



**HAL**  
open science

# Etude des défauts électriquement actifs dans les matériaux des capteurs d'image CMOS

Florian Domengie

► **To cite this version:**

Florian Domengie. Etude des défauts électriquement actifs dans les matériaux des capteurs d'image CMOS. Autre. Université de Grenoble, 2011. Français. NNT : 2011GRENT002 . tel-01249517

**HAL Id: tel-01249517**

**<https://theses.hal.science/tel-01249517v1>**

Submitted on 4 Jan 2016

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

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

## THÈSE

Pour obtenir le grade de

## DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Micro et Nano Electronique**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

**Florian DOMENGIE**

Thèse dirigée par **Daniel BAUZA** et  
codirigée par **Pierre MORIN** et **Jorge Luis REGOLINI**

préparée au sein de l'**Institut de Microélectronique,  
Electromagnétisme et Photonique (IMEP) de Grenoble** et sur  
le site **STMicroelectronics de Crolles**  
dans l'**École Doctorale Electronique, Electrotechnique,  
Automatisme & Traitement du Signal**

# Etude des défauts électriquement actifs dans les matériaux des capteurs d'image CMOS

Thèse soutenue publiquement le **15 février 2011**,  
devant le jury composé de :

**M. Matteo VALENZA**

Professeur - IES Montpellier, Président

**M. Pierre MAGNAN**

Professeur - ISAE Toulouse, Rapporteur

**M. Philippe PERDU**

Ingénieur - CNES Toulouse, Rapporteur

**M. Georges PANANAKAKIS**

Professeur - IMEP-LAHC Grenoble, Examineur

**M. Daniel BAUZA**

Chargé de recherche - IMEP-LAHC Grenoble, Directeur de thèse

**M. Pierre MORIN**

Ingénieur - STMicroelectronics Crolles, Co-encadrant

**M. Jorge Luis REGOLINI**

Ingénieur consultant, Co-encadrant (Invité)





*A ma famille et mes amis*



## Remerciements

S'il est une des traditions à suivre pour la rédaction d'une thèse, c'est bien celle des remerciements. Je suis tout à fait reconnaissant de la possibilité qui m'a été offerte de réaliser cette thèse. Tout d'abord pour la raison même qui fait que je suis en train de tuer mon temps dans ce terminal d'aéroport : les conférences internationales. Quel plaisir de voyager, de présenter ses travaux, de partager, d'apprendre, et d'en profiter pour prendre un peu de repos et de bon temps. Mais trêves de bavardages, passons à la cérémonie de remise des oscars.

Tout d'abord, je me dois de remercier tout naturellement mes mentors. A vos roulements de tambour. Sont nommés : Jorge Luis Regolini, Daniel Bauza et Pierre Morin. Jorge, ce fut un véritable plaisir de travailler à tes côtés. Tu as su prodiguer ta sagesse, ton expérience et ta perspicacité. Tu disais que tu espérais "avoir transmis aux jeunes l'envie et la rigueur". J'espère avoir honoré au mieux cette transmission. Daniel, j'ai su apprécier tes habiletés à définir les orientations, au final révélées profitables, ta modération et ton regard critique m'ont aidé à garder le cap. Tu as su m'inculquer rigueur et remise en question. Merci de m'avoir encadré et d'avoir participé à ce challenge. Pierre, tu as donc repris le flambeau transmis par Jorge de la meilleure des façons, et en si peu de temps tu t'es investi dans le sujet, en établissant un cadre de travail simple et serein pour la fin de ce projet. Ta réactivité et ton investissement me surprendront toujours.

Je souhaite également adresser un grand merci aux membres du jury pour avoir accepté de participer à l'évaluation de ce travail, à Matteo Valenza qui a assuré la présidence de ce jury, Pierre Magnan et Philippe Perdu pour leur travail de rapporteur, et Georges Pananakakis pour son rôle d'examineur.

Ensuite, je n'oublierai pas les autres participants à cette fête, les acteurs, les figurants, les cascadeurs, les masseuses et les livreurs de pizzas. En effet, il y a tant de personnes à remercier, pour des raisons aussi diverses que leur

contribution technique ou scientifique, leur présence, leur support, leur amitié, les discussions partagées. Une palme spéciale au groupe R&D et aux noms que je n'ai pas encore pu citer : Stéphane Zoll, Carole Maurice, Damien Jeanjean, Philippe Garnier, Zahra Ait Fqir Ali-Guerry, Denis Pellissier-Tanon, Alexis Colin, Joël Cantenys, Philippe Normandon, Didier Dutartre, Lucile Broussous, Kristell Courouble, Rachid Boujamaa, Mickaël Gros-Jean, Didier Lévy, Guillaume Briend, Clément Gaumer, Alexandre Guiraud, Ardem Kechichian, Nicolas Breil, Rémi Beneyton, Maud Bidaud, Nathalie Cherault, Olivier Gourhant, Hubert Bono, Patrick Maury, Yves Campidelli, Luc Pinzelli, Laurent Frioulaud, Graeme Wyborn... Entre les gâteaux du matin, les parties de jorky ball endiablées, les restos, barbecue, pause cafés, les bons souvenirs sont nombreux. Damien, tu as su endurer ma présence durant près de 3 ans. J'espère avoir été à la hauteur des espérances qu'on peut avoir concernant un voisin de bureau. Restons sérieux et n'oublions pas le boulot, les réunions et autres réjouissances du même type. Enfin je n'omettrai pas de penser à la métrologie : Stéphanie Couvrat, Delphine Doloy, Nathalie Drogue, Romain Duru... à la caractérisation des imageurs : Christine Augier, Thomas Decroux, Loïc Dematteis, Didier Hérault, Stéphane Hulot, Nicolas Virollet... au device imageurs : Stéphane Desmaison, Séverine Dutoit, Anna Gandolfi, Thomas Girault, Stéphane Hardillier, Catherine Maddalon..., au TCAD : Pierre Boulenc, Ardechir Pakfar, Clément Tavernier... aux personnes du LETI : Jacques Cluzel, Benoît Giffard, Denis Renaud et Robert Truche... à Adrien Danel et Yannick Borde pour la contamination métallique, Marc Juhel, David Pinceau...

