## UNIVERSITE D'AIX-MARSEILLE

### Thèse de doctorat

### TITRE :

# Etude et simulation de la siliciuration du cobalt en couches ultraminces pour la microélectronique : cinétique de formation, contraintes, texture et redistribution des dopants

pour obtenir le grade de

### DOCTEUR DE L'UNIVERSITE D'AIX-MARSEILLE

Faculté des Sciences et Techniques Ecole doctorale : Physique et Science de la Matière Mention: Matière Condensée, Nanoscience

Présentée par

### **Roger DELATTRE**

le 26 avril 2013

#### **JURY**

Christophe DETAVERNIER	Professeur, Université de Gand	(Rapporteur)
Bernard CHENEVIER	Directeur de Recherche CNRS, Grenoble INP	(Rapporteur)
Roland FORTUNIER	Professeur, ENI Saint-Etienne	(Examinateur)
Sylvain MAITREJEAN	Ingénieur Chercheur, CEA-LETI Minatec	(Examinateur)
Olivier THOMAS	Professeur, Aix-Marseille Université	(Directeur de thèse)
Carine PERRIN-PELLEGRINO	Maître de Conférences, Aix-Marseille Univers	sité (Co-encadrante)
Christian RIVERO	Ingénieur, STMicroelectronics Rousset	(Co-encadrant)
Roberto SIMOLA	Ingénieur, STMicroelectronics Rousset	(Co-encadrant)
Hervé JAOUEN	Ingénieur, STMicroelectronics Crolles	(Invité)

#### Remerciements

Je tiens à remercier le professeur Rachid Bouchakour, directeur de l'IM2NP, de m'avoir accueilli au sein du laboratoire, et monsieur Jean-Michel Mirabel, responsable du groupe TR&D de STMicroelectronics (Rousset) de m'avoir accueilli au sein de l'entreprise. De la même manière, j'adresse mes remerciements à Valérie Serradeil, responsable de l'équipe TCAD de STMicroelectronics Rousset, ainsi qu'à monsieur Olivier Thomas, responsable de l'équipe « Contraintes Mécaniques dans des Objets de petites dimensions » de l'IM2NP, et monsieur Dominique Mangelinck, responsable de l'équipe « Réactivité et Diffusion aux Interfaces de l'IM2NP ». Je les remercie de m'avoir accueilli au sein de leur groupe pendant un peu plus de trois ans et de m'avoir ainsi permis de mener à bien ce travail de recherche.

Je suis sincèrement reconnaissant envers monsieur Christophe Detavernier, professeur à l'Université de Gand, et monsieur Bernard Chenevier, directeur de recherche au CNRS à l'INP de Grenoble, pour l'intérêt qu'ils ont bien voulu porter à ce travail et pour avoir accepté d'en être les rapporteurs.

Je suis également très reconnaissant envers monsieur Roland Fortunier, professeur de l'école des mines de Saint-Etienne, monsieur Sylvain Maîtrejean, ingénieur-chercheur au CEA-LETI à Grenoble, et monsieur Hervé Jaouen, ingénieur en micro-électronique à STMicroelectronics (Crolles), d'avoir accepté de participer à mon jury de thèse.

Je tiens particulièrement à remercier mon directeur de thèse monsieur Olivier Thomas, professeur à l'Université Paul Cézanne (Aix-Marseille Université) ainsi que mes tuteurs de thèse madame Carine Perrin-Pellegrino, Maitre de Conférences à Aix-Marseille Université, et messieurs Christian Rivero et Roberto Simola, tous deux ingénieurs en micro-électronique à STMicroelectronics (Rousset), pour leur aide et les nombreux conseils qu'ils m'ont donné tout au long de mon travail de thèse.

Je remercie chaleureusement les membres de l'équipe TCAD que j'ai eu l'occasion de croiser au cours de cette thèse pour les agréables moments passés en leur compagnie. L'ensemble des échantillons ayant été élaborés en unité de fabrication, j'adresse mes remerciements à toutes les personnes de STMicroelectronics Rousset qui de près ou de loin, ont participé à l'aboutissement de ce travail de thèse, des opérateurs aux responsables d'équipe. Mes remerciements vont également aux personnes du CIMPACA et RCCAL qui m'ont grandement aidé dans la caractérisation physique de mes échantillons.

Je tiens également à remercier les membres des services RDI et CMO de l'IM2NP pour les nombreux moments de convivialité partagés.

Enfin, je terminerai en remerciant mes amis et ma famille. Merci de m'avoir encouragé et soutenu durant ces trois années au rythme effréné.

Merci à tous !

Liste	Liste des sigles et abréviations1					
Intro	ducti	ion	3			
CHAI	PITI	RE I -Réaction à l'état solide Co-Si : état de l'art	7			
I.1	Uti	ilisation des siliciures en microélectronique	9			
I.2	Foi	rmation des siliciures par diffusion réactive	13			
I.2	2.1	Réaction à l'état solide M-Si	13			
	a.	La germination	14			
	b.	La diffusion réactive	16			
I.2	2.2	Réaction à l'état solide Co-Si	18			
I.2	2.3	Cinétique de croissance de films minces de silicitre de cobalt	23			
	a.	Co <sub>2</sub> Si	23			
	b.	CoSi	23			
	c.	CoSi <sub>2</sub>	24			
I.3	Dé	veloppement des contraintes lors de la formation d'un siliciure	26			
I.3	.1	Développement des contraintes dans un couple M-Si	26			
	a.	Contraintes générées par l'épitaxie	29			
	b.	Contraintes thermiques	29			
	c.	Contraintes générées lors de la croissance à l'état solide	29			
	d.	Modèle de Zhang et d'Heurle appliqué au couple M-Si	32			
I.3	.2	Evolution des contraintes dans les films minces de siliciures de cobalt	34			
I.4	Te	xture des siliciures de cobalt	37			
I.5	Sili	iciuration en présence de dopants	40			
	a.	Solubilité et ségrégation	40			
	b.	Diffusion des dopants dans les siliciures de cobalt	42			
	c.	Redistribution des dopants lors de la siliciuration	44			
I.6	Co	nclusion	46			
I.7	Ré	férences	47			

CHAPIT	RE II -Techniques expérimentales et méthode de simulation	55
II.1.	Introduction	57
II.2.	Diffraction des rayons X	58
II.2.1	Diffractomètre 2-Cercles	58
a.	Extraction des informations contenues dans un diffractogramme	61
b.	Mesure de la déformation	
II.2.2	Diffractomètre 4-cercles	65
a.	Détermination de la contrainte par la méthode des $\sin^2(\psi)$	66
b.	Réalisation de figures de pôle	68
II.3.	Spectroscopie de masse d'ions secondaires (SIMS)	
II.3.1	Calibration en concentration	
II.3.2	Calibration en profondeur	74
II.3.3	Limitations	74
II.4.	Technology Computer Aided Design (TCAD)	76
II.4.1	SProcess, simulateur de procédés	79
II.4.2	Simulation d'un procédé de fabrication simplifié d'un transistor	80
II.4.3	Simulation de la siliciuration dans SProcess	83
II.5.	Conclusions	85
II.6.	Références	86

CHAPITI	RE III - La croissance des siliciures de cobalt ultraminces :	texture,
cinétique	de formation et contrainte	89
III.1	Introduction	91
III.2	Description des échantillons de CoSi et procédures de recuit utilisée	es pour la
formatio	on de CoSi2 à partir de CoSi	- 91
III.3	Evolution de la texture des films de CoSi <sub>2</sub>	97
III.3.1	Simulations des figures de pôles d'orientations cristallines de CoSi2	98
a.	Substrat de silicium orienté [100]//n	
b.	Cristal de CoSi <sub>2</sub> orienté [220]// $\vec{n}$	100
с.	Cristal de CoSi <sub>2</sub> orienté [221]// $\vec{n}$	101
d.	Cristal de CoSi <sub>2</sub> orienté [353]// $\vec{n}$	102
e.	Cristal de CoSi <sub>2</sub> orienté [111]// $\vec{n}$	103
III.3.2	Evolution de la texture de CoSi <sub>2</sub> recuit en four pour 50 nm	104
III.3.1	Texture de films de CoSi <sub>2</sub> obtenus par RTP	106
III.3.2	Discussions	108
III.4	Cinétique de formation de films fins de CoSi <sub>2</sub>	110
III.4.1	Cinétique de formation de CoSi <sub>2</sub> pour 50 nm de cobalt	111
a.	Premier régime de croissance	112
b.	Second régime de croissance	120
c.	Influence du dopage sur la cinétique de croissance de CoSi <sub>2</sub>	124
III.4.2	Influence de l'épaisseur sur la cinétique de formation de CoSi <sub>2</sub>	
III.4.3	Discussions	133
III.5	Evolution des contraintes dans CoSi2 au cours de sa formation	
III.5.1	Evolution des contraintes lors d'isothermes pour 50 nm de cobalt	138
III.5.2	Influence de l'épaisseur sur les contraintes de CoSi <sub>2</sub>	142
III.5.3	Discussion	144
III.6	Conclusions	148
III.7	Références	

CHAPIT	RE IV -Intégration de la siliciuration dans le simulateur SProcess $^{^{\odot}}$ et
redistribu	tion de dopants lors de la siliciuration153
IV.1	Intégration de la siliciuration dans le simulateur de procédés SProcess 155
IV.1.1	Introduction
IV.1.2	Description de la simulation des siliciures dans SProcess
IV.1.3	Simulation de la croissance des siliciures de cobalt
a.	Croissance séquentielle des siliciures de cobalt
b.	Modélisation de la cinétique de CoSi <sub>2</sub> obtenu pour 50 nm de cobalt 160
IV.1.4	Modélisation du ralentissement en fin de croissance de la réaction 163
IV.1.5	Simulation d'une structure siliciurée en deux dimensions
IV.1.6	Conclusion
IV.2	Redistribution des dopants lors de la siliciuration 175
IV.2.1	Etude de la redistribution des dopants à l'interface siliciure/silicium 175
a.	Redistribution à l'interface CoSi/Si
b.	Redistribution à l'interface CoSi <sub>2</sub> /Si
с.	Discussion
IV.2.2	Influence d'un implant de préamorphisation sur la redistribution de dopants 184
a.	Cas de l'arsenic
b.	Cas du bore
с.	Discussion
IV.2.3	Conclusions
IV.3	Références 191
Conclusio	n générale 195
Liste des j	publications et conférences 199

#### Liste des sigles et abréviations

- $\phi$  : angle du moteur permettant une rotation de l'échantillon tel qu'illustré à la figure II-7
- $\psi$  : angle du moteur permettant une rotation de l'échantillon tel qu'illustré à la figure II-7
- $\lambda$  : longueur d'onde
- 20 : angle entre le faisceau incident et le faisceau diffracté
- d : espacement interplan
- Ea : énergie d'activation
- T : température
- t : temps
- $\epsilon: déformation$
- $\sigma$  : contrainte
- D : coefficient de diffusion
- D\*: taux de formation
- k<sub>B</sub> : constante de Boltzmann
- RMS : « Root Mean Square of the roughness »
- RBS : « Rutherford Backscattering Spectroscopy »
- MET : Microscopie Electronique en Transmission
- DRX : Diffraction des Rayons X
- SIMS : « Secondary Ion Mass Spectroscopy », spectroscopie de masse d'ions secondaires
- SALICIDE : « Self Aligned siLICIDE », silliciure auto-aligné

TCAD : « Technology Computer Aided Design »

- PAI : « Pre Amorphisation Implant »
- MOSFET : « Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor »

CMOS : « Complementary Metal Oxide Semiconductor »

- EEPROM : « Electrically Erasable Programmable Read Only Memory »
- FEOL : « Front End Of Line »

BEOL : « Back End Of Line »

#### Introduction

Depuis plusieurs dizaines d'années, l'industrie microélectronique continue son évolution en suivant comme principe guide la réduction de taille des composants élémentaires, principe que l'on désigne par "loi de Moore". Cette tendance est bien illustrée dans la Figure 1 cidessous, publiée par le ITRS (International Technology Roadmap for Semiconductors) où l'on peut voir qu'en 2012 des dispositifs d'à peine une dizaine de nanomètres sont prévus.

2011 ITRS - Technology Trends



Figure 1 : Taille des dispositifs en fonction de l'année. [ITRS11]

La miniaturisation des composants impose des critères sévères sur le choix des matériaux employés pour leur fabrication et pour cette raison on introduit régulièrement de nouveaux matériaux dans les lignes de production. Citons le cas des siliciures. Ces composés binaires, issus de la réaction entre le silicium et un élément métallique, sont en contact direct avec les zones dites "actives" des composants électroniques et assurent leur connexion électrique avec une faible résistance d'accès. Pendant des années, le disiliciure de Titane (TiSi<sub>2</sub>) a été utilisé pour des dispositifs de taille submicronique. Mais sa difficulté à passer de la phase C49 à celle moins résistive C54 pour des motifs de largeur inférieure à 0,2 µm a conduit à

son remplacement par le disiliciure de cobalt ( $CoSi_2$ ). Actuellement, le  $CoSi_2$  est couramment utilisé jusqu'à des nœuds technologiques de 90 nm tandis qu'en dessous on utilise le siliciure de nickel (NiSi).

Ce travail de thèse porte sur l'étude et la modélisation de la siliciuration du cobalt, pour des couches ultraminces. Elle s'inscrit dans le cadre d'une collaboration entre le laboratoire IM2NP (Aix-Marseille, UMR CNRS 7334) et le groupe TR&D de STMicroelectronics (Rousset). De nombreuses études ont été publiées pour des films relativement épais et c'est l'objectif de ce travail de thèse que d'étudier plus en détails la réaction Co-Si à partir de films très minces de cobalt (<50 nm).

Le manuscrit est articulé en quatre chapitres. Le premier chapitre dresse l'état de l'art de la siliciuration de cobalt. Dans la littérature on trouve une grande quantité de travaux, notamment sur la cinétique de croissance, l'évolution des contraintes lors des formations des différentes phases, ainsi que sur la redistribution de dopants. La plupart de ces résultats on été obtenus pour des siliciures relativement épais par rapport aux films utilisés aujourd'hui (de l'ordre de la dizaine de nanomètres).

Le deuxième chapitre décrit les techniques expérimentales utilisées : la diffraction de rayons X (in-situ et ex-situ) et la spectroscopie de masse d'ions secondaires (SIMS). Un des objectifs de cette thèse a été la modélisation de la siliciuration de cobalt et l'intégration dans un simulateur des procédés commercial. Dans ce chapitre nous expliquons en quoi consiste la simulation TCAD (acronyme pour Technology Computer Aided Design), son importance au sein de l'industrie microélectronique, mais également ses limitations importantes concernant la siliciuration.

Le troisième chapitre présente nos résultats expérimentaux sur des couches ultraminces de cobalt. L'utilisation de la diffraction des rayons X *in situ* et *ex situ* permet de suivre la cinétique de formation de CoSi<sub>2</sub>, l'évolution de sa texture ainsi que les contraintes. Les résultats obtenus sur la cinétique sont utilisés dans le chapitre quatre pour une modélisation correcte de la siliciuration.

Le dernier chapitre, porte sur la modélisation de la cinétique de croissance et l'intégration dans l'outil de simulation TCAD SProcess (SYNOPSYS<sup>®</sup>). Il contient également une étude

sur la redistribution du bore, de l'arsenic et du phosphore lors de la formation de CoSi et de CoSi<sub>2</sub>.

Une conclusion générale résumant les principaux résultats et les perspectives futures de ce travail clôture ce manuscrit.

Introduction

CHAPITRE I - Réaction à l'état solide Co-Si : état de l'art

CHAPI	TRE I - Réaction à l'état solide Co-Si : état de l'art	.7
I.1 U	tilisation des siliciures en microélectronique	. 9
I.2 Fo	ormation des siliciures par diffusion réactive	13
I.2.1	Réaction à l'état solide M-Si	13
a.	La germination	14
b.	La diffusion réactive	16
I.2.2	Réaction à l'état solide Co-Si	18
I.2.3	Cinétique de croissance de films minces de siliciure de cobalt	23
a.	Co <sub>2</sub> Si	23
b.	CoSi	23
c.	CoSi <sub>2</sub>	24
I.3 D	éveloppement des contraintes lors de la formation d'un siliciure	26
I.3.1	Développement des contraintes dans un couple M-Si	26
a.	Contraintes générées par l'épitaxie	29
b.	Contraintes thermiques	29
c.	Contraintes générées lors de la croissance à l'état solide	29
d.	Modèle de Zhang et d'Heurle appliqué au couple M-Si	32
I.3.2	Evolution des contraintes dans les films minces de siliciures de cobalt	34
<b>I.4</b> T	exture des siliciures de cobalt	37
I.5 Si	liciuration en présence de dopants	40
a.	Solubilité et ségrégation	40
b.	Diffusion des dopants dans les siliciures de cobalt	42
c.	Redistribution des dopants lors de la siliciuration	44
I.6 C	onclusion	46
I.7 R	éférences	47

#### I.1 Utilisation des siliciures en microélectronique

Les composants électroniques que l'on retrouve dans les cartes à puces et de manière générale dans les produits de haute technologie (smartphones, tablettes, ordinateurs, ....) sont réalisés à partir de substrats de silicium. Ces circuits intégrés se composent de transistors dont la connexion permet de réaliser des fonctions logiques (OR, XOR, etc...). On distingue deux parties dans les circuits intégrés : le Front End Of Line (FEOL) et le Back End Of Line (BEOL). Le FEOL, situé au plus près du substrat de silicium, constitue la partie active du circuit car elle contient les différents empilements qui définissent les transistors. Le BEOL est la partie passive et contient tous les niveaux d'interconnexions métalliques qui permettent d'alimenter et de commander la partie active du circuit. Celles-ci se décomposent en différents niveaux horizontaux de métal (6 sont présents sur la coupe obtenue par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) de la Figure I-1), eux-mêmes reliés verticalement par des vias métalliques.



Figure I-1 : Intégration des siliciures dans une puce (schématisée à gauche), coupe MEB d'une puce (au milieu), et coupe obtenue par Microscopie Electronique en Transmission (MET) d'un transistor d'une puce (à droite)

Les transistors du FEOL sont reliés au BEOL par des vias métalliques déposés sur leurs zones actives (source, drain et grille) en silicium. Ce type de contact pose le problème d'une résistance d'accès trop élevée. Il est donc nécessaire de réduire ces résistances par l'introduction entre le via métallique et le silicium d'un matériau faiblement résistif : le siliciure. Ce dernier correspond à un composé binaire issu de la réaction à l'état solide entre un métal et le silicium.

Les	siliciures	intéressants	pour	les	interconnections	en	microélectronique	ont	un
comp	portement r	nétallique, un	e faible	e rési	stivité et sont recei	nsés	le Tableau I-1.		

Siliciures	Température de formation (°C)	Température de fusion (°C)	Unité de Si consommé par unité de métal	Unité de siliciure formé par unité de métal	Espèce diffusante majoritaire	Résistivité (μΩ.cm)
NiSi	350-750	900	1.83	2.01	Ni	10 - 20
MoSi <sub>2</sub>	525	2020	2.57	2.60	Si	12 – 20
TiSi <sub>2</sub> C54	700-900	1500	2.22	2.44	Si	13 – 16
WSi <sub>2</sub>	650	2160	2.52	2.58	Si	13
CoSi <sub>2</sub>	650-900	1330	3.61	3.49	Со	15
Ni <sub>2</sub> Si	200-350	1300	0.91	1.49	Ni	24
TaSi <sub>2</sub>	650	2200	2.21	2.40	Si	20-40
NiSi <sub>2</sub>	750-900	993	3.66	3.59	Ni	40 - 50
Co <sub>2</sub> Si	300-450	1330	0.90	1.47	Со	70
TiSi <sub>2</sub> C49	700-900	-	2.22	2.33	Si	80
CoSi	450-650	1460	1.81	1.98	Si	147

Tableau I-1 Propriétés des principaux siliciures utilisés en microélectronique [INCH04, ZHÖS03]

En microélectronique une méthode auto alignée, correspondant à la dernière étape du FEOL, est utilisée afin de siliciurer les zones actives d'un transistor (Figure I-2). Celle-ci porte l'acronyme SALICIDE pour Self-Aligned siLICIDE et consiste à :

- a) Déposer une épaisseur de métal (M) sur toute la structure
- b) Effectuer un recuit rapide  $(RTP_1)$  à une température  $T_1$ : le métal ne réagira que sur

les zones actives où il est en contact avec le silicium pour former une phase MSi.

- c) Retirer le métal qui n'a pas réagi par gravure chimique. Cette dernière se doit d'être sélective et de graver le métal sans altérer le siliciure.
- d) Un deuxième recuit (RTP<sub>2</sub>), à T<sub>2</sub>>T<sub>1</sub>, est nécessaire pour transformer MSi en MSi<sub>2</sub> dont les propriétés électriques sont plus adaptées à la microélectronique



Figure I-2 : Procédé SALICIDE : a) dépôt de métal b) RTP (Rapid Thermal Processing) c) Retrait du métal qui n'a pas réagi d) deuxième RTP pour former le siliciure souhaité

Le retrait du métal entre les deux RTP est nécessaire bien que la raison diffère selon la nature du siliciure :

- dans le cas de la siliciuration du cobalt en microélectronique, le CoSi<sub>2</sub> se forme au deuxième RTP à une température de 800 °C. A cette température Co réagit avec Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> pour former CoSi<sub>2</sub> et CoN [ZHÖS03], ce qui connecterait les sources et drains avec les grilles des transistors, induisant un court-circuit. Il faut donc retirer le cobalt qui n'a pas réagi entre les deux RTP.
- Ces deux RTP sont également nécessaires pour la formation de NiSi : la diffusion rapide du nickel en bord d'oxyde implique un premier recuit à basse température pour éviter une surcroissance locale du siliciure et donc l'introduction de courants de fuite.
- La croissance de TiSi<sub>2</sub> se fait également grâce à deux RTP pour la formation respective des phases C49 et C54.

#### I.2 Formation des siliciures par diffusion réactive

#### I.2.1 Réaction à l'état solide M-Si

Les siliciures proviennent de la réaction entre un métal (M) et du silicium (Si). En microélectronique, les films minces de siliciures sont obtenus par la réaction à l'état solide d'un film de métal avec le silicium du substrat. Un tel système n'est pas à l'équilibre thermodynamique. Pour l'atteindre, le système évolue de manière à diminuer son énergie libre (G). Cette évolution est schématisée sur la Figure I-3.



Figure I-3 : Energie libre d'un système M-Si en fonction de sa composition

Dans le cas des films minces, cela passe par la formation séquentielle de différents siliciures  $(M_xSi_y)$ . Ces réactions dépendent de la température. Les siliciures riches en métal se forment en premier, ceci est dû à la mobilité du métal qui est supérieure à celle du silicium. Dans le cas d'une réaction à l'état solide, la formation des siliciures se décompose en deux étapes :

- la germination du siliciure,
- la croissance cristalline du composé par diffusion réactive.

Cette partie décrit, dans un premier temps, le phénomène de germination d'une phase. Dans un deuxième temps, nous nous intéressons au mécanisme de diffusion des atomes dans un matériau, et plus particulièrement dans un matériau polycristallin. En effet, dans un polycristal, la présence de défauts étendus tels que les joints de grains, modifie considérablement la diffusion des atomes, provoquant en général une accélération locale du transport de matière. Enfin, nous rappellerons les lois qui décrivent cette diffusion.

#### a. La germination

Un germe correspond à la formation locale d'un composé intermédiaire comme représenté par la Figure I-4.



Figure I-4 : Schéma de la germination

C'est la diminution de l'enthalpie libre  $\Delta G$  du système qui conduit à la formation des germes. La variation d'enthalpie libre due à la formation d'un germe s'exprime selon :

- un terme correspondant au gain d'énergie libre par unité de volume  $\Delta G_v$  associé à la formation d'une nouvelle phase,
- un terme correspondant à la création de nouvelles interfaces dont l'énergie superficielle  $\gamma$  s'oppose au gain d'énergie  $\Delta G_V$ .

La variation de l'enthalpie libre liée à la formation d'un germe sphérique de rayon r est donnée par :

$$\Delta G(r) = Ar^2 \gamma - Br^3 \,\Delta G_v \tag{I-1}$$

Où A et B sont des termes géométriques liés à la surface et au volume du germe.



Figure I-5 : Schéma de l'évolution de l'énergie libre d'un germe en fonction de son rayon

L'énergie libre du germe dépend directement de son rayon, comme représenté sur la Figure I-5, et résulte donc d'une compétition entre le gain d'énergie volumique et le coût d'énergie superficielle. Ainsi l'énergie du germe passe par un maximum correspondant à un rayon critique  $r^*$ . Les germes dont le rayon est inférieur à  $r^*$  ne vont pas pouvoir grossir alors que ceux qui ont un rayon supérieur participent à la croissance cristalline. Dans le cas d'un germe sphérique ( $A = 4\pi$  et  $B = 4\pi/3$ ),  $r^*$  s'écrit :

$$r^* = 2\frac{\gamma}{\Delta G_{\nu}} \tag{I-2}$$

A  $r^*$  correspond l'énergie d'activation maximale  $\Delta G^*$ :

$$\Delta G^* = \frac{16}{3} \pi \frac{\gamma^3}{\Delta G_v^2} \tag{I-3}$$

Elle correspond à l'énergie d'activation qui doit être surmontée pour qu'un germe puisse croître. Lorsque celle-ci est élevée, la formation de la phase est décalée vers les hautes températures pour lesquelles la diffusion est très rapide.

Ce phénomène est très important puisqu'il est à l'origine d'un problème déjà rencontré en microélectronique, où avec la réduction de la taille des dispositifs la germination de la phase C54 de TiSi<sub>2</sub> ne se produit plus [MAAA94]. La phase C54 ne peut croître qu'à partir de la phase C49. La limitation majeure de ce siliciure réside dans le fait que la phase C54 est incapable de croître sur des grains de la phase C49 d'une taille de l'ordre de 0,1  $\mu$ m (obtenus

pour des motifs d'une largeur inférieure à  $0,2 \mu m$ ). La diminution constante des tailles des dispositifs a nécessité le remplacement de ce siliciure.

#### b. La diffusion réactive

Le phénomène de diffusion est un processus thermiquement activé qui correspond à la migration des particules (atomes, ions, électrons libres) à l'intérieur d'un matériau. Dans un réseau cristallin, les mécanismes de diffusion exigent la présence de défauts ponctuels (lacunes, sites interstitiels). Dans le cas de films polycristallins, les grains sont séparés par des joints de grains. Ceux-ci sont caractérisés par un fort désordre qui abaisse généralement l'énergie de migration et l'énergie de formation des défauts. L'énergie d'activation de la diffusion est donc plus faible aux joints de grains. En effet on observe une diffusion plus rapide le long des joints de grains que dans le volume. Dans le cas de la croissance de CoSi<sub>2</sub> il a été montré que la diffusion intergranulaire peut être 5 à 6 ordres de grandeur plus rapide qu'en volume pour un même mécanisme [BARG93A].

La diffusion nécessaire à la croissance du siliciure représente un flux de matière qui peut être décrit par la loi de Fick. On se place dans le cas d'un système M/Si où la phase MSi croît par diffusion du métal. Ce cas est schématisé par la Figure I-6, où la loi de Fick s'exprime de la manière suivante :

$$J_M = -D_M \frac{dc}{dx} \tag{I-4}$$

 $J_M$  représente le flux d'atomes M dans MSi,  $D_M$  est le coefficient de diffusion des atomes M, et **c** la concentration d'atomes M mobiles dans MSi.



Figure I-6 : Représentation schématique de la croissance d'une phase.

L'épaisseur de la phase MSi à un instant donné de la réaction est notée L(t). A l'interface MSi/Si la réaction peut être explicitée par le flux de métal suivant :

$$J_M = kC_S \tag{I-5}$$

Où k est une constante de réaction chimique. L'égalité des flux en régime stationnaire impose que :

$$C_S = \frac{C_M}{1 + \frac{k L}{D_M}} \tag{I-6}$$

Par ailleurs, pendant un intervalle de temps dt, l'épaisseur de MSi formée dL(t) est donc directement reliée au flux :

$$J_M = \frac{1}{\Omega} \frac{dL(t)}{dt} \tag{I-7}$$

Où  $\boldsymbol{\Omega}$  correspond au volume de MSi formé par mole de l'espèce M. De ces expressions on extrait la loi linéaire parabolique de B. E. Deal et A. S. Grove pour la croissance à l'état solide d'une phase [DEGR65] :

$$\frac{L}{A} + \frac{L^2}{B} = t \tag{I-8}$$

Où  $A = \Omega k C_M$  et  $B = 2 D_M \Omega C_M$ .

On peut donc constater deux régimes de croissance :

- Au début de la réaction, où la diffusion est quasi instantanée, l'épaisseur de MSi formée dépendra linéairement du temps : L(t) = A t
- Aux temps plus longs, la distance de diffusion augmente et c'est l'épaisseur au carré qui est proportionnelle au temps :  $L^2(t) = B t$

Pour des systèmes macroscopiques, il est commun que deux phases se forment simultanément. La Figure I-7 schématise le cas de croissance simultanée de M<sub>2</sub>Si et MSi.



Figure I-7 : Représentation schématique de la croissance simultanée de deux phases.

Il y a donc deux interfaces, M2Si/MSi (1) et MSi/Si (2), où ont lieu les réactions suivantes :

A l'interface (1) :

- la phase M<sub>2</sub>Si croit selon la réaction : M+MSi→M<sub>2</sub>Si
- $M_2Si$  se décompose :  $M_2Si \rightarrow MSi + M$

Cette décomposition libère un atome de métal qui diffuse à travers la phase MSi pour réagir avec le silicium de l'interface (2) tel que :

•  $M+Si \rightarrow MSi$ .

Considérons à présent  $J_1$  et  $J_2$  qui représentent respectivement les flux des atomes M dans les phases M<sub>2</sub>Si et MSi. Dès lors, les variations d'épaisseur de ces deux phases s'écrivent :

$$\frac{dL_1}{dt} = J_1 - J_2$$
(I-9)
$$\frac{dL_2}{dt} = 2J_2 - J_1$$

Ce système d'équations montre que la croissance des deux phases est couplée et dans le cas où leur croissance est contrôlée par la diffusion de la même espèce, la phase croissante est celle dans laquelle l'espèce diffuse le plus rapidement. Prenons l'exemple du cas  $J_2>J_1$ , le système d'équation I-7 s'écrit alors :

$$\frac{dL_1}{dt} < 0$$

$$\frac{dL_2}{dt} > 0$$
(I-10)

L'épaisseur de M<sub>2</sub>Si diminue au profit de la de croissance de MSi.

#### I.2.2 Réaction à l'état solide Co-Si

Les différents siliciures de cobalt que l'on peut obtenir lors d'une réaction à l'état solide sont donnés sur le diagramme de phases à l'équilibre thermodynamique du système Co-Si de la Figure I-8.



Figure I-8 : Diagramme de phases à l'équilibre thermodynamique du système Co-Si [MMBB86]

Le système Co-Si présente plusieurs phases : Co<sub>3</sub>Si, Co<sub>2</sub>Si, CoSi et CoSi<sub>2</sub>. Dans le cas de la réaction à l'état solide entre un film fin de cobalt et le silicium, trois siliciures sont produits : Co<sub>2</sub>Si, CoSi et CoSi<sub>2</sub>. Ceux-ci sont cristallins et leurs paramètres de maille sont recensés dans le Tableau I-2. Pour nos études il sera nécessaire de connaître la valeur de la distance interréticulaire des plans (220) du CoSi<sub>2</sub> que nous déterminons ici à 1,8967 Å selon la relation de Bragg ( $\lambda$  =1,5418 Å) et les données de ce tableau.

Espèce	Système	a (Å)	<b>b</b> (Å)	c (Å)	<b>2θ (°)</b>	Intensité (%)	(hkl)
Ca	Hexagonal	2,505	-	4,06	44,801	100	(002)
CO	Cubique	3,545	-	-	44,255	100	(111)
					45,927	100	(210)
Co <sub>2</sub> Si	Orthorhombique	4,918	7,109	3,738	50,508	90	(211)
					40,832	40	(200)
	Cubique	4,447	-		28,383	20	(110)
CoSi				-	45,615	100	(210)
					50,255	47	(211)
CoSi <sub>2</sub>		5,364			28,839	90	(111)
	Cubique		-	-	47,963	100	(220)
	-				56,946	23	(311)

Tableau I-2 : Structures cristallographiques de Co, Co2Si, CoSi et CoSi2 à température ambiante pourles raies les plus intenses des fiches JCPDS 01-089-418, 03-065-3296, et 00-038-1449.

A chaque phase correspond un rapport espèce consommée sur espèce formée défini, comme représenté dans la Figure I-9.



Figure I-9 : Représentation de l'épaisseur de siliciure formée pour une unité de cobalt déposé

L'épaisseur de  $CoSi_2$  formé vaut 3,49 fois l'épaisseur de cobalt déposé et l'épaisseur de silicium consommée est 3,61 fois celle de cobalt déposé. A la fin de la réaction, la position de la surface de  $CoSi_2$  se trouve en dessous du niveau initial du silicium. Que ce soit pour des siliciures de cobalt en films minces ou massifs [DHKL01], la siliciuration commence par la formation de la phase  $Co_2Si$ .

#### • Co<sub>2</sub>Si

Sa formation commence autour de 300 °C, le cobalt est l'espèce majoritairement diffusante dans  $Co_2Si$  [GUWS78]. Les atomes de cobalt qui arrivent à l'interface  $Co_2Si/Si$ réagissent avec le silicium pour former  $Co_2Si$  selon la réaction :



$$2Co + Si \Longrightarrow Co_2Si \tag{I-11}$$

La réaction se termine lorsque tout le cobalt a été transformé en Co2Si.

• CoSi

La formation de CoSi a lieu entre 375 °C et 500 °C. Cette réaction se produit à l'interface Co<sub>2</sub>Si/CoSi avec le silicium comme espèce majoritairement diffusante [GUWS78, PRET89]. L'équation de cette réaction est donnée par :

$$Co_2Si + Si \Longrightarrow 2CoSi$$
 (I-12)

La fin de la réaction est déterminée par la consommation complète de Co<sub>2</sub>Si.

• CoSi<sub>2</sub>

A partir de 550 °C, deux réactions sont mises en jeu dans la transformation de CoSi en CoSi<sub>2</sub>. La première a lieu à l'interface CoSi/CoSi<sub>2</sub> où CoSi se décompose en :

$$2CoSi \Rightarrow CoSi_2 + Co$$
 (I-13)

Les atomes de cobalt ainsi libérés vont diffuser à travers CoSi pour réagir à l'interface Co<sub>2</sub>Si/Si [HEPE85] :

$$Co + 2Si \Longrightarrow CoSi_2$$
 (I-14)

Contrairement à la majorité des autres siliciures riches en silicium (par exemples  $TiSi_2$ ,  $MoSi_2$ ,  $CrSi_2$ ), dans lesquels l'espèce majoritairement diffusante est le silicium, le disiliciure de cobalt se forme par diffusion du cobalt. Par conséquent, sa formation requiert l'intervention de deux réactions.

Dans le cas des siliciures de cobalt, la formation de Co<sub>2</sub>Si et CoSi est contrôlée par la diffusion. En revanche, le mécanisme prépondérant de la formation de CoSi<sub>2</sub> reste très controversé dans la littérature. En effet le CoSi<sub>2</sub> est tantôt assimilé à une phase dont la croissance est contrôlée par la germination et tantôt par la diffusion [HEPE85]. Ce n'est en revanche pas le cas du disiliciure de nickel (NiSi<sub>2</sub>), qui possède une structure chimique similaire au CoSi<sub>2</sub>, et pour lequel le contrôle de la réaction par la germination est mieux établi [MIHE00]. La nature du substrat influence également le régime de croissance du

CoSi <sub>2</sub>	(Co)
Si	

(Si)

Co<sub>2</sub>Si

CoSi

Si

 $CoSi_2$  comme le montre la croissance de  $CoSi_2$  sur substrat amorphe de silicium qui est uniquement contrôlée par la diffusion du cobalt [LNPL85].

La croissance de ces siliciures se fait de manière séquentielle pour des films d'épaisseur inférieure à 200 nm [GAHE93, ZHÖS03]. Celle-ci peut être mise en évidence par la diffraction des rayons X (DRX) *in-situ* lors du recuit d'un échantillon de cobalt sur silicium (cf. Figure I-10).



