tous deux en tension. Les déformations dans le canal sont issues d'une part, de SiN qui appuie sur la grille et d'autre part, des siliciures de zone active à proximité. Si cette validation se veut uniquement qualitative, les gradients de déformation dans le silicium sont respectés.



## Références

- [Armigliato01] A.Armigliato, R.Balboni, S.Frabboni, A.Beneditti, A.C.Cullis et G.Pavia, Strain analysis in sub-micron silicon devices by TEM/CBED, Microscopy of semiconducting materials 2001, Inst. Phys. Conf. Ser. 169, (2001), pp. 467-472
- [Benedetti02] A.Benedetti, A.G.Cullis, A.Armigliato, R.Balboni, S.Frabboni, G.F.Mastracchio et G.Pavia, Strain induced by Ti salicidation in sub-quarter-micron CMOS devices, as mesured TEM/CBED, Applied surface science, 188, (2002), pp. 214-218
- [Bir74] G.L.Bir et G.E.Pikus, Symmetry and Strain-Induced Effects in Semiconductors, John Wiley & Sons, New York, (1974)
- [Cacho05] F.Cacho, D.Aime, F.Wacquand, B.Froment, G.Cailletaud, H.Jaouen, S.Minoret, A.Souifi, P.Gergaud, O.Thomas, Kinetic analysis and correlation with residual stress of the Ni/Si system in thin film, Thin films – stresses and mechanical properties XI, MRS proceedings vol. 875, (2005)
- [Chaudhari72] P.Chaudhari, Grain growth and stress relief in thin films, Journal of vacuum science and technology, 9, (1972), pp. 520-522
- [Cheng02] S.L.Cheng, S.M.Chang, H.Y.Huang, L.J.Chen et C.J.Chai, Transmission electron microscopy investigation on the formation of C54-TiSi<sub>2</sub> phase on stressed (001) Si, Micron, 33, (2002), pp. 543-547
- [Cheng03] S.L.Cheng, H.M.Lo, L.W.Cheng, S.M.Chang et L.J.Chen, Effects of stress on the interfacial reactions of metal thin films on (0 0 1)Si, Thin solid films, 424, (2003), pp. 33–39
- [Clement04] L.Clément, R.Pantel, L.F.Tz.Kwakman et J.L.Rouvière, Strain measurements by convergent-beam electron diffraction: The importance of stress relaxation in lamella preparations, Applied physics letters, 85 n°4, (2004), pp. 651-653
- [Courtney00] T.H.Courtney, Mechanical bevhavior of materials, Mc Graw Hill, (2000)
- [Fornara96] P.Fornara, Modélisation et simulation numérique de la croissance des siliciures pour la microélectronique, Thèse, Université Joseph Fourier Grenoble I (1996)
- [Fuchs05] E.Fuchs, S.Orain, C.Ortolland, P.Dollfus, G.LeCarval, D.Villanueva, A.Dray, H.Jaouen et T.Skotnicki, A New quasi ballistic modèle for strained MOSFET, 2005 International Conference on Simulation of Semiconductor Processes and Devices, SISPAD, Tokyo, (septembre 2005)
- [Guillaume04] T.Guillaume, M.Mouis, S.Maitrejean *et al.*, Evaluation of strain-induced variation TiN metal gate SOI -MOSFET, Proc. ESSDERC 2004, Leuven, 21-23 (septembre 2004), pp. 393-396