Luc, c'est à tes côtés que j'ai pénétré pour la première fois en salle blanche. Merci pour ton charisme et ta présence indispensable ! J'en profite pour citer les autres personnes que j'ai pu côtoyer au tout début de l'aventure : Hélène Bourdon, Julien Bouvier, Gaël Borot, Clément Pribat, Benoît Vandelle, Florence Brossard. Un grand merci à Maria Luisa Polignano et Davide Codegoni de ST Agrate pour leur aide, conseils et échanges concernant la DLTS, ainsi qu'à Laurent Rubaldo de Sofradir, Jonathan Boucher et François Olivieri du LAAS de Toulouse pour avoir partagé leur expérience sur cette technique.

Merci au CE de STMicroelectronics, particulièrement Patricia Cangemi, pour m'avoir fait découvrir le Bobsleigh et les Bahamas. D'ailleurs, à quand une sortie Bobsleigh aux Bahamas ? Je pars de suite.

Je tiens également à remercier Gérard Ghibaudo, le directeur du laboratoire IMEP, et par la-même tout son personnel. Je garde d'excellents souvenirs des journées scientifiques organisées dans le Vercors. Martine Gri, merci

pour ta gentillesse, ta patience et tes doigts de fée en ce qui concerne le montage des dispositifs. J'en profite pour remercier d'autres personnes que j'ai pu côtoyer, Xavier Mescot, Chahla Domenget...

Remettons aussi l'oscar des assistants techniques pour les logiciels Scilab : Nicolas Breil, Latex : Clément Gaumer, Luc Martin et Olivier Gourhant, Crystal Ball : Pierre Morin. L'oscar (très prisé chaque année) du meilleur assistant de café, apéritif, partie de pêche, et paëlla est attribué à Nicolas Spaziani.

A mes « goretts », vos cartes postales ornent mon frigo, et vos correspondances m'ont beaucoup amusé. Citons les prénoms et vous êtes ainsi démasqués : Guillaume, Jérôme, Jonathan et Luc. Pas de jaloux, ordre alphabétique ! De toute façon il n'y en a pas un pour rattraper l'autre (ça fait Bac+34 pourtant). Je vous dis à la prochaine session. Et merci à d'autres pour avoir gardé le contact pendant ces années : Frank, Ophélie, Sam...

On n'oublie jamais la famille. Aussi j'adresse tout naturellement mes presque-ultimes remerciements à mes parents, Chantal et Michel, et mon frère Ludoïs, mes grands-parents, oncle, tante, cousins, cousines... Une grosse pensée pour Roland, Eva et Claude qui nous ont quitté pendant ces trois dernières années, qu'ils reposent en paix. Ludoïs, ce n'est pas souvent que l'on peut citer ton prénom si rare dans un document tel qu'une thèse. Faudra quand même songer à vérifier si y'avait pas une faute de frappe un de des quatre. Un grand remerciement pour mes beaux-parents, et les compères chinois qui, je le sais, m'attendent avec des caisses entières de bouteilles de saké pour célébrer (celui à 55° qui ressemble à de l'eau mais qui brûle la langue et te retourne un troupeau de yaks à 10 km à la ronde). J'arrive !

Je remercie aussi Monflanquin. Même si un manuscrit de thèse n'est pas approprié au chauvinisme, je suis fier d'être originaire de cette charmante bastide perchée au sommet d'une colline du Sud-Ouest de la France. Avec toi, c'est le retour aux sources, le rêve d'une vie simple. Les fidèles monflanquinois sauront se reconnaître et se remémorer les quatre cents coups, de la maternelle au collège, et bien plus tard. Je repensais il y a peu aux poursuites à vélo dans les rues du village le samedi après-midi, au lieu de faire les devoirs à la bibliothèque. Y'aurait pas assez de place pour tous vos citer, merci les amis.

Comment oublier celle qui a partagé ma vie pendant ces trois années et même un peu avant. Ainsi je peux dire que je me suis marié trois fois au



cours de la thèse. Avec la même personne, et dans des pays différents. Sha, au-delà des difficultés sur le chemin, il y a eu beaucoup d'évènements et de passion. Bientôt nous serons trois pour continuer l'aventure. D'ailleurs, je ne peux pas lui dédicacer le manuscrit car je ne voudrais point dévoiler son prénom avant l'heure ! Merci pour avoir su m'accompagner avec amour. J'aime te faire râler, et tu le sais bien.