Figure I-10 : Evolution des diagrammes de diffraction de rayons X (2θ) en fonction de la température pour un recuit jusqu'à 700°C à 2°C/min, λ=1.6314 Å [RIVE05]

La Figure I-10 montre l'évolution des pics de diffraction X d'un échantillon de 20 nm de cobalt sur silicium (100) lors d'un recuit avec une rampe de 2 °C/min. Cet échantillon est de plus encapsulé par 10 nm de nitrure de titane (TiN). On constate bien que la formation de  $Co_2Si$ , CoSi et  $CoSi_2$  est séquentielle. La formation reste séquentielle selon la nature du substrat de silicium (cristallin ou amorphe) et ne montre aucun changement de l'ordre dans lesquelles les phases apparaissent [SHPB97].

Les mécanismes mis en jeu lors de la formation de CoSi<sub>2</sub> sont discutés dans le Chapitre III.

#### I.2.3 Cinétique de croissance de films minces de siliciure de cobalt

La cinétique de formation des silicitres est caractérisée par la vitesse à laquelle diffuse l'espèce majoritaire. Le taux de formation D s'exprime selon une loi d'Arrhenius de la forme :

$$D(T) = D_0 * e^{\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right)}$$
(I-15)

Avec  $E_a$  une énergie d'activation, k<sub>B</sub> la constante de Boltzmann ( $k_B = 8,62*10^{-5}$  eV.K<sup>-1</sup>), *T* la température en kelvin, et  $D_0$  qui correspond au coefficient de diffusion maximal dans le siliciure.

#### a. Co<sub>2</sub>Si

Les énergies d'activation de la formation du Co<sub>2</sub>Si données dans la littérature sont reportées dans le Tableau I-3.

Référence	[LAMT78]	[GUWS78]	[LNPL85]	[BARG93A]
Energie d'activation (eV)	1,5±0,1	$1,75\pm?$	1,7±0,1	2,58± ?
$D_0 (10^{-4} \text{ m}^2/\text{s})$	$2,5*10^{-3}$	$1,3*10^{-1}$	8,9*10 <sup>-2</sup>	3*10-4
Méthode	RBS	DRX	RBS	microscopie électronique

Tableau I-3 : Paramètres pour la formation de Co<sub>2</sub>Si à partir de Co sur Si (100)

Les taux de formation varient de plusieurs ordres de grandeur selon les auteurs. Ces variations influent grandement sur la vitesse de croissance du siliciure. L'indétermination de ce coefficient est un problème majeur pour une simulation correcte des temps de formation.

A noter que les références [LAMT78, LNPL85] montrent la croissance simultanée de  $Co_2Si$  et CoSi. Il s'agit également des expériences où les dépôts de cobalt sont les plus épais : 200 nm.

#### b. CoSi

Les énergies d'activation de la formation de CoSi données dans la littérature sont reportées dans le Tableau I-4.

Référence	[HEPE85]	[GUWS78]	[LNPL85]	[BARG93A]
Energie d'activation (eV)	1,9±0,1	$1,75\pm?$	1,8±0,1	2,09± ?
$ \begin{array}{c} D_0 \\ (10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}) \end{array} $	0,55	?	2,85*10 <sup>-2</sup>	2,20*10-7
Méthode	RBS	DRX	RBS	microscopie électronique

Tableau I-4 : Paramètres pour la formation de CoSi à partir de Co<sub>2</sub>Si sur Si (100)

Ces énergies d'activation ont toutes été obtenues par la réaction à l'état solide d'un film fin de cobalt de l'ordre de la centaine de nanomètres et du silicium (100). Les valeurs des coefficients de diffusion présentent toujours plusieurs ordres de grandeur d'écart.

#### c. CoSi<sub>2</sub>

Les énergies d'activation de la formation de CoSi<sub>2</sub> dans la littérature sont reportées dans le Tableau I-5.

Référence	[HOVE86]	[APKM85]	[HEPE85]	[BARG93A]
Energie d'activation (eV)	2,6±0,3	2,8± ?	2,6± ?	2,44± ?
$\frac{D_0}{(10^{-4} \text{ m}^2/\text{s})}$	1,6*10 <sup>3</sup>	$1,5^*10^4$	$2,88*10^2$	10 <sup>-5</sup>
Méthode	RBS	RBS	RBS	microscopie électronique

Tableau I-5 : Paramètres pour la formation de CoSi<sub>2</sub> à partir de CoSi sur Si (100)

Là encore, les valeurs des coefficients de diffusion présentent toujours plusieurs ordres de grandeur d'écart.

Les différences observées pour les paramètres de la formation des silicitres de cobalt montrent la nécessité de reproduire ces expériences afin de clarifier ce point et de déterminer des paramètres qui serviront alors aux simulations de croissance des silicitres de cobalt.

Ces études restent valables pour des épaisseurs de cobalt déposées qui varient autour d'une centaine de nanomètres. Les technologies actuelles utilisant des contacts siliciurés requièrent des dépôts d'épaisseurs inférieures à la dizaine de nanomètres. Il est donc indispensable de vérifier que dans le cas d'épaisseurs de cobalt plus fines la croissance des phases reste

séquentielle et que la cinétique n'est pas changée. Ces paramètres sont indispensables à la modélisation de la siliciuration comme détaillé dans le chapitre IV.

#### I.3 Développement des contraintes lors de la formation d'un siliciure

#### I.3.1 Développement des contraintes dans un couple M-Si

Sous l'effet de la température, un film de siliciure subit des variations de volumes : dilatation thermique, formation de phase, ...). Le film est solidaire du substrat qui lui impose la déformation dans le plan. Dès lors le film et le substrat sont déformés et des contraintes apparaissent.

Dans le repère défini sur la Figure I-11, le tenseur des contraintes s'écrit :



Figure I-11 : Repère défini pour un élément infinitésimal de matière y est également représenté ainsi que les composantes des vecteurs de contraintes s'exerçant dessus.

Le tenseur symétrique des contraintes se définit alors par six composantes que nous pouvons exprimer selon la notation de Voigt :

$$\begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ & & & \sigma_{33} \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} \sigma_1 & \sigma_6 & \sigma_5 \\ & \sigma_2 & \sigma_4 \\ & & & \sigma_3 \end{pmatrix}$$

Dans l'hypothèse de matériaux élastiques, la loi de Hooke permet d'exprimer la contrainte en fonction de la déformation :

$$\bar{\sigma} = [C]\bar{\varepsilon} \quad et \quad \bar{\varepsilon} = [S]\bar{\sigma} \tag{I-16}$$

[C] et [S] représentent respectivement les tenseurs de rigidité et de souplesse. L'expression tensorielle de la loi de Hooke généralisée s'écrit de la manière la suivante :

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{1} \\ \varepsilon_{2} \\ \varepsilon_{3} \\ \varepsilon_{4} \\ \varepsilon_{5} \\ \varepsilon_{6} \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} & S_{14} & S_{15} & S_{16} \\ S_{21} & S_{22} & S_{23} & S_{24} & S_{25} & S_{26} \\ S_{31} & S_{32} & S_{33} & S_{34} & S_{35} & S_{36} \\ S_{41} & S_{42} & S_{43} & S_{44} & S_{45} & S_{46} \\ S_{51} & S_{52} & S_{53} & S_{54} & S_{55} & S_{56} \\ S_{61} & S_{62} & S_{63} & S_{64} & S_{65} & S_{66} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \sigma_{1} \\ \sigma_{2} \\ \sigma_{3} \\ \sigma_{4} \\ \sigma_{5} \\ \sigma_{6} \end{pmatrix}$$
(I-17)

En pratique, les matériaux possèdent des symétries supplémentaires qui permettent de simplifier le nombre de composantes des tenseurs de souplesse et de rigidité.

Dans la suite nous étudions des matériaux qui possèdent une symétrie cubique, c'est-à-dire une symétrie par rapport à trois plans orthogonaux et dont les propriétés sont identiques dans les trois directions orthogonales aux plans de symétrie. La loi de Hooke pour un matériau cubique s'écrit alors au moyen de trois composantes :

$$et \begin{pmatrix} \varepsilon_{1} \\ \varepsilon_{2} \\ \varepsilon_{3} \\ \varepsilon_{4} \\ \varepsilon_{5} \\ \varepsilon_{6} \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{12} & 0 & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{12} & S_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & S_{44} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \sigma_{1} \\ \sigma_{2} \\ \sigma_{3} \\ \sigma_{4} \\ \sigma_{5} \\ \sigma_{6} \end{pmatrix}$$
(I-18)
$$et \begin{pmatrix} \sigma_{1} \\ \sigma_{2} \\ \sigma_{3} \\ \sigma_{4} \\ \sigma_{5} \\ \sigma_{6} \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_{1} \\ \varepsilon_{2} \\ \varepsilon_{3} \\ \varepsilon_{4} \\ \varepsilon_{5} \\ \varepsilon_{6} \end{pmatrix}$$
(I-19)

Dans le cas d'un comportement élastique isotrope, les relations contraintes-déformations sont données par les équations de Lamé :

$$\sigma_{ij} = 2\mu\varepsilon_{ij} + \lambda(\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} + \varepsilon_{33})\delta_{ij}$$
(I-20)

 $\lambda$  et  $\mu$  sont coefficients de Lamé et s'expriment en fonction du module d'Young E et du coefficient de Poisson  $\nu$ :

$$\lambda = \frac{E\nu}{(1+\nu)(1-2\nu)} \ et \ \mu = \frac{E}{2(1+\nu)}$$
(I-21)

L'expression tensorielle de la loi de Hooke dans le cas d'un matériau cubique et isotrope élastiquement est alors la suivante :

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{1} \\ \varepsilon_{2} \\ \varepsilon_{3} \\ \varepsilon_{4} \\ \varepsilon_{5} \\ \varepsilon_{6} \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{1}{E} & \frac{-\nu}{E} & \frac{-\nu}{E} & 0 & 0 & 0 \\ \frac{-\nu}{E} & \frac{1}{E} & \frac{-\nu}{E} & 0 & 0 & 0 \\ \frac{-\nu}{E} & \frac{-\nu}{E} & \frac{1}{E} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{2(1+\nu)}{E} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{2(1+\nu)}{E} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{2(1+\nu)}{E} \end{bmatrix}$$
(I-22)

Dans le cas des couches minces la condition de surface libre de contrainte impose  $\sigma_{i3} = 0$ . Les contraintes sont alors homogènes dans le plan du film, elles sont dites biaxiales. Dès lors la loi de Hooke se réduit au système suivant :

$$\varepsilon_{1} = \frac{1}{E}\sigma_{1} - \frac{\nu}{E}\sigma_{2}$$
(I-23)  

$$\varepsilon_{2} = -\frac{\nu}{E}\sigma_{1} + \frac{1}{E}\sigma_{2}$$
(I-24)  

$$\varepsilon_{3} = -\frac{\nu}{E}(\sigma_{1} + \sigma_{2})$$
(I-25)

L'hypothèse d'une contrainte isotrope dans le film,  $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma$ , permet de réécrire les équations précédentes tel que :

$$\varepsilon_{//} = \varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \frac{(1-\nu)}{E}\sigma$$
(I-26)  
$$\varepsilon_{\perp} = \varepsilon_3 = -\frac{2\nu}{E}\sigma$$
(I-27)

Cette dernière équation permet de calculer la contrainte moyenne du film à partir de la mesure des déformations perpendiculaires par diffraction X.

Dans le cas des siliciures, on peut distinguer trois mécanismes qui génèrent des contraintes [NIX89, STWM99] :

• Les contraintes générées par l'épitaxie éventuelle du silicitre sur le silicite du substrat dont l'origine est le désaccord de maille.
- Les contraintes thermiques, qui sont générées lors d'un recuit et proviennent des différences de coefficients de dilatation thermique entre le siliciure et le substrat sur lequel il repose.
- Les contraintes intrinsèques, générées par les variations de volume lors de la croissance du siliciure.

#### a. Contraintes générées par l'épitaxie

La déformation est engendrée par l'accommodation de la maille du film sur celle du substrat. La déformation  $\varepsilon_{//}$  dans le plan du film est calculée de la manière suivante :

$$\varepsilon_{//} = \frac{\Delta a}{a} = \frac{a_s - a_f}{a_f} \tag{I-28}$$

Où  $a_s$  est le paramètre de maille du substrat et  $a_f$  le paramètre de maille du film en surface.

#### b. Contraintes thermiques

Une autre source de contraintes est engendrée par la variation de la température, toujours dans le cas d'un film sur un substrat. Ces deux matériaux ont des coefficients de dilatation thermique différents et ne vont donc pas se déformer de la même manière en fonction de la température, ce qui va générer des contraintes supplémentaires. La déformation s'exprime [FRSU09] :

$$\varepsilon_{//} = -(\alpha_f - \alpha_s) * (T - T_0) = -\Delta\alpha * \Delta T$$
(I-29)

Où T est la température à laquelle se trouve le système et  $T_0$  est la température initiale de dépôt.  $\alpha_f$  et  $\alpha_s$  sont respectivement les coefficients de dilatation thermique du film et du substrat

#### c. Contraintes générées lors de la croissance à l'état solide

La variation de volume au cours d'une réaction à l'état solide est considérable et contribue majoritairement aux contraintes que l'on peut ensuite retrouver dans le film. Pour une couche mince sur substrat rigide, le changement de volume s'accommode par une déformation proportionnelle à la variation de volume :

$$\varepsilon \propto \frac{\Delta V}{V} \tag{I-30}$$

Où  $\varepsilon$  est la déformation et  $\frac{\Delta v}{v}$  la variation de volume engendrée par la formation de l'alliage. Cette variation de volume ne peut être considérée comme isotrope et il est nécessaire d'introduire les paramètres  $\lambda_{x1}$  et  $\lambda_{x3}$ , où  $x_3$  représente la direction normale à la surface de l'échantillon. Ces paramètres sont supposés constants au cours de la réaction avec  $2\lambda x_1 + \lambda x_3$ = 1 [CCRG06]. La relation I-30 se réécrit alors :

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \lambda_{x1} \frac{\Delta V}{V} \ et \ \varepsilon_3 = \lambda_{x3} \frac{\Delta V}{V}$$
 (I-31)

Cette variation de volume implique le remplacement d'un volume du substrat ou du métal par un volume d'alliage. Elle dépend de l'espèce majoritairement diffusante (EMD) :

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{V_{M_x S i_y} - y * V_{S i}}{y * V_{S i}} avec EMD = M$$

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{V_{M_x S i_y} - x * V_M}{x * V_M} avec EMD = Si$$
(I-32)
(I-33)

On peut donc remonter à la valeur de la déformation grâce à l'équation I-22, et en déduire la valeur des contraintes.

Ces variations de volume ont été déterminées pour les silicitres de cobalt et permettent également de conclure sur la nature de la contrainte :



• Pour Co<sub>2</sub>Si, la variation de volume est de +66% ce qui implique que sa formation s'accompagne d'une mise en compression.



- Pour le CoSi, la variation de volume est de +33% ce qui correspond également à une mise en compression du film.
- Dans le cas des deux réactions gouvernant la formation de CoSi<sub>2</sub>, la réaction à l'interface CoSi/CoSi<sub>2</sub> a une variation de volume de -11%. A l'interface CoSi<sub>2</sub>/Si la variation de volume est de -2%. Dans ces deux cas les contraintes de ces films correspondent à leur mise en tension.

Afin de calculer les contraintes dans les films de siliciures de cobalt, il est nécessaire de connaitre leurs paramètres mécaniques. Le Tableau I-6 recense les propriétés mécaniques connues des siliciures de cobalt et des matériaux qu'ils côtoient en microélectronique.

Espèce	C <sub>11</sub> (GPa)	C <sub>12</sub> (GPa)	C <sub>44</sub> (GPa)	Α	E (GPa)	α (10 <sup>-6</sup> .K <sup>-1</sup> )	v
Si	165,7	63,9	79,56	1,6	160	2,3	0,28 (100) 0,18 (111)
Со	242	160	128	3,1	114	14,1	0,4
Co <sub>2</sub> Si	-	-	-	-	150	12	-
CoSi	328	95	120	1,0	155	11,1	-
CoSi <sub>2</sub>	228	140	83	1,9	160	10,14	0,44 (100) 0,32 (111)
TiN	-	-	-	-	590	9,3	_

Tableau I-6 : Paramètres mécaniques des matériaux susceptibles d'être présents lors de la siliciuration. C<sub>11</sub>, C<sub>12</sub> et C<sub>44</sub> sont les constantes élastiques des phases cubiques des espèces listées. A est le facteur d'anisotropie élastique, E le module d'Young, v le coefficient de Poisson et  $\alpha$  le coefficient de dilatation thermique [BANV91, DRMM01, FRSU09, RIVE05, STWM99, THOM09].

Quelques études traitent de la plasticité des films de  $CoSi_2$ [IIHY94, IMNI97, TGRH05, YASI92]. Elles mettent en évidence que la relaxation plastique des films de  $CoSi_2$  passe par le déplacement des dislocations dont le système de glissement primaire est {001}<100> (entre la température ambiante et 1000 °C). Il existe des systèmes de glissement secondaires ({111}<100> et {110}<100>) qui ne sont opérationnels que pour des températures

supérieures à 500 °C. La température de transition fragile-ductile du  $CoSi_2$  est reportée autour de 500 °C.

S.L. Zhang et F.M. d'Heurle se sont intéressés à l'évolution de la force moyenne d'un film de siliciure au cours de sa réaction à température constante. Ils ont établi un modèle simple prenant en considération une contrainte intrinsèque pour la formation de nouvelles couches de siliciures qui se relaxent au cours de la réaction [ZHHE92].

#### d. Modèle de Zhang et d'Heurle appliqué au couple M-Si

On prend l'exemple, schématisé sur la Figure I-12, d'un siliciure qui se forme par diffusion du métal lors d'un recuit isotherme, la réaction du métal avec le silicium va former une nouvelle couche de siliciure et engendrer une contrainte  $\sigma_0$  liée à la variation de volume. Cette contrainte peut se relaxer au cours du temps par des mécanismes de fluage de type *Coble* [COBL63] ou *Nabarro-Herring* [HERR50]. L'expression de la contrainte dans une couche de siliciure à une profondeur repérée par z s'écrit :

$$\sigma(z,t) = \sigma_0 * \exp\left(-\frac{t - h^{-1}(z)}{\tau}\right) avec \ h^{-1}(z) = \frac{z^2}{K_d}$$
(I-34)

 $h^{-1}(z)$  est le temps de réaction nécessaire pour que la couche de silicitre se retrouve à la profondeur z au temps t.  $K_d$  est une constante de croissance du silicitre.  $\tau$  est le taux de relaxation et dépend de la température.



Figure I-12 : Schéma de la croissance d'un siliciure par réaction à l'état solide entre un métal et un substrat de silicium à température constante.

Dès lors la force agissant sur le siliciure au cours du temps s'exprime :

$$F(t) = \int_{0}^{h(t)} \sigma_0 * \exp\left(-\frac{t - h^{-1}(z)}{\tau}\right) dz$$
 (I-35)

La formation s'arrête avec la consommation complète du métal. L'épaisseur de siliciure, à partir de la fin de la réaction, vaut donc  $h_0$  et la force s'exprime alors :

$$F(t) = \int_0^{h_0} \sigma_0 * \exp\left(-\frac{t - h^{-1}(z)}{\tau}\right) dz \qquad (I-36)$$

Après la consommation totale du métal, la force est proportionnelle à  $exp(-t/\tau)$ . De ce modèle on peut également calculer la contrainte moyenne du film de siliciure. Sachant que la force moyenne dans le siliciure à température constante est le produit de la contrainte moyenne et de l'épaisseur, on obtient :

$$<\sigma(t)>=\frac{1}{h(t)}\int_{0}^{h(t)}\sigma_{0}*\exp\left(-\frac{t-h^{-1}(z)}{\tau}\right)\,dz\tag{I-37}$$

Prenons l'exemple d'un silicitre dont la formation se fait en compression (c'est-à-dire une contrainte de formation  $\sigma_0 < 0$ ). La Figure I-13 représente l'évolution de la force moyenne calculée dans le silicitre au cours du temps.



Figure I-13 : Calcul de la force moyenne dans un siliciure MSi au cours de la réaction solide entre un film métallique (M) et un substrat de Si.

La force augmente en valeur absolue au cours de la croissance du siliciure jusqu'à consommation complète du métal. Dès lors la réaction de formation s'arrête et la force, ne dépendant que de la relaxation du siliciure, diminue en valeur absolue.

Selon ce modèle on peut également calculer la valeur absolue de la contrainte moyenne au cours de la croissance (cf. Figure I-14).



Figure I-14 : Calcul de la contrainte moyenne dans un siliciure MSi au cours de la réaction solide entre un film métallique (M) et un substrat de Si.

Celle-ci décroît en valeur absolue au cours de la réaction avec le temps. Lorsque le métal est complètement consommé, l'épaisseur du siliciure reste constante et la contrainte ne dépend plus que de la relaxation du siliciure.

# I.3.2 Evolution des contraintes dans les films minces de siliciures de cobalt

Il est important de s'intéresser aux contraintes résiduelles présentes dans les siliciures de cobalt car elles peuvent être la source de défaillances électriques du produit telles que des dislocations dans le substrat. Ces contraintes peuvent également être profitables à la microélectronique. En effet, les contraintes appliquées à un canal d'un transistor permettent de modifier fortement la mobilité des porteurs qui s'y trouvent [THSU06].

L'évolution de la force lors de la siliciuration du cobalt est également un indicateur des phases formées. La Figure I-15 montre l'évolution *in-situ* de la force, obtenue par des

mesures de courbures de plaques, lors de la formation des silicitres de cobalt à partir d'un échantillon de 20 nm de cobalt encapsulé par une couche de 10 nm de nitrure de titane.



Figure I-15 : Variation de force en fonction de la température lors de la siliciuration du cobalt [RIVE05]. Lors d'une montée en température, les phases  $Co_2Si$  et CoSi se forment en compression. La température de 525 °C marque l'apparition du  $CoSi_2$  qui se forme en compression (-10 N/m) mais se relaxe au cours de sa formation jusqu'à atteindre une force nulle. Des expériences de courbures similaires montrent également une faible mise en compression du  $CoSi_2$  qui se relaxe vers 500 °C [SDLM01, STWM99].



Figure I-16 : Variation de la contrainte moyenne au cours de la formation du CoSi<sub>2</sub> pour un recuit jusqu'à 700°C à 1°C/min [RIVE05]

Des mesures *in-situ* de la déformation par diffraction X ont également été réalisées lors de la formation de CoSi<sub>2</sub>. La contrainte moyenne résultante de ces mesures est représentée Figure I-16. Il ressort que le CoSi<sub>2</sub> se forme en tension ( $0 < \langle \sigma \rangle$ ). La température d'apparition du CoSi<sub>2</sub> correspond également au maximum de la contrainte qui atteint les 300 MPa en tension. Cette contrainte diminue avec l'augmentation de la température ce qui est caractéristique de la relaxation du film, qui est complètement relaxé à partir de 600 °C.

#### I.4 Texture des siliciures de cobalt

En général, même si le substrat de silicium est monocristallin, un film polycristallin est formé lors de la siliciuration. La texture d'un film désigne la manière dont sont orientés les grains. La texture cristalline des matériaux peut être étudiée, entre autres, à l'aide de la microscopie électronique ainsi que la diffraction des rayons X, qui permet la réalisation de figures de pôles.

L'épitaxie est une texture particulière où la maille de la phase formée s'aligne sur la maille du substrat. Le disiliciure de cobalt et le silicium possèdent une maille cristalline très proche, avec seulement -1,2% de désaccord de maille, ce qui laisse supposer que le CoSi<sub>2</sub> peut s'épitaxier sur un substrat de silicium. C'est effectivement le cas lors de la réaction à l'état solide du cobalt avec un substrat de silicium (111) où la maille de CoSi<sub>2</sub> s'aligne sur la maille de silicium dans la direction [111] [DERR87, PPGD85, RUCH98, TUNG92]. Ces films ont la particularité de ne présenter qu'une seule orientation et d'être monocristallins [FSNS88, TPBG82]. Cependant, les mêmes conditions expérimentales appliquées à la formation de CoSi<sub>2</sub> sur substrat de silicium (100) est polycristallin et plusieurs orientations de CoSi<sub>2</sub> sont présentes.



Figure I-17 : a) Figure de pôles (110) et b) figure de pôles 111 du CoSi<sub>2</sub> obtenu par RTP à 950°C pendant 30 s de 30 nm de Co sur Si (100) [KDJL10].

Les figures de pôles du CoSi<sub>2</sub> obtenues après RTP 30 s à 950 °C de 30 nm de cobalt sur un substrat de silicium (100) sont représentées sur la Figure I-17 [KDJL10]. Celles-ci ont été obtenues à la ligne X20A du National Synchrotron Light Source au Laboratoire National de Brookhaven. On retrouve dans ces échantillons quatre relations d'épitaxies différentes :

- $\circ$  CoSi<sub>2</sub> (001)//Si(001) et CoSi<sub>2</sub> (110)//Si(110)
- ×  $CoSi_2 (1\overline{2}1)//Si(001) \ et \ CoSi_2 (1\overline{1}0)//Si(101)$
- $\Box$  CoSi<sub>2</sub> (101)//Si(001) et CoSi<sub>2</sub> (101)//Si(110)
- $\bigcirc$  CoSi<sub>2</sub> (533)//Si(001) et CoSi<sub>2</sub> (011)//Si(110)



Figure I-18 : Observation de l'axiotaxie sur la figure de pôles (110) du CoSi<sub>2</sub> (gauche) et représentation schématique de l'agencement des plans de CoSi<sub>2</sub> par rapport aux plans du silicium (droite) [OZCA04].

La mise en évidence de ces différents alignements de  $CoSi_2$  sur Si a été étudiée en détail par microscopie électronique et diffraction X dans les travaux de Bulle-Lieuwma et al. [BOHA92].

Une texture particulière, l'axiotaxie, est parfois observable et se traduit par la présence d'arcs de cercles sur les figures de pôles. L'axiotaxie correspond aux plans de  $CoSi_2$  qui s'alignent avec les plans cristallins du silicium qui ne sont pas parallèles à la surface. Elle est expliquée pour la première fois pour le NiSi par C. Detavernier *et al.* 2003 [DÖJS03] et observée pour le CoSi<sub>2</sub> en 2004 [OZCA04] comme représenté sur la Figure I-18 :

- Les plans (011) de  $CoSi_2$  s'alignent sur les plans (011) de Si
- Les plans (110) de  $CoSi_2$  s'alignent sur les plans (110) de Si
- Les plans (110) de CoSi<sub>2</sub> désorienté de 29° s'alignent sur les plans (110) de Si

#### I.5 Siliciuration en présence de dopants

En microélectronique lors de la réaction à l'état solide entre un métal et le silicium, ce dernier peut être dopé avec du bore (B), de l'arsenic (As) ou encore du phosphore (P). La redistribution de ces éléments, introduits en faible quantité, pendant la croissance des siliciures dépend de leur diffusion dans chacune des phases. Elle dépend également de plusieurs aspects thermodynamiques, notamment leur solubilité et leur ségrégation. Dans cette partie on définit les termes utilisés dans la suite de cette thèse puis nous faisons une revue bibliographique de la redistribution des dopants induite par la croissance des siliciures de cobalt.

#### a. Solubilité et ségrégation

Dès l'introduction d'un dopant dans le système M-Si, il est nécessaire de considérer un système ternaire métal-silicium-dopant. Ce dernier est décrit par un diagramme similaire à ceux des systèmes Co-Si-As et Co-Si-B présentés sur la Figure I-19.



Figure I-19 : Sections isothermes des diagrammes de phases des systèmes ternaires Co-Si-As et Co-Si-B à 900 et 1000 K respectivement [MAEX93].

La limite de solubilité du dopant dans une phase MSi correspond à la concentration maximale que l'on peut incorporer avant d'en former une nouvelle. Dans le cas du bore et de l'arsenic, cela conduit à la formation de composés binaires tel CoAs ou CoB.

Les solubilités, recensées dans la littérature, de l'arsenic et du bore dans Si et  $CoSi_2$  sont représentées sur la Figure I-20



Figure I-20 : Solubilités de l'arsenic (à gauche) et du bore (à droite) dans Si et CoSi<sub>2</sub>.

La solubilité de l'arsenic est plus importante de deux ordres de grandeurs dans le silicium que dans le  $CoSi_2$ , alors que, pour le bore, sa solubilité dans  $CoSi_2$  est plus importante d'un à deux ordres de grandeurs que celle dans le silicium. Dans le  $CoSi_2$ , la solubilité du bore est plus importante que celle de l'arsenic d'un ordre de grandeur. Faute de données on ne peut faire de parallèles similaires pour le CoSi ou pour la solubilité du phosphore. Les solubilités du phosphore dans le silicium sont représentées sur la Figure I-21.



Figure I-21 : Solubilité du phosphore dans le silicium

Toutefois, les doses de dopants implantées en microélectronique sont de l'ordre 10<sup>15</sup> cm<sup>-2</sup>. Celles-ci sont inférieures à la solubilité limite des dopants dans les siliciures de cobalt et aucun composé entre le cobalt et les dopants ne se forme dans ces conditions [MGDP89].

La ségrégation est un terme général désignant le rejet d'une espèce chimique d'un matériau A dans un matériau B. Le coefficient de ségrégation d'une espèce est alors défini, pour une température donnée, comme le rapport entre la concentration à l'équilibre de l'espèce dans le matériau A et la concentration à l'équilibre de l'espèce dans le matériau B.

#### b. Diffusion des dopants dans les siliciures de cobalt

Les études sur la diffusion des dopants dans le  $CoSi_2$  ont été réalisées par implantation d'arsenic, de bore ou de phosphore dans le siliciure. Les échantillons dopés ont ensuite été recuits à différentes températures afin de déterminer les coefficients de diffusion et les énergies d'activation des dopants par SIMS ou mesures de résistivités. Ces valeurs sont reportées dans le Tableau I-7.

	Préfacteur de diffusion (10 <sup>-4</sup> m <sup>2</sup> /s)	Energie d'activation (eV)	Observations	Référence
	4*10 <sup>-3</sup>	2,00	Grains de l'ordre du micromètre	[TGCL88]
В	16*10 <sup>-3</sup>	2,05	Grains de l'ordre du micromètre	[ZPCG96]
	4,9	2,09	-	[CHSW92]
As	-	-	Grains de l'ordre du micromètre	[TGCL88]
	$10^{3}$	2,91	-	[CHSW92]
	7,37	3,33	Monocristal	[PCSP11]
Р	2*10 <sup>-2</sup>	2,6	Grains de l'ordre du micromètre	[TGCL88]
	$10^{3}$	2,86	-	[CHSW92]

Tableau I-7 : Coefficients de diffusion et énergies d'activation pour la diffusion de B, As et P dans CoSi<sub>2</sub>.

Il ressort de ces expériences que le bore est l'espèce qui diffuse le plus rapidement dans CoSi<sub>2</sub>, alors que l'arsenic ne semble pas diffuser, même à 800°C [PCSP11, TGCL88]. Ces résultats sont cohérents en ce qui concerne la diffusion du bore et du phosphore. La diffusion de l'arsenic est délicate à observer ce qui se traduit par une forte dispersion des résultats obtenus. Chu *et al.* [CHSW92] ont notamment mesuré des coefficients de diffusion non négligeables de l'arsenic dans CoSi<sub>2</sub> entre 850 et 1000 °C. Ces auteurs ont mesuré indirectement les longueurs de diffusion latérale des dopants dans des lignes de siliciures

grâce à des mesures électriques. Pour cela, ils ont fabriqué des lignes de siliciure de longueurs variant de 1 à 800 µm avec à l'une de leurs extrémités une source de dopant (siliciure dopé implantation) à l'autre fortement par et une structure siliciure/polysilicium/siliciure. Ils ont détecté l'apparition des dopants à l'extrémité de la ligne siliciure en mesurant la résistance d'une de structure Schottky siliciure/polysilicium/siliciure. Des recuits à différentes températures leurs ont permis de tirer des coefficients de diffusion des dopants dans les lignes. Ils ont observé une forte influence de la taille des grains sur les coefficients de diffusion et ont conclu que la diffusion est majoritairement intergranulaire. Cependant, ces mesures ne constituent pas de réelles mesures de coefficients de diffusion aux joints de grains. En effet, dans leurs conditions, la diffusion en volume est significative et des mesures de coefficients précis nécessiteraient de prendre en compte les régimes de diffusion en volume.

Pour CoSi et Co<sub>2</sub>Si la littérature ne fournit pas de données quantitatives sur la diffusion de As, B, et P. Cette absence vient probablement du fait que Co<sub>2</sub>Si et CoSi ne sont pas stables thermiquement en présence de Si et qu'un recuit, nécessaire pour observer la diffusion des dopants, engendrerait la formation de CoSi<sub>2</sub>.

La présence de dopants dans le silicium peut modifier la cinétique de formation des siliciures. Dans sa thèse, L. Van den Hove a étudié qualitativement l'impact de l'arsenic sur les vitesses de formation du  $TiSi_2$  et du  $CoSi_2$ . Cette étude consiste en la comparaison des épaisseurs de siliciure formées dans les mêmes conditions entre un substrat dopé à l'arsenic et non dopé.

- Dans le cas du TiSi<sub>2</sub> sur substrat dopé l'épaisseur de siliciure est moindre ce qui permet de conclure que l'arsenic diminue la vitesse de formation du TiSi<sub>2</sub>.
- Dans le cas du CoSi<sub>2</sub> le siliciure est complètement formé pour les échantillons dopé et non dopé. Il n'y a pas de différences d'épaisseur ce qui ne permet donc pas de conclure sur l'impact de l'arsenic sur la vitesse de formation du CoSi<sub>2</sub>.

L'influence de la présence d'additifs sur la siliciuration du cobalt a été largement étudiée, notamment par C. Lavoie qui recense l'effet de 23 espèces sur les phases formées, les températures de formation, et la rugosité lors de la siliciuration du cobalt [LCHJ02]. Cependant, l'étude de l'influence de l'arsenic, du bore et du phosphore manque encore dans la littérature.

Nous étudions à l'aide de la diffraction X *in-situ*, dans le Chapitre III, l'influence du bore et de l'arsenic sur la cinétique de CoSi<sub>2</sub>. Il a également été proposé qu'un contact ohmique de bonne qualité (i.e. avec une faible résistance de contact ainsi qu'une faible barrière de Schottky) peut être obtenu par l'accumulation de porteurs (et donc de dopants) à l'interface siliciure/silicium dans le silicium [KIKU82, WISE78]. Cette accumulation peut être induite lors de la croissance du siliciure.

#### c. Redistribution des dopants lors de la siliciuration

Lors de la croissance d'une phase, la redistribution des dopants peut s'expliquer par de la ségrégation dynamique : les dopants sont rejetés dans la phase consommée, où leur solubilité est la plus élevée.



Figure I-22 : Schéma de la redistribution de l'As lors de la croissance de Pd<sub>2</sub>Si par effet chasse-neige [WITT82]

Ce phénomène est appelé effet chasse neige, ou « snowplow » (cf. Figure I-22), par Wittmer et Seidel qui ont observé l'accumulation de l'arsenic dans le silicium lors de la formation de PtSi et Pd<sub>2</sub>Si [WISE78]. Cela se traduit par une pénétration des dopants dans le silicium sur 10 à 30 nm (selon les espèces) alors qu'aux températures de formation de ces siliciures la diffusion des dopants dans le silicium est négligeable.

Le rejet des dopants dans le silicium correspond au phénomène le plus souvent observé lors de la croissance des siliciures. Il a été observé que l'arsenic est repoussé dans le silicium dans notamment le cas de Pd<sub>2</sub>Si [OHMO83, WISE78, WITT82], PtSi [WISE78], FeSi, FeSi<sub>2</sub> [ERÖS93]. Le phosphore est également repoussé lors de la formation de PtSi [KIKU82].

Zaring et al. ont étudié, par SIMS, la redistribution du bore implanté dans Si (111) lors de la formation des siliciures de cobalt [ZASÖ92]. Aucun phénomène de snowplow du bore n'est observé lors de la formation de Co<sub>2</sub>Si, CoSi et CoSi<sub>2</sub>. Leurs études ont également porté sur la redistribution de l'arsenic et du phosphore [ZARI93]. Le rejet de l'arsenic a été observé lors de la formation des trois siliciures. Le phosphore présente le même comportement que le bore et n'est pas rejeté dans le silicium.

Osburn et al. [OIDV99] ont étudié la redistribution du bore et de l'arsenic lors de la formation de  $CoSi_2$  sur substrat de silicium (100). Ils ont également observé une incorporation complète du bore et un rejet de l'arsenic dans le silicium.

#### I.6 Conclusion

Ce chapitre recense les principaux travaux qui ont été menés ces trente dernières années sur les siliciures de cobalt en termes de croissance, de texture, de contraintes et d'interaction avec les dopants.