- [Josell93] D.Josell et F.Spaepen, Determination of the interfacial tension by zero creep experiments on multilayers—II. Experiment, Acta metallurgica et materialia, 41, (1993), pp. 3017-3027
- [Klement95] U.Klement, U.Erb, A.M.El-Sherik et K.T.Aust, Thermal stability of nanocrystalline Ni, Materials science and engineering A, 203, (1995), pp. 177-186
- [Knauth91] P.Knauth, A.Charai, C.Bergman et P.Gas, Grain growth and reaction in Ni-silicon thin-films, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 95 No. 11, (1991), pp. 1410
- [Krivokapic03] Z.Krivokapic, V.Moroz, W. Maszara et M.R. Lin, Locally strained ultra-thin channel 25nm narrow FDSOI devices with metal gate and mesa isolation, Electron devices meeting 2003, IEDM'03, (2003), pp. 445–448
- [Landauer57] R.Landauer, IBM, J. Res. Dev. 1, 223 (1957)
- [Mondot05] A.Mondot, M.Müller, D.Aimé, B.Froment, F.Cacho, A.Talbot, F.Leverd, M.Rivoire, Y.Morand, S.Descombes, P.Besson, A.Toffoli, S.Pokrant et T.Skotnicki, Silicidation induced strain phenomena in totally silicided (TOSI) Gate Transistors, Proc. ESSDERC, (2005), in press
- [Senez03] V.Senez, A.Armigliato, I.Wolf, G.Carnevale, R.Balboni, S.Frabboni et A.Benedetti, Strain determination in silicon microstructures by combined convergent beam electron diffraction, process simulation, and micro-Raman spectroscopy, Journal of applied physics, 94 n°9, (2003), pp. 5574-5583
- [Shewmon89] P.G. Shewmon, Diffusion in solids, 2<sup>nd</sup> ed., The metallurgical society, (1989), pp. 84
- [Steege01] A.Steege, Characterization of the mechanical stress induced during silicidation in sub-0.25µm MOS technologies, Ph.D.thesis, University of Leuven (Belgique), (2001)
- [Steege01b] A.Steege et K.Maex, Silicide-induced stress in Si: origin and consequences for MOS technologies, Materials Science and Engineering, R38 n°1, (2001), pp. 1-53
- [Stuer01] C.Stuer, J.Van Landuyt, H.Bender, R.Rooyackers, G.Badenes, The use of convergent beam electron diffraction for stress measurements in shallow trench isolation structures, Materials science in semiconductor processing, 4, (2001), pp. 117–119
- [Tanaka97] M.Tanaka, K.Furuya et T.Saito, TEM observation of FIB induced damages in Ni<sub>2</sub>Si/Si thin films, Nuclear instruments and methods in physics research B, 127/128, (1997), pp. 98-101
- [Thompson96] C.V.Thompson et R.Carel, Stress and grain growth in thin films, Journal of the mechanics and physics of solids, 44, (1996), pp. 657-673
- [Torregiani04] C.Torregiani, J.Liu, B.Vandeveld, D.Degryse, M.J.Van.Dal, A.Benedetti, A.Lauwers et K.Maex, A finite element study of process induced stress in the transistor channel: Effects of silicide Contact and gate stack, Proc. EuroSimE, (2004)
- [Vanhellemont87] J.Vanhellemont, S.Amelinckx, C.Claeys, Film-edge-induced dislocation generation

in silicon substrates. I. Theoretical model, Journal of applied physics, 61 (1987), pp. 2170-2175

- [Vanhellemont96] J.Vanhellemont, K.G.F.Janssens, S.Frabboni *et al.*, Transmission electron diffraction techniques for NM scale strain measurement in semiconductors, Solid/interface and stress effects in electronic materials nanostructures, Mat. Res. Soc. Symp. Proc 405, (1996), pp. 435-446
- [Wolf03] I.Wolf, V.Senez, R.Balboni, A.Armigliato, S.Frabboni, A.Cedola, S.Lagomarsino, Techniques for mechanical strain analysis in sub-micrometer structures: TEM/CBED, micro-Raman spectroscopy, X-ray microdiffraction and modeling, Microelectronic engineering, 70, (2003), pp. 425-435
- [Xiang03] Q.Xiang, J.-S.Goo, J.Pan, B.Yu, S.Ahmed, J.Zhang, and M.-R.Lin, Strained silicon NMOS with nickel silicide metal gate, in : 2003 Symposium on VLSI technology, Kyoto, Japan, June 2003, pp. 101-102
- [Zhang92] S.L.Zhang et F.M.d'Heurle, Stresses from solid state reactions: a simple model, silicides, Thin solid films, 213, (1992), pp. 34-39

## **CONCLUSION GENERALE**

La réduction des longueurs caractéristiques des dispositifs reste à ce jour le moyen le plus efficace pour améliorer les performances des composants tout en augmentant la densité d'intégration. A des échelles aussi petites, le nœud 32nm étant prévu pour 2013, la contribution mécanique des différentes couches lors des différentes étapes de procédés (dépôt, gravure et recuit) joue un rôle très important sur l'état de déformation du canal. Pour contrôler chaque contribution, il devient primordial de mieux connaître les matériaux. En microélectronique, le développement d'outils numériques capables de prévoir les résultats électriques et de modifier les recettes permet d'améliorer les performances et les coûts de production. La simulation apporte d'une part des réponses rapides à des problèmes technologiques et permet aussi d'autre part de valider à faible coût de nouvelles solutions contribuant à la maturation des produits.