Maintenant vous pouvez entamer la lecture de ce manuscrit si l'humeur vous en dit. Comme dirait l'autre, la route est longue, la pente est raide, la « positive attitude » ! Ce fut un plaisir, et pour vous tous aussi j'espère. Et si j'ai oublié quelqu'un, qu'il s'en sente d'autant plus remercié. Encore une fois, merci.

## Liste des acronymes

APS	Active Pixel Sensor
CCD	Charge-Coupled Device
CIS	CMOS Image Sensor
CMOS	Complementary Metal-Oxide-Semiconductor
CP	Charge Pumping
CVD	Chemical Vapor Deposition
DCS	Dark Current Spectroscopy
DDLTS	Double-correlation Deep Level Transient Spectroscopy
DLTS	Deep Level Transient Spectroscopy
DR	Dynamic Range
DTI	Deep Trench Isolation
FIB	Focused Ion Beam
ICPMS	Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry
ITRS	International Technology Roadmap for Semiconductors
MOS	Metal-Oxide-Semiconductor
NAA	Neutron Activation Analysis
PAT	Phonon-Assisted Tunneling
$\mu$ PCD	Microwave Photoconductivity Decay
PF	Poole-Frenkel
PL	Photoluminescence
PPS	Passive Pixel Sensor
RAM	Random Access Memory
SEM	Scanning Electron Microscope (ou Microscopy)
SIMS	Secondary Ion Mass Spectrometer (ou Spectrometry)
SNR	Signal to Noise Ratio
SPV	Surface Photovoltage
SRH	Shockley-Read-Hall
SRIM	Stopping and Range of Ions in Matter
STI	Shallow Trench Isolation

TEM	Transmission Electron Microscope (ou Microscopy)
TSC	Thermally Stimulated Current
TSCAP	Thermally Stimulated CAPacitance
TXRF	Total reflection X-Ray Fluorescence
VFPN	Vertical Fixed Pattern Noise
VPD	Vapor Phase Decomposition
VPD-ICPMS	Vapor Phase Decomposition- Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry
VPD-ToF-SIMS	Vapor Phase Decomposition- Time of Flight-Secondary Ion Mass Spectrometry

# Table des matières

<b>Introduction générale</b>	<b>15</b>
<b>1 Contexte industriel et scientifique</b>	<b>19</b>
1.1 Introduction aux capteurs d'image CMOS . . . . .	19
1.1.1 De la « camera obscura » à l'exploration du corps hu- main : historique et évolution des capteurs d'image . . .	20
1.1.2 Structure d'un pixel . . . . .	22
1.1.3 Principe de fonctionnement d'un imageur . . . . .	23
1.1.4 Comparaison des technologies imageur CCD et CMOS . . . . .	27
1.2 Le courant d'obscurité et les pixels blancs . . . . .	29
1.2.1 Courant d'obscurité et performances du capteur . . . . .	29
1.2.2 Les défauts électriquement actifs à l'origine du courant d'obscurité . . . . .	30
1.2.3 Des solutions pour l'identification des contaminants . . .	34
1.2.4 Les pixels blancs . . . . .	35
1.2.5 Activité électrique des niveaux profonds . . . . .	37
1.3 Protocole de contaminations volontaires . . . . .	42
1.4 Objectifs de la thèse . . . . .	44
<b>2 Techniques de mesure de la contamination métallique</b>	<b>47</b>
2.1 Techniques de spectroscopie de niveaux profonds . . . . .	47
2.1.1 Spectroscopie de transitoires de niveaux profonds : DLTS	48
2.1.2 Spectroscopie de courant d'obscurité : DCS . . . . .	58
2.1.3 Pompage de charges : CP . . . . .	63
2.2 Evaluation de la recombinaison . . . . .	69
2.2.1 Décroissance de la photoconductivité par micro-onde : μPCD . . . . .	70
2.2.2 Photoluminescence : PL . . . . .	72
2.3 Autres techniques . . . . .	73
2.3.1 Spectrométrie de masse des ions secondaires : SIMS . . .	73
2.3.2 Microscopie électronique à transmission : TEM . . . . .	73