- Le mécanisme de formation de CoSi<sub>2</sub> (germination ou diffusion réactive) reste controversé.
- (2) De plus, on ne trouve pas dans la littérature d'études sur la cinétique de croissance des siliciures de cobalt pour des épaisseurs couramment employées en production (de l'ordre de la dizaine de nanomètres).
- (3) La quantification de la cinétique des silicitres de cobalt sur des substrats dopés reste également à déterminer.
- (4) La texture de films de CoSi<sub>2</sub> a également été étudiée, et montre que le CoSi<sub>2</sub> s'épitaxie sur Si (111). Bien que plus complexes à obtenir, il existe également plusieurs relations d'épitaxie de CoSi<sub>2</sub> sur Si (100). Il manque dans ces revues la comparaison de la texture de films de CoSi<sub>2</sub> obtenus par RTP et recuits fours, ainsi que leur évolution en fonction de l'épaisseur de siliciure formé.
- (5) Pour des épaisseurs de 20 nm de cobalt, les études montrent que la formation en tension de CoSi<sub>2</sub> se relaxe au cours du recuit. Cependant, l'influence de l'épaisseur initiale de cobalt sur l'évolution des contraintes reste à caractériser.

Dans le cadre de cette thèse, il est proposé de contribuer à la compréhension de la formation des siliciures de cobalt pour des épaisseurs fines utilisées en microélectronique. Dans ce cadre, nous étudions, dans le Chapitre III, la cinétique de croissance de CoSi<sub>2</sub>, l'évolution de sa texture, l'évolution des contraintes et l'influence des dopants couramment utilisés en microélectronique sur sa cinétique de formation. Nous proposons également, dans le dernier chapitre de cette thèse, de modéliser une partie de ces résultats expérimentaux dans le simulateur de procédés Sentaurus Process (Synopsys<sup>®</sup>) utilisé pour la conception de composants microélectroniques.

## I.7 Références

[AALN87]	R. Angelucci, A. Armigliato, E. Landi, D. Nobili, and S. Solmi,
	"Equilibrium Solubility of Arsenic and Antimony in Silicon," in Solid
	State Device Research Conference, 1987. ESSDERC '87. 17th
	<i>European</i> , 1987, pp. 461–464.
[ANOS77]	A. Armigliato, D. Nobili, P. Ostoja, M. Servidori, and S. Solmi,
	"Solubility and Precipitation of Boron in Silicon and Supersaturation
	Resulting by Thermal Predeposition," Electrochem. Soc. Proc., vol.
	77–2, pp. 638–647, 1977.
[APKM85]	A. Appelbaum, R. V. Knoell, and S. P. Murarka, "Study of cobalt-
	disilicide formation from cobalt monosilicide," Journal of Applied
	Physics, vol. 57, no. 6, p. 1880, 1985.
[BANV91]	G. Bai, M. Nicolet, and T. Vreeland, "Elastic and thermal properties
	of mesotaxial CoSi <sub>2</sub> layers on Si," Journal of applied physics, vol. 69,
	no. 9, pp. 6451–6455, 1991.
[BARG93]	T. Barge, "Formation de siliciures par reaction metal-silicium : role
	de la diffusion," Université Aix-Marseille III, PhD, 1993.
[BOHA92]	C. W. T. Bulle-Lieuwma, A. H. van Ommen, J. Hornstra, and C. N.
	A. M. Aussems, "Observation and analysis of epitaxial growth of
	CoSi2 on (100) Si," Journal of Applied Physics, vol. 71, no. 5, p.
	2211, 1992.
[CCRG06]	F. Cacho, G. Cailletaud, C. Rivero, P. Gergaud, O. Thomas, and H.
	Jaouen, "Numerical modeling of stress build up during nickel
	silicidation under anisothermal annealing," Materials Science and
	<i>Engineering: B</i> , vol. 135, no. 2, pp. 95–102, 2006.
[CHSW92]	C. L. Chu, K. C. Saraswat, and S. S. Wong, "Measurement of lateral
	dopant diffusion in thin silicide layers," IEEE Transactions on
	Electron Devices, vol. 39, no. 10, pp. 2333-2340, 1992.
[COBL63]	R. L. Coble, "A Model for Boundary Diffusion Controlled Creep in
	Polycrystalline Materials," Journal of Applied Physics, vol. 34, no. 6,
	p. 1679, 1963.

[DEGR65]	B. E. Deal and A. S. Grove, "General Relationship for the Thermal
	Oxidation of Silicon," Journal of Applied Physics, vol. 36, no. 12, p.
	3770, 1965.
[DENS91]	M. Derdour, D. Nobili, and S. Solmi, "High-Temperature
	Equilibrium Carrier Density of Arsenic-Doped Silicon," Journal of
	The Electrochemical Society, vol. 138, no. 3, p. 857, 1991.
[DERR87]	J. Derrien, "Thin metallic silicide films epitaxially grown on Si(111)
	and their role in Si-metal-Si devices," Journal of Vacuum Science &
	Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, vol. 5, no. 4, p. 2111,
	1987.
[DHKL01]	M. Van Dal, D. Huibers, A. Kodentsov, and F. Van Loo, "Formation
	of Co-Si intermetallics in bulk diffusion couples. Part I. Growth
	kinetics and mobilities of species in the silicide phases,"
	Intermetallics, vol. 9, no. 5, pp. 409-421, 2001.
[DMCM01]	C. Detavernier, R. L. Van Meirhaeghe, F. Cardon, and K. Maex,
	"CoSi <sub>2</sub> formation through SiO <sub>2</sub> ," Thin solid films, vol. 386, no. 1, pp.
	19–26, 2001.
[DÖJS03]	C. Detavernier et al., "An off-normal fibre-like texture in thin films
	on single-crystal substrates," Nature, vol. 426, no. 6967, pp. 641-645,
	2003.
[DRMM01]	C. Detavernier, GP. Ru, R. L. Van Meirhaeghe, and K. Maex, "The
	influence of Ti and TiN on the thermal stability of CoSi2," MRS
	Proceedings, vol. 670, 2001.
[ERÖS93]	U. Erlesand and M. Östling, "Dopant redistribution during the
	formation of iron silicides," Applied Surface Science, vol. 73, pp.
	186–196, 1993.
[FAIR90]	R. B. Fair, "Point Defect Charge-State Effects on Transient Diffusion
	of Dopants in Si," Journal of The Electrochemical Society, vol. 137,
	no. 2, p. 667, 1990.
[FRSU09]	L. B. Freund and S. Suresh, Thin film materials : stress, defect
	formation and surface evolution. Cambridge University Press, 2009.

A. E. M. J. Fischer, W. F. J. Slijkerman, K. Nakagawa, R. J. Smith, J.
F. van der Veen, and C. W. T. Bulle-Lieuwma, "Growth of uniform
epitaxial CoSi <sub>2</sub> films on Si(111)," Journal of Applied Physics, vol. 64,
no. 6, p. 3005, 1988.
P. Gas and F. M. d' Heurle, "Formation of silicide thin films by solid
state reaction," Applied Surface Science, vol. 73, pp. 153-161, 1993.
G. J. van Gurp, W. F. van der Weg, and D. Sigurd, "Interactions in
the Co/Si thin-film system. II. Diffusion-marker experiments,"
Journal of Applied Physics, vol. 49, no. 7, p. 4011, 1978.
F. M. d' Heurle and C. S. Petersson, "Formation of thin films of
CoSi <sub>2</sub> : Nucleation and diffusion mechanisms," Thin Solid Films, vol.
128, no. 3–4, pp. 283–297, 1985.
C. Herring, "Diffusional Viscosity of a Polycrystalline Solid,"
Journal of Applied Physics, vol. 21, no. 5, p. 437, 1950.
L. Van den hove, "A self-aligned cobalt silicide technology using
rapid thermal processing," Journal of Vacuum Science & Technology
B: Microelectronics and Nanometer Structures, vol. 4, no. 6, p. 1358,
1986.
K. Ito, H. Inui, T. Hirano, and M. Yamaguchi, "Plastic deformation
of single and polycrystalline CoSi2," Acta Metallurgica et Materialia,
vol. 42, no. 4, pp. 1261–1271, Apr. 1994.
K. Ito, M. Moriwaki, T. Nakamoto, H. Inui, and M. Yamaguchi,
"Plastic deformation of single crystals of transition metal disilicides,"
Materials Science and Engineering: A, vol. 233, no. 1-2, pp. 33-43,
Aug. 1997.
Institution of Electrical Engineers. and L. Chen, Silicide technology
for integrated circuits. London: Institution of Electrical Engineers,
2004.
K. De Keyser, C. Detavernier, J. Jordan-Sweet, and C. Lavoie,
"Texture of $CoSi_2$ films on Si (111),(110) and (001) substrates," Thin
Solid Films, vol. 519, no. 4, pp. 1277–1284, 2010.

[KIKU82]	A. Kikuchi, "Redistribution of implanted phosphorus after platinum
	silicide formation and the characteristics of Schottky barrier diodes,"
	Journal of Applied Physics, vol. 53, no. 5, p. 3690, 1982.
[KOOI64]	E. Kooi, "Formation and Composition of Surface Layers and
	Solubility Limits of Phosphorus During Diffusion in Silicon," Journal
	of The Electrochemical Society, vol. 111, no. 12, p. 1383, 1964.
[LAMT78]	S. S. Lau, J. W. Mayer, and K. N. Tu, "Interactions in the Co/Si thin-
	film system. I. Kinetics," Journal of Applied Physics, vol. 49, no. 7, p.
	4005, 1978.
[LCHJ02]	C. Lavoie, C. Cabral, F. M. d' Heurle, J. L. Jordan-Sweet, and J. M.
	E. Harper, "Effects of alloying elements on cobalt silicide formation,"
	Journal of Electronic Materials, vol. 31, no. 6, pp. 597-609, 2002.
[LIGS80]	A. Lietoila, J. F. Gibbons, and T. W. Sigmon, "The solid solubility
	and thermal behavior of metastable concentrations of As in Si,"
	Applied Physics Letters, vol. 36, no. 9, p. 765, 1980.
[LNPL85]	CD. Lien, MA. Nicolet, C. S. Pai, and S. S. Lau, "Growth of Co-
	Silicides from single crystal and evaporated Si," Applied Physics A
	Solids and Surfaces, vol. 36, no. 3, pp. 153–157, Mar. 1985.
[MAAA94]	Z. Ma, L. H. Allen, and D. D. J. Allman, "Effect of dimension
	scaling on the nucleation of C54 TiSi2," Thin Solid Films, vol. 253,
	no. 1–2, pp. 451–455, 1994.
[MAEX93]	K. Maex, "Silicides for integrated circuits: TiSi2 CoSi2," Materials
	Science and Engineering: R: Reports, vol. 11, no. 2-3, pp. vii-153,
	1993.
[MGDP89]	K. Maex et al., "Stability of As and B doped Si with respect to
	overlaying CoSi2 and TiSi2 thin films," Journal of Materials
	Research, vol. 4, no. 05, pp. 1209–1217, 1989.
[MIHE00]	L. Miglio and F. M. d' Heurle, "Silicides: fundamentals and
	applications: proceedings of the 16th Course of the International
	School of Solid State Physics, Erice, Italy, 5-16 June 1999," 2000.

[MMBB86]	T. B. Massalski, J. L. Murray, L. H. Bennett, and H. Baker, Binary
	alloy phase diagrams. Metals Park, Ohio: American Society for
	Metals, 1986.
[NIX89]	W. D. Nix, "Mechanical properties of thin films," Metallurgical
	Transactions A, vol. 20, no. 11, pp. 2217–2245, 1989.
[OHMO83]	I. Ohdomari et al., "Reduction of contact resistivity by As
	redistribution during Pd <sub>2</sub> Si formation," Journal of Applied Physics,
	vol. 54, no. 8, p. 4679, 1983.
[OIDV99]	C. M. Osburn, E. Ishida, D. F. Downey, N. Variam, and W.
	Stockwell, "The effect of implant species and doping level on cobalt
	silicide contact formation on ultra-shallow junctions," IEEE Ion
	Implantation Technology Proceedings, 1998 International
	Conference, vol. 1, pp. 51–54, 1999.
[OZCA04]	A. S. Özcan, "Axiotaxy of CoSi <sub>2</sub> thin films on Si(100) substrates and
	the effects of Ti alloying," Journal of Applied Physics, vol. 95, no. 12,
	p. 8376, 2004.
[PCSP11]	A. Pisch, J. Cardenas, B. G. Svensson, and C. S. Petersson,
	"Diffusion of Arsenic in Single Crystalline CoSi2," MRS
	Proceedings, vol. 402, Feb. 2011.
[PPGD85]	C. Pirri, J. C. Peruchetti, G. Gewinner, and J. Derrien, "Early stages
	of epitaxial CoSi <sub>2</sub> formation on Si(111) surface as investigated by
	ARUPS, XPS, LEED and work function variation," Surface Science,
	vol. 152–153, pp. 1106–1112, 1985.
[PRET89]	R. Pretorius, "Determination of the Diffusing Species and Diffusion
	Mechanism during CoSi, NiSi, and PtSi Formation by Using
	Radioactive Silicon as a Tracer," Journal of The Electrochemical
	Society, vol. 136, no. 3, p. 839, 1989.
[RIVE05]	C. Rivero, "Contraintes mécaniques induites par les procédés de la
	microélectronique : développement des contraintes lors des réactions
	Co-Si et Ni-Si," PhD, 2005.

[RUCH98]	L. Ruan and D. M. Chen, "Pinhole formation in solid phase epitaxial
	film of CoSi2 on Si(111)," Applied Physics Letters, vol. 72, no. 26, p.
	3464, 1998.
[SCHW72]	F. N. Schwettmann, "On the nature of the kink in the carrier profile
	for phosphorus-diffused layers in silicon," Applied Physics Letters,
	vol. 21, no. 1, p. 2, 1972.
[SDLM01]	A. Steegen, C. Detavernier, A. Lauwers, K. Maex, R. L. Van
	Meirhaeghe, and F. Cardon, "Orientation-dependent stress build-up
	during the formation of epitaxial CoSi2," Microelectronic
	Engineering, vol. 55, no. 1–4, pp. 145–150, Mar. 2001.
[SHPB97]	J. Y. Shim, S. W. Park, and H. K. Baik, "Silicide formation in
	cobalt/amorphous silicon, amorphous CoSi and bias-induced CoSi
	films," Thin Solid Films, vol. 292, no. 1-2, pp. 31-39, 1997.
[SPAA96]	S. Solmi, A. Parisini, R. Angelucci, A. Armigliato, D. Nobili, and L.
	Moro, "Dopant and carrier concentration in Si in equilibrium with
	monoclinic SiP precipitates," Physical Review B, vol. 53, no. 12, pp.
	7836–7841, 1996.
[STWM99]	A. Steegen, I. De Wolf, and K. Maex, "Characterization of the local
	mechanical stress induced during the Ti and Co/Ti salicidation in sub-
	0.25 µm technologies," Journal of Applied Physics, vol. 86, no. 8, p.
	4290, 1999.
[TGCL88]	O. Thomas et al., "The diffusion of elements implanted in films of
	cobalt disilicide," Journal of Applied Physics, vol. 64, no. 6, p. 2973,
	1988.
[TGRH05]	O. Thomas, P. Gergaud, C. Rivero, and F. M. d' Heurle, "Stress
	Development during the Reactive Formation of Silicide Films,"
	Defect and Diffusion Forum, vol. 237–240, pp. 801–812, 2005.
[THOM09]	O. Thomas, "Les siliciures de métaux de transition en
	microélectronique : propriétés mécaniques et contraintes induites au
	cours de la formation en phase solide," PlastOx 2007 - Mécanismes et
	Mécanique des Interactions Plasticité - Environnement, pp. 277–286,
	Mar. 2009.

[THSU06]	S. Thompson and G. Sun, "Strained Si and the Future Direction of
	CMOS," IEEE VLSI Technology, Systems, and Applications, 2006
	International Symposium, pp. 1–2, 2006.
[TPBG82]	R. T. Tung, J. M. Poate, J. C. Bean, J. M. Gibson, and D. C.
	Jacobson, "Epitaxial silicides," Thin Solid Films, vol. 93, no. 1-2, pp.
	77–90, 1982.
[TUNG92]	R. Tung, "Epitaxial CoSi2 and NiSi2 thin films," Materials chemistry
	and physics, vol. 32, no. 2, pp. 107-133, 1992.
[VIWH69]	G. L. Vick and K. M. Whittle, "Solid Solubility and Diffusion
	Coefficients of Boron in Silicon," Journal of The Electrochemical
	Society, vol. 116, no. 8, p. 1142, 1969.
[WISE78]	M. Wittmer and T. E. Seidel, "The redistribution of implanted
	dopants after metal-silicide formation," Journal of Applied Physics,
	vol. 49, no. 12, p. 5827, 1978.
[WITT82]	M. Wittmer, "Redistribution of As during Pd <sub>2</sub> Si formation: Ion
	channeling measurements," Journal of Applied Physics, vol. 53, no.
	10, p. 6781, 1982.
[YASI92]	M. Yamaguchi, Y. Shirai, and H. Inui, "Lattice Defects and Plastic
	Deformation of CoSi2," MRS Proceedings, vol. 288, 1992.
[ZARI93]	Zaring, "Dopant diffusion in cobalt and nickel silicide-silicon
	systems for ULSI-Technology," PhD, Royal Institute of Technology
	Solid State Electronics, 1993.
[ZASÖ92]	C. Zaring, B. G. Svensson, and M. ÖStling, "Boron Redistribution
	During Formation of Cobalt Silicides," MRS Proceedings, vol. 260,
	1992.
[ZHHE92]	S. L. Zhang and F. M. d' Heurle, "Stresses from solid state reactions:
	a simple model, silicides," Thin Solid Films, vol. 213, no. 1, pp. 34-
	39, 1992.
[ZHÖS03]	S. L. Zhang and M. Östling, "Metal Silicides in CMOS Technology:
	Past, Present and Future Trends," Critical Reviews in Solid State and
	<i>Materials Sciences</i> , vol. 28, pp. 1 – 129, 2003.

[ZPCG96] C. Zaring, A. Pisch, J. Cardenas, P. Gas, and B. G. Svensson, "Solid solubility and diffusion of boron in single-crystalline cobalt disilicide," *Journal of Applied Physics*, vol. 80, no. 5, p. 2742, 1996.

# CHAPITRE II - Techniques expérimentales et méthode de simulation

CHAPITRE II -	Techniques	expérimentales	et méthode d	e simulation	55
	1	1			

II.1.	Introduction	57
II.2.	Diffraction des rayons X	58
II.2.1	Diffractomètre 2-Cercles	58
a.	Extraction des informations contenues dans un diffractogramme	61
b.	Relation entre la contrainte et la déformation	
II.2.2	Diffractomètre 4-cercles	65
a.	Détermination de la contrainte par la méthode des $sin^2(\psi)$	66
b.	Réalisation de figures de pôle	68
II.3.	Spectroscopie de masse d'ions secondaires (SIMS)	
II.3.1	Calibration en concentration	73
II.3.2	Calibration en profondeur	74
II.3.3	Limitations	74
II.4.	Technology Computer Aided Design (TCAD)	76
II.4.1	SProcess, simulateur de procédés	
II.4.2	Simulation d'un procédé de fabrication simplifié d'un transistor	80
II.4.3	Simulation de la siliciuration dans SProcess	83
II.5.	Conclusions	85
II.6.	Références	86

### **II.1. Introduction**

Comme nous avons pu le constater dans le chapitre précédent, l'étude des siliciures de cobalt remonte à une trentaine d'années. Les techniques alors disponibles étant majoritairement *ex-situ* contraignaient les chercheurs à la réalisation d'un grand nombre de trempes des échantillons. En plus d'être coûteux en temps et en échantillons, ces techniques ne peuvent donner qu'une série de résultats discrets. La probabilité de ne pas observer un phénomène se produisant entre deux points de mesure reste alors élevée.

Les techniques de mesures *in-situ* permettent de suivre l'évolution en temps réel de la réaction de siliciuration. Dans le cas où des informations complémentaires sont nécessaires sur ce phénomène, il est toujours possible d'en réaliser une trempe. Cette dernière peut ensuite être analysée par des techniques *ex-situ* plus adaptées.

Dans la suite, les dispositifs expérimentaux utilisés dans cette thèse sont détaillés, en prenant soin d'expliquer l'intérêt de ces techniques dans la caractérisation des couches minces de siliciure de cobalt. Le fonctionnement des outils de simulation est également présenté en fin de ce chapitre.

#### II.2. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X permet l'indentification des phases cristallines présentes dans les matériaux. Au cours de cette thèse, l'indentification de phases se base sur l'analyse de diagrammes de diffraction de rayons X symétriques appelés ( $\theta$ -2 $\theta$ ). Ces diagrammes représentent, pour une longueur d'onde incidente, l'intensité du faisceau de rayons X détectés (diffractés par le matériau) en fonction de l'angle d'incidence  $\theta$  du faisceau représenté sur la Figure II-1.



Figure II-1 : Principe de la diffraction de rayons X par un réseau cristallin

Un faisceau d'ondes planes, de longueur d'onde  $\lambda$  et de vecteur  $\vec{k}$ , arrive sur la surface du matériau avec un angle  $\theta$  et est diffracté selon un angle de 2 $\theta$  suivant le vecteur  $\vec{k'}$ . Les plans diffractants sont ceux perpendiculaires au vecteur de diffusion défini par  $\vec{q} = \vec{k} - \vec{k'}$ .

La loi de Bragg, énoncée dans l'équation II-1, permet de remonter à la distance interréticulaire à partir de l'angle de diffraction.

$$d = \frac{\lambda}{2\sin(\theta)} \tag{II-1}$$

#### **II.2.1 Diffractomètre 2-Cercles**

De plus, une partie des analyses est réalisée sur un diffractomètre composé de deux cercles permettant de déplacer la source des rayons X ainsi que le détecteur. Le résultat de chaque

acquisition se traduit par l'obtention d'un diffractogramme de l'intensité en fonction de l'angle de diffraction où chaque pic correspond à une famille de plans du cristal étudié. La Figure II-2 présente un diffractogramme d'une poudre de silicium.



Figure II-2 : Diffractogramme d'une poudre de silicium. Les plans cubiques (220) et (311) du silicium sont observés.

Lors de ces expériences, seule la diffraction des plans parallèles à la surface de l'échantillon est observée.

Ce montage, détaillé sur la Figure II-3, se compose d'un diffractomètre de rayons X X'Pert MRD de PANalytical. La source de rayons X est une cible de cuivre bombardée par des électrons.



Four Anton Paar HTK 1200

Figure II-3 : Photographie du diffractomètre 2-cercles X'pert MRD ayant servi aux acquisitions DRX *in-situ*.

Ces électrons sont accélérés par un potentiel de 40 kV. Seulement 1% de la puissance électrique contribue à l'émission de rayons X, le reste est perdu en chaleur. Il est donc nécessaire qu'un système de refroidissement par eau fonctionne lors des manipulations. En se désexcitant, le cuivre émet trois longueurs d'onde dans les rayons X :

- $K_{\alpha 1} = 1,5405 \text{ Å}$
- $K_{\alpha 2} = 1,5443 \text{ Å}$
- $K_{\beta} \approx 1,39 \text{ Å}$

La raie  $K_{\beta}$  est filtrée par une couche de nickel de sorte que seules les deux raies  $K_{\alpha}$  atteignent l'échantillon. Comme on peut le voir sur la Figure II-4, la raie  $K_{\alpha 1}$  est environ deux fois plus intense que la raie  $K_{\alpha 2}$ . Pour les couches très minces, ces raies se superposent pour ne former qu'un seul pic apparent. Il convient donc de prendre leur valeur pondérée qui vaut 1,5418 Å.



Figure II-4 : Agrandissement du pic de diffraction Si (220) de la Figure II-2. On observe clairement les pics de diffractions produits par les raies  $K_{\alpha 1}$  et  $K_{\alpha 2}$ .

Une partie des rayons X diffractés est recueillie par un détecteur PANalytical X'Celerator. Celui-ci, basé sur la technologie RTMS (Real Time Multiple Strip), est composé de 128 canaux qui agissent comme une centaine de détecteurs. Cela permet de réduire considérablement le temps d'acquisition des diffractogrammes. L'avantage d'un tel dispositif pour l'étude des films minces est clair : on dispose d'un temps d'acquisition suffisamment court pour pouvoir suivre l'évolution d'une structure cristalline.

Un four Anton Paar HTK 1200 peut être monté sur le diffractomètre. Ce four permet de réaliser des traitements thermiques sur des échantillons de l'ordre de 1 cm<sup>2</sup> sur une gamme de température allant de 300 à 1000°C. Les recuits sont réalisés sous vide secondaire ( $\sim 10^{-4}$  Pa) obtenu avec une pompe turbomoléculaire.

L'acquisition *in-situ* de diffractogrammes au cours d'un recuit nous permet de suivre les changements de phase caractéristiques de la siliciuration du cobalt. Les pics de diffraction contiennent également de nombreuses informations sur :

- le volume de matériau formé, grâce à l'aire des pics
- les variations de déformations, grâce au déplacement des pics
- la largeur intégrale dépend à la fois de la taille des domaines diffractants (qu'on peut parfois assimiler à la taille des grains) et de la distribution de déformations à l'intérieur de ces domaines (les « microdéformations »). Dans l'hypothèse où ces dernières sont négligeables, on peut déduire directement la taille des domaines à partir de la largeur intégrale des raies de diffraction.

L'extraction de ces paramètres passe par un traitement des diagrammes de diffraction obtenus.

#### a. Extraction des informations contenues dans un diffractogramme

La Figure II-5 montre un exemple de ce traitement appliqué au pic de diffraction des plans (220) du  $\text{CoSi}_2$ : une fonction pseudo-Voigt est ajustée à chacun des pics. Cette dernière est la somme d'une Lorentzienne (*L*) et d'une Gaussienne (*G*) de même position et de même aire :

$$PV = [\eta * L + (1 - \eta) * G] + C$$
(II-2)

$$L = \frac{u_0}{1 + \left(\frac{x - a_1}{a_2}\right)^2}$$
(II-3)

$$G = a_0 * \exp\left[-\ln(2) * \left(\frac{x - a_1}{a_2}\right)^2\right]$$
(II-4)

Avec  $\eta$  un facteur de proportionnalité,  $a_0$  le maximum de la fonction,  $a_1$  la position du maximum,  $a_2$  la demi largeur à mi-hauteur et C une constante correspondant au fond continu. x représente 2 $\theta$ .



Figure II-5 : Exemple de traitement informatique des diagrammes de diffractions obtenus (pic de diffraction correspondant aux plans (220) du CoSi<sub>2</sub>). La courbe de tendance est obtenue pour  $a_0 =$  9891 u.a;  $a_1 = 47,66^\circ$ ;  $a_2 = 0,13^\circ$ ;  $\eta = 0,28$  et C = 4000 u.a.

Les paramètres contenus dans la courbe de tendance couvrent, l'intensité, la largeur à mihauteur, la position du pic, ainsi que le bruit de fond continu du signal. Ce dernier est considéré en première approximation comme étant linéaire au niveau d'un pic et retranché à la pseudo-fonction de Voigt calculée précédemment.

Il nous est également possible de suivre l'évolution de la déformation moyenne lors de la siliciuration que l'on peut calculer à partir du déplacement de la position du pic.

#### b. Relation entre la contrainte et la déformation

L'action d'un champ de contraintes sur le réseau cristallin modifie les distances interréticulaires ce qui, d'après la loi Bragg, modifie la position des raies de diffraction (cf. Figure II-6).



Figure II-6 : Influence de la contrainte sur la position des raies de diffraction X. La distance interréticulaire varie en fonction de la force (compressive ou tensile) appliquée au matériau.

Les positions des pics de diffraction nous permettent de déterminer les distances interréticulaires perpendiculaires des plans parallèles à la surface de l'échantillon. On remonte ensuite aux déformations perpendiculaires à l'échantillon ( $\varepsilon_{\perp}$ ) qui s'expriment :

$$\varepsilon_{\perp} = \frac{d - d_0}{d_0} \tag{II-5}$$

Où d est la distance interréticulaire mesurée et  $d_0$  la distance interréticulaire dans un état de référence considéré libre de toutes déformations.

Dans la suite nous sommes amenés à étudier les contraintes de cristallites de  $CoSi_2$  dont les plans (220) sont parallèles à la surface de l'échantillon. Pour cela nous nous placerons dans un référentiel défini par les vecteurs [001], [01 $\overline{1}$ ] et [011] dans lequel il est indispensable de déterminer la loi de Hooke.

On considère dans un premier temps le cas d'un monocristal de  $CoSi_2$  dont on calcule les constantes élastiques dans le référentiel selon la relation :

$$C_{ijkl} = a_{im}a_{jn}a_{ko}a_{lp}C'_{mnop} \tag{II-6}$$

Où  $C_{ijkl}$  et  $C'_{mnop}$  sont les constantes élastiques dans l'ancien et le nouveau repère. *a* correspond aux éléments de la matrice de passage entre les deux référentiels.

La loi de Hooke dans le nouveau repère s'énonce alors de la manière suivante :

$$\begin{pmatrix} \sigma_{1} \\ \sigma_{2} \\ \sigma_{3} \\ \sigma_{4} \\ \sigma_{5} \\ \sigma_{6} \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & \left(\frac{C_{11}}{2} + \frac{C_{12}}{2} + C_{44}\right) & \left(\frac{C_{11}}{2} + \frac{C_{12}}{2} - C_{44}\right) & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & \left(\frac{C_{11}}{2} + \frac{C_{12}}{2} - C_{44}\right) & \left(\frac{C_{11}}{2} + \frac{C_{12}}{2} + C_{44}\right) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{C_{11} - C_{12}}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_{1} \\ \varepsilon_{2} \\ \varepsilon_{3} \\ \varepsilon_{4} \\ \varepsilon_{5} \\ \varepsilon_{6} \end{bmatrix}$$
(II-7)

Nous verrons expérimentalement que nos films de  $CoSi_2$ , dont les plans 220 sont parallèles à la surface, existent selon quatre orientations dans le plan. Nos mesures ne nous permettant pas de les distinguer les unes des autres on choisit de moyenner la contrainte selon ces quatre variants de telle sorte que :

$$\sigma = \sigma_1 = \sigma_2 = \left(\frac{C_{11}}{2} + \frac{C_{12}}{2}\right)\varepsilon_1 + \left(\frac{C_{11}}{4} + \frac{3C_{12}}{4} + \frac{C_{44}}{2}\right)\varepsilon_2 + \left(\frac{C_{11}}{4} + \frac{3C_{12}}{4} - \frac{C_{44}}{2}\right)\varepsilon_3 \quad (\text{II-8})$$
  
Enfin en considérant que nos films sont dans un état équi-biaxial sur sur sur la loi de

Enfin en considérant que nos films sont dans un état équi-biaxial,  $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon_{//}$ , la loi de Hooke se réduit au système suivant :

$$\sigma = \left(\frac{3C_{11}}{4} + \frac{5C_{12}}{4} + \frac{C_{44}}{2}\right)\varepsilon_{//} + \left(\frac{C_{11}}{4} + \frac{3C_{12}}{4} - \frac{C_{44}}{2}\right)\varepsilon_{\perp}$$
(II-9)

$$\sigma_3 = \left(\frac{C_{11}}{2} + \frac{3C_{12}}{2} - C_{44}\right)\varepsilon_{//} + \left(\frac{C_{11}}{2} + \frac{C_{12}}{2} + C_{44}\right)\varepsilon_{\perp} = 0$$
(II-10)

Des relations II-9 et II-10 on détermine un module biaxial effectif M dans le référentiel de nos cristallites de CoSi<sub>2</sub> orientées (220) tel que  $\sigma = M \varepsilon_{//}$ :

$$M = \frac{3C_{11} + 5C_{12} + 2C_{44}}{4} - \frac{(C_{11} + 3C_{12} - 2C_{44})^2}{4(C_{11} + C_{12} + 2C_{44})} = 279 \ GPa \tag{II-11}$$

Enfin on exprime dans ce référentiel la relation entre la contrainte moyenne des cristallites de  $CoSi_2(220)$  et leur déformation perpendiculaire en fonction des constantes élastiques du  $CoSi_2$ :
$$\sigma = \left[\frac{\mathcal{C}_{11} + 3\mathcal{C}_{12} - 2\mathcal{C}_{44}}{4} - \frac{(\mathcal{C}_{11} + \mathcal{C}_{12} + 2\mathcal{C}_{44})(3\mathcal{C}_{11} + 5\mathcal{C}_{12} + 2\mathcal{C}_{44})}{4(\mathcal{C}_{11} + 3\mathcal{C}_{12} - 2\mathcal{C}_{44})}\right]\varepsilon_{\perp} \qquad (\text{II-12})$$

La relation II-12 sera utilisée au Chapitre III pour déterminer la contrainte moyenne de nos films à partir de la mesure de leur déformation perpendiculaire.

Dans le cas d'une déformation sphérique une seule mesure de déformation est nécessaire pour déterminer le tenseur de déformation. Cependant lorsque le tenseur des déformations est quelconque, il est nécessaire de mesurer la déformation dans différentes directions de l'espace.

# II.2.2 Diffractomètre 4-cercles

La méthode qui permet de mesurer les déformations dans les trois directions de l'espace est celle des  $\sin^2(\psi)$  [NOCO87]. Les mesures nécessitent l'utilisation d'un diffractomètre 4-cercles X'Pert MRD (cf. Figure II-7) où deux rotations sont possibles pour orienter l'échantillon :

- d'un angle ψ autour de l'axe qui est l'intersection du plan de diffusion et de la surface de l'échantillon
- d'un angle  $\varphi$  lorsque l'on fait tourner l'échantillon dans son plan



Figure II-7 : Représentation des angles  $\varphi$  et  $\psi$  sur un diffractomètre 4 cercles. L'optique incidente utilisée est une lentille poly capillaire, le détecteur est muni de fentes longues parallèles et d'un monochromateur en graphite.

Le positionnement en  $\varphi$  et  $\psi$  de l'échantillon permet de sonder les plans cristallins qui ne sont pas parallèles à la surface de l'échantillon.

#### a. Détermination de la contrainte par la méthode des $sin^2(\psi)$

Dans un échantillon, la déformation aux angles  $\varphi$  et  $\psi$  est donnée par la relation suivante :

$$\varepsilon_{\varphi\psi} = \frac{d_{hkl} - d_0}{d_0} \tag{II-13}$$

Elle correspond à la déformation dans une direction  $\overline{n_{hkl}}$  définie par les angles  $\varphi$  et  $\psi$  comme détaillé sur la Figure II-8.



Figure II-8 : Définition du repère de mesure  $(x_1, x_2, x_3)$  et de la direction de mesure  $\overrightarrow{n_{hkl}}$ .

La déformation  $\varepsilon_{\varphi\psi}$  mesurée dans la direction  $\overrightarrow{n_{hkl}}$  est la projection du tenseur de déformation [ $\varepsilon$ ] dans la direction  $\overrightarrow{n_{hkl}}$ .

$$\varepsilon_{\varphi\psi} = \overrightarrow{n_{hkl}} \left[ \varepsilon \right] \overrightarrow{n_{hkl}^t} \tag{II-14}$$

[ε] est le tenseur de déformation dans le repère de l'échantillon présenté sur la Figure II-8. Les composantes de la direction de mesure sont données par les cosinus directeurs :

$$\overrightarrow{n_{hkl}} = \begin{pmatrix} \cos(\varphi)\sin(\psi)\\ \sin(\varphi)\sin(\psi)\\ \cos(\psi) \end{pmatrix}$$
(II-15)

L'équation II-16 devient alors :

$$\varepsilon_{\varphi\psi} = \left(\cos^{2}(\varphi) \varepsilon_{1} + \frac{\sin(2\varphi)}{2} \varepsilon_{6} + \sin^{2}(\varphi) \varepsilon_{2}\right) \sin^{2}(\psi)$$
  
+  $\varepsilon_{3} \cos^{2}(\psi)$  (II-16)  
+  $\frac{\cos(\varphi) \varepsilon_{5} + \sin(\varphi) \varepsilon_{4}}{2} \sin(2\psi)$ 

Prenons l'exemple d'un matériau isotrope et cubique orienté (001) dans notre repère. Nous avons vu dans le Chapitre I (équation I-21) que la loi de Hooke, dans le cas des films minces, relie les déformations aux contraintes.