L'introduction récente de la siliciuration du Ni pour le nœud 65nm a nécessité pour les fabricants de la microélectronique d'approfondir leurs connaissances sur le matériau mais aussi a nécessité de fournir des outils de simulation pour anticiper l'impact mécanique des siliciures sur le transistor. Dans ce contexte, ce travail permet de mieux comprendre les réactions de changement de phases du système Ni/Si en apportant un nouveau modèle, en éléments finis, prévisionnel pour l'état de contraintes vu par le transistor.

Dans un premier temps, nous avons présenté des généralités relatives aux mécanismes de changement de phases pour les réactions par diffusion réactive ainsi que certaines caractéristiques propres au siliciure de nickel. Après un dépôt de nickel sur le silicium, un recuit permet la diffusion du métal afin de former une première phase  $\text{Ni}_2\text{Si}$ , ensuite une phase intermédiaire  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$  apparaît, puis cette dernière est consommée lors de la croissance de la phase la moins résistive  $\text{NiSi}$ . Cet enchaînement de réactions, qui semble être limité par la diffusion, a été observé lors de mesures XRD mais aussi par des mesures de rayon de courbure sous différents types de recuits. Des analyses microstructurales et chimiques ont montré la présence de grains ayant des formes très différentes. La vue de dessus met en évidence le fait que l'hétérogénéité de taille est valable dans les larges zones actives. En revanche, lorsque celles-ci deviennent plus étroites, il n'y a plus qu'un grain entre deux grilles, celui-ci ayant en outre une dimension très longue devant l'autre. Des analyses LACBED montrent que dans le silicium, la présence des grains de  $\text{NiSi}$  dans les zones actives permet de localiser les déformations. Dans le siliciure, certains grains engendrent des déformations biaxiales en tension, compression mais aussi du cisaillement.

Ensuite, plusieurs modèles ont été développés. Un modèle éléments finis, permettant de simuler la croissance de chacune des phases mises en jeu, consiste à mélanger les vitesses de déformation viscoplastique dans un formalisme micro-macro. L'écoulement viscoplastique lors du changement de phases est écrit grâce à une loi de Norton. Un autre modèle de croissance planaire, qui est une généralisation du modèle de Zhang et d'Heurle, permet de reproduire le comportement du nickel lors de sa consommation et simultanément la croissance de  $\text{Ni}_2\text{Si}$ . Finalement, un modèle du comportement

du silicium monocristallin, développé en plasticité cristalline, montre que les deux seuils d'écoulement dépendent fortement de la vitesse de déformation mais aussi de la température, ces deux paramètres intervenant dans tous les procédés de fabrication. Nous montrons qu'une ligne de siliciure peut engendrer des dislocations dans le silicium lors du refroidissement. Une autre application, plus connue, est la formation des STI dans des structures complexes. La comparaison de deux *layouts* différents montre la présence de sites privilégiés pour la multiplication de dislocations sur l'un deux, celui pour lequel un courant de fuite important, associé à la présence de dislocations, a été détecté.

Finalement, les propriétés mécaniques et cinétiques du modèle éléments finis ont été calibrées à partir des expériences décrites précédemment. La calibration de la croissance de  $\text{Ni}_2\text{Si}$  est réalisée à partir d'expériences de mesures de résistance carrée tandis que les temps caractéristiques d'apparition et de consommation de  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$  sont extraits d'expériences de courbures sous recuits isothermes et anisothermes. Pour la phase  $\text{NiSi}$ , sa faible contrainte de formation ne permettant pas d'extraire des paramètres de relaxation de manière rigoureuse, seul son comportement viscoplastique lors de cycles thermiques est discuté. Lors de la siliciuration de la zone active et de la grille, le modèle permet d'évaluer les paramètres géométriques pertinents qui vont être capables de modifier l'état de déformation dans le canal et par conséquent impacter sur les propriétés électroniques du transistor. Si les zones actives mettent le canal en tension, les STI et le siliciure de grille génèrent une compression qui est néfaste pour les NMOS. Après avoir étudié l'état de contrainte simulé dans le silicium, des mesures en CBED ont montré que pour des grilles groupées de 280nm, la zone où le cristal est le plus déformé se trouve en dessous de la zone active qui perturbe aussi localement le canal. Cette profondeur de perturbation peut se retrouver en simulation mécanique. Toutefois l'introduction d'une déformation dans la grille en polysilicium est nécessaire pour obtenir les bons gradients de déformation.