2.4	Régions d'analyse des différentes techniques . . . . .	74
<b>3</b>	<b>Caractérisation de contaminations volontaires et accidentelles</b>	<b>77</b>
3.1	Classification des contaminants métalliques . . . . .	77
3.1.1	Diffusivité des contaminants . . . . .	77
3.1.2	Implantation et préparation des plaques . . . . .	79
3.1.3	Les nouveaux matériaux du « High- $\kappa$ Metal Gate » . . . . .	81
3.2	Mesures de durée de vie des porteurs minoritaires: $\mu$ PCD . . . . .	81
3.3	Caractérisations DLTS . . . . .	83
3.3.1	Capacité et région de charge d'espace . . . . .	84
3.3.2	Mesures sur plaques vierges contaminées . . . . .	86
3.3.3	Mesures sur plaques imageur contaminées . . . . .	92
3.4	Pompage de charges . . . . .	95
3.4.1	Objectif et présentation de la structure étudiée . . . . .	95
3.4.2	Résultats . . . . .	96
3.5	Autres caractérisations: SIMS, TEM . . . . .	100
3.6	Détection par DLTS du Mo introduit accidentellement . . . . .	103
3.6.1	Mo introduit par un bain de nettoyage . . . . .	103
3.6.2	Mo introduit lors d'un procédé de dépôt CVD . . . . .	106
3.6.3	Bilan sur les contaminations Mo . . . . .	108
3.7	Conclusion . . . . .	109
<b>4</b>	<b>La spectroscopie de courant d'obscurité et sa modélisation</b>	<b>111</b>
4.1	Courant d'obscurité généré dans un pixel . . . . .	111
4.1.1	Calcul basé sur le formalisme de Shockley-Read-Hall . . . . .	111
4.1.2	Sections efficaces de capture et taux d'émission . . . . .	114
4.2	Pics de courant d'obscurité quantifié . . . . .	115
4.3	Détection de Au, W et Mo introduits volontairement . . . . .	119
4.3.1	L'or . . . . .	120
4.3.2	Le tungstène . . . . .	123
4.3.3	Le molybdène . . . . .	126
4.3.4	Comparaison des signatures de Au, W et Mo . . . . .	127
4.4	Identification du W introduit accidentellement . . . . .	129
4.5	Effet du champ électrique sur le taux de génération . . . . .	135
4.5.1	Présentation et distinction selon le type de niveau profond . . . . .	135
4.5.2	L'effet Poole-Frenkel . . . . .	139
4.5.3	L'effet tunnel assisté par phonons . . . . .	139
4.5.4	Evolution du facteur d'amplification avec le champ électrique, la température, et le niveau d'énergie . . . . .	143
4.6	Modélisation avancée des pics de courant d'obscurité . . . . .	148

---

4.6.1	Simulation de Monte-Carlo . . . . .	148
4.6.2	Probabilité du champ électrique et du facteur d'amplification . . . . .	149
4.6.3	Cas de l'or . . . . .	151
4.7	Conclusion . . . . .	153
<b>5</b>	<b>Impact, détection et contrôle de la contamination métallique</b>	<b>155</b>
5.1	Impact et seuils de dangerosité des métaux . . . . .	155
5.1.1	Détermination de seuils de dangerosité . . . . .	155
5.1.2	Proposition de critères de classification . . . . .	157
5.1.3	Diffusion d'un contaminant depuis la surface . . . . .	158
5.2	Limites de détection des techniques et comparaison . . . . .	159
5.2.1	Limite de détection de la DCS . . . . .	159
5.2.2	Comparaison des concentrations mesurées par DLTS et DCS . . . . .	161
5.2.3	Comparaison des limites de détection . . . . .	163
5.3	Solutions pour le contrôle de la contamination métallique . . . . .	163
5.3.1	Contrôle et suivi de la contamination par DLTS . . . . .	164
5.3.2	Etude du piégeage des impuretés métalliques . . . . .	166
5.4	Conclusion . . . . .	176
	<b>Conclusion générale</b>	<b>179</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>183</b>
<b>A</b>	<b>Diffusion</b>	<b>195</b>
A.1	Diffusion après une implantation . . . . .	195
A.2	Diffusion depuis une dose constante de contamination en surface	196
A.3	Diffusion depuis une dose limitée de contamination en surface	196



## Introduction générale

Les capteurs d'image ont envahi notre quotidien et nous les retrouvons dans de nombreuses applications et dans des domaines aussi variés que l'informatique, la photographie, le médical, l'automobile, la surveillance, les loisirs, le spatial [1] et le contrôle de procédés industriels. Le marché des imageurs CMOS est en progression annuelle de 31 % [2]. Si la course au nombre de pixels, briques élémentaires d'un capteur d'image, n'est plus d'actualité, les efforts de recherche et développement sont concentrés sur la taille et la performance du pixel. La tendance est à la miniaturisation, avec une forte densité d'intégration et de plus en plus de fonctions intelligentes embarquées au niveau même du capteur. Ce dernier contient plusieurs millions de pixels, chacun constitué d'une partie optique qui reçoit la lumière, filtre coloré et microlentille, et d'une partie photosensible, la photodiode qui convertit les photons de la lumière visible en signal électrique. C'est l'optimisation de toutes les étapes de fabrication depuis le silicium vierge jusqu'au produit final qui assure la performance du capteur. Des pixels de dimension micrométrique sont aujourd'hui conçus. A STMicroelectronics, la plus petite dimension du pixel en production atteint 1,4  $\mu\text{m}$  de côté.

Le signal lumineux est converti en un signal électrique et amplifié, au niveau de la photodiode du pixel et de ses transistors de fonctionnement caractéristiques. La photodiode est obtenue suite à une série d'implantations spécifiques dans le substrat de silicium. Des défauts sont susceptibles d'y être introduits au cours des nombreuses étapes de fabrication en salle blanche. Une contamination métallique peut être amenée lors des implantations ioniques, nettoyages humides, procédés de gravure plasma, de dépôt chimique en phase vapeur, etc. D'autres défauts peuvent être créés, défauts aux interfaces silicium - oxyde, et défauts cristallins créés dans le silicium lors des implantations ioniques ou par les tranchées d'isolation des pixels, et non guéris.