Des équations I-21 et II-16,  $\varepsilon_{\varphi\psi}$  s'exprime en fonction des composantes du tenseur des contraintes :

$$\varepsilon_{\varphi\psi} = \frac{1+\nu}{E} [\cos^2(\varphi)(\sigma_1 - \sigma_3) + \sin(2\varphi) \ \sigma_6 + \sin^2(\varphi)(\sigma_2 - \sigma_3)] \sin^2(\psi)$$
  
+ 
$$\frac{1}{E} [\sigma_3 - \nu(\sigma_1 - \sigma_2)]$$
(II-17)  
+ 
$$\frac{1+\nu}{E} [\cos(\varphi)\sigma_5 + \sin(\varphi) \ \sigma_4] \sin(2\psi)$$

Dans le cas où le tenseur des contraintes est exprimé dans son repère principal, les contraintes de cisaillement sont nulles et l'équation II-11 se réécrit :

$$\varepsilon_{\varphi\psi} = \frac{1+\nu}{E} \left( \sigma_{\varphi} - \sigma_3 \right) \sin^2(\psi) + \frac{1}{E} \left[ \sigma_3 - \nu(\sigma_1 - \sigma_2) \right]$$
(II-18)

Avec  $\sigma_{\varphi} = cos^2(\varphi)\sigma_1 + sin^2(\varphi)\sigma_2$  qui représente la composante normale de la contrainte s'exerçant selon la direction  $(cos(\varphi), sin(\varphi), 0)$  comme représenté sur la Figure II-8. Dans le cas d'un film mince où la contrainte est biaxiale dans le plan du film  $\sigma_3$  est nul. En supposant que la contrainte est également isotrope ( $\sigma = \sigma_1 = \sigma_2$ ) et  $\sigma_6$  est nul, l'équation II-18 se réduit à :

$$\varepsilon_{\varphi\psi} = \left[ -\frac{2\nu}{E} + \frac{1+\nu}{E} \sin^2(\psi) \right] \sigma \tag{II-19}$$

On remarque donc qu'en traçant la déformation en fonction des  $\sin^2(\psi)$  on obtient une droite dont la pente est proportionnelle à la contrainte moyenne dans le film.

De l'équation II-19 il existe une valeur  $\psi_0$  pour laquelle la déformation est nulle. Elle s'exprime comme :

$$\psi_0 = \arcsin\left(\sqrt{\frac{2\nu}{1+\nu}}\right) \tag{II-20}$$

Pour cette valeur particulière, la distance interréticulaire  $d_0$  est libre de contraintes ce qui permet d'en déduire le paramètre de maille non contraint  $a_0$  du film.

Dans le cas d'un repère défini par les vecteurs  $[00\overline{1}]$ ,  $[1\overline{10}]$  et [110],  $\psi_0$  vaut:

$$\psi_0 = \arcsin\left(\sqrt{\frac{C_{11} + 3C_{12} - 2C_{44}}{2C_{11} + 4C_{12}}}\right) = 43,53^\circ \implies \sin^2(\psi_0) = 0,47 \quad (\text{II-21})$$

## b. Réalisation de figures de pôle

Le dispositif du diffractomètre 4 cercles permet également de réaliser une cartographie des orientations présentes dans nos films par l'acquisition de figures de pôles. En pratique les distances interréticulaires de la phase étudiée étant connues, on fixe les positions de l'émetteur et du détecteur de telle sorte que les angles incidents et diffractés remplissent les conditions de la loi de Bragg pour la direction principale que l'on cherche à caractériser. Comme indiqué sur la Figure II-9, en faisant varier l'angle  $\varphi$  (de 0 à 360°) et l'inclinaison  $\psi$  (de 0 à 90°) de l'échantillon il est possible d'observer toutes les autres orientations.



Figure II-9 : Angles de rotation  $\phi$  et  $\psi$  définis dans le référentiel de l'échantillon.

Pour représenter les informations issues de cette mesure on utilise la projection stéréographique [ROGI07]. Imaginons une maille d'un cristal de silicium qui définit un repère orthonormé ( $\vec{e_1}, \vec{e_2}, \vec{e_3}$ ). On place cette maille au centre d'une sphère que l'on repère par deux points : les pôles nord et sud ; ainsi que par deux axes de rotation  $\varphi$  et  $\psi$ . Un plan passant par le centre de la sphère, et perpendiculaire à l'axe nord-sud, est également défini et leur intersection donne un « grand cercle » (cf. Figure II-10).



Figure II-10 : Schéma d'une maille cristalline au centre de la sphère.  $P_1$  correspond au pôle du plan ( $e_1$ ,  $e_2$ ) et  $Q_1$  au pôle du plan ( $e_2$ ,  $e_3$ ).

Supposons que la surface supérieure de la maille est actuellement le plan (100). Un faisceau de rayons X arrive sur la maille avec un angle d'incidence  $\theta$  tel que la condition de Bragg soit remplie pour les plans (110). Un détecteur est placé de telle sorte qu'il enregistre un pic de diffraction à 2 $\theta$ . La droite perpendiculaire aux plans diffractant coupe la sphère en un point que l'on va appeler pôle. Plus particulièrement ce pôle va correspondre uniquement aux plans (110) du cristal : il est donc appelé pôle 110.



Figure II-11 : Simulation de la figure de pôle 110 du silicium monocristallin (100). Obtenue grâce au logiciel CaRIne Cristallographie 3.1.

Comme on peut l'observer sur la Figure II-11, en appliquant des rotations en  $\varphi$  et  $\psi$  à la maille on ne retrouve de pics de diffractions correspondant aux plans (110) que pour des valeurs discrètes de  $\varphi \pm n * 45^{\circ}$  (n entier).

Finalement on a construit une sphère recouverte des pôles caractéristiques de l'orientation du cristal. A cette étape, la figure de pôles est obtenue par projection stéréographique qui consiste en l'intersection entre le grand cercle et la projection des pôles par rapport au pôle sud.

Les figures de pôles ont des caractéristiques différentes en fonction du type de texture présente dans l'échantillon (cf. Figure II-12). Comme représenté sur la figure, les textures les plus courantes sont :

- une texture aléatoire : dans le cas où les grains sont orientés aléatoirement dans toutes les directions, l'intensité est constante mais non nulle.
- une texture de fibre : correspond à des grains dont les mêmes familles de plans sont parallèles à la surface mais orientées aléatoirement dans ce plan. Cela se traduit par la présence d'anneaux sur la figure de pôle.
- l'axiotaxie : correspond à l'alignement de plans de la couche mince avec ceux du substrat qui possèdent le même espacement. Cela se traduit sur la figure de pôle par la présence d'anneaux autour des pôles correspondant aux plans qui s'alignent à l'interface. L'axiotaxie a été mise en évidence par Detavernier at al.[DÖJS03]
- l'épitaxie : dans le cas d'un monocristal, la figure de pôle est constituée de points. De plus si un pôle est présent en phi et psi = 0° on peut en plus dire que cette orientation est parallèle à la surface du substrat et en tirer des relations d'épitaxie. Elle a été observée à l'aide des figures de pôles dans le cas du CoSi<sub>2</sub> par Özcan et al. [OZCA04] et De Keyser et al.[KDJL10]



Figure II-12 : Schéma des différents types de textures observables sur des couches minces (provient de la thèse de S. Gaudet [GAUD11]).

Réaliser des figures des pôles est très couteux en temps. Avec ce dispositif une figure de pôle complète est obtenue en un peu moins de 24h. C'est donc une technique qui ne peut pas être réalisée de manière *in-situ* en laboratoire. Utilisée de manière *ex-situ*, elle nous permettra d'étudier l'évolution de la texture des couches de  $CoSi_2$  au cours de recuits isothermes.

# II.3. Spectroscopie de masse d'ions secondaires (SIMS)

Le SIMS est une technique utilisée pour la détermination de la composition chimique d'un matériau. La surface de ce dernier est bombardée à l'aide d'un faisceau focalisé d'ions primaires qui vont éjecter des ions dits secondaires de la surface. Ces ions secondaires sont ensuite analysés à l'aide d'un spectromètre de masse afin de déterminer leur composition élémentaire. Lors de l'analyse, la pulvérisation des atomes proches de la surface creuse un cratère ce qui permet de déterminer la composition de la couche en fonction de sa profondeur [MABE05].

Comme schématisé sur la Figure II-13, un spectromètre de masse d'ions secondaires se compose généralement de :

- 1. un canon d'ions primaires
- 2. une colonne d'ions primaires
- 3. une chambre sous ultra vide
- 4. un analyseur de masse, qui sépare les ions en fonction du rapport de leur charge sur leur masse
- 5. un détecteur d'ions

Le canon d'électrons primaires (1 ou 2) génère un faisceau d'électrons qui sont accélérés et focalisés (3) vers la surface dans la colonne d'ions primaires. L'échantillon est disposé dans la chambre sous ultra-vide : celui-ci doit avoisiner les  $10^{-4}$  Pa pour éviter que les ions secondaires n'entrent en collision avec les particules présentes dans la chambre lors de la mesure. Lors de leur collision avec la surface, les ions primaires éjectent des ions secondaires provenant de l'échantillon (4) qui sont ensuite collectés à l'aide de lentilles électrostatiques (5). Ils sont ensuite filtrés en fonction de leur masse atomique (6) et projetés sur un multiplicateur d'électrons (7) ou une caméra CCD (8).



Figure II-13 : Vue schématique d'un SIMS Cameca IM 6f [MUVE12]

Cette technique mesure donc une intensité (nombre d'ions par unité de temps) en fonction du temps de pulvérisation. Il est donc nécessaire de traiter ces résultats pour traduire l'intensité en concentration et le temps en profondeur.

#### **II.3.1** Calibration en concentration

La conversion de l'intensité est obtenue par un facteur de proportionnalité : le Relative Sensitivity Factor (RSF). Ce dernier est déterminé expérimentalement grâce à l'utilisation d'échantillons standards. Ce sont des échantillons de la même composition (dans une même matrice) que celui que l'on cherche à caractériser et contenant une concentration connue de l'élément à mesurer. Le coefficient ainsi déterminé n'est valable que pour un élément et uniquement pour cette matrice. La concentration est alors donnée par la relation suivante :

$$C(Z) = RSF * \frac{S(Z)}{S(référence)}$$
(II-22)

Où C(Z) représente la concentration de l'élément Z à analyser, S(Z) est l'intensité du signal relatif à l'élément Z, S(référence) est l'intensité du signal relatif de l'échantillon standard.

#### **II.3.2** Calibration en profondeur

Il est également nécessaire de convertir le temps de bombardement en profondeur. La vitesse d'érosion dépend du faisceau primaire et des caractéristiques de l'échantillon. Pour un matériau donné la vitesse d'érosion est supposée constante. Pour convertir le temps de pulvérisation en profondeur, il est nécessaire de mesurer la profondeur du cratère créé après un certain temps. Cette dernière a été obtenue à l'aide d'un profilomètre KLA Tencom Alphastep IQ. Il est ensuite possible de calculer une vitesse d'érosion qui permet de convertir le temps de pulvérisation en profondeur.



Figure II-14 : A gauche, un spectre SIMS après acquisition. A droite, l'expression de ce spectre sous forme de la concentration en fonction de la profondeur est rendue possible grâce à la calibration. Ces spectres correspondent à une implantation d'arsenic (70 keV, 2,5<sup>10<sup>15</sup></sup> at/cm<sup>2</sup>) dans un substrat de silicium.

Le SIMS possède une très bonne sensibilité et convient parfaitement à l'étude des contaminants et dopants. La limite de détection est comprise entre  $10^{13}$  et  $10^{16}$  at/cm<sup>3</sup> en fonction des espèces et des conditions expérimentales. Ainsi cette technique est tout à fait adaptée à la quantification des dopants (As, B, P) présents dans le siliciure après réaction avec le silicium dopé. La redistribution des profils de dopants engendrés par la siliciuration pourra ainsi être étudiée.

## **II.3.3** Limitations

Cette méthode souffre de quelques limitations telles les effets de matrice et le mixage collisionnel. Ce dernier, illustré en Figure II-15, est dû aux cascades de collisions engendrées par les ions primaires qui peuvent repousser plus en profondeur des atomes initialement à la

surface. Ainsi la chute exponentielle de la concentration peut être mesurée. La pente de cette décroissance est d'autant plus faible que l'énergie des ions primaires est élevée et que leur incidence s'approche de la normale.



Figure II-15 : Schéma de la modification des profils SIMS due au mixage collisionnel

En ce qui concerne les effets de matrice, le signal détecté dépend du nombre d'atomes pulvérisés par ion incident et du rendement d'ionisation. Ces paramètres dépendent de la composition de la matrice et un changement de composition peut donc altérer la signification des profils de concentrations. Il est admis que si la concentration de l'élément analysé est supérieure à 1 at.%, il participe à l'effet de matrice et le signal mesuré ne varie plus linéairement avec la concentration.

Les résultats SIMS présents dans cette thèse ont été réalisés avec un SIMS dynamique Cameca IMS 7f. Pour l'analyse de l'arsenic et du phosphore, des ions primaires de césium (Cs<sup>+</sup>) sont bombardés avec une énergie de 9 keV. Dans le cas du bore, des ions primaires de dioxygène ( $O_2^+$ ) sont utilisés et bombardés avec une énergie d'impact de 3 keV. En effet, l'utilisation d'un faisceau primaire d'oxygène augmente significativement les rendements d'ions positifs (comme le bore) alors que sous l'effet d'ions négatifs de césium, on augmente le rendement d'ions négatifs. Les surfaces analysées font 250\*250 µm<sup>2</sup>. Les analyses ont été réalisées sur la plateforme CIMPACA par du personnel du RCCAL.

# II.4. Technology Computer Aided Design (TCAD)

La simulation numérique désigne un procédé selon lequel un programme informatique est exécuté afin de reproduire virtuellement des phénomènes physiques. Par exemple, la simulation de Fermi-Pasta-Ulam (FPU) fut la première « expérience virtuelle » [FPUT55]. Elle étudiait la répartition à long terme de l'énergie d'un système dynamique unidimensionnel de 64 masses couplées entre elles par des ressorts harmoniques et perturbés par une faible anharmonicité, sachant qu'un seul mode du système est initialement excité.

Les simulations numériques reposent sur la mise en œuvre de modèles théoriques ainsi que sur des interfaces graphiques permettant la visualisation des résultats des calculs par des images de synthèse. Ces simulations informatiques sont rapidement devenues incontournables pour la modélisation des systèmes naturels en physique, chimie et biologie, mais également des systèmes humains en économie et en science sociale.

En microélectronique, différents types de simulations numériques de lois physiques à différentes échelles sont utilisés :

- la simulation *ab-initio* qui utilise une description atomistique pour simuler la matière
- la simulation par éléments finis pour les simulations à l'échelle d'un transistor
- la simulation analytique, utilisant des modèles SPICE (Simulation Program with Integrated Circuit Emphasis) pour des simulations à l'échelle des circuits électroniques

Avec la TCAD, on cherche à résoudre les modèles qui décrivent les phénomènes physiques mis en jeu dans la fabrication et le fonctionnement d'un composant microélectronique. Cependant, un même phénomène peut être décrit par différents modèles (par exemple la Figure II-16 compare différents modèles de transport) que l'on peut distinguer en deux catégories :

• Quantiques, qui s'appuient complètement sur la mécanique quantique pour la description d'un système physique.

• Classique et Semi-classique, moins précis mais avec un temps de calcul inférieur aux simulations quantiques.



Figure II-16 : Comparaison de la précision et vitesse de calcul de différents modèles de transport selon l'approche quantique ou semi-classique. [VAGO02]

Les simulations TCAD actuelles reposent essentiellement sur une description semi-classique qui reste la méthode la plus adaptée en termes de précision des résultats et de vitesse de calcul pour la microélectronique. Dans le cas des approches locales, il est cependant nécessaire de considérer d'autres méthodes, telles les simulations *ab-initio* par exemple.

Autant que possible les modèles utilisés en TCAD sont physiques, c'est-à-dire que les phénomènes sont modélisés selon des lois de la physique déjà établies. Cela leur procure l'avantage de donner des informations locales qu'il est à l'heure actuelle impossible de mesurer. Dans le cas où la physique des phénomènes est inconnue, il est nécessaire d'avoir recours à des modèles empiriques. Dans ces derniers, la relation entre les variables du modèle et le phénomène est purement expérimentale. Le modèle est alors l'expression mathématique qui reproduit au mieux les mesures expérimentales.

Les modèles physiques sont souvent décrits par des équations aux dérivées partielles (comme l'équation de Poisson pour l'électrostatique ou l'équation de Fick pour la diffusion) dont la résolution directe dans leur forme non linéaire en deux ou trois dimensions n'est pas possible analytiquement. Pour cela il est nécessaire d'avoir recours à l'analyse numérique.

De nos jours, la réalisation d'un circuit intégré nécessite plusieurs centaines d'étapes complexes de lithographie, gravures, dépôts, implantations, recuits, et autres se traduisant par un temps de fabrication de plusieurs mois. Les simulations TCAD quant à elles ne nécessitent que quelques heures et peuvent être utilisées de manière prédictive pour soutenir la réalisation de nouvelles technologies permettant ainsi de réduire le temps de cycle de développement. Elles sont donc financièrement intéressantes car elles permettent de diminuer le nombre de plaquettes de silicium utilisées pour le développement d'une technologie.

Les simulations TCAD permettent aussi d'optimiser des technologies déjà existantes. Ce dernier point peut par exemple passer par l'optimisation du procédé de fabrication afin de réduire la capacitance parasite à la jonction source/drain d'un transistor PMOS [SHI08].

Enfin, la TCAD peut permettre la résolution de défaillances d'un produit. Grâce aux outils TCAD, les problèmes de fiabilité des composants, liés entre autres aux problèmes thermomécaniques et d'électromigration [PTXA12], peuvent être quantitativement étudiés.

Le développement des simulateurs de procédés a commencé par le développement d'un programme de l'université de Stanford (Stanford University Process Modeling). L'amélioration des modèles a abouti à la création des simulateurs SUPREM II et SUPREM II qui ont été commercialisés pour la première fois par la société Technology Modeling Associates (TMA), fondée en 1979. TMA a continué d'améliorer le simulateur en proposant une nouvelle version appelée TSUPREM4 en 1992. TSUPREM4 a continué d'être amélioré suite au rachat de TMA par Avanti qui propose son simulateur Taurus. SUPREM a également été commercialisé par Silvaco qui a alors développé le simulateur ATHENA.

En parallèle, d'autres simulateurs de procédés ont été développés comme TESIM (pour la simulation 1D) et DIOS (pour la simulation 2D) par Integrated Systems Engineering (ISE). ISE a ensuite commercialisé la première version du simulateur FLOOPS (Florida Object Oriented Process Simulator) en 2002. En 2004, ISE est racheté par la société Synopsys qui propose depuis 2005 un simulateur de procédé combinant Taurus et TSUPREM4 dans la

plateforme FLOOPS au sein du simulateur de procédé Sentaurus Process (SProcess). A ce jour Synopsys est largement utilisé au sein de l'industrie de la microélectronique.

Au cours de cette thèse, les simulations sont effectuées en utilisant SProcess<sup>®</sup>, un simulateur de procédés, capable de reproduire les procédés d'implantations, de dépôt, de gravure, et de recuit généralement utilisés dans la conception de composants microélectroniques. Les dépôts et gravures sont uniquement réalisés par un jeu de construction géométrique de la structure initiale. Cet outil permet, par exemple, la simulation en trois dimensions du procédé de fabrication d'une structure CMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor) [EBTH11].

#### II.4.1 SProcess, simulateur de procédés

Dans le cas des simulations des procédés, elles sont réalisables en deux et trois dimensions (comme montré sur la Figure II-17) pour la simulation de différents composants électroniques (CMOS, FinFET,...).



Figure II-17 : Simulation 2D (à gauche) d'un CMOS via SProcess. Structure 3D (à droite) d'un NMOS construite avec Structure Editor.

Ces simulations passent par la résolution des équations de modèles physiques par la méthode des éléments finis. Celle-ci discrétise la structure que l'on souhaite simuler en plusieurs domaines qui vont former un maillage (cf. Figure II-18).



Figure II-18 : Maillage du pied de l'espaceur de la simulation 2D de la Figure II-17.

Cette approche permet de résoudre les équations aux dérivées partielles des différents modèles dont on cherche une solution approchée mais fiable. La précision des simulations va dépendre de la finesse du maillage appliqué à la structure. Chaque intersection du maillage correspond à un nœud où les équations sont résolues. Plus leur nombre est important et meilleure est la résolution spatiale du résultat. Cependant le temps de calcul de la simulation augmente proportionnellement avec le nombre de nœuds utilisés. La diminution du nombre de nœuds permet donc de réduire le temps de calcul des simulations, mais augmente l'imprécision du résultat final et le risque de divergence lors de la résolution. Un des avantages majeurs de cette technique est la possibilité d'augmenter le nombre de domaines uniquement là où des résultats précis sont attendus et de le diminuer là où la précision est moins critique. Les principales limites des simulations TCAD sont donc liées à la précision du maillage ainsi qu'aux approximations faites dans les modèles utilisés.

#### **II.4.2** Simulation d'un procédé de fabrication simplifié d'un transistor

On présente dans la suite les étapes clés de la simulation d'un procédé de fabrication d'un transistor. La simulation débute par la création d'un bloc de silicium représentant le substrat de silicium monocristallin (100) en début de chaine de production (cf. Figure II-19).



Figure II-19 : Départ de la simulation : un bloc de silicium à partir duquel le simulateur va réaliser un transistor à l'aide d'opérations de gravures, dépôts, implantations, recuits.

Son épaisseur est de 5 µm et choisie pour éviter que les contraintes ne relaxent par la surface inférieure du silicium. Des tranchées sont réalisées dans le silicium afin d'isoler chaque transistor entre eux. Ces tranchées d'isolation sont oxydées puis remplies par un dépôt d'oxyde comme obtenu sur la Figure II-20. L'oxyde de grille du transistor est formé à cette étape.



Figure II-20 : Réalisation de tranchées d'isolation par gravure, oxydation et dépôt d'oxyde d'un substrat de silicium en simulation avec SProcess

Après de nombreuses étapes d'implantations et de recuits, du silicium qui va servir à réaliser les grilles des transistors est ensuite déposé (cf. Figure II-21). Contrairement au substrat, ce silicium est polycristallin.



Figure II-21 : Dépôt d'un film de silicium polycristallin

Le polysilicium est déposé et gravé selon un masque, ce qui laisse apparaitre sur la Figure II-22 la base de la grille du transistor.



Figure II-22 : Réalisation d'une grille par gravure du film de silicium polycristallin déposé précédemment

S'ensuit l'implantation de dopants dans les zones source et drain ainsi que des dépôts et gravures respectivement d'oxyde et de nitrure afin de réaliser des espaceurs sur les flancs de la grille (cf. Figure II-23).



Figure II-23 : Implantation des zones source et drain et création d'espaceurs par dépôt et gravure respectivement d'oxyde et de nitrure.

Vient ensuite, dans le procédé de fabrication, l'ouverture des zones source/drain par gravure de la couche d'oxyde présente à la surface puis l'étape de siliciuration. La simulation de la siliciuration du cobalt est abordée au Chapitre IV à partir de la structure d'un transistor déjà réalisée sous SProcess.

## **II.4.3** Simulation de la siliciuration dans SProcess

SProcess possède son propre modèle pour la siliciuration basé sur le modèle de la diffusion réaction selon Deal et Grove [DEGR65]. Celui-ci a été pour la première fois introduit dans SProcess pour la siliciuration du titane et est schématisé sur la Figure II-24.



Figure II-24 : Schéma de modélisation de la croissance de TiSi<sub>2</sub> dans SProcess [SYNO10].

Ce modèle prévoit, lors de la mise en contact du titane avec le silicium, la création d'une épaisseur de 1,5 nm de TiSi<sub>2</sub> natif entre les deux matériaux. C'est à travers celui-ci que la

croissance du siliciure se fait en considérant la diffusion du silicium et se décompose en trois étapes :

- 1. une réaction à l'interface  $Si/TiSi_2$  où le silicium se dissout dans le  $TiSi_2$ .
- la diffusion du silicium à travers la couche de TiSi<sub>2</sub> déjà formée : La diffusion du silicium est régie par la loi de Fick.
- 3. une réaction entre le silicium et le titane à la seconde interface :

Ce modèle a ensuite été étendu à la siliciuration du tungstène, du nickel et du cobalt. Cela signifie que par défaut la formation du CoSi<sub>2</sub> est simulée suivant la réaction directe du film de cobalt avec le silicium : Co+2Si  $\rightarrow$  CoSi<sub>2</sub> à partir de la diffusion de Si dans CoSi<sub>2</sub>. Contrairement à la littérature détaillée dans le Chapitre I, ce modèle ne prévoit donc, ni les deux réactions mises en jeu dans la formation de CoSi<sub>2</sub>, ni la diffusion du cobalt, ni la croissance séquentielle des siliciures de cobalt. Ces points représentent donc des limitations de ce modèle, ils empêchent notamment la simulation du procédé SALICIDE qui requiert la formation séquentielle de CoSi et CoSi<sub>2</sub>.

# **II.5.** Conclusions

Au cours de chapitre ont été détaillés les différents dispositifs expérimentaux et outil de simulation qui nous permettront d'étudier les siliciures de cobalt dans les prochaines parties :

- La diffraction X *in-situ* nous permettra de suivre la croissance du disiliciure de cobalt ainsi que les évolutions de contraintes.
- La corrélation de ces mesures avec la morphologie du silicitre observée par microscopie électronique par transmission (MET) permettra également la détermination des différents régimes de croissance.
- Les mesures de diffraction X *ex-situ* rendront possible la détermination de la composition des phases silicitées observées. L'utilisation d'un diffractomètre quatre cercles nous permettra également de caractériser la texture des silicitres.
- Le SIMS permettra de déterminer les profils de distribution des dopants dans les films de siliciures.
- Enfin, l'introduction de ces résultats en TCAD nous permettra de simuler la siliciuration pour les composants microélectroniques.

# II.6. Références

[DEGR65]	B. E. Deal and A. S. Grove, "General Relationship for the Thermal
	Oxidation of Silicon," Journal of Applied Physics, vol. 36, no. 12, p.
	3770, 1965.
[DÖJS03]	C. Detavernier et al., "An off-normal fibre-like texture in thin films
	on single-crystal substrates," Nature, vol. 426, no. 6967, pp. 641-645,
	2003.
[EBTH11]	Z. Essa et al., "3D TCAD simulation of advanced CMOS image
	sensors," IEEE Simulation of Semiconductor Processes and Devices
	(SISPAD), 2011 International Conference, pp. 187–190, 2011.
[FPUT55]	E. Fermi, J. Pasta, S. Ulam, and M. Tsingou, "Studies of Nonlinear
	Problems," Document Los Alamos 1940, pp. 490-502, 1955.
[GAUD11]	S. Gaudet, "Etude de l'impact de la texture sur la réaction en phase
	solide du Ni avec le Si," PhD, 2011.
[KDJL10]	K. De Keyser, C. Detavernier, J. Jordan-Sweet, and C. Lavoie,
	"Texture of CoSi <sub>2</sub> films on Si (111),(110) and (001) substrates," Thin
	Solid Films, vol. 519, no. 4, pp. 1277-1284, 2010.
[MABE05]	H. Mazille and G. Beranger, "Approche scientifique des surfaces.
	Caractérisation et propriétés," Techniques de l'ingénieur Traitements
	de surface des métaux : contexte et gestion environnementale, vol.
	TIB502DUO, no. m1425, 2005.
[MUVE12]	P. Mueller and J. Vervoort,
	"http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/technique
	s/SIMS.html," 2012.
[NOCO87]	I. C. Noyan and J. B. Cohen, Residual stress: measurement by
	diffraction and interpretation. Springer-Verlag, 1987.
[OZCA04]	A. S. Özcan, "Axiotaxy of $CoSi_2$ thin films on Si(100) substrates and
	the effects of Ti alloying," Journal of Applied Physics, vol. 95, no. 12,
	p. 8376, 2004.
[PTXA12]	P. Pfäffli et al., "TCAD for reliability," Microelectronics Reliability,
	vol. 52, no. 9–10, pp. 1761–1768, 2012.

[ROGI07]	J. J. Rousseau and A. Gibaud, Cristallographie géométrique et		
	radiocristallographie: cours et exercices corrigés. Paris: Dunod,		
	2007.		
[SHI08]	X. Shi, "Solid-State and Integrated-Circuit Technology," IEEE		
	ICSICT 2008. 9th International Conference, 2008.		
[SYNO10]	Synopsys©, "Sentaurus Process 2010.03," 2010.		
[VAGO02]	D. Vasileska and S. M. Goodnick, "Computational electronics,"		
	Materials Science and Engineering: R: Reports, vol. 38, no. 5, pp.		
	181–236, 2002.		

**CHAPITRE III - La croissance des siliciures de cobalt** ultraminces : texture, cinétique de formation et contraintes

III.1	Introduction	
III 2	Description des échantillans de CaSi et procédures de requit utilisées	nour le
formatio	n de CoSi <sub>2</sub> à partir de CoSi	
III.3	Evolution de la texture des films de CoSi <sub>2</sub>	97
III.3.1	Simulations des figures de pôles d'orientations cristallines de CoSi <sub>2</sub>	
a.	Substrat de silicium orienté [100]//n	
b.	Cristal de CoSi <sub>2</sub> orienté [220]// $\vec{n}$	100
c.	Cristal de CoSi <sub>2</sub> orienté [221]// $\vec{n}$	101
d.	Cristal de CoSi <sub>2</sub> orienté $[353]//\vec{n}$	102
e.	Cristal de CoSi <sub>2</sub> orienté $[111]//\vec{n}$	103
III.3.2	Evolution de la texture de CoSi <sub>2</sub> recuit en four pour 50 nm	104
III.3.1	Texture de films de CoSi <sub>2</sub> obtenus par RTP	106
III.3.2	Discussion	108
III.4	Cinétique de formation de films fins de CoSi <sub>2</sub>	110
III.4.1	Cinétique de formation de CoSi <sub>2</sub> pour 50 nm de cobalt	111
a.	Premier régime de croissance	112
b.	Second régime de croissance	
c.	Influence du dopage sur la cinétique de croissance de CoSi <sub>2</sub>	
III.4.2	Influence de l'épaisseur sur la cinétique de formation de CoSi <sub>2</sub>	128
III.4.3	Discussion	133
III.5	Evolution des contraintes dans CoSi2 au cours de sa formation	138
III.5.1	Evolution des contraintes lors d'isothermes pour 50 nm de cobalt	138
III.5.2	Influence de l'épaisseur sur les contraintes dans CoSi2	142
III.5.3	Discussion	144

# III.1 Introduction

La réaction à l'état solide entre le cobalt et le silicium est étudiée depuis une trentaine d'années. Certaines de ces études portent sur les films minces (quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur) et concernent : l'évolution des contraintes [RIVE05, STWM99], l'influence des couches d'encapsulation sur la croissance [DETA04, DMCM00, LINL84, LNPL85], les alliages [BKDV10, LCHJ02], l'orientation cristalline des films [DRMM01, KSDM11], l'influence d'une barrière de diffusion sur la croissance [DELM04, DMBR02, XVSV09], les propriétés électriques [CHRR92]. Cependant, les cinétiques de croissance des siliciures de cobalt ont été déterminées pour des épaisseurs de plusieurs centaines de nanomètres [HEPE85, HOVE86], alors que des épaisseurs de quelques dizaines de nanomètres sont désormais utilisées en microélectronique. Dans les parties suivantes, nous étudions donc les évolutions de la texture, la cinétique et les contraintes lors de la formation de  $CoSi_2$  à partir de films de CoSi < 100 nm. La première partie est consacrée à la description des échantillons de CoSi ainsi qu'aux techniques utilisées pour la formation de  $CoSi_2$ .

# III.2 Description des échantillons de CoSi et procédures de recuit utilisées pour la formation de CoSi<sub>2</sub> à partir de CoSi

Dans un premier temps des plaquettes de silicium (100) sont nettoyées à l'aide d'une solution d'acide fluorhydrique (HF). Ensuite, des dépôts de différentes épaisseurs de cobalt, encapsulées par 10 nm de nitrure de titane (TiN) pour protéger le cobalt de l'oxygène ambiant, sont réalisés par pulvérisation cathodique. Ces films sont alors recuits lors d'un RTP à 530 °C pendant 30 s. Les différentes épaisseurs déposées sont récapitulées dans le Tableau III-1.

Substrat	Epaisseurs de cobalt (nm)	<b>Recuit de formation</b>
Si (100) non dopé	50	
	40	
	30	RTP 530 °C 30 s
	20	
	10	

Tableau III-1 : Description des échantillons réalisés pour l'étude de l'influence de l'épaisseur sur la formation de CoSi<sub>2</sub>.



Figure III-1 : Diagrammes de diffraction X des échantillons de 50, 30, et 10 nm de cobalt après un RTP à 530 °C. L'indexation de ces diffractogrammes est réalisée selon la fiche JCPDS 03-065-3296 du CoSi.

La nature des phases présentes dans les échantillons ainsi obtenus est déterminée par leurs diffractogrammes X (balayage en configuration symétrique  $\theta$ -2 $\theta$  à  $\psi$  = 0°) (cf. Figure III-1). Ces échantillons sont caractérisés par les pics 110, 111, 210, 311 du CoSi et 200 du TiN. L'augmentation du pic du TiN 200 avec la diminution de l'épaisseur de cobalt est probablement due à une évolution de la texture du TiN lorsqu'il est déposé sur des épaisseurs plus fines de cobalt.

Les épaisseurs moyennes de ces films de CoSi sont mesurées sur les coupes MET et reportées dans le Tableau III-2.



Figure III-2 : Images des échantillons de trois épaisseurs de Co déposées sur Si (100) après RTP 530°C obtenue en microscopie électronique en transmission (MET).

Substrat	Epaisseurs de cobalt (nm)	Epaisseurs de CoSi (nm)
Si (100) non dopé	50	94±8
	30	60±5
	10	20±3

Tableau III-2 : Epaisseurs moyennes de CoSi obtenues par RTP 530 °C 30 s pour trois épaisseurs de cobalt

Ces épaisseurs sont en accord avec les épaisseurs déduites de l'épaisseur initiale de cobalt déposé (le facteur d'épaisseur attendu est de 1,98 comme décrit dans le Chapitre I). Un empilement de deux couches est visible en surface du silicium. La plus fine, de 10 nm d'épaisseur, correspond au TiN, la plus épaisse au CoSi. Ces trois couches de CoSi présentent une structure colonnaire des grains dont la largeur varie en fonction de l'épaisseur :

- de 50 à 100 nm pour 50 nm de cobalt déposé
- de 20 à 50 nm pour 30 nm de cobalt
- de 10 à 40 nm pour 10 nm de cobalt

Les rugosités des films de CoSi sont également mesurées à partir des coupes MET de ces échantillons. Pour chacune de ces coupes MET, la variation de la position de l'interface est extraite sous forme de courbe. Pour la quantifier, on se sert de la rugosité RMS (pour rugosité « Root Mean Square ») notée  $R_q$ . Celle-ci correspond à la moyenne quadratique des écarts de hauteur ( $r_j$ ) par rapport à la ligne moyenne et est obtenue par le calcul suivant :

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} r_j^2}$$
(III-1)

L'évolution de la rugosité de l'interface CoSi/Si en fonction de l'épaisseur initiale de cobalt est représentée sur la Figure III-4 et montre une augmentation de la rugosité avec l'épaisseur.



Figure III-3 : Evolution de la rugosité de l'interface CoSi/Si en fonction de l'épaisseur de cobalt déposé.

A partir de ces échantillons la formation de  $CoSi_2$  est réalisée selon deux techniques expérimentales :

<u>Recuits par RTP</u>: Les films de CoSi sont recuits lors d'un RTP à 830 °C pendant 30 s, ce procédé correspond à la formation de CoSi<sub>2</sub> en microélectronique pour le nœud technologique de 90 nm. La présence de la phase CoSi<sub>2</sub> est confirmée par la mesure de diffraction X *ex-situ* (balayage en configuration symétrique θ–2θ à ψ = 0°) de la Figure III-4.



Figure III-4 : Diffractogrammes X *ex-situ* des échantillons de CoSi<sub>2</sub> obtenus par deux RTP (530 °C + 830 °C) à partir de cinq épaisseurs de Co différentes.

 <u>Recuits en four :</u> Ces échantillons sont recuits en four à 500, 515, 525, 550 et 575 °C. Les montées en température sont réalisées avec des rampes de 10 °C/min. Les échantillons sont maintenus à ces températures durant plusieurs dizaines d'heures pendant lesquelles les pics de diffraction du CoSi et CoSi<sub>2</sub> sont enregistrés (cf. Figure III-5). Plus de détails sur les conditions expérimentales de ces recuits sont disponibles dans le Chapitre II. Le recuit en four nous permet de suivre en continu la formation de  $CoSi_2$ . L'utilisation de la DRX est un choix intéressant de technique *in-situ* puisque les pics de diffraction nous renseignent sur le volume de la phase formée, sur les déformations ainsi que sur la texture des films de  $CoSi_2$ . Cependant, l'évolution de l'intensité peut également être caractéristique d'un changement d'orientation des domaines cristallins des films.