L'ensemble du travail rapporté dans ce manuscrit contribue à l'amélioration de la compréhension de la formation du siliciure de nickel en couche mince pour les technologies CMOS avancées. Les nombreuses caractérisations mécaniques et cinétiques de chacune des phases sont une base pour mieux comprendre l'influence de l'environnement expérimental sur la formation du siliciure. Lors de sa formation, les principaux mécanismes mis en jeu ont été développés et discutés. Le modèle éléments finis et sa calibration peuvent donner des pistes pour d'autres directions expérimentales, comme l'intégration de solutions telles que les grilles totalement siliciurées...

Les perspectives de ce travail sont nombreuses. Un vaste champ expérimental peut être développé dans le prolongement de ces résultats. En effet, les transistors ayant des dimensions caractéristiques toujours plus petites et des architectures toujours plus complexes (FinFET...), les prochaines générations intégreront le siliciure  $\text{NiSi}$  dont les impacts mécaniques et électriques doivent être mieux compris. Si les premières grilles totalement siliciurées qui intègrent des phases différentes pour le NMOS et pour PMOS font aujourd'hui leur apparition, ceci annonce des solutions très prometteuses

pour la modulation du travail de sortie de la grille. A plus court terme, une importante activité de recherche se met en place pour comprendre les relations existantes entre la siliciuration, la distribution des dopants et la préparation de surface notamment pour les NMOS qui rencontrent à ce jour de nombreux problèmes de défektivité.

Du point de vue de la simulation numérique, le modèle éléments finis développé spécifiquement pour la siliciuration du nickel peut être étendu et généralisé à d'autres siliciures ou à d'autres réactions diffusives à l'état solide. Cependant, concernant le système Ni/Si, il est actuellement nécessaire d'approfondir la calibration de la relaxation mécanique pour les simulations en deux dimensions. Ceci peut être réalisé grâce à des expériences de mesure de courbure sur des plaques ayant des motifs (ligne ou carré) périodiques. Les effets de bordure de ligne pourront alors être mieux connus.

Finalement, il apparaît au vu de ce travail que la nature polycristalline de NiSi joue un rôle particulièrement important dans l'établissement des déformations dans le substrat. Plus particulièrement, il sera important de mieux comprendre la forte anisotropie de dilatation thermique de NiSi. Actuellement, les moyens utilisés pour caractériser les déformations à des échelles aussi petites sont des méthodes de microscopie électronique en transmission. Il s'avère donc nécessaire de développer une méthodologie (par méthode inverse) capable d'extraire avec une grande précision les paramètres déformés du silicium tout en tenant compte de l'histoire mécanique de la lamelle FIB.

**Annexe : THEORIE DYNAMIQUE DE LA DIFFRACTION  
ELECTRONIQUE**



# 1 INTRODUCTION

L'étude des déformations élastiques dans le cristal de silicium pour des structures complexes comme des transistors nécessite un outil expérimental capable d'extraire des informations à l'échelle nanoscopique : le microscope électronique en transmission. Les techniques de faisceau convergent permettent d'analyser très précisément les imperfections d'un cristal. La théorie dynamique, connue depuis longtemps [Howie61, Hirsch65], a permis de caractériser les dislocations, les fautes d'empilement mais aussi, plus récemment, d'interpréter les déformations grâce à la simulation numérique.

Après une première introduction sur la diffraction électronique, les théories cinématique et dynamique seront brièvement présentées. Ensuite la théorie dynamique à deux ondes dans un cristal non parfait sera présentée.