La présence de ces défauts introduit un courant d'obscurité se superposant au signal généré par les photons. Dans des conditions de faible éclair-



ment ou d'obscurité, ce signal parasite domine, et un pixel peut apparaître blanc si le courant d'obscurité généré est trop important. Les niveaux de courant d'obscurité de référence d'un pixel sont en général très faibles, environ 1 nA à 45°C, soit 6 électrons générés par seconde. Cela correspond à des densités de courant de l'ordre de 100 pA.cm<sup>-2</sup>, ce qui traduit la grande sensibilité des pixels aux défauts introduits pendant le procédé de fabrication, même à de très faibles doses. Parmi ces défauts, la contamination métallique dans le volume du silicium joue un rôle prépondérant. Des centres de recombinaison-génération sont introduits dans la bande interdite et génèrent dans les conditions et l'environnement du pixel des charges à l'origine du courant d'obscurité extrinsèque du capteur. Il est très difficile de remonter à la cause précise d'une hausse du courant d'obscurité et du nombre de pixels blancs, compte tenu du fait que plus de 200 étapes de réalisation entrent dans la fabrication d'un capteur d'image CMOS : le rendement de la technologie peut être affecté durablement sans qu'aucune cause précise ne soit clairement et rapidement identifiée.

La dangerosité précise de tous les éléments métalliques sur les technologies imageur en production n'est pas bien connue. Par ailleurs, les moyens de détection utilisés en salle blanche se révèlent insuffisants soit par leur seuil de détection trop élevé, soit par leur incapacité à identifier un élément métallique particulier. Les techniques d'analyse qui sont aujourd'hui utilisées, le SPV, le  $\mu$ PCD, le TXRF, la photoluminescence, l'ICPMS, le SIMS, etc. se révèlent insuffisantes pour la détection d'impuretés métalliques qui peuvent affecter les capteurs d'image avec de très faibles concentrations. En effet, des doses surfaciques de métaux inférieures à la limite recommandée par l'ITRS<sup>1</sup> [3], 10<sup>10</sup> at.cm<sup>-2</sup>, peuvent déjà provoquer des courants d'obscurité trop élevés et l'apparition d'un nombre de pixels blancs trop important. Une proportion de pixels défectueux relativement faible de l'ordre de 100 ppm, soit 0,01 %, est déjà réductrice et le capteur ne peut être commercialisé.

Le sujet de cette thèse est l'étude des défauts électriquement actifs dans les matériaux des capteurs d'image CMOS. L'objectif est tout d'abord d'établir le niveau de dangerosité des différents contaminants métalliques, en fonction de l'impact sur le courant d'obscurité, le nombre de pixels blancs et le rendement de la technologie imageur. Ensuite, il s'agira d'obtenir et d'individualiser la signature précise des contaminants au moyen de différentes techniques de détection. Le travail sur des techniques déjà existantes ou sur d'autres moins utilisées devra permettre d'améliorer les limites de détection,

---

1. International Technology Roadmap for Semiconductors.

et de comprendre les effets des métaux sur les capteurs d'image CMOS. Enfin, la mise en place de protocoles de contrôle de la contamination métallique visant également à réduire les risques sur la technologie sera aussi proposée au cours de ce travail.

Le premier chapitre introduit les capteurs d'image, avec leur historique, leur développement et les perspectives actuelles d'applications. Les problématiques du courant d'obscurité et des pixels blancs sont posées. Ensuite, nous présentons le formalisme Shockley-Read-Hall qui régit l'activité électrique des niveaux profonds. Le protocole des contaminations volontaires et le rappel des objectifs de la thèse concluent ce chapitre.

Dans un second chapitre, les techniques de caractérisation utilisées sont passées en revue, en particulier les techniques spectroscopiques qui permettent la détection et l'identification des défauts. D'autres techniques d'analyse sont aussi décrites. Ainsi sont établies les bases des techniques utilisées dans les chapitres 3 et 4, chapitres qui présentent des résultats concernant la détection des contaminants métalliques introduits volontairement ou de manière accidentelle.

Le troisième chapitre présente en détail les impuretés métalliques traitées, ainsi que les résultats obtenus sur les contaminations volontaires : durée de vie  $\mu$ PCD, mesures DLTS, pompage de charges (CP), SIMS, TEM. Les détails concernant le protocole de contaminations volontaires sont précisés. Nous verrons en particulier comment la DLTS a pu, à deux reprises, permettre l'identification d'un contaminant métallique introduit de façon accidentelle.

La spectroscopie de courant d'obscurité (DCS), technique particulièrement bien adaptée à la détection de la contamination métallique sur imageurs et développée pour la technologie CMOS, fait l'objet d'une présentation complète dans le chapitre 4. Un modèle permettant le calcul du courant d'obscurité, complété par des considérations sur l'amplification causée par le champ électrique, est proposé. Il conduit à une modélisation grandement améliorée des histogrammes de courant d'obscurité. Les contaminations volontaires sont étudiées et nous détaillons un exemple associé à la résolution d'une « crise » provoquée par une contamination inattendue.

Enfin, le cinquième chapitre propose une discussion sur le contrôle de la contamination métallique. L'impact de différents éléments métalliques et les seuils de dangerosité sont discutés, ainsi que les limites de détection et des éléments de comparaison de différentes techniques. Nous évoquons une solution potentielle, le piégeage des contaminants dans la profondeur du substrat, par une étude à partir de contaminations volontaires. Au cours de cette synthèse, le côté pratique est abordé, avec l'élaboration de structures de test pour le contrôle de la contamination sur les équipements par DLTS.