Figure III-5 : pics de diffraction du CoSi et CoSi<sub>2</sub> acquis lors d'une isotherme à 500 °C pour 50 nm de cobalt déposé

Afin de déterminer auquel de ces deux phénomènes (volume ou texture) l'augmentation de l'intensité des raies de diffraction est associée, il est nécessaire de vérifier s'il y a une évolution de la texture des films de  $CoSi_2$  lors des recuits isothermes en four.

#### **III.3** Evolution de la texture des films de CoSi<sub>2</sub>

Afin de déterminer l'évolution de la texture de  $CoSi_2$ , nous analysons trois recuits en four à 500 °C pendant 3600, 21600 et 115200 s pour une épaisseur de 50 nm de Co déposée. On nomme respectivement ces échantillons #1, #2 et #3. La texture de l'échantillon #1 est obtenue à partir de figures de pôles déterminées par DRX. Nous la comparons par la suite à celle des deux autres échantillons.

Sur la Figure III-6 est représentée la figure de pôle 220 du  $\text{CoSi}_2$  obtenue à 2 $\theta$  (CoSi<sub>2</sub> 220) = 48,1 ° pour l'échantillon #1. Les gammes angulaires sondées comprennent  $\phi$  [0°,360°] et  $\psi$  [0°, 86°].



Figure III-6 : Figure de pôles 220 du CoSi<sub>2</sub> obtenu en recuit four à 500 °C pendant 3600 s (#1) (dépôt de 50 nm de cobalt).

Ce film présente une forte texture comme en attestent les nombreux pôles présents. On observe les orientations de CoSi<sub>2</sub> suivantes :

• Les quatre pôles les plus intenses correspondent à la contribution du substrat de silicium (100) monocristallin

- La présence d'un pôle central indique que des plans (110) du CoSi<sub>2</sub>, sont parallèles à la surface
- Les pôles situés à ψ = 20° correspondent à des plans (220) du CoSi<sub>2</sub> désorienté de 20° par rapport à la surface. On trouve un écart de 19,5° entre les plans (220) et (221), ce qui signifie que certains grains de CoSi<sub>2</sub> sont orientés de telle sorte que les plans (221) sont parallèles à la surface. c'est-à-dire que la direction [221] est parallèle à la normale au plan ( [221]//n ).
- On observe également des pôles à 30° qui, selon le même raisonnement fait pour les plans (221), peuvent correspondre à des plans (353) parallèles à la surface ( [353]// n )
- On observe une forme rectangulaire reliant les pics les plus intenses qui ne correspond à aucun type de texture connue et est probablement due à la présence de pôles, se situant à ψ = 35°, proches les uns des autres. Un tel angle par rapport aux plans (220) correspond aux plans (111) du CoSi<sub>2</sub>. Ces pôles peuvent correspondre à des cristaux de CoSi<sub>2</sub> dont les plans (111) sont parallèles à la surface ( [111]//n )

Cette figure de pôle présente également deux axes de symétrie en  $\varphi$  [0°, 180°] et  $\varphi$  [90°, 270°]. On s'attend donc à ce que, par exemple, les pôles situés à  $\psi$  = 20° et  $\varphi$  = 0, 90, 180 et 270° correspondent à la même famille de plans mais désorientée de k\*90° dans le plan. Cette information est à considérer lors de la simulation des figures de pôles de CoSi<sub>2</sub>.

## III.3.1 Simulations des figures de pôles d'orientations cristallines de CoSi<sub>2</sub>

Les figures de pôles 220 du  $CoSi_2$  sont simulées pour chaque orientation particulière afin de les comparer avec la figure de pôles expérimentale. Nous évaluons respectivement les figures de pôles du substrat et d'un cristal de  $CoSi_2$  orienté selon les directions [220], [221], [353] et [111], c'est-à-dire que les plans (220), (221), (353) et (111) sont parallèles à la surface de l'échantillon.

## a. Substrat de silicium orienté $[100]//\vec{n}$

Les positions des quatre pôles les plus intenses sont recensées dans le tableau suivant :

ψ (°)	φ (°)
45	45
45	135
45	225
45	315

On réalise, dans les mêmes conditions, une figure de pôle à l'angle de Bragg du  $CoSi_2$  220 d'un échantillon de silicium (100) sur lequel un dépôt de 10 nm de TiN a été réalisé (cf. Figure III-7), c'est-à-dire en l'absence de siliciure.



 $\label{eq:Figure III-7:a} Figure i figure de pôle expérimentale 220\ CoSi_2\ d'un\ substrat\ de\ silicium\ (100)\ encapsulé\ de\ 10\ nm\ de\ TiN,\ a\ droite: simulation\ des\ positions\ des\ pôles(110)\ de\ Si\ 100$ 

Quatre pôles, dont les positions correspondent aux pôles les plus intenses de la Figure III-6, caractérisent le substrat dans le cas d'une figure de pôle 220. L'indexation de ces pôles passe par la simulation de la figure de pôle 220 du silicium, à l'aide du logiciel CaRIne Crystallography 3.1. On peut en conclure que :

- le TiN ne contribue pas à la figure de pôle CoSi<sub>2</sub> 220 des échantillons mesurés
- les quatre pôles les plus intenses de la Figure III-6 correspondent à la famille de plans {110} du substrat de silicium (100). La présence de ces pôles à un angle de Bragg qui n'est pas celui du silicium s'explique par la proximité des paramètres cristallins du disiliciure et du silicium qui donne lieu à des angles de Bragg 220 très proches (2θ(Si 220) = 47,34° et 2θ(CoSi<sub>2</sub> 220) = 47,93°).

 Le reste des pôles non indexés de la Figure III-6 correspondent donc à des familles de plans du CoSi<sub>2</sub>.

# b. Cristal de CoSi<sub>2</sub> orienté $[220]//\vec{n}$

En appliquant le raisonnement fait pour le silicium, on simule la figure de pôle (110) pour une maille de  $CoSi_2$  orientée selon la direction [110] (cf. Figure III-8).



Figure III-8 : Identification des orientations d'épitaxie des plans (110) du CoSi<sub>2</sub>

Ce résultat nous permet de définir les pôles détaillés dans le tableau suivant comme appartenant à la famille de plans  $\{110\}$  de grains de CoSi<sub>2</sub> orientés [110]:

ψ (°)	φ (°)	( <b>h</b> k l)
0	0	$(1\ 1\ 0)$
60	35	$(1\ 0\ 1)$
60	145	(1 0 - 1)
60	215	(0 1 - 1)
60	305	(0 1 1)

Une rotation de 90° dans le plan de la maille de  $CoSi_2$  permet de définir par les mêmes familles de plans quatre autres pôles situés à :
ψ (°)	φ+90 (°)	(h k l)
60	55	(0 1 1)
60	125	(101)
60	235	(1 0 - 1)
60	325	(0 1 - 1)

En conclusion, il existe quatre variants d'orientation orientés de la manière suivante :  $CoSi_2 \{110\} < 110 > // Si (100) [011]$ 

# c. Cristal de CoSi<sub>2</sub> orienté $[221]//\vec{n}$

Maintenant, la maille de  $CoSi_2$  est orientée selon la direction [221]. La simulation de la figure de pôle alors obtenue est représentée sur la Figure III-9.



Figure III-9 : Simulations des figures de pôles 110 du CoSi<sub>2</sub> orienté [221] pour une (à gauche) et quatre (à droite) variantes d'orientation dans le plan

Quatre rotations successives de 90° dans le plan nous permettent de définir les pôles suivants comme appartenant aux plans (110) d'un cristal de  $CoSi_2$  orienté selon [221] :

ψ (°)	φ (°)	(h k l)	]	ψ (°)	φ+90 (°)	(h k l)
20	180	$(1\ 1\ 0)$		20	270	$(1\ 1\ 0)$
45	45	(101)		45	135	$(1\ 0\ 1)$
45	315	(0 1 1)		45	45	(0 1 1)
76	150	(1 0 - 1)		76	240	(1 0 - 1)
76	210	(0 1 - 1)		76	300	(0 1 - 1)
ψ (°)	φ+ <b>180</b> (°)	(h k l)		ψ (°)	φ+270 (°)	(h k l)
20	0	$(1\ 1\ 0)$		20	90	$(1\ 1\ 0)$
45	225	(101)		45	315	$(1\ 0\ 1)$
45	135	(0 1 1)		45	225	(0 1 1)
76	330	(10-1)		76	60	(10 - 1)
	550	$(1 \circ 1)$				()

En conclusion, des grains de  $CoSi_2$  dont les plans (221) sont parallèles à la surface donnent lieu à quatre variants d'orientation :

CoSi<sub>2</sub> {221} <110> // Si (100) [011]

# d. Cristal de CoSi<sub>2</sub> orienté $[353]//\vec{n}$

Enfin la maille de  $CoSi_2$  est orientée selon la direction [353]. La simulation de la figure de pôle alors obtenue est représentée sur la Figure III-10.



Figure III-10 : Simulations des figures de pôles 110 du CoSi<sub>2</sub> orienté [353] pour une (à gauche) et quatre (à droite) variantes d'orientation dans le plan

ψ (°)	φ (°)	(h k l)	ψ (°)	<b>φ+90</b> (°)	(h k l)
30	83	(0 1 1)	30	173	(0 1 1)
30	277	$(1\ 1\ 0)$	30	7	$(1\ 1\ 0)$
50	180	(101)	50	270	(101)
76	30	(-110)	76	120	(-1 1 0)
76	330	(0 1 - 1)	76	60	(0 1 - 1)
ψ (°)	<b>φ+ 180</b> (°)	( <b>h</b> k l)	ψ(°)	φ+270 (°)	(h k l)
30	263	(0 1 1)	30	353	(0 1 1)
30	97	$(1\ 1\ 0)$	30	187	$(1\ 1\ 0)$
50	0	(101)	50	90	(101)
76	210	(-110)	76	300	(-110)
76	150	(0 1 - 1)	76	240	(0 1 - 1)

Quatre rotations successives de 90° dans le plan nous permettent d'indexer les pôles suivants comme appartenant aux plans (110) d'un cristal de  $CoSi_2$  orienté selon [353] :

En conclusion des grains de  $CoSi_2$  dont les plans (353) donnent lieu à quatre variants d'orientation :

CoSi<sub>2</sub> {353} <110> // Si (100) [011]



### e. Cristal de CoSi<sub>2</sub> orienté $[111]//\vec{n}$

Figure III-11 : simulations des figures de pôles 110 du CoSi<sub>2</sub> orienté [111] pour un (à gauche) et quatre (à droite) variantes d'orientation dans le plan

En réalisant quatre rotations successives de 90° dans le plan, on trouve 12 pôles répartis sur la forme rectangulaire qui relie les pôles du silicium. Cette dernière correspond donc à la présence rapprochée des pôles 110 des grains de  $CoSi_2$  orientés selon la direction [111] :

ψ (°)	φ (°)	(h k l)		ψ (°)	<b>φ+90</b> (°)	(h k l)
35	30	(0 1 1)		35	0	$(1\ 1\ 0)$
35	150	$(1\ 0\ 1)$		35	120	(0 1 1)
35	270	$(1\ 1\ 0)$		35	240	$(1\ 0\ 1)$
			-			
ψ (°)	<b>φ+ 180</b> (°)	(h k l)		ψ(°)	φ+270 (°)	(h k l)
35	90	$(1\ 1\ 0)$		35	60	$(1\ 0\ 1)$
35	210	(0 1 1)		35	180	$(1\ 1\ 0)$
35	330	$(1\ 0\ 1)$		35	300	$(0\ 1\ 1)$

Ainsi des grains de  $CoSi_2$  dont les plans (111) sont parallèles à la surface et donnent lieu à quatre variants d'orientation :

CoSi<sub>2</sub> {111} <110> // Si (100) [011]

L'ensemble des pôles détaillés dans cette partie sont superposés sur la Figure III-12 et sont superposés aux résultats expérimentaux dans la Figure III-13.



Figure III-12 : Superposition des figures de pôles (220) simulées pour les orientations [220], [221], [353] et [111] du CoSi<sub>2</sub>.

## III.3.2 Evolution de la texture de CoSi<sub>2</sub> recuit en four pour 50 nm

On superpose sur la Figure III-13 les figures de pôles des échantillons #1, #2 et #3 avec les orientations simulées dans la partie précédente.



Figure III-13 : Figures de pôles (220) des trempes #1, #2 et #3 (à gauche) et indexation des pôles correspondant aux plans (221), (220), (111) et (353) parallèles à la surface (100) du silicium (à droite).

Les orientations présentes dans ces trois films sont les mêmes et correspondent aux plans (221), (220), (111) et (353), parallèles à la surface (100) du silicium.

On s'intéresse aux rapports de l'intensité des pôles 220 sur celles des autres familles de plan. Ces intensités correspondent à la moyenne des intensités, intégrées en  $\psi$ , des pôles d'une famille de plan. On constate (cf. Table III-1) que ces rapports ne varient pas significativement.

Echantillon	#1	#2	#3
Temps de recuit (s)	3600	21600	115200
220/221	1,12	1,11	1,12
220/353	1,10	1,11	1,12
220/111	1,06	1,05	1,08

 Table III-1 : Evolution des rapports d'intensité des pics de diffraction des figures de pôles pour les trois temps de recuit différents.

On peut donc en conclure que dans le cas du CoSi<sub>2</sub> obtenu en four :

- la texture du CoSi<sub>2</sub> ne varie pas au cours de la croissance du film,
- seule l'augmentation de l'épaisseur est à l'origine de l'augmentation de l'intensité des raies du CoSi<sub>2</sub> observée en DRX *in-situ*.

#### III.3.1 Texture de films de CoSi<sub>2</sub> obtenus par RTP

Il est également intéressant de comparer la texture de films de  $CoSi_2$  obtenus en four et par RTP. Sur la Figure III-14 sont représentées les figures de pôles 220 et 111 du  $CoSi_2$  formé par RTP à 830 °C pendant 20 s pour 50, 40, 30, 20 et 10 nm de cobalt.

Pour les échantillons de 50, 40, 30 et 20 nm, quatre pôles intenses sont recensés à  $\psi = 25^{\circ}$  et  $\varphi = 0$ , 90, 190 et 270°, en dehors des pôles du substrat, ce qui correspond à l'écart angulaire entre les plans (310) et (220). Cependant la simulation des figures de pôles de CoSi<sub>2</sub> pour un cristal de CoSi<sub>2</sub> orienté [310] prédit des pôles qui ne sont pas observés expérimentalement. Cela nous permet de conclure que la texture majoritaire ne peut être expliquée par une orientation [310] du CoSi<sub>2</sub>. L'orientation de ces films reste à déterminer.



Figure III-14 : Figures de pôles 220 et 111 du CoSi<sub>2</sub> obtenu par 2 recuits RTP à partir de films de 50, 40, 30, 20, 10 nm de cobalt déposé.

En ce qui concerne l'échantillon de  $CoSi_2$  obtenu par RTP à partir de 10 nm de cobalt, la texture est similaire à celle de l'échantillon recuit en four. On retrouve que les plans (220), (221), (353) et (111) sont parallèles à la surface.

De plus les arcs de cercles que l'on observe sont caractéristiques des axiotaxies des plans (110) [DÖJS03]. Celles-ci correspondent à une texture de fibre des plans (110) du  $CoSi_2$ , détaillée dans le Chapitre I partie I.1.3, selon les axes :

- $\psi = 45^{\circ}$  et  $\varphi = 35$ , 135, 225 et 315°
- $\psi = 90^\circ$  et  $\varphi = 0, 90, 180$  et  $270^\circ$

## **III.3.2** Discussion

Dans cette partie, nous avons étudié l'évolution de la texture du CoSi<sub>2</sub> lors de recuits en four et par RTP.

#### Evolution de la texture de CoSi<sub>2</sub> obtenu par RTP :

La texture du CoSi<sub>2</sub> obtenu par RTP varie fortement en fonction de l'épaisseur initiale de cobalt déposée. De Keyser et al. ont récemment caractérisé la texture de CoSi<sub>2</sub>, à partir de 30 nm de cobalt, obtenu par RTP à 950 °C pendant 30 s [KDJL10]. Les orientations cristallines de leur film sont similaires à celles déterminées pour notre échantillon obtenu pour 10 nm de cobalt. On retrouve effectivement que les plans (220), (221), et (353) du CoSi<sub>2</sub> sont parallèles à la surface de l'échantillon. Contrairement à nos résultats, leur échantillon ne possède quasiment aucun grain de CoSi<sub>2</sub> orienté selon [111]. Pour 50 nm, on observe une texture pour laquelle le pôle central n'est pas le plus intense contrairement aux précédentes figures de pôles obtenues en four. Cela nous indique que la texture de CoSi<sub>2</sub> recuit par RTP est différente de celle obtenue pour un recuit en four.

En revanche pour une épaisseur équivalente de siliciure (30 nm de cobalt) les textures de nos échantillons ne présentent aucun élément de comparaison avec De Keyser *et al.* [KDJL10]. Cette différence majeure trouve probablement son explication dans la température du recuit : 830°C pour notre échantillon et 950 °C pour le leur. Le recuit à plus haute température

permet probablement une évolution de la texture, via la croissance des grains, qu'un recuit à 830°C ne fait qu'amorcer pour les épaisseurs supérieures à 40 nm de CoSi<sub>2</sub>.

En conclusion, la texture des films de  $CoSi_2$  obtenue par RTP (830 °C 20 s) dépend de l'épaisseur initiale de cobalt.

#### Evolution de la texture de CoSi2 obtenu en four :

Nous nous sommes également intéressés à l'évolution de la texture de films de  $CoSi_2$  lors d'un recuit isotherme en four à 500°C. Nous avons vu que les orientations cristallines du  $CoSi_2$  n'évolue pas et que les rapports des intensités diffractées restaient constants au cours du recuit. Cela signifie que les pourcentages de grains de  $CoSi_2$  orientés selon [220], [221], [353], et [111] restent constants lors de l'isotherme. On peut donc conclure qu'il n'y a pas d'évolution de la texture des films de  $CoSi_2$  lors des recuits en four. Lors de la formation du  $CoSi_2$  en four, l'intensité intégrée mesurée est donc uniquement proportionnelle au volume de siliciure formé :

$$I(t) = \alpha V(t) = \alpha * S(t) * e(t)$$
(III-2)

Où *I* est l'intensité recueillie, *V* le volume de matériau sondé, *S* la surface du matériau, *e* son épaisseur et  $\alpha$  un coefficient de proportionnalité en m<sup>-3</sup>. Dans l'hypothèse où un film continu de CoSi<sub>2</sub> est présent à l'interface avec le silicium (*S*(*t*)=*S*(*t<sub>f</sub>*)), où *t<sub>f</sub>* correspond au temps de fin de réaction), l'augmentation de l'intensité, normalisée par l'intensité en fin de réaction, correspond à une augmentation d'épaisseur du siliciure :

$$I_{normalis\acute{e}e}(t) = \frac{I(t)}{I(t_f)} = \frac{S(t) * e(t)}{S(t_f) * e(t_f)} = \frac{e(t)}{e(t_f)}$$
(III-3)
$$e(t) = I_{normalis\acute{e}e}(t) * e(t_f)$$
(III-4)

Si le film de  $CoSi_2$  n'est pas continu, l'épaisseur déterminée selon l'équation III-4 est alors une épaisseur effective, qui reste représentative du volume de siliciure.

Il est donc possible, à partir des expériences de diffraction X, de représenter l'évolution d'une épaisseur effective de  $CoSi_2$  en fonction du temps de recuit et d'en extraire une cinétique de formation.

#### **III.4** Cinétique de formation de films fins de CoSi<sub>2</sub>

La cinétique de formation de  $CoSi_2$  est étudiée à partir de recuits en four, pour 50 nm de cobalt déposé. Au cours de ces recuits l'évolution du pic 220 du  $CoSi_2$  (à  $\psi = 0^\circ$ ), est enregistrée selon la méthode détaillée dans la partie II.2.1 du Chapitre II.

On représente sur la Figure III-15 l'évolution de l'épaisseur effective de CoSi<sub>2</sub> lors de sa formation pour différentes isothermes.



Figure III-15 : Evolution de l'épaisseur effective de CoSi<sub>2</sub> formée lors d'isothermes (50 nm de cobalt).

Lors de ces isothermes, le  $CoSi_2$  se forme rapidement dans les premiers instants de la réaction. S'ensuit une formation beaucoup plus lente qui tend vers un plateau lorsque la réaction est terminée. On observe également que l'augmentation de la température accélère la vitesse de formation du  $CoSi_2$ . Dans les parties suivantes, les régimes observés lors de la formation de  $CoSi_2$  à 500 °C pour 50 nm de cobalt déposé sont détaillés.

#### **III.4.1** Cinétique de formation de CoSi<sub>2</sub> pour 50 nm de cobalt

Pendant la croissance de CoSi<sub>2</sub> on observe principalement deux comportements détaillés sur la Figure III-16 :



Figure III-16 : Evolution de l'épaisseur effective de CoSi<sub>2</sub> par diffraction X pour un recuit à 500°C à partir de 100 nm de CoSi (= 50 nm de cobalt déposé + RTP 30 s à 530 °C).

Régime I : En début de réaction on observe une augmentation rapide de l'épaisseur Régime II : Autour de t =  $0.8.10^4$  s la vitesse de formation du CoSi<sub>2</sub> est ralentie.

On représente également sur cette Figure III-16 les temps auxquels les trempes ayant servi à la caractérisation de la texture dans la partie III.3 ont été réalisées. La trempe #1 a été prélevée lors du premier régime de croissance alors que les trempes #2 et #3 ont été prélevées lors du second régime. Dans la partie suivante, on caractérise ces régimes de croissance en comparant l'analyse MET de ces échantillons avec l'évolution de l'épaisseur de CoSi<sub>2</sub> déterminée par DRX.

#### a. Premier régime de croissance

Sur la Figure III-17 est représentée une coupe MET de l'échantillon #1 correspondant au recuit à 500 °C pendant 3600 s de 100 nm de CoSi. Pendant ce premier régime de croissance, le CoSi<sub>2</sub> est observé à l'interface CoSi/Si, il est présent sous la forme d'un îlot.



Figure III-17 : Coupe MET de l'échantillon #1 recuit après 3600 s à 500 °C.

Ce grain de  $CoSi_2$  est isolé, ses extrémités sont clairement observées. Il présente par ailleurs un rapport d'aspect très important avec une épaisseur, entre 30 et 40 nm, très petite devant sa dimension latérale (745 nm). Ce rapport, défini comme le rapport de la largeur sur la hauteur de l'îlot, vaut 21±4. Enfin, cet îlot présente une interface CoSi<sub>2</sub>/CoSi plus rugueuse (22 nm) que l'interface CoSi<sub>2</sub>/Si (12 nm) et sa formation est majoritairement localisée dans le CoSi.

On peut donc conclure que les premiers instants de croissance du  $CoSi_2$  se font par croissance d'îlots isolés à l'interface entre le CoSi et le Si.

A partir de cette observation, on peut faire l'hypothèse simple d'une croissance de ces îlots par diffusion dans les trois directions de l'espace. Dès lors l'évolution de l'épaisseur effective au cours du premier régime peut être caractérisée par une loi proportionnelle à :

$$e(t) = \frac{(Dt)^{\frac{3}{2}}}{S(t_f)} = (D^*t)^{3/2}$$

Où D est un coefficient de diffusion et D\* le taux de formation (en  $m^{2/3}/s$ ). S(t<sub>f</sub>) correspond à la surface du siliciure en fin d'isotherme.

Pour rendre compte de la croissance tridimensionnelle de ces îlots de  $CoSi_2$ , ainsi que de leur forme, on propose le modèle suivant, schématisé sur la Figure III-18 :



Figure III-18 : Schématisation de la croissance latérale d'un îlot de CoSi<sub>2</sub>. CoSi se décompose pour former CoSi<sub>2</sub> et libérer du cobalt. Ce dernier diffuse le long de l'interface CoSi/CoSi<sub>2</sub>. Il réagit aux points triples disponibles aux extrémités latérales de l'îlot.

- CoSi se décompose (2CoSi → CoSi<sub>2</sub> + Co) à l'interface entre l'îlot de CoSi<sub>2</sub> et le CoSi.
- Le cobalt ainsi libéré diffuse majoritairement le long de l'interface pour réagir avec le silicium aux points triples (caractérisés par la juxtaposition de CoSi, CoSi<sub>2</sub> et Si et qui se situent aux extrémités latérales du grain)
- Le cobalt réagit avec le silicium et le CoSi<sub>2</sub> se forme aux extrémités latérales de l'îlot où se situent les points triples (Co + 2Si → CoSi<sub>2</sub>). Cette formation étant régie par la diffusion du cobalt, on suppose donc que la vitesse de croissance de CoSi<sub>2</sub> dans une direction est proportionnelle à t<sup>1/2</sup>.

Selon ce modèle, la forme allongée de l'îlot provient de la formation de  $CoSi_2$  qui est majoritairement localisée aux points triples du  $CoSi_2$ . L'allure générale de l'îlot est alors celle d'une lentille dont le rayon augmente. On compare sur la Figure III-19 l'évolution de l'épaisseur effective de  $CoSi_2$  à une loi en t<sup>3/2</sup> pour différentes températures.



Figure III-19 : Evolution de l'épaisseur effective des îlots de CoSi<sub>2</sub> lors du premier régime.

Les mesures pour des températures supérieures à 525 °C ne sont pas représentées, car ce premier régime n'y est pas observable, ce qui est probablement un effet de la cinétique : en augmentant la température, les îlots croissent lors de la montée en température et leur signature DRX n'est plus observable au début de l'isotherme. Il existe un bon accord entre une loi en t<sup>3/2</sup> et l'évolution de l'épaisseur lors du premier régime. Cette représentation nous permet de visualiser le premier régime sous la forme d'une droite dont le coefficient directeur nous informe sur le taux de formation pour une température donnée. Indépendamment de la température le comportement linéaire s'interrompt pour une même épaisseur effective (70 nm).



Figure III-20 : Energie d'activation caractérisant la croissance des îlots de CoSi2

La dépendance en température de ce premier régime suit une loi d'Arrhenius (cf. Figure III-20) dont on extrait une énergie d'activation pour D de  $2,3 \pm 0,1$  eV.

Les mesures de diffraction X nous permettent également de déterminer l'évolution du rapport d'aspect de ces îlots. En effet, l'intensité intégrée des pics de diffraction est caractéristique du volume moyen de ces îlots et leur largeur à mi-hauteur est caractéristique de leur épaisseur moyenne. On fait ici l'hypothèse que la seule contribution à l'élargissement des raies est la taille des domaines de diffraction c'est-à-dire que les microdéformations sont négligeables. L'épaisseur moyenne peut alors être calculée selon la formule de Scherrer :

$$e = k * \frac{\lambda}{H * \cos(\theta)}$$
(III-5)

Où *e* est l'épaisseur moyenne des cristallites de CoSi<sub>2</sub>,  $\lambda$  est la longueur d'onde du faisceau RX incident, H est la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction, et  $\theta$  vaut 2 $\theta$ /2. k correspond au rapport entre la largeur à mi-hauteur et la largeur intégrale. Sa valeur communément admise est 0,89. Dans ce calcul, on fait l'hypothèse que la largeur instrumentale peut être négligée. En effet les largeurs à mi-hauteur de pics obtenues pour une poudre de silicium (cf. Figure II-2) dans les mêmes conditions expérimentales sont de 0,1°. Nous considérons cette valeur comme une limite haute de la largeur instrumentale qui est donc inférieure d'un facteur 2-3 à celle mesurée dans cette étude.



Figure III-21 : Evolution de largeur à mi-hauteur et de l'épaisseur moyenne des cristallites de CoSi<sub>2</sub> (Scherrer), lors d'une isotherme à 500°C pour un dépôt initial de 50 nm

Sur la Figure III-21 sont représentées l'évolution de la largeur à mi-hauteur ainsi que l'évolution de l'épaisseur moyenne des cristallites de  $CoSi_2$ , lors d'une isotherme à 500°C pour un dépôt initial de 50 nm de cobalt. La largeur à mi-hauteur en début d'isothermes est de 0,36°, elle diminue rapidement pour ensuite tendre vers un plateau autour de 0,23° en fin de réaction. La largeur à mi-hauteur lors du premier régime donne selon la formule de Scherrer une épaisseur comprise entre 20 et 34 nm. L'épaisseur moyenne des cristallites pour l'échantillon #1 est de 28 nm (cercle noir sur la Figure III-21) en très bon accord avec les 30 nm déterminés à partir de la coupe MET (cf. Figure III-17).

En revanche l'épaisseur moyenne des cristallites déterminée par la diffraction X en fin d'isotherme est de 38 nm. Cette épaisseur est beaucoup plus faible que celle déterminée par MET (grains colonnaires de 175 nm de hauteur). Cette différence peut s'expliquer par : (i) l'influence de la largeur instrumentale (de l'ordre de la moitié de la largeur mesurée) (ii) la présence de défauts et/ou sous joints de grains qui diminuent la taille des domaines cohérents de diffraction.

On détermine ensuite la largeur des îlots en supposant leur nombre constant au cours du temps. Pour cela on calcule la surface d'un îlot (A) qui est le rapport entre le volume (V) moyen d'un îlot, donné par l'intensité intégrée de diffraction (I) à une constante ( $\alpha$ ) près, et l'épaisseur moyenne (e) d'un îlot, donnée par la formule de Scherrer :

$$\frac{I(t)}{e(t)} = \frac{\alpha V(t)}{e(t)} = \alpha A(t)$$
(III-6)

A partir de l'équation III-6 et en faisant l'hypothèse d'un îlot cylindrique de diamètre  $(d_g)$  on peut écrire :

$$d_{g}^{2}(t)\frac{\pi}{4} = A(t)$$
(III-7)
$$\alpha^{1/2} * d_{g}(t) = 2\sqrt{\frac{I(t)}{\pi e(t)}}$$

Dans le régime I, l'évolution du diamètre moyen d'un îlot de  $CoSi_2$  lors d'une isotherme à 500 °C est représentée, à un facteur près, sur la Figure III-22.



Figure III-22 : Evolution de  $\alpha^{1/2} d_g(t)$  des îlots de CoSi<sub>2</sub> lors d'une isotherme à 500 °C (50 nm de cobalt).

Au cours de leur croissance, le diamètre moyen des îlots augmente jusqu'à atteindre 3,6 fois la largeur en début d'isotherme. On reporte également sur cette figure la valeur de  $\alpha^{1/2} * d_g(3600) = 710 u.a.$  correspondant à l'échantillon #1. Grâce au diamètre de l'îlot déterminé par MET sur la Figure III-17 (745 nm), on représente sur un axe secondaire de la Figure III-22 l'évolution de la largeur moyenne des îlots lors d'une isotherme à 500 °C. La largeur des îlots de CoSi<sub>2</sub> croît lors du premier régime jusqu'à atteindre une largeur moyenne de 850 nm. On détermine alors l'évolution du rapport d'aspect des îlots par le rapport de leur largeur avec leur hauteur  $\left(\frac{d_g(t)}{e(t)}\right)$  que l'on représente sur la Figure III-23 lors d'une isotherme à 500 °C :



Figure III-23 : Evolution du rapport d'aspect des îlots de CoSi<sub>2</sub> lors de leur croissance pendant une isotherme à 500 °C (50 nm de cobalt)

Le rapport d'aspect des îlots de CoSi<sub>2</sub> augmente lors du premier régime jusqu'à atteindre 3 fois sa valeur en début d'isotherme puis décroît fortement. Suivant les raisonnements faits précédemment, on détermine l'évolution des épaisseurs moyennes des îlots de CoSi<sub>2</sub> ainsi que leurs variations du rapport d'aspect pour les isothermes réalisées à 515 et 525 °C. Elles sont comparées sur les Figure III-24 et Figure III-25.



Figure III-24 : Evolution des épaisseurs moyennes des îlots de CoSi<sub>2</sub>, obtenu avec la formule de Scherrer, pour des isothermes à 500, 515 et 525 °C (50 nm de cobalt)

Au début de chaque isotherme, les îlots ont une épaisseur similaire proche de 24 nm. Ces épaisseurs augmentent lors de la croissance de  $CoSi_2$  pour atteindre un plateau à 38 nm. On observe un effet de la température : le plateau est atteint plus tôt aux températures les plus élevées

En s'intéressant à la variation des rapports d'aspect des îlots de  $CoSi_2$  au cours des isothermes réalisées à 500, 515 et 525 °C (cf. Figure III-25), on observe que, quelle que soit la température, la valeur maximale du rapport d'aspect se situe autour de 30 et est atteinte plus tôt lorsque la température augmente.

En résumé, cette étude du premier régime de croissance de CoSi<sub>2</sub> apporte plusieurs résultats importants :

- La croissance initiale du CoSi<sub>2</sub> se fait par croissance d'îlots isolés à l'interface entre le CoSi et le Si.
- La dépendance en  $t^{3/2}$  du volume formé indique une croissance limitée par la diffusion avec une énergie d'activation de 2,3 ± 0,1 eV.
- Les îlots sont de forme lenticulaire avec un rapport d'aspect qui augmente au cours du temps.



Figure III-25 : Variations des rapports d'aspect des îlots de CoSi<sub>2</sub> pour des isothermes à 500, 515 et 525 °C (50 nm de cobalt)

## b. Second régime de croissance

On représente à présent sur la Figure III-26 une coupe MET de l'échantillon #2 correspondant au recuit de 100 nm de CoSi à 500°C pendant 21600 s (soit 6h).



Figure III-26 : Coupe MET de l'échantillon #2 recuit à 500 °C pendant 21600 s.

La couche de CoSi<sub>2</sub> est continue entre le film de CoSi et le substrat de silicium : son épaisseur moyenne, mesurée sur les coupes MET, est de 100 nm  $\pm$  35 nm ce qui est en bon accord avec l'épaisseur déterminée par DRX (Figure III-16). La continuité de la couche de CoSi<sub>2</sub> ainsi que la rugosité très élevée nous indique que les îlots ont coalescé. Le changement de régime mis en évidence sur la Figure III-16 est donc le résultat de la coalescence des îlots de CoSi<sub>2</sub>. En effet, dans ce deuxième régime l'interface CoSi/CoSi<sub>2</sub> ne représente plus un chemin possible pour le cobalt qui doit diffuser à travers CoSi<sub>2</sub> pour aller réagir avec le silicium. Ce changement de mécanisme de croissance, engendrée par la coalescence du CoSi<sub>2</sub>, est alors à l'origine de la différence des vitesses de formation observée entre les régimes I et II.

En posant l'hypothèse de la croissance de  $CoSi_2$  par diffusion unidimensionnelle du cobalt dans  $CoSi_2$ , l'épaisseur formée doit être proportionnelle à la racine carrée du temps. On trace donc sur la Figure III-27, l'évolution du carré de l'épaisseur en fonction du temps pour les différentes isothermes. Par souci de clarté, un point de mesure sur dix seulement a été représenté.



Figure III-27 : En haut : Evolution de l'épaisseur<sup>2</sup> du CoSi<sub>2</sub> au cours de recuits isothermes (50 mn de cobalt). En bas : Evolution du taux de formation et détermination de l'énergie d'activation de la croissance de CoSi<sub>2</sub>.

On constate qu'une partie du second régime peut effectivement être décrite par une évolution parabolique. En revanche, aux temps plus longs on s'écarte du régime parabolique. Le régime II se décompose donc en deux étapes de croissance dont le premier correspond à une croissance contrôlée par la diffusion. Le coefficient directeur des droites de la Figure III-27 représente le taux de formation. Ce dernier suit une loi d'Arrhenius avec une énergie d'activation de  $2,4 \pm 0,1$  eV (cf. Figure III-27).

En ce qui concerne la fin de la réaction, l'image MET de l'échantillon #3 (cf. Figure III-28) montre que la couche de CoSi<sub>2</sub> est homogène et son épaisseur déterminée par DRX (Figure III-16) concorde avec l'épaisseur moyenne de  $163 \pm 18$  nm que l'on peut extraire de ces clichés (cf. Figure III-28). L'interface CoSi<sub>2</sub>/Si est très rugueuse avec une rugosité de  $28 \pm 3$  nm.



Figure III-28 : Coupe MET de l'échantillon #3 révélant la présence d'îlots de CoSi en surface de CoSi<sub>2</sub>.