## 2. THEORIE DE LA DIFFRACTION ELECTRONIQUE

Un faisceau d'électrons incidents sur un atome subit une dispersion élastique. La formation d'images en TEM provient essentiellement du contraste de diffraction issue de cette dispersion élastique. Ce processus peut être décrit par l'équation de Schrödinger indépendante du temps pour des électrons rapides accélérés par un potentiel  $E$  et traversant un cristal ayant un potentiel  $\Phi(\mathbf{r})$ .

$$\nabla^2 \psi(\mathbf{r}) + \frac{8\pi^2 m e}{h^2} (E + \Phi(\mathbf{r})) \psi(\mathbf{r}) = 0 \quad \text{A1-1}$$

Pour laquelle  $\Psi(\mathbf{r})$  est la fonction d'onde des électrons,  $e$  et  $m$  la charge et la masse de l'électron. Les fortes tensions utilisées en TEM pour accélérer les électrons nécessitent de tenir compte d'effets relativistes. En particulier, la longueur d'onde, en appliquant la relation de De Broglie, s'écrit alors :

$$\lambda^2 = \frac{2m_0 e E}{h^2} \left( 1 + \frac{e E}{2m_0 c^2} \right) \quad \text{A1-2}$$

avec  $c$  la célérité et  $\lambda$  la longueur d'onde.

A présent deux types de théorie de diffraction sont présentés : la théorie cinématique et la théorie dynamique

### 2.1. Théorie cinématique

#### 2.1.1. Explication qualitative

La théorie cinématique est le formalisme le plus simple pour expliquer la diffraction des électrons. On fait l'hypothèse que l'amplitude de l'onde incidente reste constante en traversant le cristal. Ceci n'est valable que si chaque électron du faisceau subit une seule diffraction à travers l'échantillon. Par conséquent, l'amplitude du faisceau diffracté est négligeable comparativement à celui du faisceau

transmis, c'est l'approximation *une onde*. Dans cette théorie, les interactions dynamiques du faisceau ne sont pas prises en compte et les interactions inélastiques entre le faisceau incident et le cristal sont ignorées.

### 2.1.2. Formalisme

La solution de l'équation A1-1 décrivant l'évolution de la fonction d'onde à travers un cristal peut se mettre sous la forme intégrée suivante.

$$\Psi(\mathbf{r}) = \Psi_0(\mathbf{r}) + \frac{2\pi me}{h^2} \int \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \exp(-2i\pi\mathbf{k}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')) \phi(\mathbf{r}') \Psi(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \quad \text{A1-3}$$

Le terme en  $\exp(-2i\pi\mathbf{k}(\mathbf{r} - \mathbf{r}'))/|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$  correspond à la partie sphérique de l'onde centrée sur  $\mathbf{r}'$  et  $\mathbf{k}$  est le vecteur d'onde diffracté. L'onde transmise vue au point  $P$  de la Fig. A1-1 se situant très loin du cristal, il est donc possible d'approximer  $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$  à  $|\mathbf{r}|$ .

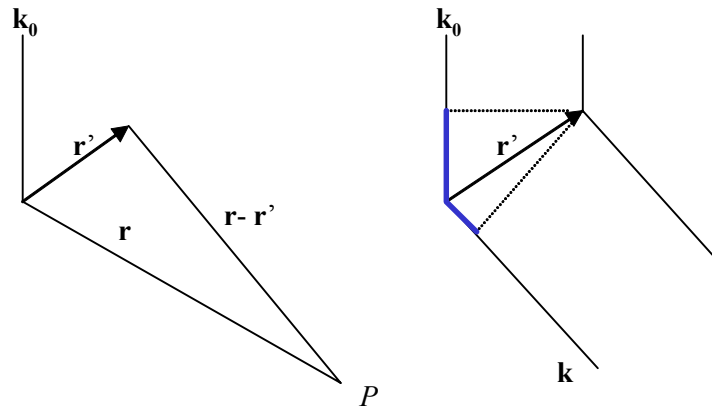


Fig. A1-1 : Définition des vecteurs  $\mathbf{r}$  et  $\mathbf{r}'$  (a) et vecteur d'onde incident  $\mathbf{k}_0$  et diffracté  $\mathbf{k}$  (b)