# Chapitre 1

## Contexte industriel et scientifique

Les capteurs d'image vont être présentés à travers leur évolution depuis leur création à la fin des années 60 et leur fonctionnement expliqué avec une comparaison des deux branches technologiques actuellement en production. Nous allons examiner comment le courant d'obscurité et les pixels blancs affectent la performance du capteur. C'est dans ce cadre que les origines des défauts intervenant dans le courant d'obscurité seront décrites ainsi que les équations qui définissent leur activité électrique. Finalement, le protocole de contamination métallique volontaire, et le rappel des objectifs de la thèse conclueront ce chapitre.

### 1.1 Introduction aux capteurs d'image CMOS

Les capteurs d'image ou imageurs, utilisés dans ce travail, sont constitués d'une matrice de pixels<sup>1</sup> dont les photodiodes sont fabriquées sur silicium, ce matériau étant sensible au spectre de la lumière visible. Au-dessus de la photodiode, une microlentille permet d'optimiser et de focaliser le signal lumineux alors qu'un filtre coloré assure la décomposition en couleurs de la scène observée. La photodiode transforme les photons de lumière visible captés en un signal électrique proportionnel au niveau d'éclairement. Ce photocourant est ensuite converti en charge ou en tension lues en sortie du capteur. Deux types de dispositifs se partagent le marché des capteurs d'image : ceux à transfert de charge appelés CCD (de l'anglais « Charge-Coupled Device ») et ceux basés sur la technologie CMOS (« Complementary Metal-Oxide-Semiconductor »). Les capteurs d'image peuvent contenir jusqu'à plusieurs

---

1. Le terme pixel vient de l'anglais « picture element » (élément d'image). Un pixel est le plus petit élément d'un capteur d'image ou d'une surface d'affichage auquel on puisse attribuer une couleur et une intensité individuellement.

dizaines de millions de pixels, la taille du pixel approchant aujourd'hui le micron. Une coupe SEM (« Scanning Electron Microscope », microscope électronique à balayage) en section de plusieurs pixels d'un capteur CMOS est présentée sur la Fig. 1.1.

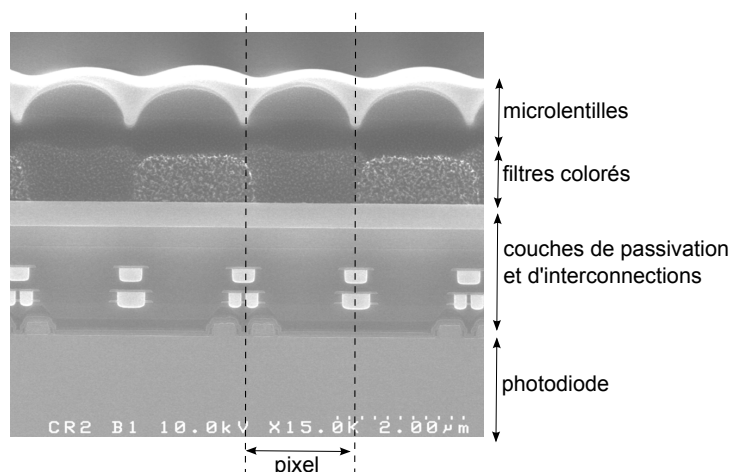


FIG. 1.1 – Photo SEM de quatre pixels en coupe (grandissement 15 000), avec les microlentilles, les filtres colorés, les couches de passivation et d'interconnexions et la zone photosensible. La taille du pixel fabriqué ici par STMicroelectronics est de  $1,75 \mu\text{m}$  de côté [4].

### 1.1.1 De la « camera obscura » à l'exploration du corps humain : historique et évolution des capteurs d'image

Le capteur d'image est le véritable œil d'une caméra. L'idée de réaliser un œil artificiel est ancienne puisque l'on en retrouve la description par Léonard de Vinci avec la « camera obscura », qui fut utilisée par des peintres pour projeter des paysages sur un support [5]. Plus tard, l'enregistrement des images de façon instantanée suscite l'intérêt de physiciens, photographes, peintres, et l'invention en 1889 par George Eastman du film photographique annonce l'avènement du cinéma.

C'est à la fin des années 60 que les laboratoires de IBM, Plessey, Fairchild et Westinghouse proposent les premiers capteurs à photodiode MOS [6]. Des capteurs contenant un réseau de plusieurs milliers de phototransistors sont alors réalisés. Le signal électrique généré peut être stocké dans une capacité. Cependant, le bruit se superposant à l'image utile est très problématique. En 1969, alors qu'ils travaillent sur un projet de mémoire pour ordinateur et

de caméra pour visioconférence, George Smith et Willard Boyle, des laboratoires Bell, élaborent le premier capteur basé sur un « dispositif de charge couplée » appelé « CCD » [7]. Au cours de ce travail, les deux chercheurs ont en fait imaginé un capteur qui dominera le marché jusque dans les années 90. Récompensée par l'attribution du Prix Nobel de Physique en 2009 [8], leur invention a permis à l'astronomie, entre autres, d'effectuer des progrès considérables.