En revanche, le CoSi cesse d'être homogène à la surface du CoSi<sub>2</sub>. Ce résultat est à corréler avec le ralentissement observé en fin de formation sur la Figure III-27. On propose que cette diminution de la surface de contact entre CoSi et CoSi<sub>2</sub> induit une diminution de la concentration de cobalt incorporée, et par conséquent une diminution du volume de CoSi<sub>2</sub> formé. Ainsi le ralentissement de la formation de CoSi<sub>2</sub> serait dû à la discontinuité progressive du CoSi lors de sa décomposition en CoSi<sub>2</sub>.

En conclusion, concernant la cinétique de croissance de  $CoSi_2$ , on met en évidence deux régimes.

- Un premier régime de croissance rapide correspondant à la croissance tridimensionnelle d'îlots de  $CoSi_2$  situés à l'interface CoSi/Si (Ea = 2,3 eV).
- Un deuxième régime plus lent qui suit la coalescence des îlots et correspond à une croissance de CoSi<sub>2</sub> par diffusion dans la direction perpendiculaire à l'interface (Ea = 2,4 eV).
- En fin de réaction la croissance de CoSi<sub>2</sub> est ralentie. Ce ralentissement est corrélé à la discontinuité du film de CoSi observée en MET.

Dans la partie suivante, on s'intéresse à l'influence du dopage sur la cinétique de croissance du CoSi<sub>2</sub>. Cette étude concerne la formation de CoSi<sub>2</sub> obtenu à partir de 50 nm de cobalt déposé sur un substrat de silicium dopé à l'arsenic ou au bore.

### c. Influence du dopage sur la cinétique de croissance de CoSi<sub>2</sub>

Les doses et énergies d'implantations de l'arsenic et du bore dans le substrat de silicium avant le dépôt de cobalt sont regroupées dans la Tableau III-3.

Dopants	Dose (cm <sup>-2</sup> )	E <sub>i</sub> (keV)	Epaisseur de cobalt (nm)
As (n+)	$2,5*10^{15}$	70	50
B (p+)	$3,5*10^{15}$	7	50

Tableau III-3 : Doses d'implantation de l'arsenic et du bore. Ei est l'énergie d'implantation utilisées pourle dopage du substrat.

Les cinétiques de croissance sont déterminées par diffraction X *in-situ* selon le même protocole explicité dans la partie précédente. Sur la Figure III-29 sont représentées l'évolution des épaisseurs de  $CoSi_2$  en fonction du temps de recuit pour 575, 600, 620 et 645 °C.



**Echantillon dopés Arsenic** 

Figure III-29 : Evolution de l'épaisseur de CoSi<sub>2</sub> en fonction du temps à partir d'un substrat dopé n<sup>+</sup> (en haut) et p+ (en bas) (DRX *in-situ*)

Le régime initial rapide est à peine accessible ici et ne concerne que quelques points de mesure. En revanche on observe bien le régime II.



Figure III-30 : Evolution de l'épaisseur<sup>2</sup> de CoSi<sub>2</sub> en fonction du temps à partir d'un substrat dopé arsenic et bore (DRX *in-situ*)

On représente sur la Figure III-30 l'évolution du carré de l'épaisseur en fonction du temps. Par souci de clarté, seulement un point de mesure sur deux a été représenté. Le régime parabolique de la croissance par diffusion est bien représenté par une évolution linéaire dont on extrait les taux de formation, représentés sur la Figure III-31.



Figure III-31 : Comparaison des courbes d'Arrhenius pour la croissance de CoSi<sub>2</sub> (régime II parabolique) à partir de substrats dopés et non dopés.

On peut constater que :

- la vitesse de formation de CoSi<sub>2</sub> est équivalente pour un échantillon non dopé et dopé au bore.
- En revanche, concernant l'arsenic, la cinétique de croissance de CoSi<sub>2</sub> est plus lente.

Les préfacteurs et énergies d'activation sont donnés dans le Tableau III-4.

Dopage du substrat	$D_0 (cm^2/s)$	E <sub>a</sub> (eV)
As	0,4	$2,3 \pm 0,1$
В	3,0	$2,3 \pm 0,1$
aucun	8,1	$2,4 \pm 0,1$

Tableau III-4 : Préfacteur et énergie d'activation caractéristique de la cinétique de croissance de CoSi2pour différents dopages du substrat.

On constate que le ralentissement en fin de réaction est présent pour tous les échantillons (silicium non dopé et dopé).

Dans la partie suivante, nous nous intéressons à l'évolution de la cinétique de croissance du CoSi<sub>2</sub> en fonction de l'épaisseur initiale de cobalt déposé.

#### **III.4.2** Influence de l'épaisseur sur la cinétique de formation de CoSi<sub>2</sub>

Dans cette étude, nous comparons la croissance de  $CoSi_2$  obtenue par diffraction X *in-situ* pour des épaisseurs de cobalt initiale de 50, 30 et 10 nm. Sur la Figure III-32 est représentée l'évolution de l'épaisseur effective de  $CoSi_2$ , obtenue pour ces trois épaisseurs, en fonction du temps lors d'une isotherme à 500 °C.



Figure III-32 : Evolution de l'épaisseur effective de CoSi<sub>2</sub> en fonction du temps à partir de 50, 30 et 10 nm de cobalt lors d'une isotherme à 500 °C. (diffraction X *in-situ*)

Les films de  $CoSi_2$  obtenus pour des dépôts de 50 et 30 nm de cobalt montrent la présence de deux régimes : un rapide aux premiers instants de la réaction, puis un plus lent à partir de t =  $4*10^3$  s. Le cas de la formation de  $CoSi_2$  à partir d'un dépôt de 10 nm de cobalt est différent : seul le premier régime est observé.

Le premier régime de croissance est analysé de façon similaire à ce qui a été fait pour l'échantillon obtenu à partir de 50 nm de cobalt. Sur la Figure III-33 est représentée l'évolution de l'épaisseur effective de CoSi<sub>2</sub>, obtenue pour 30 et 10 nm de cobalt déposé, en fonction de  $t^{3/2}$  lors de recuits isothermes à 500, 525 et 575 °C.



pour 30 nm de cobalt déposé

Figure III-33 : Evolution de l'épaisseur effective de CoSi<sub>2</sub> en fonction de t<sup>3/2</sup> obtenue par diffraction des rayons X *in-situ* à partir de 30 et 10 nm de cobalt lors d'isothermes à 500, 525 et 575 °C.

L'évolution linéaire observée confirme l'hypothèse d'une croissance tridimensionnelle contrôlée par la diffusion. Les coefficients directeurs des droites nous permettent d'extraire les taux de formation pour 30 et 10 nm de cobalt. Les énergies d'activation correspondantes sont extraites des courbes d'Arrhenius représentées sur la Figure III-34.



Figure III-34 : Evolution des taux de formation du CoSi<sub>2</sub> en fonction de l'épaisseur.

Les énergies d'activation déterminées pour 50 et 10 nm sont égales et valent 2,3 eV. On peut donc supposer que l'énergie d'activation ne dépend pas de l'épaisseur et attribuer la même valeur pour 30 nm. On peut ainsi lui assigner un préfacteur de  $1,7.10^6 \text{ m}^{2/3}$ /s. Il est observé que le taux de formation de CoSi<sub>2</sub> diminue avec la diminution de l'épaisseur initiale de cobalt. On peut également déterminer l'évolution de l'épaisseur moyenne des cristallites de CoSi<sub>2</sub> par la formule de Scherrer (équation III-5) lors d'isothermes à 500°C. Celle-ci est représentée sur la Figure III-35.



Figure III-35 : Evolution de l'épaisseur moyenne des cristallites lors d'isothermes à 500 °C pour trois échantillons obtenus pour 10, 30 et 50 nm de cobalt.

Epaisseur moyenne des cristallites (nm)	Epaisseur de cobalt déposée (nm)	
20	10	
22	30	
25	50	

L'épaisseur moyenne des cristallites de  $CoSi_2$  en début d'isotherme décroît avec la diminution de l'épaisseur. Les épaisseurs initiales sont recensées dans le Tableau III-5.

Tableau III-5 : Epaisseur moyenne des cristallites de CoSi<sub>2</sub> en début d'isothermes pour 10, 30 et 50 nm de cobalt déposé.

La comparaison des rapports d'aspects (au coefficient  $\alpha$  près) des îlots de CoSi<sub>2</sub> pour ces différentes épaisseurs de cobalt initial est présentée sur la Figure III-36 pour les premiers instants de l'isotherme.



Figure III-36 : Evolution temporelle du rapport d'aspect des îlots de CoSi<sub>2</sub> en fonction de l'épaisseur initiale de CoSi<sub>2</sub>.

Pour 50 et 30 nm de cobalt déposé les rapports d'aspects sont égaux : ils augmentent jusqu'à atteindre leur maximum à  $4.10^3$  s puis décroissent. L'évolution du rapport d'aspect pour l'échantillon obtenu à partir de 10 nm de cobalt est cependant différente : il atteint son maximum à  $7,3.10^3$  s et reste constant.

#### **III.4.3 Discussion**

Les résultats expérimentaux obtenus dans la partie précédente permettent de tirer un certain nombre de conclusions importantes concernant la croissance des films minces de CoSi<sub>2</sub> :

- 1. Nous observons deux régimes de croissance lors de la réaction à l'état solide.
- Les premiers instants de la formation correspondent à une croissance, par diffusion tridimensionnelle, des îlots de CoSi<sub>2</sub>.
- Après la coalescence des îlots, la croissance des films de CoSi<sub>2</sub> est contrôlée par une diffusion unidimensionnelle.
- Cette cinétique de croissance est plus lente dans le cas d'un dopage du silicium avec de l'arsenic.
- En fin de réaction, la source de CoSi s'épuise en formant des îlots en surface du CoSi<sub>2</sub> ralentissant ainsi la cinétique de formation du CoSi<sub>2</sub>.
- 6. Dans le cas des films fins, nous observons un ralentissement de la cinétique de croissance lors du premier régime.

Concernant le premier résultat, nous recensons, au cours de cette étude, trois régimes lors de la formation de CoSi<sub>2</sub> pour 50 mn de cobalt déposé. Le début de la réaction est en effet caractérisé par la croissance, selon trois dimensions, d'îlots de CoSi<sub>2</sub> (à l'interface CoSi/Si). Ce premier régime n'est pas mis en évidence dans la littérature et ce probablement pour des raisons techniques. En effet, L. Van den Hove [HOVE86] et F.M. d'Heurle et C.S. Petersson [HEPE85] ont utilisé la rétrodiffusion Rutherford (RBS : Rutherford BackScattering) *ex-situ*, ce qui ne leur donne accès qu'à quelques points de mesure et ne leur permet pas d'observer les premiers instants de la réaction. En revanche aux températures inférieures à 525 °C, F.M. d'Heurle et C.S. Petersson observent un régime de formation différent qu'ils attribuent à la germination de CoSi<sub>2</sub>, ce qui corrobore nos observations. Enfin il est intéressant de noter que l'énergie d'activation de 2,3 eV que nous déterminons pour le taux de formation de ce premier régime est en très bon accord avec les 2,4 eV déterminés pour le régime parabolique. Ceci indique a priori un mécanisme de diffusion identique dans les deux cas. Un deuxième résultat important concerne l'évolution du rapport d'aspect (largeur sur hauteur) des îlots de CoSi<sub>2</sub>. Nos observations montrent clairement une augmentation de ce

rapport. Le maximum de ces courbes est particulièrement intéressant car il nous permet de déterminer précisément l'instant où les îlots coalescent. Au-delà de cette coalescence, la diminution du rapport d'aspect peut s'interpréter comme le résultat d'une croissance des grains seulement dans la direction normale à l'interface.

Le second régime démarre à la coalescence du film de CoSi<sub>2</sub> et est contrôlé par la diffusion dans la direction perpendiculaire à la surface. F.M. D'Heurle et C.S. Petersson ont observé lors de leur étude [HEPE85] que la formation de CoSi<sub>2</sub> est contrôlée par la diffusion pour les températures supérieures à 525 °C. L'énergie d'activation de 2,4 eV que nous déterminons pour ce régime est en accord avec celle reportée au Chapitre [BARG93] pour la diffusion du cobalt dans CoSi<sub>2</sub>. Nos résultats sont comparés avec ceux obtenus par F.M. d'Heurle et L. Van den Hove (Figure III-37).



Figure III-37 : Courbes d'Arrhenius pour la formation de CoSi<sub>2</sub> à partir de CoSi. Les énergies d'activation sont exprimées en eV

L'énergie d'activation de 2,4 eV que nous déterminons est similaire à celles de ces deux études. En revanche nos taux de formation restent inférieurs respectivement d'un facteur trois et d'un ordre de grandeur par rapport aux résultats de F.M. d'Heurle et L. Van den Hove. Sachant que leurs expériences ont été réalisées sans encapsulation des films par du TiN, il est intéressant de comparer les vitesses de formation de  $CoSi_2$  avec et sans couche d'encapsulation. Les résultats sont représentés sur la Figure III-38.



Figure III-38 : Comparaison de la formation de CoSi<sub>2</sub> sur substrat dopé n<sup>+</sup> lors d'une isotherme à 600 °C avec et sans TiN. La couche d'encapsulation est épaisse de 10 nm.

On observe que la formation de  $CoSi_2$  se produit 3,5 fois plus rapidement en l'absence d'encapsulation de TiN et l'on retrouve les ordres de grandeurs de la littérature. Ce résultat souligne le rôle du TiN comme frein à la diffusion lors de la siliciuration du cobalt : une explication possible réside dans la diffusion aux joints de grains du  $CoSi_2$  d'éléments tels que le titane et l'azote, occupant ainsi une partie des chemins de diffusion nécessaires à la croissance du disiliciure de cobalt [DETA04].

Pour ce qui concerne l'influence de l'arsenic sur la cinétique de croissance de  $CoSi_2$ , il est intéressant de noter que la problématique a été abordée sans pouvoir conclure sur un possible ralentissement [HOVE88]. Cette étude se base sur une approche qualitative : il s'agissait de comparer les épaisseurs de TiSi<sub>2</sub> et CoSi<sub>2</sub> obtenues par RTP dans le cas d'un substrat non dopé et dopé avec de l'arsenic. Dans le cas de TiSi<sub>2</sub> l'épaisseur de siliciure obtenue est moindre dans le cas du substrat dopé, suggérant ainsi un ralentissement de la réaction dû à la présence d'arsenic. Dans le cas du CoSi<sub>2</sub>, les épaisseurs finales sont identiques pour le substrats dopé et non dopé, ce qui ne permet pas de conclure sur l'impact de l'arsenic sur la croissance de CoSi<sub>2</sub>.Dans notre étude nous avons mis en évidence que :

 la formation de CoSi<sub>2</sub> est ralentie en présence d'arsenic et n'est pas modifiée en présence de bore, comparativement à un échantillon non dopé. • Pour les trois cas (dopage As, dopage B, et non dopé), on observe que seul le préfacteur change alors que l'énergie d'activation reste la même.

Dans le CoSi<sub>2</sub>, la diffusion du cobalt est contrôlée par un mécanisme lacunaire [BARG93], cette énergie d'activation correspond donc à l'énergie nécessaire à la formation et à la migration des lacunes. Une énergie d'activation invariante signifie donc un mécanisme de diffusion dans CoSi<sub>2</sub> inchangé quel que soit le dopage. En revanche, la diminution du préfacteur indique un flux de cobalt plus faible. Il est possible que le ralentissement de la réaction en fonction du dopage provienne d'une compétition entre la diffusion du cobalt et de l'espèce dopante. Ainsi, dans le cas où l'arsenic et le cobalt diffusent via un mécanisme lacunaire dans le CoSi<sub>2</sub>, les chemins de diffusion se partagent entre les deux espèces, réduisant ainsi le flux de cobalt arrivant à l'interface CoSi<sub>2</sub>/Si. Dans le cas d'un substrat dopé au bore, on peut supposer que le bore et le cobalt ne diffusent pas dans CoSi<sub>2</sub> par le même mécanisme (B en interstitiel, Co en substitutionnel) : les taux de réaction restent alors proches.

Nous avons déterminé qu'en fin de réaction la vitesse de formation du CoSi<sub>2</sub> ralentit à cause de l'épuisement de la source de CoSi (clairement observé en MET). Ce phénomène n'est pas mis en évidence dans de précédents travaux sur la cinétique de CoSi<sub>2</sub>. L. Van den Hove [HOVE86] observe un plateau indiquant la fin de la réaction mais ce dernier n'est atteint que pour des températures de réaction élevées (650 et 700 °C) où un ralentissement de la cinétique est difficilement observable.

Le ralentissement de la vitesse de formation pour les films plus minces (échantillons obtenus à partir de 10 nm de cobalt déposé) est un résultat original non reporté à notre connaissance dans la littérature. La comparaison de l'évolution des rapports d'aspect pour les trois épaisseurs montre un maximum (interprété comme correspondant à la coalescence des îlots), suivi par une décroissance pour les échantillons obtenus à partir de 50 et 30 nm. En revanche, pour l'échantillon obtenu pour 10 nm, aucune décroissance du rapport d'aspect n'est observée. Par ailleurs, l'épaisseur initiale des cristallites de CoSi<sub>2</sub> déduite de la largeur à mi-hauteur est de 20 nm, comparable à l'épaisseur de CoSi (20 nm), et correspond à une
épaisseur résiduelle de CoSi en surface de 8 nm. On peut donc en conclure que l'essentiel de la formation de ce film de  $CoSi_2$  se fait par croissance latérale des îlots. Cette croissance n'est alors possible que par consommation du CoSi disponible à côté de l'îlot. Selon le modèle de croissance des îlots que nous avons proposé, cela résulte en une diminution de leur vitesse de croissance. Nous schématisons la croissance pour 10 nm de cobalt sur la Figure III-39 que nous comparons également à la croissance du CoSi<sub>2</sub> pour 50 nm.



Figure III-39 : Schématisation des étapes de croissance de CoSi<sub>2</sub> pour 10 et 50 nm de cobalt déposé

#### **III.5** Evolution des contraintes dans CoSi<sub>2</sub> au cours de sa formation

Nous nous intéressons à l'évolution *in-situ* des contraintes mécaniques lors de la croissance de films de CoSi<sub>2</sub> obtenus à partir de 50, 30 et 10 mn de cobalt. Lors de l'acquisition *in-situ* des diffractogrammes DRX, il est possible de remonter aux déformations perpendiculaires des films à partir de la position des raies de diffraction (cf. Chapitre II). On étudie donc l'évolution de la position de la raie 220 du CoSi<sub>2</sub> (à  $\psi = 0^\circ$ ) pour un échantillon de 50 nm recuit à 525 °C.

#### III.5.1 Evolution des contraintes lors d'isothermes pour 50 nm de cobalt

Ces positions nous permettent de déterminer l'évolution de la distance interréticulaire des plans (220) au cours de l'isotherme à 525 °C (Figure III-40).



Figure III-40 : Evolution de la distance interréticulaire des plans (220) du CoSi<sub>2</sub> lors d'un recuit isotherme à 525°C (50 nm de cobalt déposé).

On observe une augmentation rapide de la distance interréticulaire, ce qui correspond à un décalage du pic vers les petits angles. A partir de  $0.8.10^4$  s, il y a un changement de comportement, cette distance diminue lentement (décalage du pic vers les grands angles). Afin de déterminer la variation des déformations perpendiculaires du film telle que  $\varepsilon_{\perp} = \frac{d_{220} - d_{220}^0}{d_{220}^0}$ , il faut déterminer la distance interréticulaire perpendiculaire de référence (que l'on

note  $d_{220}^0(525^\circ C)$ ). On détermine la valeur  $d_{220}^0(25^\circ C)$  sur un diffractomètre 4-cercles par la méthode des  $\sin^2(\psi)$  à la température ambiante (cf. Figure III-41). Les plans mesurés sont les plans (220) à  $\psi = 0$ , 20 et 30 °.



Figure III-41 : Evolution du paramètre de la distance interréticulaire des plans (220) du CoSi<sub>2</sub> et de la déformation en fonction de sin<sup>2</sup>( $\psi$ ) à température ambiante pour un échantillon de CoSi<sub>2</sub> formé à 525 °C.

La valeur particulière  $\psi_0$  correspond à l'angle pour lequel la déformation du film est nulle (paramètre libre de contraintes). Sa valeur dans le repère défini par les vecteurs [001], [01 $\overline{1}$ ] et [011] est calculée au Chapitre II (équation II-23) et vaut 43,53°.

A cette inclinaison,  $d_{220}^0(25^\circ C)$  vaut 1,8948 Å, ce qui est proche de la valeur théorique de 1,8967 Å reportée dans le Chapitre I. Cette valeur nous permet de déterminer la déformation perpendiculaire du film à température ambiante telle que  $\varepsilon_{\perp}(25^\circ C) = \frac{d_{220}(25^\circ) - d_{220}^0(25^\circ)}{d_{220}^0(25^\circ)} = -0,25\%$  et de calculer la contrainte moyenne de ce film dans l'hypothèse d'une contrainte biaxiale isotrope (pour cela on utilise l'équation II-12 du Chapitre II qui relie la déformation à la contrainte en fonction des constantes élastiques du CoSi<sub>2</sub>) qui vaut 783 MPa (contrainte

La valeur de  $d_{220}^0(525^\circ C)$  est obtenue à partir de :

en tension).

$$d_{220}^{0}(525^{\circ}C) = d_{220}^{0}(25^{\circ}C) * (1 + \alpha_{CoSi_2} * \Delta T)$$
(III-8)

Où  $\alpha_{CoSi2}$  est le coefficient de dilatation thermique du CoSi<sub>2</sub> et vaut 10,14.10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup> [MAEX91]. D'où :

$$d_{220}^{0}(525^{\circ}C) = 1,8948 * (1 + 10,14.10^{-6} * 500) = 1,9044 \text{ Å}$$
 (III-9)

Cette valeur sert de référence dans le calcul de la déformation représentée sur la Figure III-42.



Figure III-42 : Evolution de la déformation perpendiculaire lors de la formation d'un film de CoSi<sub>2</sub> pour une isotherme à 525 °C.

La déformation est positive tout au long de l'isotherme. Grâce à la relation II-12 du Chapitre II, on remonte à la contrainte qui est représentée sur la Figure III-43. L'évolution de l'épaisseur de  $CoSi_2$  déduite de l'intensité intégrée est représentée sur le même graphe. Il est important de noter que seule la déformation des grains orientés [220] est mesurée ici.



Figure III-43 : Evolution de la contrainte et de l'épaisseur déduite de l'intensité diffractée lors de la formation d'un film de CoSi<sub>2</sub> lors d'une isotherme à 525 °C. La ligne verticale correspond à la coalescence des îlots de CoSi<sub>2</sub>.

La contrainte est négative et augmente fortement en valeur absolue lors du premier régime correspondant à la croissance d'îlots de  $CoSi_2$  et sont donc en compression au début de l'isotherme. La contrainte vaut -600 MPa à la coalescence des îlots et continue d'augmenter en valeur absolue au-delà. La formation d'une couche homogène de  $CoSi_2$  se fait en compression jusqu'à atteindre -700 MPa. Au-delà on observe une diminution en valeur absolue de la contrainte pour atteindre -650 MPa en fin d'isotherme.

En comparant l'évolution des contraintes pour différentes températures sur la Figure III-44, on observe que le  $CoSi_2$  se forme en compression à chacune des températures observées. On observe également un effet de la température : le maximum de la contrainte est atteint d'autant plus tôt que la température est élevée. La contrainte vers laquelle tend le film de  $CoSi_2$  en fin de réaction est la même pour chacune de ces températures et vaut -650 MPa. Ce résultat montre l'absence de relaxation plastique dans les films de  $CoSi_2$  dans la gamme de température étudiée.



Figure III-44 : Evolution de la contrainte du film de CoSi<sub>2</sub> à différentes températures

Il existe dans la littérature un certain nombre d'études (cf. Chapitre I) sur l'évolution de la force moyenne appliquée par le film de siliciure (mesures de courbure de plaque). Il est donc intéressant de calculer la force attendue à partir de nos mesures de déformations et d'épaisseurs. Ces forces calculées sont représentées sur la Figure III-45.



Figure III-45 : Evolution de la force du film de CoSi<sub>2</sub> lors de cinq recuits isothermes (50 nm de cobalt déposé).

Elles augmentent en valeur absolue au cours de la réaction jusqu'à atteindre un plateau à -115 N/m en fin d'isotherme.

#### III.5.2 Influence de l'épaisseur sur les contraintes dans CoSi<sub>2</sub>

On s'intéresse à présent à l'évolution des contraintes lors de la formation de  $CoSi_2$  à partir de de 50, 30 et 10 nm de Co. Sur la Figure III-46 est représentée l'évolution de la déformation lors d'une isotherme à 500 °C en four.



Figure III-46 : Evolution de la déformation pour trois films de CoSi<sub>2</sub> formés à 500 °C pour 50, 30 et 10 nm de cobalt initialement déposé.

Ces courbes ont été obtenues en supposant la même valeur de  $d_{220}^0(25^\circ C)$  pour les trois films. On en déduit la contrainte représentée sur la Figure III-47.



Figure III-47 : Evolution de la contrainte pour trois films de CoSi<sub>2</sub> formés à 500 °C pour 50, 30 et 10 nm de cobalt initialement déposé.

L'évolution des contraintes est similaire pour ces différentes épaisseurs :

- on observe une rapide mise en compression des îlots de CoSi<sub>2</sub> au début de l'isotherme. Pour l'épaisseur la plus fine, ce régime est difficilement observable : la faible intensité recueillie pour le CoSi<sub>2</sub> induit une forte dispersion de la mesure.
- Après coalescence, les films continuent de croitre en compression jusqu'à atteindre une contrainte maximale (-700 MPa).
- La contrainte diminue ensuite légèrement. On constate que pour l'échantillon obtenu à partir de 10 nm de cobalt, cette diminution est plus importante et la contrainte en fin d'isotherme est respectivement de -555, -637 et -670 pour 10 et 30, 50 nm.

#### **III.5.3** Discussion

Les résultats expérimentaux décrits dans la partie précédente permettent de tirer un certain nombre de conclusions importantes concernant l'évolution des contraintes mécaniques au cours de la formation de  $CoSi_2$ :

- Nous observons une augmentation importante de la valeur absolue de la contrainte au cours de la formation de CoSi<sub>2</sub>. Ce résultat est indépendant de l'hypothèse que nous pouvons faire sur la symétrie du tenseur des contraintes.
- Dans l'hypothèse d'une contrainte biaxiale isotrope la contrainte initialement nulle évolue vers une forte compression (jusqu'à –700 MPa).
- 3. Dans la gamme de température étudiée (500 à 575°C) la contrainte compressive ne relaxe pas au cours du temps. Toutefois, une légère relaxation est observée dans le cas d'une épaisseur initiale de cobalt de 10 nm à 500 °C.

Le résultat 1. est en contradiction complète avec le modèle de Zhang et d'Heurle [ZHHE92] décrit au Chapitre I. En effet dans ce modèle la contrainte initiale (compressive ou tensile suivant le signe de la variation de volume) relaxe de façon continue tout au long de la réaction.

Le signe de la contrainte que nous observons dépend directement de l'hypothèse « contrainte biaxiale » que nous avons faite. En effet dans le cas d'une contrainte triaxiale sphérique la déformation mesurée donnerait une contrainte positive. Néanmoins l'état final « film continu » ainsi que le rapport d'aspect élevé des ilôts observés (Figure III-23) plaident en faveur de l'hypothèse biaxiale qui conduit à une contrainte en compression. Discutons à présent l'origine de cette contrainte intrinsèque :

 Si l'on considère la variation de volume liée à la formation de CoSi<sub>2</sub>, celle-ci est négative (et vaut -13% comme schématisé sur la Figure III-48) ce qui prévoit la mise en tension du CoSi<sub>2</sub>.



Figure III-48 : Schématisation des contraintes engendrées par les variations de volumes lors de la croissance à l'état solide de CoSi<sub>2</sub>

Ainsi la contraction de volume associée à la formation de  $CoSi_2$  ne peut expliquer la contrainte compressive observée.

Une autre source de contrainte intrinsèque est l'épitaxie de CoSi<sub>2</sub> sur silicium. La différence de paramètres cristallins entre ces deux phases donne lieu à un désaccord paramétrique de +1,2% dans le cas d'une croissance cube sur cube. Dans le cas d'une croissance (110)/(100) on peut attendre un désaccord différent. Nous avons déterminé dans la partie III.3.1 que les domaines cristallins de CoSi<sub>2</sub> dont les plans (110) sont parallèles à la surface, s'orientent sur le silicium selon la relation CoSi<sub>2</sub> (220) [00-1] // Si (100) [011]. Ces orientations de CoSi<sub>2</sub> sur Si sont schématisées sur la Figure III-49. Selon cette relation, cinq fois la longueur de la maille de CoSi<sub>2</sub> dans la direction [00-1] s'accommode sur sept fois la distance interréticulaire des plans (011) de Si dans la direction [011]. En prenant en compte la dilatation thermique des mailles de CoSi<sub>2</sub> et Si à 500 °C dans la direction [00-1] du CoSi<sub>2</sub>, une déformation de -0,13% de la maille de CoSi<sub>2</sub> est calculée. En revanche, selon la direction [1-10] la distance interréticulaire des plans (011) du CoSi2 s'accommode sur celle des plans (110) du silicium ce qui induit une déformation de + 0,88 %. A partir de ces valeurs, on peut calculer la déformation perpendiculaire dans le repère défini par les vecteurs  $[00\overline{1}]$ ,  $[1\overline{1}0]$  et [110] grâce à l'équation II-10 (du Chapitre II) et en faisant l'hypothèse d'une surface libre de contrainte :  $\varepsilon_{\perp} = -0.27\%$ . Cette déformation perpendiculaire négative est en désaccord avec nos résultats expérimentaux. La déformation mesurée ne peut donc être attribuée à l'épitaxie du CoSi<sub>2</sub>, orienté selon [110], sur le substrat de silicium.

 L'origine de ces contraintes compressives reste à déterminer. On peut noter toutefois que de nombreux auteurs rapportent également une contrainte compressive lors de la formation de CoSi<sub>2</sub> [BOCK10, RIVE05, STMA02, STWM99] à partir de mesures de courbure *in-situ*.



Figure III-49 : Schéma de l'épitaxie de CoSi<sub>2</sub> (220) sur Si (100) à 500 °C.

La faible évolution de la contrainte en compression en fin de formation indique que la relaxation des contraintes dans CoSi<sub>2</sub> aux températures étudiées est très faible. On note toutefois une relaxation très légèrement plus rapide lorsque la température augmente. L'absence de relaxation des contraintes dans CoSi<sub>2</sub> à ces températures est en accord avec la température de transition fragile-ductile de ce composé reportée à 500°C [IMNI97] dans le Chapitre I. Cependant les mesures de courbure *in-situ* de C.Van Bockstael, A. Steegen *et al.* et C.Rivero [BOCK10, RIVE05, STMA02, STWM99] montrent que la compression des films de CoSi<sub>2</sub> se relaxe complètement pour des températures supérieures ou égales à 500°C. Ce désaccord peut être lié au fait que nous ne mesurons que les déformations dans les grains orientés [220].

L'augmentation de la valeur absolue de la contrainte compressive au cours de la formation peut s'expliquer par un phénomène de relaxation élastique. En effet, le rapport d'aspect des îlots augmente continument jusqu'à la coalescence. On s'attend donc à une forte relaxation de la contrainte par les surfaces externes dans les îlots initiaux de faible rapport d'aspect. La corrélation entre la contrainte moyenne et le rapport d'aspect a été étudiée en particulier dans des lignes de métal déposées sur silicium [LFFT03].

#### III.6 Conclusions

Au cours de ce chapitre, nous avons pu mettre en évidence des résultats importants pour la croissance du disiliciure de cobalt. Ceux-ci portent sur l'évolution de la texture, sur la cinétique de croissance et sur les contraintes au cours de la formation du disiliciure de cobalt (pour des épaisseurs allant de 10 à 50 nm de cobalt déposé et une gamme de température comprise entre 500 et 575 °C).

Concernant la texture des films de  $CoSi_2$  les échantillons recuits par RTP montrent une évolution de la texture en fonction de l'épaisseur particulièrement prononcée. Les expériences sur les échantillons recuits en four ne montrent aucune évolution de la texture des films au cours des isothermes. Ce second aspect nous a permis de déterminer par des mesures de diffraction X (intensité des raies) les épaisseurs effectives du CoSi<sub>2</sub> lors de sa croissance.

Au cours de ces recuits, trois comportements ont été observés lors de la croissance de  $CoSi_2$ , pour des épaisseurs supérieures à 10 nm de cobalt déposé :

- Un premier régime est contrôlé par la croissance d'îlots de CoSi<sub>2</sub>. L'évolution de l'intensité diffractée peut être décrite par une loi en t<sup>3/2</sup> indiquant un régime contrôlé par la diffusion tridimensionnelle
- Ce régime se poursuit jusqu'à la coalescence des îlots de CoSi<sub>2</sub>. Au-delà la croissance est contrôlée par la diffusion à travers la couche continue de CoSi<sub>2</sub>.
- Ce régime se poursuit jusqu'à la fin de la réaction, cependant la couche supérieure de CoSi cesse rapidement d'être homogène en surface de CoSi<sub>2</sub>. Dès lors, la concentration de cobalt disponible pour la réaction diminue ce qui ralentit la vitesse de formation de CoSi<sub>2</sub>.

Cette étude sur les plus fortes épaisseurs nous permet de comprendre la croissance pour un film plus fin (avec 10 nm de cobalt déposé). Dans ce cas les îlots de  $CoSi_2$  atteignent rapidement la surface et la croissance se produit essentiellement par extension latérale. L'absence de CoSi en surface de  $CoSi_2$  diminue alors la quantité de cobalt disponible pour la

croissance. Ceci permet d'expliquer la formation plus lente de  $CoSi_2$  pour 10 nm comparée à celle pour 50 nm de cobalt initial.

Enfin nous avons étudié l'évolution des contraintes lors de la formation de CoSi<sub>2</sub>. Nous avons déterminé que :

- le CoSi<sub>2</sub> est en compression au cours de la réaction. Cette compression augmente, en valeur absolue, lors de la croissance des îlots de CoSi<sub>2</sub>.
- Une fois que ces îlots ont coalescé, la contrainte augmente encore jusqu'à atteindre -700 MPa. Pour des temps plus longs, la contrainte reste sensiblement constante ce qui indique l'absence de relaxation plastique aux températures étudiées.
- Notre étude sur l'augmentation du rapport d'aspect des îlots lors de la croissance semble indiquer que l'évolution de la contrainte est liée à la forte relaxation élastique dans les îlots initiaux de petite taille.

#### III.7 Références

[BARG93]	T. Barge, "Formation de siliciures par reaction metal-silicium : role	
	de la diffusion," Université Aix-Marseille III, 1993.	
[BKDV10]	C. Van Bockstael et al., "In situ study of the formation of silicide	
	phases in amorphous Co-Si mixed layers," Microelectronic	
	Engineering, vol. 87, no. 3, pp. 282–285, Mar. 2010.	
[BOCK10]	C. Van Bockstael, "In situ study of the formation and properties of	
	Nickel silicides," PhD, 2010.	
[CHRR92]	D. Chambliss, T. Rhodin, and J. Rowe, "Electronic and atomic	
	structure of thin CoSi2 films on Si(111) and Si(100)," Physical	
	<i>Review B</i> , vol. 45, no. 3, pp. 1193–1203, Jan. 1992.	
[DELM04]	C. Detavernier, C. Lavoie, and R. Van Meirhaeghe, "CoSi2 formation	
	in the presence of Ti, Ta or W," Thin solid films, vol. 468, no. 1-2,	
	pp. 174–182, 2004.	
[DETA04]	C. Detavernier, "Influence of processing conditions on CoSi2	
	formation in the presence of a Ti capping layer," Microelectronic	
	Engineering, vol. 71, no. 3-4, pp. 252-261, May. 2004.	
[DMBR02]	C. Detavernier, R. L. Van Meirhaeghe, H. Bender, O. Richard, B.	
	Brijs, and K. Maex, "CoSi2 formation in the presence of carbon,"	
	Journal of Applied Physics, vol. 92, p. 1207, 2002.	
[DMCM00]	C. Detavernier, R. L. Van Meirhaeghe, F. Cardon, K. Maex, W.	
	Vandervorst, and B. Brijs, "Influence of Ti on CoSi2 nucleation,"	
	Applied Physics Letters, vol. 77, no. 20, p. 3170, 2000.	
[DÖJS03]	C. Detavernier et al., "An off-normal fibre-like texture in thin films	
	on single-crystal substrates," Nature, vol. 426, no. 6967, pp. 641-645,	
	2003.	
[DRMM01]	C. Detavernier, GP. Ru, R. L. Van Meirhaeghe, and K. Maex, "The	
	influence of Ti and TiN on the thermal stability of CoSi2," MRS	
	Proceedings, vol. 670, 2001.	