La solution de l'équation intégrale peut s'écrire sous forme de série :

$$\Psi(\mathbf{r}) = \sum_{n=0}^{\infty} \Psi_n(\mathbf{r}) \quad \text{A1-4}$$

En écrivant que  $\Psi_n(\mathbf{r})$  est obtenu en remplaçant  $\Psi(\mathbf{r}')$  de l'équation A1-3 par  $\Psi_{n-1}(\mathbf{r})$ , on suppose que la modification de l'onde incidente est faible après la diffraction, ou encore que  $\Psi(\mathbf{r}') \sim \Psi_0(\mathbf{r}')$ . Pour une onde incidente s'écrivant  $\Psi_0(\mathbf{r}) = \exp(-2i\pi\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r})$  et pour un point d'observation éloigné, l'onde diffractée devient :

$$\Psi_1(\mathbf{u}) = \frac{1}{\mathbf{r}} \exp(-2i\pi\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}) f(\mathbf{u}) \quad \text{A1-5}$$

Pour laquelle  $f(\mathbf{u})$  est l'amplitude de diffraction atomique (ou encore facteur de dispersion atomique), qui dépend de l'incidence de la diffraction, et  $\mathbf{u} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0$ . Pour un cristal, l'amplitude de diffraction atomique est le facteur de structure qui est donné par la diffraction atomique de chaque atome de la maille cristalline. L'onde diffractée totale est la somme de toutes ces ondes sphériques provenant de chaque élément diffractant de la maille cristalline. En intégrant l'amplitude de l'onde diffractée sur

une sphère à une distance  $\mathbf{r}$  de l'échantillon, les intensités diffractée et incidente pour une réflexion  $\mathbf{g}$  s'écrivent sous la forme :

$$I_g = \Psi_g \Psi_g^* = \frac{\pi^2 \sin^2 \pi t s_g}{\xi_g^2 (\pi s_g)^2} \text{ et } I_0 = 1 \quad \text{A1-6}$$

avec  $t$  l'épaisseur de la lamelle et  $\mathbf{g}(h,k,l)$  le vecteur de la réflexion dans le réseau réciproque. L'écart à la position de Bragg  $s_g$  encore appelé *paramètre de déviation* est la distance de la sphère d'Ewald au point  $hkl$ , il s'exprime par  $s_g = (\mathbf{k}^2 - (\mathbf{k} + \mathbf{g})^2) / 2|\mathbf{k}|$ . La distance d'extinction  $\xi_g$  est donnée pour chaque  $\mathbf{g}$  par la formule suivante :

$$\xi_g = \frac{\pi \Omega \cos \theta_g}{\lambda F_g} \quad \text{A1-7}$$

avec  $\theta_g$  l'angle de Bragg,  $F_g$  le facteur de structure et  $\Omega$  le volume de la maille élémentaire.

La théorie cinématique est valable uniquement pour des échantillons très minces pour lesquels l'intensité  $I_g$  reste toujours faible devant  $I_0$ . Tant que  $t < \xi_g / 10$ , on considère que l'onde diffractée ne subit pas d'autre diffraction et la théorie reste valable.

En utilisant la théorie d'optique (Fresnel), on admet que l'image du cliché de diffraction est une amplification de la fonction d'onde sur la surface de sortie de l'échantillon. En considérant le cristal comme composé d'une multitude de sous-couches parallèles à la surface, pour une onde plane incidente, la contribution de l'onde diffractée à travers une sous couche d'épaisseur  $dz$  à une position  $\mathbf{r}_n$  est donnée par :

$$\frac{d\Psi_g}{dz} = \frac{i\pi}{\xi_g} \exp(2i\pi \mathbf{u} \cdot \mathbf{r}_n) \quad \text{A1-8}$$

Les angles de Bragg étant faibles, on considère la direction d'intégration indépendant de  $x$  et  $y$ . Avec l'approximation de la colonne atomique, l'épaisseur  $t$  et les événements de diffraction se produisant dans une colonne de cristal parallèle à  $z$  vont permettre de d'écrire l'intensité d'un point situé sur la surface extérieure.

$$I_g(s_g) = \Psi_g \Psi_g^* = \left| \int_0^t \frac{i\pi}{\xi_g} \exp(2i\pi s_g \cdot z) dz \right|^2 \quad \text{A1-9}$$

## 2.2. Théorie dynamique

La théorie dynamique tient compte d'événements de diffraction multiple qui a pour conséquence de modifier l'amplitude et la phase du faisceau d'électrons qui traverse le cristal. A l'origine, la formulation théorique a été développée à partir des ondes de Bloch. Sans refaire le développement complet des calculs, le principe du couplage dynamique, en approximation *deux ondes*, (entre un faisceau incident et un faisceau diffracté) est brièvement présenté.