En effet, les performances des capteurs CMOS à pixel passif (en anglais « Passive Pixel Sensor » ou PPS) ne peuvent alors concurrencer celles des capteurs CCD et les cantonnent à des applications ponctuelles comme la vision machine [6]. Au début des années 90, la structure CMOS à pixel actif (en anglais « Active Pixel Sensor » ou APS), initialement imaginée en 1968, profite des progrès de la microélectronique et commence à pallier les insuffisances du pixel passif [6]. Sous l'impulsion de laboratoires de l'université d'Edimbourg ou du Jet Propulsion Laboratory, qui travaillent à l'élaboration de solutions à faible prix ou faible puissance, la technologie des imageurs CMOS connaît d'importants progrès. Elle est transférée à l'industrie et profite dans un premier temps à des compagnies américaines comme Photobit [9]. L'intégration d'un amplificateur, qui permet d'augmenter le rapport signal sur bruit, puis l'avènement des technologies CMOS sub-microniques projettent le capteur CMOS sur le devant de la scène.

Bénéficiant désormais de la réduction des dimensions et de la facilité d'intégration des microlentilles, la technologie CMOS atteint une maturité suffisante dans les années 90 pour que ses performances puissent concurrencer celles du CCD pour certaines applications [10]. Comme on peut le voir sur la Fig. 1.2, la taille du pixel s'approche désormais du micron en R&D [11]. On remarque qu'elle suit celle du nœud technologique CMOS à un facteur 20 près. Cependant, la course à la diminution de la taille du pixel semble remise en question au profit de l'amélioration de ses performances par l'approche BIOS (« Better Instead Of Smaller »). La loi de Moore qui pilote les évolutions de la taille des dispositifs de la microélectronique ne s'applique plus aux imageurs, dont les pixels doivent présenter une surface suffisante pour capter la lumière visible (Fig. 1.2). En effet, avec la diminution de leur taille, les sources de courant d'obscurité sont multipliées et l'efficacité optique, c'est-à-dire la capacité de collecte des photons reçus au travers de la microlentille, est réduite, principalement à cause de l'apparition de diffraction et de bruit photonique [6], [12].

La demande, dans les années 2000, d'applications portables nécessitant une faible consommation, un coût raisonnable et une facilité d'intégration, telles que les caméras embarquées sur les téléphones, favorise le développement des imageurs CMOS. Aujourd'hui, le marché des capteurs d'image est

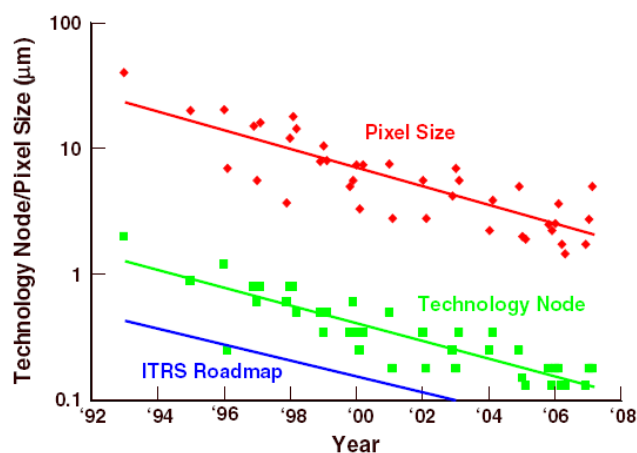


FIG. 1.2 – Evolution de la taille du pixel, du nœud technologique CMOS utilisé pour la fabrication des dispositifs, et de la dimension minimale recommandée par l'ITRS [13].

très concurrentiel. En 2010, celui des imageurs CMOS devrait avoir progressé de 31 % [2]. Cette technologie a conquis de nouvelles applications. On la retrouve maintenant dans l'automobile, l'informatique grand public avec les souris optiques et les « webcams », les téléphones portables et les caméras digitales. Des applications industrielles comme la vision machine, ou la surveillance, utilisent aussi les capteurs d'image CMOS. L'œil artificiel devient réalité avec les récents progrès en stimulation rétinienne assistée par un dispositif de capteur d'image [14]. Il est désormais possible de visualiser l'activité neuronale in vivo grâce à l'implantation d'imageur CMOS à l'intérieur du corps humain [15].

### 1.1.2 Structure d'un pixel

Dans les capteurs CMOS qui vont être étudiés, le pixel est typiquement constitué d'une photodiode de type P+/N/P (Fig. 1.3). Ce sont donc deux jonctions PN imbriquées de telle façon que la zone N se trouve entre une zone dopée P+ en surface et une autre zone P vers le substrat. La région P+, dopée en bore autour de  $10^{19}$  at.cm<sup>-3</sup>, a été introduite pour recombiner d'éventuelles charges parasites générées à proximité de la surface. La zone N constitue la région de collecte des électrons et ses caractéristiques (épaisseur, dopage) sont telles qu'elle se trouve entièrement déplétée. Elle est dite « pincée » et son dopage est de l'ordre de  $10^{17}$  at.cm<sup>-3</sup>. Le dopage de la région P décroît avec la profondeur et atteint  $10^{15}$  at.cm<sup>-3</sup> au-delà de 3 μm. Les pixels sont isolés les uns des autres par le STI (de l'anglais « Shallow Trench Isolation ») et le PWell, implantation spécifique, ou bien le DTI (« Deep Trench Isolation »)

[16]. La grille de transfert permet le passage des électrons collectés vers le nœud de lecture  $N^+$ .