[HEPE85]	F. M. d' Heurle and C. S. Petersson, "Formation of thin films of
	CoSi2: Nucleation and diffusion mechanisms," <i>Thin Solid Films</i> , vol.
	128, no. 3–4, pp. 283–297, Jun. 1985.
[HOVE86]	L. Van den hove, "A self-aligned cobalt silicide technology using
	rapid thermal processing," Journal of Vacuum Science & Technology
	B: Microelectronics and Nanometer Structures, vol. 4, no. 6, p. 1358,
	1986.
[HOVE88]	L. Van den hove, "Advanced interconnection and contact schemes
	based on $TiSi_2$ and $CoSi_2$ : Relevant materials issues and
	technological implementation," PhD, 1988.
[IMNI97]	K. Ito, M. Moriwaki, T. Nakamoto, H. Inui, and M. Yamaguchi,
	"Plastic deformation of single crystals of transition metal disilicides,"
	Materials Science and Engineering: A, vol. 233, no. 1-2, pp. 33-43,
	Aug. 1997.
[KDJL10]	K. De Keyser, C. Detavernier, J. Jordan-Sweet, and C. Lavoie,
	"Texture of CoSi <sub>2</sub> films on Si (111),(110) and (001) substrates," Thin
	Solid Films, vol. 519, no. 4, pp. 1277–1284, 2010.
[KSDM11]	K. De Keyser et al., "Phase formation and texture of nickel silicides
	on Si1-xCx epilayers," Microelectronic Engineering, vol. 88, no. 5,
	pp. 536–540, May. 2011.
[LCHJ02]	C. Lavoie, C. Cabral, F. M. d' Heurle, J. L. Jordan-Sweet, and J. M.
	E. Harper, "Effects of alloying elements on cobalt silicide formation,"
	Journal of Electronic Materials, vol. 31, no. 6, pp. 597-609, 2002.
[LFFT03]	A. Loubens, R. Fortunier, R. Fillit, and O. Thomas, "Simulation of
	local mechanical stresses in lines on substrate," Microelectronic
	Engineering, vol. 70, no. 2–4, pp. 455–460, Nov. 2003.
[LINL84]	CD. Lien, MA. Nicolet, and S. S. Lau, "Kinetics of CoSi <sub>2</sub> from
	evaporated silicon," Applied Physics A Solids and Surfaces, vol. 34,
	no. 4, pp. 249–251, Aug. 1984.
[LNPL85]	CD. Lien, MA. Nicolet, C. S. Pai, and S. S. Lau, "Growth of Co-
	Silicides from single crystal and evaporated Si," Applied Physics A
	Solids and Surfaces, vol. 36, no. 3, pp. 153–157, Mar. 1985.
	· · · · ·

[MAEX91]	K. Maex, "Materials aspects of silicides for advanced technologies,"		
	Applied Surface Science, vol. 53, pp. 328–337, Nov. 1991.		
[RIVE05]	C. Rivero, "Contraintes mécaniques induites par les procédés de la		
	microélectronique : développement des contraintes lors des réactions		
	Co-Si et Ni-Si," PhD, 2005.		
[STMA02]	A. Steegen and K. Maex, "Silicide-induced stress in Si: origin and		
	consequences for MOS technologies," Materials Science and		
	Engineering: R: Reports, vol. 38, no. 1, pp. 1-53, 2002.		
[STWM99]	A. Steegen, I. De Wolf, and K. Maex, "Characterization of the local		
	mechanical stress induced during the Ti and Co/Ti salicidation in sub-		
	0.25 µm technologies," Journal of Applied Physics, vol. 86, no. 8, p.		
	4290, 1999.		
[XVSV09]	M. Xu, A. Vantomme, D. Smeets, K. Vanormelingen, and S. D. Yao,		
	"Optimizing the growth of $\text{CoSi}_2$ film with oxide-mediated $\text{CoSi}_2$		
	template by silicon cap layer," Journal of Crystal Growth, vol. 311,		
	no. 16, pp. 4007–4010, 2009.		
[ZHHE92]	S. L. Zhang and F. M. d' Heurle, "Stresses from solid state reactions:		
	a simple model, silicides," Thin Solid Films, vol. 213, no. 1, pp. 34-		
	39, 1992.		

# CHAPITRE IV - Intégration de la siliciuration dans le simulateur SProcess<sup>©</sup> et redistribution de dopants lors de la siliciuration

## 

IV.1	Intégration de la siliciuration dans le simulateur de procédés SProcess 155		
IV.1.1	Introduction155		
IV.1.2	Description de la simulation de la croissance des siliciures dans SProcess 156		
IV.1.3	Simulation de la croissance des siliciures de cobalt158		
a.	Croissance séquentielle des siliciures de cobalt 158		
b.	Modélisation de la cinétique de CoSi <sub>2</sub> obtenue pour 50 nm de cobalt 160		
IV.1.4	Modélisation du ralentissement en fin de croissance de la réaction163		
IV.1.5	Simulation d'une structure siliciurée en deux dimensions168		
IV.1.6	Conclusion		
IV.2	Redistribution des dopants lors de la siliciuration		
IV.2.1	Etude de la redistribution des dopants à l'interface siliciure/silicium		
a.	Redistribution à l'interface CoSi/Si		
b.	Redistribution à l'interface CoSi <sub>2</sub> /Si		
c.	Discussion		
IV.2.2	Influence d'un implant de préamorphisation sur la redistribution de dopants 184		
a.	Cas de l'arsenic		
b.	Cas du bore		
c.	Discussion		
IV.2.3	Conclusions190		
IV.3	Références		

#### IV.1 Intégration de la siliciuration dans le simulateur de procédés SProcess

#### **IV.1.1 Introduction**

Dans cette partie nous introduisons un modèle de siliciuration permettant de se rapprocher au mieux des observations expérimentales. Nous verrons comment la siliciuration du cobalt décrite dans les parties précédentes peut être introduite dans le simulateur par éléments finis Sentaurus SProcess de Synopsys<sup>®</sup>.

Pour commencer cette partie, il est bon de rappeler qu'à l'heure actuelle aucun simulateur commercial ne propose un modèle exploitable de la siliciuration du cobalt (cf. Chapitre II). En ce qui concerne SProcess<sup>©</sup>, plusieurs insuffisances sont relevées :

- La formation de CoSi<sub>2</sub> n'est pas séquentielle, et se forme directement à partir de cobalt au lieu de CoSi : Co + 2 \* Si ⇒ CoSi<sub>2</sub>
- L'espèce diffusante majoritaire se limite au silicium
- La cinétique de formation simulée est trop rapide par rapport à la littérature et par rapport à nos résultats expérimentaux

Ces insuffisances proviennent de l'origine du modèle : ce dernier a été développé pour reproduire la siliciuration du titane (alors utilisée en microélectronique). Il a directement été appliqué à la siliciuration du cobalt sans modifications ce qui a rendu impossible la simulation du procédé SALICIDE dans le cas des siliciures de cobalt ou de nickel.

Nous nous intéresserons dans un premier temps aux modèles physiques et aux paramètres pertinents pour la simulation. Dans un deuxième temps, nous comparerons les simulations avec les résultats expérimentaux du Chapitre III. Dans un dernier temps une amélioration du modèle qui permet de prendre en compte l'épuisement de la source de CoSi lors de la formation de CoSi<sub>2</sub> sera présentée.

### IV.1.2 Description de la simulation de la croissance des siliciures dans SProcess

Chacune des réactions de siliciuration du cobalt se base sur le modèle de Deal et Grove [DEGR65]. Ce modèle initialement établi pour l'oxydation du silicium a déjà été utilisé pour décrire la croissance d'autres siliciures (TiSi<sub>2</sub> [FORN98], Ni<sub>2</sub>Si [NMBG00]). Il ne prend pas en compte l'étape de germination et ne décrit que la croissance d'un film continu.

Dans la simulation SProcess, lors de la mise en contact d'un métal avec le silicium, une épaisseur homogène de siliciure entre les deux matériaux est créée. L'épaisseur de ce siliciure initial représente 1% de l'épaisseur de métal déposé. C'est à travers celui-ci que la croissance du siliciure se fait par la diffusion du métal ou du silicium selon la nature du siliciure.

Ce modèle inclut trois mécanismes que nous détaillons dans le cas de la diffusion du métal sur la Figure IV-1 :



Figure IV-1 : Schématisation de la modélisation de la siliciuration par diffusion du métal.

 <u>Flux de métal à l'interface Métal/Siliciure :</u> Une concentration constante (C<sub>0</sub>) de métal est présente à l'interface Métal/Siliciure et le flux s'exprime :

$$J_1 = k_1 * (C_0 - C_{Star})$$
 (IV-1)

Où  $k_2$  est un coefficient de transfert de masse,  $C_M$  la concentration du métal à l'interface et  $C_{Star}$  la concentration d'équilibre.

<u>Diffusion du métal à travers la couche de silicitre déjà formée</u>: La diffusion du métal dans le silicitre est régie par la loi de Fick :

$$J_M = -D \left( \frac{dc}{dt} \right) \tag{IV-2}$$

Où  $J_M$  représente le flux de métal, D est le coefficient de diffusion du métal dans le siliciure et c la concentration de métal.

**D** s'exprime par une loi d'Arrhenius telle que :

$$D = D_0 * \exp(-\frac{Ea}{k_B T}) \tag{IV-3}$$

Où D<sub>0</sub> est un préfacteur et Ea une énergie d'activation.

3. Flux de métal dans le silicium :

$$J_2 = Beta * k_2 * C_S \tag{IV-4}$$

Où  $k_2$  est un coefficient de transfert de masse, et  $C_M$  la concentration du métal à l'interface. *Beta* est le coefficient stœchiométrique du siliciure (M<sub>Beta</sub>Si). Ainsi Beta vaut 0,5 pour CoSi<sub>2</sub>.

Par ailleurs, le flux de métal est relié à l'augmentation de l'épaisseur de siliciure formé par :

$$J = \frac{1}{\Omega} \frac{dL(t)}{dt}$$
(IV-5)

Où *J* correspond au flux de métal,  $\Omega$  au volume de siliciure formé par mole de l'espèce *M* et *L* est l'épaisseur du siliciure. Ces paramètres sont respectivement introduits dans SProcess sous la nomenclature « *Density.Grow* » et « *Expansion.Ratio* ». Les paramètres de ce modèle sont listés dans le Tableau IV-1 :

Paramètres	Description
Ea (eV)	Energie d'activation de la diffusion
$D_{\theta}(cm^{2}/s)$	Préfacteur du coefficient de diffusion
$k_1(cm/s)$	Coefficient de transfert de masse de la source dans le silicitre
$k_2(cm/s)$	Taux de formation du siliciure
$C_{Star}(cm^{-3})$	Concentration à l'équilibre de l'espèce diffusante à l'interface
Expansion.Ratio	Rapport volume de siliciure formé sur volume consommé par rapport à l'espèce diffusante
<b>Density.Grow</b> (cm <sup>-3</sup> )	Densité effective du siliciure formé
Beta	Coefficient stœchiométrique du siliciure

Tableau IV-1 : Liste des paramètres entrants nécessaires à la simulation de la siliciuration

Dans le cas où le siliciure croit par diffusion du silicium, le modèle inversé peut être utilisé. Dans la partie suivante on compare ce modèle aux résultats expérimentaux du Chapitre III.

#### IV.1.3 Simulation de la croissance des siliciures de cobalt

On détaille dans la suite les paramètres du modèle qui nous permettent de reproduire la siliciuration du cobalt. On s'intéresse en premier à la simulation de la croissance séquentielle des siliciures de cobalt. Lors de la comparaison de l'évolution de l'épaisseur de CoSi<sub>2</sub> simulée et mesurée, seul un point sur trois des courbes expérimentales est représenté.

#### a. Croissance séquentielle des siliciures de cobalt

Le modèle présenté dans la partie précédente est défini pour  $Co_2Si$ , CoSi et  $CoSi_2$  selon les réactions détaillées dans le Tableau IV-2.

Espèce	Interfaces où a lieu la réaction	Réaction	Espèce diffusante
Co <sub>2</sub> Si	Co <sub>2</sub> Si/Si	2Co+Si → Co <sub>2</sub> Si	Cobalt
CoSi	Co <sub>2</sub> Si/CoSi	Co₂Si + Si → CoSi	Silicium
CoSi <sub>2</sub>	CoSi/CoSi <sub>2</sub>	$2\text{CoSi} \rightarrow \text{CoSi}_2 + \text{Co}$	Cabalt
	CoSi <sub>2</sub> /Si	$\text{Co} + 2 \text{Si} \rightarrow \text{CoSi}_2$	Cobalt

 Tableau IV-2 : Description des interfaces où ont lieu les réactions de la siliciuration ainsi que les espèces diffusantes définies dans les modèles de la siliciuration du cobalt.

A noter que la formation de  $CoSi_2$  est la seule à impliquer deux réactions. Les interfaces  $Co_2Si/Co$  et CoSi/Si ne sont caractérisées que par la dissolution du cobalt et du silicium respectivement. Les paramètres de simulation sont détaillés dans le Tableau IV-3.

Paramètres	Co <sub>2</sub> Si	CoSi	CoSi <sub>2</sub>
Espèce diffusante	Со	Si	Со
Ea (eV)	1,5	1,9	2,3
$D_0(cm^2/s)$	$2.10^{-2}$	100	0,7
1 <sup>ère</sup> Interface	Co/Co <sub>2</sub> Si	CoSi/Si	CoSi/CoSi <sub>2</sub>
$k_1(cm/s)$	$1.667.10^{-4}$	$1.667.10^{-4}$	$1.667.10^{-4}$
$C_{Star}(cm^{-3})$	$2.10^{21}$	2,3.10 <sup>21</sup>	$2,7.10^{21}$
Expansion.Ratio	0	0	0,97
Density.Grow (cm <sup>-3</sup> )	8,9.10 <sup>22</sup>	6,6.10 <sup>22</sup>	$2,2.10^{22}$
Beta	1	1	0,5
2 <sup>ème</sup> Interface	Co <sub>2</sub> Si/Si	CoSi/Co	CoSi <sub>2</sub> /Si
$k_2(cm/s)$	$10^9 * \exp\left(\frac{-1,84}{k_BT}\right)$	$10^9 * \exp\left(\frac{-1,84}{k_BT}\right)$	$10^9 * \exp\left(\frac{-1,84}{k_BT}\right)$
Expansion.Ratio	1,47	1,25	0,88
Density.Grow (cm <sup>-3</sup> )	7,1.10 <sup>22</sup>	$2.10^{22}$	2,56.10 <sup>22</sup>
Beta	0,5	1	0,5

Tableau IV-3 : Valeurs des paramètres du modèle de siliciuration du cobalt.

Le simulateur ne résout qu'une réaction à la fois. La simulation de la formation de  $Co_2Si$ , CoSi et  $CoSi_2$  se fait donc de manière séquentielle comme simulé sur la Figure IV-2 lors d'un seul recuit à 830 °C pendant 60 s.



Figure IV-2 : simulation de la croissance séquentielle des siliciures de cobalt sous Sentaurus SProcess<sup>®</sup> lors d'un seul recuit à 830°C.

- 1. La première étape consiste à déposer un film de cobalt sur un substrat de silicium.
- 2. Au cours du recuit, la première phase à se former est le  $Co_2Si$ ,
- une fois le cobalt complètement consommé les équations de la réaction formant CoSi sont résolues.
- 4. Une fois cette dernière terminée, la formation de CoSi<sub>2</sub> a lieu.

Ce modèle exclut la croissance simultanée de ces phases. En effet, bien que ces croissances simultanées soient observées pour des épaisseurs de cobalt déposées supérieures à 200 nm, cela n'est plus nécessairement vrai pour des films beaucoup plus minces comme détaillé dans la partie I.2.2 du Chapitre I.

L'utilisation des paramètres détaillés dans le Tableau IV-3 permet de reproduire en simulation les épaisseurs attendues de siliciures, ainsi que le bon positionnement de leurs interfaces et surfaces.

#### b. Modélisation de la cinétique de CoSi<sub>2</sub> obtenue pour 50 nm de cobalt

On cherche à présent à reproduire à l'aide de ce modèle les cinétiques de formation de  $CoSi_2$ obtenues expérimentalement au Chapitre III pour différents types de substrats : dopé à l'arsenic, dopé au bore et non dopé.

On s'intéresse dans un premier temps à la simulation de la cinétique de  $CoSi_2$  obtenue sur substrat dopé As (cf. Figure IV-3).



Croissance de CoSi<sub>2</sub> sur substrat dopé As

Figure IV-3 : Comparaison des croissances expérimentales et simulées de CoSi<sub>2</sub> sur silicium dopé à l'arsenic. Les paramètres de ces simulations consistent en une énergie d'activation de 2,3 eV et d'un préfacteur de 0,7 cm<sup>2</sup>/s pour la diffusion du cobalt.

Aux plus hautes températures, ce modèle permet de reproduire avec un bon accord l'épaisseur formée lors de la réaction. Néanmoins l'arrêt de la croissance simulée est plus brutal que celui observé expérimentalement. Cette déviation s'accentue aux basses températures.

La simulation de la cinétique de  $CoSi_2$  obtenue sur substrat dopé au bore est représentée sur la Figure IV-4.



Figure IV-4 : Comparaison des croissances expérimentales et simulées de CoSi<sub>2</sub> sur silicium dopé au bore. Les paramètres de ces simulations consistent en une énergie d'activation de 2,3 eV et d'un préfacteur de 7 cm<sup>2</sup>/s pour la diffusion du cobalt.

La simulation reproduit bien l'expérience pour des temps inférieurs à  $5.10^3$  s. Le ralentissement en fin de réaction n'est évidemment pas reproduit.

La simulation de la cinétique de  $CoSi_2$  sur substrat non dopé est représentée sur la Figure IV-5.



Croissance de CoSi, sur substrat non dopé

Figure IV-5 : Comparaison des croissances expérimentales et simulées de CoSi<sub>2</sub> sur silicium non dopé avec une épaisseur initiale de 70 nm. Les paramètres de ces simulations consistent en une énergie d'activation de 2,3 eV et d'un préfacteur de 7 cm<sup>2</sup>/s pour la diffusion du cobalt.

Pour l'échantillon non dopé, on introduit une épaisseur initiale de siliciure de 70 nm. Cette épaisseur correspond en effet à l'épaisseur effective de  $CoSi_2$  après coalescence des îlots et permet d'obtenir un bon accord entre les simulations et les parties expérimentales contrôlées par la diffusion. Là encore la fin de la réaction n'est pas reproduite.

En résumé, il est aisé de reproduire la cinétique de croissance de  $CoSi_2$  dans le régime contrôlé par la diffusion normale à l'interface.

- La croissance des îlots de CoSi<sub>2</sub>, correspondant au premier régime observé expérimentalement, n'est pas prise en compte dans ce modèle. Une approximation consiste à reproduire cette croissance rapide par l'augmentation de l'épaisseur du siliciure natif qui est créé en début de réaction.
- Ce modèle prévoit un arrêt brutal de la réaction en désaccord avec nos observations expérimentales. Ce ralentissement de la cinétique est dû à l'épuisement de la source de CoSi.

Nous proposons de reproduire la cinétique en fin de réaction en modélisant l'épuisement de la source de CoSi.

#### IV.1.4 Modélisation du ralentissement en fin de croissance de la réaction

Comme le montre les cinétiques simulées dans les Figure IV-3, Figure IV-4 et Figure IV-5 le modèle de Deal et Grove ne prend pas en compte l'évolution de la concentration d'équilibre à l'interface CoSi/CoSi<sub>2</sub> à la fin de la réaction. Il en résulte une discontinuité brutale de la vitesse de formation lorsque la source est épuisée. Or cet épuisement de la source est nécessairement progressif. Cet épuisement provient par exemple, comme montré au Chapitre III, du film de CoSi qui cesse d'être continu comme observé sur la Figure IV-6. La diminution résultante de la surface de contact entre CoSi et CoSi<sub>2</sub> entraîne un changement du flux  $\vec{J}(\vec{r},t)$  à cette interface. Cette variation engendre une variation du taux de formation de CoSi<sub>2</sub> que l'on observe dans le ralentissement de l'épaisseur de siliciure formé en fin de réaction.



Figure IV-6 : Schéma de la formation d'îlots de CoSi en surface du CoSi2.

Pour modéliser ce changement de concentration d'équilibre en fonction du temps, on suppose que la concentration de cobalt diminue selon une loi de type Fermi-Dirac à décroissance rapide [DSRS13] :

$$C(x_0, t) = \frac{C_0}{1 + \exp\left[\frac{L(t) - (L_i - L_{CoSi}) * 1.745}{\tau}\right]}$$
(IV-6)

Avec  $x_0$  la position de l'interface CoSi/CoSi<sub>2</sub>,  $C_0$  une constante, et L(t) est l'épaisseur de CoSi<sub>2</sub> au temps t.  $L_i$  représente l'épaisseur de CoSi en début de réaction et  $L_{CoSi}$  représente l'épaisseur critique de CoSi à partir de laquelle le film de CoSi cesse d'être homogène.  $\tau$  est un facteur d'atténuation qui dépend de la température selon une loi d'Arrhenius de type  $A * \exp(\frac{E_a}{k_B T})$ . A partir de cette variation phénoménologique la vitesse de croissance a été modélisée. Les paramètres  $L_{CoSi}$  et  $\tau$  ont été ajustés afin de décrire au mieux les données expérimentales



Figure IV-7 : Simulation de la diminution de la concentration de cobalt à l'interface CoSi/CoSi<sub>2</sub> (en bas) et son impact sur la vitesse de formation de CoSi<sub>2</sub> sur un substrat dopé à l'arsenic (en haut)

Sur la Figure IV-7 sont représentés l'évolution du carré de l'épaisseur en fonction du temps pour différentes températures ainsi que l'évolution de la concentration à l'interface CoSi/CoSi<sub>2</sub> dans le cas d'une croissance de CoSi<sub>2</sub> sur substrat dopé à l'arsenic. Les paramètres utilisés pour ces simulations sont :

$$L_{CoSi} = 12.6 \text{ nm}$$
  
 $\tau = 9.8.10^{-4} * \exp(\frac{0.67 \text{ eV}}{k_B T}) \text{ nm}$ 

Où  $L_{CoSi}$  représente l'épaisseur critique à partir de laquelle le film de CoSi cesse d'être homogène et  $\tau$  est un facteur d'atténuation.



Figure IV-8 : Simulation de la diminution de la concentration de cobalt à l'interface CoSi/CoSi<sub>2</sub> (en haut) et son impact sur la vitesse de formation de CoSi<sub>2</sub> sur un substrat dopé au bore (en bas).

Sur la Figure IV-8 sont représentés l'évolution de la concentration de cobalt à l'interface  $CoSi/CoSi_2$  et son impact sur la croissance de  $CoSi_2$  dans le cas d'une croissance de  $CoSi_2$  sur substrat dopé au bore. Les paramètres utilisés pour ces simulations sont :

$$L_{CoSi} = 24,9 \text{ nm}$$
  
 $\tau = 9,8.10^{-4} * \exp(\frac{0.67 \text{ eV}}{k_PT}) \text{ nm}$ 

Sur la Figure IV-9 sont représentés l'évolution de la concentration de cobalt à l'interface  $CoSi/CoSi_2$  et son impact sur la croissance de  $CoSi_2$  dans le cas d'une croissance de  $CoSi_2$  sur substrat non dopé.



Figure IV-9 : Simulation de la diminution de la concentration de cobalt à l'interface CoSi/CoSi<sub>2</sub> (en bas) et son impact sur la vitesse de formation de CoSi<sub>2</sub> sur un substrat non dopé (en haut). Epaisseur initiale de siliciure : 70 nm

Les paramètres utilisés pour ces simulations sont donnés par :

$$L_{CoSi} = 19 \text{ nm}$$
  
 $\tau = 9.8.10^{-4} * \exp(\frac{0.67 \text{ eV}}{k_PT}) \text{ nm}$ 

Ces cinétiques sont fortement influencées en début d'isotherme par la croissance d'îlots de CoSi<sub>2</sub>. Une première simplification consiste à augmenter l'épaisseur initiale de siliciure à 70 nm. Les différentes isothermes sont simulées en conservant cette valeur constante.

Le modèle développé pour l'épuisement de la source de CoSi permet de retrouver, avec un très bon accord, les résultats expérimentaux du précédent chapitre et ce pour les différentes conditions expérimentales étudiées.

Trois jeux de trois paramètres caractérisent respectivement la croissance de  $CoSi_2$  sur substrat dopé à l'arsenic, au bore et non dopé. Ils consistent en : une épaisseur critique et un taux d'amortissement (préfacteur et énergie d'activation) :

Dopage du substrat	L <sub>CoSi</sub> (nm)	τ (nm)
As	12,6	$9,8.10^{-4} * \exp(\frac{0.67}{k_BT})$
В	24,9	$9,8.10^{-4} * \exp(\frac{0.67}{k_B T})$
non dopé	19	$9,8.10^{-4} * \exp(\frac{0.67}{k_B T})$

Il apparait que le taux d'amortissement est indépendant du dopage. En revanche l'épaisseur critique à partir de laquelle le film de CoSi n'est plus homogène dépend du dopage.

Les simulations présentées jusqu'à présent auraient pu être aisément simulées analytiquement puisqu'il s'agissait de croissance à une dimension. En revanche dans le cas d'une géométrie 2D ou 3D la simulation SProcess<sup>©</sup> prend tout son sens puisqu'elle permet de prendre en compte numériquement une géométrie complexe.

#### IV.1.5 Simulation d'une structure siliciurée en deux dimensions

On cherche à reproduire, à l'aide du modèle détaillé précédemment, le procédé SALICIDE utilisé en microélectronique. La structure qui sert à cette étude est celle d'un transistor représenté sur la Figure IV-10 et dont la simulation est détaillée au Chapitre II.



Figure IV-10 : Structure 2D d'un transistor simulé sous SProcess avant siliciuration

L'ensemble de la structure est donc recouverte d'un film de cobalt et de TiN d'encapsulation. La siliciuration a lieu sur les zones actives du transistor (grille, source et drain) où le cobalt est en contact avec le silicium monocristallin et le silicium polycristallin. La formation du siliciure est traitée de la même façon sur le silicium mono et polycristallin. Ensuite le premier recuit rapide à 530 °C pendant 30 s (RTP1) est simulé et représenté sur la Figure IV-11.



Figure IV-11 : Simulation sous SProcess de la croissance de CoSi sur les zones actives d'un transistor après le retrait du TiN.

On obtient la formation de CoSi au niveau de la grille et de la source (ou du drain) du transistor. A cette étape, le cobalt en excès restant sur l'espaceur ainsi que la couche de TiN sont retirés par gravure sélective.

La prise en compte de la géométrie met en évidence la difficulté pour le simulateur de résoudre les équations du modèle aux points triples. Ces derniers correspondent à un nœud de la simulation qui appartient à trois matériaux différents. Un exemple sur cette structure correspond au pied de l'espaceur où de l'oxyde, du silicium et du siliciure sont en contact. Lors de la siliciuration, le déplacement de l'interface siliciure/silicium va déformer la couche d'oxyde comme représenté sur la Figure IV-12.



Figure IV-12 : Déformation de la couche d'oxyde induite par la formation de CoSi et CoSi<sub>2</sub> aux points triples lors de la simulation

Ce problème est résolu en ralentissant la réaction de siliciuration au point triple selon un facteur R :

$$R = Factor + \frac{2 * (1 - 2 * Factor)}{\pi} * \arctan\left(\frac{\text{SDistance}}{\text{Distance}}\right)$$
(IV-7)

R est appliqué aux vitesses de déplacement des nœuds contenus dans une zone autour des points triples. Il est défini par un facteur de ralentissement de la réaction (Factor) au point triple et par un rayon d'action autour du point triple (Distance). SDistance représente la distance entre le point triple et le nœud le plus proche. Cette valeur est déterminée par le simulateur. L'influence du paramètre Distance est simulée sur la Figure IV-13



Figure IV-13 : Formation de CoSi (en haut) et CoSi<sub>2</sub> (en bas) pour les paramètres Factor=0 et différentes valeurs de Distance.



Figure IV-14 : Formation de CoSi (en haut) et CoSi<sub>2</sub> (en bas) pour les paramètres Distance = 0 et différentes valeurs de Factor.

La déformation de la couche d'oxyde diminue lorsque le paramètre Distance augmente. Cependant R agit comme un facteur de retardement de la siliciuration, par conséquent la consommation de cobalt (ou de CoSi) est également ralentie lorsque le paramètre Distance augmente.

On s'intéresse à présent, sur la Figure IV-14, à l'influence du paramètre Factor. La déformation de la couche d'oxyde diminue avec l'augmentation du paramètre Factor. En définissant les paramètres Factor = 0 et Distance =  $10^{-6}$  cm, la couche d'oxyde n'est plus déformée par la siliciuration et freine également la formation de siliciure sous l'espaceur.

Pour respecter le procédé industriel, la simulation comporte ensuite les étapes de dépôt du nitrure ainsi que du dépôt de l'oxyde PMD (Pre-metal dielectrique), la formation du  $CoSi_2$  se fait lors du deuxième RTP utilisé pour la densification du PMD (cf. Figure IV-15).



Figure IV-15 : Simulation de la formation de CoSi<sub>2</sub> sur les zones actives d'un transistor lors de l'étape de recuit de densification du PMD

Des tranchées sont ensuite gravées afin de réaliser des vias métalliques de connexion. Une barrière de Ti/TiN d'une dizaine de nanomètres est déposée dans les tranchées qui sont ensuite complètement remplies par du tungstène (cf. Figure IV-16).



Figure IV-16 : Simulation sous SProcess de la croissance de CoSi sur les zones actives d'un transistor et comparaison avec une image MET d'un transistor équivalent

Sur la Figure IV-16 on obtient un très bon accord entre la morphologie réelle et simulée des zones siliciurées. Cependant la simulation représente un cas idéal avec une interface plane contrairement à ce que l'on peut observer dans la réalité. Cette différence vient principalement de l'étape de germination/croissance qui n'est pas simulée.

•
#### **IV.1.6** Conclusion

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à la modélisation de la cinétique de croissance de CoSi<sub>2</sub> sur un substrat de silicium dopé et non dopé.

Nous sommes partis d'un modèle de type Deal & Grove généralisé qui nous a permis de reproduire la formation séquentielle des siliciures Co<sub>2</sub>Si, CoSi<sub>2</sub> tout en tenant compte, pour chaque phase, de l'espèce diffusante majoritaire. La germination n'est pas incluse dans ce modèle, mais dès la mise en contact du film de cobalt avec le silicium (de même que pour  $Co_2Si/Si$  et pour CoSi/Si) il y a création instantanée d'une fine couche de siliciure natif à l'interface. Par conséquent, la croissance des îlots est modélisée par l'évolution de ce siliciure natif, correspondant à une couche moyenne équivalente, dont l'épaisseur initiale est choisie de manière à obtenir un bon accord avec la cinétique déterminée expérimentalement. De manière un peu similaire, nous avons observé que vers la fin de réaction de formation du CoSi<sub>2</sub>, le CoSi restant n'est plus constitué d'une couche continue mais plutôt par de nombreux îlots et ceci s'accompagne d'un ralentissement de la cinétique. Pour modéliser ce régime tout en gardant une couche continue de CoSi, nous avons imposé une loi d'évolution pour la concentration de cobalt à l'interface CoSi/CoSi2, obtenant ainsi un très bon accord avec les résultats expérimentaux. Dans le cas plus classique où tant le CoSi<sub>2</sub> que le CoSi sont constitués par des films continus, le modèle de Deal & Groove généralisé reproduit correctement la cinétique de formation.

Ce modèle a ensuite été appliqué au cas d'une simulation TCAD bidimensionnelle du procédé de fabrication d'un transistor MOSFET, pour la prise en compte de l'étape SALICIDE. La présence de plusieurs matériaux, tels que l'oxyde de silicium (oxyde de grille du transistor) ou le nitrure de silicium (nitrure des espaceurs) a soulevé quelques difficultés lors de la siliciuration. En effet, aux nœuds de simulation communs au siliciure-oxyde-silicium (les points triples) le calcul par défaut du déplacement des interfaces lors de la formation d'une nouvelle phase (le siliciure) donne lieu à des déformations de la structure ne correspondant pas à la réalité. Ce problème a été résolu simplement en ralentissant la réaction de siliciuration aux points triples. Ainsi, un bon accord morphologique a pu être obtenu entre la simulation TCAD et l'image MET du même transistor.

Enfin, la présence de dopants a été prise en compte de manière phénoménologique dans le modèle par le choix d'un jeu de paramètres différents pour un substrat non dopé, dopé bore et dopé arsenic. Dans la suite, nous caractérisons la redistribution de dopants lors de la siliciuration.

#### IV.2 Redistribution des dopants lors de la siliciuration

La siliciuration constitue la toute dernière étape du Front End of Line (FEOL), terme qui désigne l'ensemble des étapes (implants, traitement thermiques, oxydations, gravures,...) du procédé de fabrication des composants microélectroniques avant la réalisation des interconnexions. Typiquement, le dépôt métallique qui servira à la formation du siliciure est effectué après l'implant source/drain (pour des technologies à base CMOS) et son traitement thermique rapide d'activation des dopants. Compte tenu de la tendance à réaliser des jonctions ultrafines par des implants source/drain très proches de la surface (les "ultrashallow implants") et compte tenu qu'une partie du silicium des zones source/drain est consommée lors de la siliciuration, on peut s'attendre à une modification du profil de dopants au fur et à mesure que l'interface siliciure/silicium et la jonction se rapprochent. L'impact qui en résulte sur le comportement électrique des composants est difficile à prédire. En premier lieu, il convient d'étudier la redistribution de dopants lors de la siliciuration.

#### IV.2.1 Etude de la redistribution des dopants à l'interface siliciure/silicium

Cette étude porte sur la redistribution d'arsenic, de phosphore (dopants de type n) et de bore (dopant de type p). Les substrats de silicium (100) sont dopés par implantation ionique suivant les recettes :

Espèce	Dose d'implantation (cm <sup>-2</sup> )	Energie d'implantation (keV)
As		75
Р	$1.10^{15}$	50
В		17

On obtient ainsi trois types d'échantillons, deux de types n et un de type p. Ces échantillons sont ensuite recuits à 600 °C pendant 2h puis à 1000 °C pendant 30 min. Ce traitement thermique a pour but de guérir les défauts générés par l'implantation ionique et d'homogénéiser le profil des dopants dans le silicium afin de mieux en observer la redistribution. Ces profils sont analysés avec un SIMS dynamique Cameca IMS 7f. Pour l'analyse de l'arsenic et du phosphore, des ions primaires de césium (Cs<sup>+</sup>) sont bombardés avec une énergie de 9 keV. Dans le cas du bore, des ions primaires de dioxygène (O<sub>2</sub><sup>+</sup>) sont utilisés et bombardés avec une énergie d'impact de 3 keV.

Sur la partie gauche de la Figure IV-17 sont représentés les profils SIMS de l'arsenic, du phosphore et du bore après implantation et après recuit d'homogénéisation.



Figure IV-17 : A gauche : Profils SIMS de l'arsenic, du phospore et du bore après implant et après recuit d'homogénéisation (600 °C 2h + 1000 °C 30 min). A droite : Superposition des profils d'arsenic, de phosphore et de bore avant et après siliciuration de 10 nm de Co.

On peut observer que pour les trois dopants, il n'y a pas de perte significative de dose (inférieure à 10%) après recuit. Par ailleurs, on remarque une modification du profil initial plus importante pour le bore et pour le phosphore que pour l'arsenic. Ceci s'explique par des coefficients de diffusion différents, en accord avec les résultats de la littérature.

Pour la siliciuration des échantillons, on dépose ensuite 10 nm de cobalt encapsulé par 10 nm de TiN sur un substrat de silicium (100) préalablement nettoyé par une solution d'acide fluorhydrique (HF). Une première série d'échantillons est recuite à 530 °C pendant 30 s par RTP afin de transformer complètement le cobalt en CoSi. Une seconde série subit un recuit supplémentaire à 830 °C pendant 20 s afin de transformer complètement le CoSi en CoSi<sub>2</sub>. Enfin on superpose, sur la partie droite de la Figure IV-17, les profils SIMS de l'arsenic, du phosphore et du bore avant siliciuration, après formation de CoSi et après formation de CoSi<sub>2</sub>.