Soit une onde incidente  $\Psi_0$  et une onde diffractée  $\Psi_g$  qui traversent une sous-couche d'épaisseur  $dz$  dans le cristal parallèle à la surface. Après avoir traversé cette sous-couche, les amplitudes  $\Psi_0$  et  $\Psi_g$  subissent respectivement des modifications de  $d\Psi_0$  et  $d\Psi_g$ . En utilisant l'approche optique de Fresnel et l'approximation de la colonne atomique, ces modifications s'écrivent dans un système d'équations couplées :

$$\begin{aligned}\frac{d\Psi_0}{dz} &= \frac{i\pi}{\xi_0} \Psi_0 + \frac{i\pi}{\xi_g} \Psi_g \exp(2i\pi s_g \cdot z) \\ \frac{d\Psi_g}{dz} &= \frac{i\pi}{\xi_0} \Psi_g + \frac{i\pi}{\xi_g} \Psi_0 \exp(-2i\pi s_g \cdot z)\end{aligned}\tag{A1-10}$$

Le deuxième terme de la première équation provient de la diffraction de l'onde diffractée sur l'onde incidente. De la même manière pour le deuxième terme de la deuxième équation. Deux fonctions d'ondes indépendantes sont solutions de ce système, ce sont des ondes de Bloch qui sont une combinaison linéaire d'ondes planes.

### 2.3. Cas du cristal non parfait

On applique le même traitement que dans le cas du cristal parfait. Pour la théorie cinématique, chaque sous couche du cristal (parallèle à la surface) apporte la contribution suivante :

$$\frac{i\pi}{\xi_g} \exp(-2i\pi \mathbf{u} \cdot \mathbf{r}_n)\tag{A1-11}$$

Pour laquelle on suppose que  $\mathbf{r}_n = \mathbf{r}_{n0} + \mathbf{R}_n$  où  $\mathbf{R}_n$  est le déplacement de la maille élémentaire à partir de sa position  $\mathbf{r}_{n0}$ . En posant  $\mathbf{u} = \mathbf{g} + \mathbf{s}$  et en négligeant le terme  $\mathbf{s} \cdot \mathbf{R}_n$ , le terme  $\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}_n$  étant un entier, il apparaît un terme de déphasage :

$$\frac{i\pi}{\xi_g} \exp(-2i\pi s_g \cdot z) \exp(-2i\pi \mathbf{g} \cdot \mathbf{R})\tag{A1-12}$$

où  $\mathbf{R}$  est le déplacement de la maille élémentaire à une profondeur  $z$  du cristal. En supposant l'approximation de la colonne,  $\mathbf{R}$  ne doit pas varier de manière trop importante dans la colonne. On écrit finalement l'intensité de l'image diffractée d'une ligne cinématique :

$$I_g(s_g) = \Psi_g \Psi_g^* = \left| \int_0^t \frac{i\pi}{\xi_g} \exp(-2i\pi s_g \cdot z) \exp(-2i\pi \mathbf{g} \cdot \mathbf{R}) dz \right|^2\tag{A1-13}$$

Concernant la théorie dynamique, un traitement identique peut être utilisé. A partir de l'équation A1-10, il est facile de généraliser au cas du cristal parfait.

$$\begin{aligned}\frac{d\Psi_0}{dz} &= \frac{i\pi}{\xi_0} \Psi_0 + \frac{i\pi}{\xi_g} \Psi_g \exp(2i\pi s_g \cdot z) \exp(2i\pi \mathbf{g} \cdot \mathbf{R}) \\ \frac{d\Psi_g}{dz} &= \frac{i\pi}{\xi_0} \Psi_g + \frac{i\pi}{\xi_g} \Psi_0 \exp(-2i\pi s_g \cdot z) \exp(-2i\pi \mathbf{g} \cdot \mathbf{R})\end{aligned}\tag{A1-14}$$

## Références

- [Hirsch65] P.B.Hirsch, A.Howie, R.B.Nicholson, D.W.Pashley et M.J.Whelan, Electron Microscopy of Thin Film, Butterworths, London, (1965)
- [Howie61] A.Howie et M.J.Whelan, Proc. Roy. Soc., A263, 217 (1961)