Ces mesures SIMS n'étant pas calibrées dans les siliciures de cobalt, on focalise cette étude sur l'évolution des profils de dopants dans le silicium. Les profils de dopants avant et après siliciuration sont superposés de telle sorte que les queues de profils (à quelques centaines de nanomètres de profondeur dans le silicium) coïncident. Cela nous permet de comparer les doses dans le silicium avant et après siliciuration. On remarque que la position de l'interface CoSi/Si et CoSi<sub>2</sub>/Si est en accord avec les épaisseurs des siliciures attendues et déjà observées par MET.

Dans les parties suivantes la redistribution de l'arsenic, du bore et du phosphore après formation de CoSi et  $CoSi_2$  est analysée plus en détail.

#### a. Redistribution à l'interface CoSi/Si

Nous présentons dans un premier temps l'évolution des profils d'arsenic, phosphore et bore après la formation de CoSi lors d'un RTP à 530 °C pendant 30 s à partir de 10 nm de cobalt. Ces profils SIMS sont comparés sur la Figure IV-18 aux profils SIMS avant siliciuration.



Figure IV-18 : Redistribution de l'arsenic, du phosphore et du bore à l'interface CoSi/Si (10 nm de Co).

Les solubilités limites de l'arsenic, du phosphore et du bore dans le silicium à 530 °C sont reportées sur ces graphiques et valent respectivement 1,84.10<sup>20</sup>, 3,18.10<sup>19</sup> et 2,82.10<sup>17</sup> atomes/cm<sup>3</sup>. Celles-ci sont obtenues par extrapolation des mesures à plus hautes températures de la solubilité d'après les travaux de Nobili *et al.* [NSPD94] pour l'arsenic, de F.N. Schwettman [SCHW72] pour le phosphore et R.B. Fair [FAIR90] pour le bore. Les solubilités de ces dopants dans le CoSi ne sont pas connues.

Dans le cas du bore, aucune modification du profil dans le silicium n'est observée après la formation du CoSi. En revanche, en ce qui concerne l'arsenic et le phosphore, on observe clairement un rejet de ces espèces dans le silicium lors de la formation du CoSi ce qui induit une augmentation des doses de ces deux espèces dans le silicium. Ces doses sont calculées par l'intégration des courbes de la Figure IV-18 entre 20 et 100 nm :

	<i>Dose d'arsenic</i> (atomes/cm <sup>2</sup> )	Dose de phosphore (atomes/cm <sup>2</sup> )
	[20nm-100nm]	[20nm-100nm]
Avant siliciuration	$4,5.10^{14}$	2,9.10 <sup>14</sup>
Après CoSi	$5,3.10^{14}$	$3,5.10^{14}$

Tableau IV-4 : Doses d'arsenic et de phosphore entre 20 et 100 nm de profondeur dans le silicium avant<br/>et après formation de CoSi.

Après la formation de CoSi, la dose d'arsenic est supérieure de 18 % à la dose présente dans le silicium avant siliciuration. Dans le cas du phosphore, la dose augmente de 21% dans le silicium après la formation du CoSi.

## b. Redistribution à l'interface CoSi<sub>2</sub>/Si

Nous nous intéressons à présent à la redistribution de ces mêmes dopants après la formation de  $CoSi_2$ . On compare sur la Figure IV-19 les profils SIMS de l'arsenic, du phosphore et du bore après formation de CoSi et après formation de CoSi<sub>2</sub>. On reporte également sur ces graphes les solubilités limites de ces trois dopants dans le silicium et dans le  $CoSi_2$  à 830 °C. Elles sont détaillées dans le Tableau IV-5 :

Espèce	Solubilité dans le silicium à 830 °C (atomes/cm <sup>3</sup> )	Solubilité dans le CoSi <sub>2</sub> à 830 °C (atomes/cm <sup>3</sup> )
As	$1,80.10^{21}$	$1,75.10^{19}$
Р	3,79.10 <sup>19</sup>	-
В	5,96.10 <sup>18</sup>	$1,03.10^{20}$

Tableau IV-5 : Solubilités limites de l'arsenic, du phosphore et du bore à 830 °C dans le silicium et le CoSi<sub>2</sub>.



Figure IV-19 : Profils de redistribution du phosphore avant siliciuration, après formation de CoSi et formation de CoSi<sub>2</sub> (10 nm de Co).

Les solubilités limites de l'arsenic et du bore dans le  $CoSi_2$  sont obtenues d'après l'extrapolation des mesures de solubilité obtenues par Chu *et al.* et Zäring *et al.* [CHSW92, ZPCG96]. Pour ces trois dopants, aucun rejet dans le silicium n'est observé après la formation de  $CoSi_2$ . Au contraire, on note une diminution de la dose présente dans le silicium de 10 % pour l'arsenic et 6% pour le bore. Elle est reportée dans le Tableau IV-6.

	Dose d'arsenic (atomes/cm <sup>2</sup> ) [35nm-100nm]	Dose de bore (atomes/cm <sup>2</sup> ) [35nm-100nm]
Après CoSi	$4,2.10^{14}$	$1,8.10^{14}$
Après CoSi <sub>2</sub>	3,8.10 <sup>14</sup>	$1,7.10^{14}$

Tableau IV-6 : Doses d'arsenic et de phosphore entre 20 et 100 nm de profondeur dans le silicium avant et après formation de CoSi<sub>2</sub>.

En supposant qu'il n'y a pas eu d'exodiffusion de ces trois espèces en surface du  $CoSi_2$ , on estime la dose présente dans le siliciure (par différence des doses après formation de  $CoSi_2$  et avant siliciuration). En faisant l'approximation d'un profil de dopant constant dans le  $CoSi_2$  on remonte à la concentration moyenne :

	Arsenic	Phosphore	Bore
Dose (atomes/cm <sup>2</sup> )	$4,0.10^{14}$	$6,2.10^{14}$	$6,3.10^{14}$
Concentration (atomes/cm <sup>3</sup> )	$1,1.10^{20}$	$2,1.10^{20}$	$1,8.10^{20}$

Tableau IV-7 : Estimation de la dose et concentration moyenne des dopants dans le CoSi<sub>2</sub>.

La concentration moyenne estimée d'arsenic et de bore dans  $CoSi_2$  serait alors supérieure à la solubilité limite. Ceci montre qu'une partie des dopants a probablement exodiffusé en accord avec les constatations de Osburn *et al.* [OIDV99] et Zaring *et al.* [ZARI93].

#### c. Discussion

Au cours de cette partie nous nous sommes intéressés à la redistribution dans le silicium de l'arsenic, du phosphore et du bore après formation de CoSi et CoSi<sub>2</sub>. Nous mettons en évidence que :

- (1) Le bore est incorporé dans le CoSi lors du premier RTP à 530 °C.
- (2) L'arsenic et le phosphore sont rejetés dans le substrat de silicium suite à la croissance du CoSi.
- (3) L'arsenic, le phosphore et le bore sont incorporés dans le  $CoSi_2$  lors de sa croissance.

Ces échantillons ont subi un recuit d'activation de 600 °C pendant 2h puis 1000 °C pendant 30 min lors de leur préparation ce qui a également servi à homogénéiser les profils de dopants dans le silicium où a lieu la siliciuration. Dès lors, on s'attend à ce que la diffusion de ces trois dopants dans le silicium soit négligeable lors de la formation de CoSi à 530 °C pendant 30 s et de CoSi<sub>2</sub> à 830°C pendant 20 s.

La solubilité du bore dans  $CoSi_2$  est supérieure à celle dans le silicium monocristallin comme représenté sur la Figure IV-19. Dès lors, une incorporation du bore dans le siliciure est attendue, les dopants favorisant les matériaux où ils ont la plus haute solubilité. Ceci sera facilité par la diffusion très rapide du bore dans  $CoSi_2$  (cf. Chapitre I).

Ce raisonnement ne s'applique pas au cas de l'arsenic dont la solubilité est plus importante dans le silicium que dans le CoSi<sub>2</sub> à 830 °C. Une origine possible de l'incorporation de l'arsenic réside dans une diffusion élevée dans le CoSi<sub>2</sub> comme observé dans l'étude de Chu *et al.* [CHSW92]. On peut estimer le coefficient de diffusion de l'arsenic dans CoSi<sub>2</sub> à 830 °C à partir de leurs mesures : il vaut 5,08.10<sup>-11</sup> cm<sup>2</sup>/s (D). Cela correspond à une longueur de diffusion ( $1 = \sqrt{Dt}$ ) de 300 nm lors du RTP à 830 °C pendant 20 s. Par conséquent la diffusion de l'arsenic dans le CoSi<sub>2</sub> est très rapide et on peut avoir un transfert de l'arsenic du silicium (où il est immobile) vers le CoSi<sub>2</sub>. Ce dernier joue alors le rôle d'un puits de diffusion pour l'arsenic qui ne s'accumule pas à l'interface CoSi<sub>2</sub>/Si.

La solubilité du phosphore dans  $CoSi_2$  n'étant pas connue, il est difficile de conclure sur le mécanisme d'incorporation de ce dopant dans  $CoSi_2$ .

L'analyse des profils de dopants après le premier RTP à 530 °C souffre également du manque de données concernant la diffusion et la solubilité de l'arsenic, du phosphore et du bore dans CoSi.

L'accumulation de l'arsenic et du phosphore à l'interface CoSi/Si peut être interprétée comme la conséquence d'une solubilité plus importante de ces dopants dans le silicium que dans le CoSi. Mais également, cela pourrait être dû à une très faible diffusion dans le CoSi.

Au contraire, l'incorporation du bore dans le CoSi lors du premier RTP peut être due soit à une solubilité du bore plus importante dans le CoSi que dans le silicium (comme le cas du

bore lors de la formation de  $CoSi_2$ ), soit à une forte diffusion du bore dans CoSi (comme pour l'arsenic lors de la formation de  $CoSi_2$ ).

Le rejet de l'arsenic dans le silicium n'est pas propre aux siliciures de cobalt et a été observé lors de la formation de Pd<sub>2</sub>Si [OHMO83, WISE78, WITT82], PtSi [WISE78, WITU84], Ni<sub>2</sub>Si et NiSi [OAMH84]. Le rejet du phosphore dans le silicium est également mis en évidence lors de formation de PtSi [KIKU82]. La redistribution du bore a été étudiée dans le cas de la formation des siliciures de fer [ERÖS93], et de nickel [ZJSÖ91] où aucun rejet n'a été observé.

Concernant la redistribution de dopants lors de la formation de  $CoSi_2$ , nos résultats sont en accord avec les travaux de Osburn *et al.* (sur silicium (100)) [OIDV99] et de Zaring *et al.* (sur silicium (111)) [ZARI93, ZASÖ92] sur la redistribution du bore et de l'arsenic : pas d'accumulation de bore aux interfaces CoSi/Si et CoSi<sub>2</sub>/Si et un rejet de l'arsenic dans le silicium. Osburn *et al.* n'ayant étudié que la formation de CoSi<sub>2</sub>, ce rejet n'a pas pu être attribué spécifiquement à la formation de CoSi.

Nous observons une accumulation de phosphore lors de la formation de CoSi en contradiction avec les résultats de C. Zaring [ZARI93] où une incorporation du phosphore dans le siliciure est observée.

De la proposition faite par A. Kikuchi et Wittmer *et al.* [KIKU82, WISE78] selon laquelle l'accumulation de dopants à l'interface siliciure/silicium influence le comportement électrique des composants, on peut conclure que le bore n'aura aucune influence contrairement à l'arsenic et au phosphore.

# **IV.2.2** Influence d'un implant de préamorphisation sur la redistribution de dopants

La siliciuration du cobalt a succédé en microélectronique à celle du titane. Cette dernière nécessite, lors de sa réalisation, un implant de préamorphisation du silicium (PAI pour Pre Amorphisation Implant) afin de faciliter la germination de la phase moins résistive C54 de TiSi<sub>2</sub> [CHEN04]. Lors du remplacement du TiSi<sub>2</sub> par CoSi<sub>2</sub>, cet implant a été conservé lors du procédé de fabrication. Le retrait de cet implant est à l'origine d'une défaillance des mémoires EEPROM (Electrically Erasable Programmable Read Only Memory). En effet, une mémoire EEPROM est constituée d'un transistor de sélection qui permet ou non de transmettre les instructions d'écriture et d'effacement à un transistor à grille flottante servant au stockage de l'information. Le transistor de sélection se doit d'avoir une tension de claquage supérieure à la tension d'écriture et d'effacement, dans le cas contraire un changement non souhaité de l'état du transistor à grille flottante survient. Le retrait du PAI induit malheureusement une diminution de la tension de claquage du transistor de sélection et a donc dû être conservé pour cette technologie. Une évolution similaire de la tension de claquage est observée pour une diode selon une étude de Erbetta et al. [ELBM06]. Il a également été montré par Codegoni et al. [CCMM05] que l'augmentation de l'énergie d'implantation du PAI permet de réduire le courant de fuite des jonctions.

Le PAI correspond à un implant d'arsenic et nous nous intéressons à son influence sur la redistribution des dopants lors de la siliciuration.

Nos échantillons réalisés pour cette étude suivent le procédé de fabrication d'un MOS. Les étapes importantes vues par les échantillons sont listées dans le Tableau IV-8.

Etape	Description	Température de recuit	Temps de recuit
1	Implantation	-	-
2	HTO Liner	800 °C	120 min
3	<b>Recuit Source/Drain</b>	1030 °C	15 sec
4	Implant de préamorphisation		
5:	Siliciuration :		
5.a	CoSi formation	530 °C	30 sec
5.b	CoSi <sub>2</sub> formation	830 °C	20 sec

Tableau IV-8 : Liste des étapes modifiant le profil initial des dopants

La première étape consiste à implanter du bore ou de l'arsenic dans le substrat de silicium (et l'amorphiser en surface) selon les paramètres suivants :

Espèce	Dose implantée (cm <sup>-2</sup> )	Energie d'implantation (keV)
Bore	$3,5.10^{15}$	7
Arsenic	$2,5.10^{15}$	70

La deuxième étape correspond au dépôt de 200 nm d'oxyde. Elle est réalisée à 800 °C pendant 120 min ce qui permet au silicium amorphe de recristalliser. Ce recuit permet également la diffusion d'une partie des dopants. Une gravure sélective est ensuite effectuée afin de permettre la siliciuration des zones actives.

La troisième étape est une recuit permettant d'activer électriquement les dopants, c'est-à-dire qu'ils seront incorporés dans la structure cristalline du substrat. Dès lors ils peuvent agir en tant que donneur ou accepteur d'électrons.

La quatrième étape correspond à l'implant de préamorphisation. Il s'agit d'un implant d'arsenic d'une dose de  $2.10^{14}$  atomes/cm<sup>2</sup> et d'une énergie de 40 keV. Afin d'étudier son impact sur la redistribution des dopants, seule la moitié des échantillons verra cet implant.

On s'intéresse dans un premier temps à la redistribution de l'arsenic que l'on caractérise par SIMS avec et sans implant de préamorphisation.

## a. Cas de l'arsenic

Le substrat de silicium est implanté avec de l'arsenic selon les paramètres du Tableau IV-9.

Espèce	Arsenic
Dose (atomes/cm <sup>-2</sup> )	$2.5*10^{15}$
Energie (keV)	70
Tilt (°)	7

Tableau IV-9 : Conditions d'implantation de l'arsenic

Les profils d'arsenic avant siliciuration et après formation de CoSi sont représentés sur la Figure IV-20. En intégrant le profil d'arsenic avant siliciuration, on calcule la dose d'arsenic dans le silicium avant siliciuration qui est de 2,70.10<sup>15</sup> atomes/cm<sup>2</sup>. Cette valeur est de 8% supérieure à la dose implantée ce qui correspond à l'incertitude de mesure de l'équipement. On s'intéresse maintenant à la redistribution de ce profil après formation de CoSi avec et sans implant de préamorphisation. Les concentrations maximales d'arsenic dans le silicium

après formation de CoSi sont supérieures à celles avant siliciuration. De plus, les doses d'arsenic calculées dans le silicium (à partir de 30 nm de profondeur) sont de 2,27.10<sup>15</sup> et 2,45.10<sup>15</sup> atomes/cm<sup>2</sup> sans et avec implant de préamorphisation. Ces doses correspondent à 84% et 90% des dopants initialement implantés. On observe l'accumulation d'une fraction de l'implant PAI à l'interface CoSi/Si avec une augmentation de 6% de la dose d'arsenic. Cette augmentation reste toutefois très faible et contenue dans l'erreur de mesure du SIMS.



Figure IV-20 : Profils de redistribution de l'arsenic avec et sans implant de préamorphisation lors de la formation de CoSi.

On s'intéresse aux profils de redistribution de l'arsenic après formation de CoSi<sub>2</sub> représentés sur la Figure IV-21.



Figure IV-21 : Profils de redistribution de l'arsenic avec et sans implant de préamorphisation lors de la formation de CoSi<sub>2</sub>.

Les concentrations d'arsenic dans le silicium après formation de  $CoSi_2$  sont également supérieures à celles présentes avant siliciuration. Les profils d'arsenic dans le silicium sont similaires avec une légère augmentation de la dose pour l'échantillon ayant vu l'implant PAI. Des doses 1,76.10<sup>15</sup> et 1,88.10<sup>15</sup> atomes/cm<sup>2</sup> sont présentes dans le silicium pour les échantillons sans et avec implant de préamorphisation respectivement. Elles correspondent à 65% et 70% de la dose avant siliciuration. Cette différence de 5%, faible par rapport aux 8% d'incertitude du SIMS, laisse supposer que le PAI n'a pas d'impact sur le profil de redistribution de l'arsenic après formation du CoSi<sub>2</sub>.

### b. Cas du bore

Dans le cas du bore, le substrat de silicium est implanté selon les paramètres donnés par le Tableau IV-10.

Espèce	Bore
Dose (atomes/cm <sup>-2</sup> )	$3.5*10^{15}$
Energie (keV)	7
Tilt (°)	7

Tableau IV-10 : Conditions d'implantation du bore

La dose de bore présente dans le silicium avant siliciuration est calculée à partir de l'intégration du profil avant siliciuration et vaut  $2,72.10^{15}$  atomes/cm<sup>2</sup> (cf. Figure IV-22).



Figure IV-22 : Profils de redistribution du bore avec et sans implant de préamorphisation après formation de CoSi et avant siliciuration.

Cette valeur est inférieure à la dose initialement implantée. On s'intéresse maintenant à la redistribution de ce profil après formation de CoSi avec et sans implant de préamorphisation. Les profils sont représentés sur la Figure IV-22. Les doses d'arsenic calculées dans le silicium (à partir de 35 nm de profondeur) sont de 1,54.10<sup>15</sup> et 1,48.10<sup>15</sup> atomes/cm<sup>2</sup> sans et avec implant de préamorphisation. Ces doses correspondent à 57% des dopants initialement implantés. Dans le silicium ces trois profils du bore sont identiques.

On s'intéresse à présent aux profils de redistribution du bore après formation de  $CoSi_2$  que l'on représente sur la Figure IV-23.



Figure IV-23 : Profils de redistribution du bore avec et sans implant de préamorphisation lors de la formation de CoSi<sub>2</sub>.

Dans le silicium, après formation de  $CoSi_2$ , on trouve une dose de 6,66.10<sup>14</sup> et 6,81.10<sup>14</sup> atomes/cm<sup>2</sup> sans et avec implant de préamorphisation. Ces doses représentent 25% de la dose initiale avant siliciuration. Dans le silicium ces trois profils du bore sont identiques.

#### c. Discussion

Des résultats précédents on retrouve les conclusions de la partie IV.2.1 à savoir que l'accumulation des dopants à l'interface siliciure/silicium est observable pour l'arsenic et non pour le bore. On le remarque facilement pour l'arsenic où la concentration dans le silicium après formation de CoSi est supérieure à celle avant siliciuration.

Dans le cas du bore on observe que la dose avant siliciuration est inférieure à celle initialement implantée. Ceci est dû au fait que l'on implante à travers une couche d'oxyde qui est conservée lors du recuit de l'étape 2 : une partie de la dose du bore diffuse dans l'oxyde. Par ailleurs cette couche est ensuite gravée afin qu'il y ait contact entre le cobalt et le silicium. En retirant ce film on retire également une partie des dopants initialement implantés.

De cette étude il ressort que l'étape où le PAI à la plus d'impact se situe après la formation de CoSi (avec une augmentation de 6% de la dose). Néanmoins après formation de CoSi<sub>2</sub> les profils de dopants avec et sans implant PAI sont similaires avec un écart de dose de 5%. Ces variations de doses étant de l'ordre de grandeur de la marge d'erreur du SIMS, on peut affirmer que l'implant PAI est complètement incorporé dans le CoSi<sub>2</sub> lors de sa formation.

Il ressort de ces résultats que l'augmentation de la tension de claquage d'un transistor de sélection en présence du PAI ne semble pas trouver son origine dans la redistribution de cet implant à l'interface CoSi<sub>2</sub>/Si.

# **IV.2.3** Conclusions

En conclusion de cette partie, on a étudié dans un premier temps la redistribution de l'arsenic, du bore et du phosphore à proximité des interfaces CoSi/Si et CoSi<sub>2</sub>/Si et dans le silicium :

- Un phénomène d'accumulation des dopants à l'interface siliciure/silicium est observé après la formation du CoSi.
- Ces dopants sont ensuite majoritairement incorporés dans le CoSi<sub>2</sub> lors de sa formation. De ce fait la majorité des dopants accumulés à l'interface CoSi/Si sont redistribués dans le CoSi<sub>2</sub>.
- Le cas particulier de cette étude est le bore pour lequel la formation de CoSi n'est pas en mesure de le repousser dans le silicium.

Concernant l'influence de cette redistribution sur le comportement électrique de composants, on peut s'attendre à ce qu'aucune modification n'ait lieu lors de la siliciuration d'un transistor dopé au bore. Au contraire, dans le cas de l'arsenic qui est l'espèce pour laquelle l'accumulation à l'interface siliciure/silicium est la plus marquée, on s'attend à un effet sur le comportement électrique des composants.

Nous nous sommes intéressés dans un second temps à l'impact d'un implant de préamorphisation sur la redistribution de l'arsenic et du bore lors de la siliciuration. De cette étude on peut conclure, qu'aux vues des variations de doses comprises dans la marge d'erreur de l'équipement, l'implant PAI est incorporé dans le CoSi<sub>2</sub> lors de sa formation. Ainsi l'augmentation de la tension de claquage d'un transistor de sélection en présence du PAI ne semble pas trouver son origine dans la redistribution de cet implant à l'interface CoSi<sub>2</sub>/Si.

# IV.3 Références

- [CCMM05]
  D. Codegoni, G. P. Carnevale, C. De Marco, I. Mica, and M. L. Polignano, "Leakage current and deep levels in CoSi<sub>2</sub> silicided junctions," *Materials Science and Engineering: B*, vol. 124–125, pp. 349–353, Dec. 2005.
- [CHEN04]L. Chen, Silicide technology for integrated circuits. London:Institution of Electrical Engineers, 2004.
- [CHSW92] C. L. Chu, K. C. Saraswat, and S. S. Wong, "Measurement of lateral dopant diffusion in thin silicide layers," *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 39, no. 10, pp. 2333–2340, 1992.
- [DEGR65] B. E. Deal and A. S. Grove, "General Relationship for the Thermal Oxidation of Silicon," *Journal of Applied Physics*, vol. 36, no. 12, p. 3770, 1965.
- [DSRS13] R. Delattre, R. Simola, C. Rivero, V. Serradeil, C. Perrin-Pellegrino, and O. Thomas, "Decreasing reaction rate at the end of silicidation: In-situ CoSi2 XRD study and modeling," *Microelectronic Engineering*, 2013.
- [ELBM06] D. Erbetta, C. M. Lazzari, M. Brambilla, and T. Marangon, "Impact of an As implant before CoSi<sub>2</sub> formation on the sheet resistance and junction breakdown voltage," *Microelectronic Engineering*, vol. 83, no. 11–12, pp. 2258–2263, Nov. 2006.
- [ERÖS93] U. Erlesand and M. Östling, "Dopant redistribution during the formation of iron silicides," *Applied Surface Science*, vol. 73, pp. 186–196, 1993.
- [FAIR90] R. B. Fair, "Point Defect Charge-State Effects on Transient Diffusion of Dopants in Si," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 137, no. 2, p. 667, 1990.
- [FORN98] P. Fornara, "Accurate two-dimensional modelling of the titanium silicide process with an application to a thin base n-p-n bipolar transistor," *Microelectronics Journal*, vol. 29, no. 3, pp. 71–81, Mar. 1998.

[KIKU82]	A. Kikuchi, "Redistribution of implanted phosphorus after platinum
	silicide formation and the characteristics of Schottky barrier diodes,"
	Journal of Applied Physics, vol. 53, no. 5, p. 3690, 1982.
[NMBG00]	F. Nemouchi, D. Mangelinck, C. Bergman, P. Gas, and U. Smith,
	"Differential scanning calorimetry analysis of the linear parabolic
	growth of nanometric Ni silicide thin films on a Si substrate," Applied
	<i>Physics Letters</i> , vol. 86, pp. 041903_1 – 041903_3.
[NSPD94]	D. Nobili, S. Solmi, A. Parisini, M. Derdour, A. Armigliato, and L.
	Moro, "Precipitation, aggregation, and diffusion in heavily arsenic-
	doped silicon," Physical Review B, vol. 49, no. 4, pp. 2477–2483, Jan.
	1994.
[OAMH84]	I. Ohdomari et al., "Low-temperature redistribution of As in Si
	during Ni silicide formation," Journal of Applied Physics, vol. 56, no.
	10, p. 2725, 1984.
[OHMO83]	I. Ohdomari et al., "Reduction of contact resistivity by As
	redistribution during Pd <sub>2</sub> Si formation," Journal of Applied Physics,
	vol. 54, no. 8, p. 4679, 1983.
[OIDV99]	C. M. Osburn, E. Ishida, D. F. Downey, N. Variam, and W.
	Stockwell, "The effect of implant species and doping level on cobalt
	silicide contact formation on ultra-shallow junctions," IEEE Ion
	Implantation Technology Proceedings, 1998 International
	Conference, vol. 1, pp. 51–54, 1999.
[SCHW72]	F. N. Schwettmann, "On the nature of the kink in the carrier profile
	for phosphorus-diffused layers in silicon," Applied Physics Letters,
	vol. 21, no. 1, p. 2, 1972.
[WISE78]	M. Wittmer and T. E. Seidel, "The redistribution of implanted
	dopants after metal-silicide formation," Journal of Applied Physics,
	vol. 49, no. 12, p. 5827, 1978.
[WITT82]	M. Wittmer, "Redistribution of As during Pd <sub>2</sub> Si formation: Ion
	channeling measurements," Journal of Applied Physics, vol. 53, no.
	10, p. 6781, 1982.

[WITU84]	M. Wittmer and K. Tu, "Low-temperature diffusion of dopant atoms
	in silicon during interfacial silicide formation," Physical Review B,
	vol. 29, no. 4, pp. 2010–2020, Feb. 1984.
[ZARI93]	Zaring, "Dopant diffusion in cobalt and nickel silicide-silicon
	systems for ULSI-Technology," PhD, Royal Institute of Technology
	Solid State Electronics, 1993.
[ZASÖ92]	C. Zaring, B. G. Svensson, and M. ÖStling, "Boron Redistribution
	During Formation of Cobalt Silicides," MRS Proceedings, vol. 260,
	1992.
[ZJSÖ91]	C. Zaring, H. Jiang, B. G. Svensson, and M. Östling, "Boron
	redistribution during formation of nickel silicides," Applied Surface
	Science, vol. 53, pp. 147–152, Nov. 1991.
[ZPCG96]	C. Zaring, A. Pisch, J. Cardenas, P. Gas, and B. G. Svensson, "Solid
	solubility and diffusion of boron in single-crystalline cobalt
	disilicide," Journal of Applied Physics, vol. 80, no. 5, p. 2742, 1996.

# **Conclusion générale**

Dans ce travail de thèse nous avons étudié la siliciuration du cobalt pour des couches ultraminces, modélisé la cinétique de croissance du  $\text{CoSi}_2$  et intégré cette étape du procédé de fabrication dans un simulateur commercial (Sentaurus de SYNOPSYS<sup>©</sup>).

Notre étude sur la cinétique a été effectuée par DRX-in situ et nous a permis, pour la première fois, d'observer clairement trois comportements différents lors de la croissance de  $CoSi_2$ :

- un premier stade, évoluant avec une loi en t<sup>3/2</sup> et pendant lequel les germes de CoSi<sub>2</sub> croissent et se développent surtout latéralement jusqu'à coalescence,
- un deuxième régime, évoluant selon une loi en t<sup>1/2</sup>, pendant lequel il y a croissance unidimensionnelle de la couche de CoSi<sub>2</sub> et ceci en accord avec les résultats obtenus dans le passé par de nombreux auteurs,
- enfin un dernier stade de croissance pendant lequel la couche de CoSi, qui constitue "une source" pour la formation de CoSi<sub>2</sub>, cesse d'être homogène et se désagrège en îlots.

L'étude de la siliciuration à partir de films ultra minces de cobalt (10 nm) montre par ailleurs les particularités suivantes :

- seul le premier régime de croissance est observé. La croissance dans la direction perpendiculaire à l'interface n'a pas pu être détectée
- comparativement aux autres épaisseurs la cinétique de croissance est fortement ralentie

Nous nous sommes également intéressés à l'étude de l'évolution de la texture, à l'impact de la présence de dopants sur la cinétique ainsi qu'à l'évolution des contraintes mécaniques au cours de la réaction entre CoSi et Si(100). Nous avons mis en évidence que, pendant un recuit isotherme et sur un substrat de Si(100), le  $CoSi_2$  présente un certain nombre d'orientations discrètes dans le plan, comme observé dans la littérature, et que cette texture n'évolue pas au cours du recuit.

En ce qui concerne le rôle des dopants, nous avons observé une vitesse de formation de  $CoSi_2$  moins rapide pour un substrat dopé avec de l'arsenic par rapport à un substrat non dopé ou dopé avec du bore. En revanche le dopage avec du bore n'a pas d'effet notable sur la vitesse de croissance du disiliciure. Il est intéressant de noter que l'énergie d'activation est la même dans les trois cas étudiés. Ceci nous porte a conclure que le ralentissement de la formation de  $CoSi_2$  en présence d'arsenic est lié aux chemins de diffusion préférentiels que sont les joints de grains et nous pensons qu'un phénomène compétitif d'occupation a lieu à ces endroits entre les atomes d'arsenic et de cobalt, au détriment de ces derniers. A notre connaissance il s'agît d'un résultat nouveau et avec des potentielles retombées technologiques.

Enfin, nous résultats sur les contraintes dans CoSi2 comme suit :

- pendant la croissance des germes de CoSi<sub>2</sub>, la contrainte moyenne de la phase qui se forme est compressive et augmente en valeur absolue, indépendamment de la température ou de l'épaisseur de cobalt initiale,
- 2. après coalescence des germes, la contrainte moyenne atteint un plateau autour de 900 MPa qui ne dépend ni de l'épaisseur ni de la température. Ce résultat suggère que ces films de CoSi<sub>2</sub> ne relaxent pas plastiquement aux températures étudiées. Cette forte mise en compression au cours de la croissance du disiliciure ne peut pas être expliquée dans le cadre du modèle classique de Zhang et d'Heurle généralement appliqué aux siliciures. Notre étude sur l'évolution du rapport d'aspect des germes montre une augmentation du rapport de leur largeur sur leur hauteur ce qui semble indiquer que l'augmentation de la valeur absolue de la contrainte est liée à la relaxation élastique dans les ilots. Cependant l'origine de cette contrainte en compression reste à établir.

La siliciuration a été modélisée à partir d'un modèle de type Deal et Groove généralisé pour lequel à chaque interface, métal/siliciure et siliciure/silicium, le taux de réaction est bien défini. Ceci nous a permis de prendre en compte les différentes réactions caractéristiques de la formation de CoSi, CoSi<sub>2</sub> et notamment de l'espèce diffusante majoritaire. Nous avons également développé un modèle analytique pour reproduire le ralentissement en fin de réaction de CoSi<sub>2</sub> observé expérimentalement. Ce dernier prend en compte

phénoménologiquement l'épuisement de la source en considérant que la concentration de cobalt à l'interface CoSi/CoSi<sub>2</sub> diminue selon une loi de type Fermi-Dirac en fin de réaction. L'impact des dopants sur la cinétique est pris en compte à travers des paramètres d'ajustement. Ce modèle peut s'appliquer à d'autres types de siliciures, comme celui de nickel, très étudié aujourd'hui en microélectronique.

Dans un environnement industriel il est essentiel d'intégrer les nouveaux modèles dans les outils de simulation de procédés mis à disposition des ingénieurs. Nous nous sommes attachés à intégrer l'étape SALICIDE (Self Aligned siLICIDE) dans le simulateur de procédé commercial Sentaurus Process de Synopsys<sup>®</sup>. Il s'agît d'un résultat nouveau et particulièrement important pour STMicroelectronics ainsi que pour la communauté TCAD. Pour commencer, nous avons abordé la simulation de la siliciuration du cobalt pour une structure unidimensionnelle. Ceci correspond au cas réel de larges zones actives, que l'on rencontre par exemple pour des composants passifs que sont les résistances. Nous reproduisons correctement les étapes séquentielles et la morphologie du siliciure formé en termes de positionnement des interfaces. Nous avons ensuite mis en place la simulation à deux dimensions d'un transistor de type MOSFET. La présence de plusieurs matériaux (oxyde de grille, nitrure des espaceurs) a nécessité la modification de quelques paramètres de calcul mécanique pour assurer la convergence des algorithmes. Au final, nous obtenons un très bon accord morphologique entre le transistor simulé et une image MET du même transistor.

Nous aimerions à présent indiquer quelques voies d'investigations ultérieures ainsi que des perspectives ouvertes par ce travail :

Notre compréhension de la redistribution des dopants lors de la siliciuration du cobalt reste limitée par le manque de données concernant les phases Co<sub>2</sub>Si et CoSi. Il serait donc nécessaire de déterminer le coefficient de diffusion, ainsi que la solubilité, de l'arsenic, du bore et du phosphore dans ces deux siliciures.

L'origine de la mise en compression de  $CoSi_2$  au cours de sa formation reste inexpliquée. Il serait intéressant de déterminer complètement le tenseur des déformations dans le disilicitre en cours de croissance afin de mieux cerner ce phénomène.

L'intégration de la simulation de la siliciuration dans le simulateur de procédé doit se poursuivre dans les directions suivantes :

- La morphologie du silicitre étant bien reproduite l'étape suivante est le calcul du comportement électrique de structures silicitrées telles que les diodes ou les transistors.
- Il serait intéressant de prendre en compte la germination du CoSi<sub>2</sub> cequi permettrait de mieux reproduire la rugosité aux interfaces.
- Enfin, l'évaluation de ce modèle en trois dimensions en ferait un atout complet pour la communauté TCAD.

## Liste des publications

- R. Delattre, R. Simola, C. Rivero, C. Perrin-Pellegrino, O. Thomas, In-situ study and modeling of the decreasing reaction rate at the end of CoSi<sub>2</sub> formation, Interconnect Technology Conference and 2011 Materials for Advanced Metallization (IITC/MAM), 2011 IEEE International (2011) p.1-3
- R. Delattre, R. Simola, C. Rivero, C. Perrin-Pellegrino, O. Thomas, CoSi<sub>2</sub> ultra-thin layer formation kinetics and texture from X-ray diffraction, Thin Solid Films (2012)
   (en cours de publication : DOI = 10.1016/j.bbr.2011.03.031)
- R. Delattre, R. Simola, C. Rivero, C. Perrin-Pellegrino, O. Thomas, In-situ study and modeling of the decreasing reaction rate at the end of CoSi<sub>2</sub> formation, Microelectronic Engineering (2013) (en cours de publication : DOI = /10.1016/j.mee.2013.01.003)

## **Participation aux conférences**

- Journées de l'IM2NP 2010 à Giens (présentation d'un poster)
- Journées Nationales du Réseau Doctorants en Microélectronique (JNRDM) 2010 à Montpellier (présentation d'un poster)
- Materials for Advanced Metallization (MAM) 2011 à Dresde (Allemagne) (présentation d'un poster)
- Journées de l'IM2NP 2011 à Giens (présentation d'un poster)
- JNRDM 2011 à Paris (présentation d'un poster)
- MAM 2012 à Grenoble (présentation d'un poster)
- European Material Research Society (E-MRS) 2012 Spring Meeting (Symposium W) à Strasbourg (présentation orale)