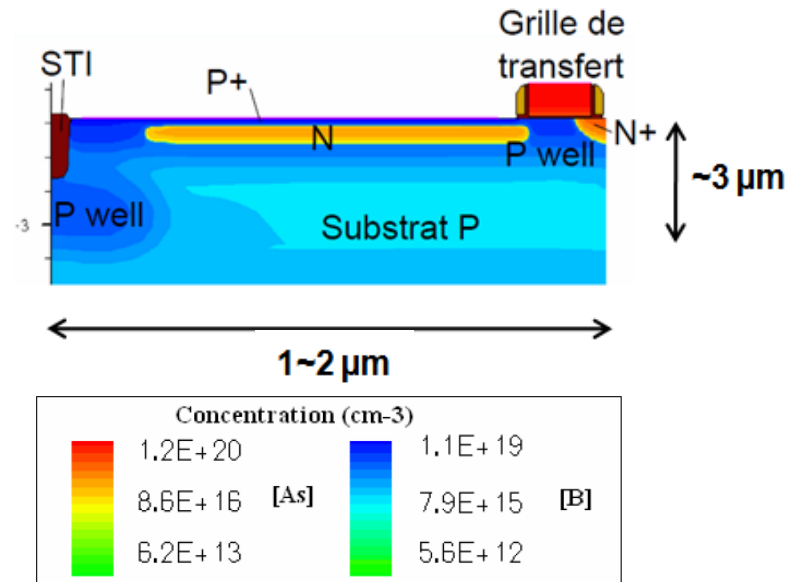


FIG. 1.3 – Coupe d'un pixel, sur une profondeur de  $4,5 \mu\text{m}$ . La photodiode  $P^+/N/P$ , le nœud de lecture  $N^+$  et la grille de transfert sont représentés, ainsi que les isolations Pwell et STI. Une échelle de couleur représente les différents niveaux de dopage en arsenic et en bore. A noter que l'échelle horizontale est différente, la longueur du pixel étant inférieure à  $3 \mu\text{m}$ .

### 1.1.3 Principe de fonctionnement d'un imageur

Quatre étapes résument le fonctionnement d'un capteur d'image, aussi bien en technologie CCD qu'en CMOS : la conversion de la lumière et la génération de charges, la collecte de ces charges, leur transfert, et enfin leur mesure. Ces étapes sont présentées sur la Fig. 1.4. Le transfert de charges, leur lecture et l'architecture permettant ces étapes successives restent les principales différences entre les deux technologies concurrentes. Nous allons préciser ces étapes dans le cas du fonctionnement d'un pixel CMOS.

#### La génération de charges

Les photons traversant les microlentilles et arrivant au cœur de la photodiode peuvent générer des paires électron-trou si leur énergie est supérieure à  $1,12 \text{ eV}$ , largeur de la bande interdite du silicium (Fig. 1.5) :  $h\nu \geq 1,12 \text{ eV} \iff \lambda \leq 1100 \text{ nm}$ ,  $h\nu$  étant l'énergie du photon incident et  $\lambda$  la longueur



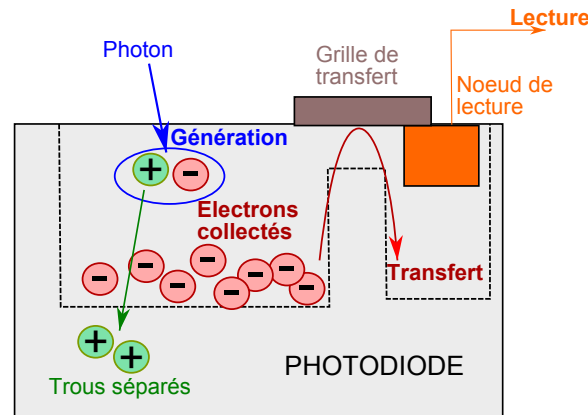


FIG. 1.4 – *Etapes de fonctionnement d'un pixel CMOS. Les paires électron-trou sont générées dans la photodiode par les photons, puis séparées. S'ensuivent les phases de collecte, de transfert et de lecture.*

d'onde associée. Les longueurs d'onde de la lumière visible se situant entre 400 et 700 nm, une photodiode en silicium permet donc la conversion de ces photons en charges ainsi que la restitution d'une image visible par l'œil humain par l'intermédiaire des filtres colorés.

L'efficacité quantique, rapport du nombre d'électrons générés au nombre de photons incidents, caractérise la génération. Elle dépend de la longueur d'onde comme indiqué sur la Fig. 1.6. Des pertes par absorption dans le chemin optique en amont de la photodiode ou par réflexion et transmission limitent l'efficacité quantique. Parmi les autres facteurs à prendre en considération, il faut citer le facteur de remplissage (ou « fill factor » en anglais) qui correspond au pourcentage de la surface du pixel effectivement occupé par la photodiode. En raison de la présence d'amplificateurs et d'interconnexions métalliques au voisinage de chaque pixel, ce facteur peut n'atteindre que 30 % pour certains pixels CMOS ou CCD de type interligne, alors que pour d'autres dispositifs CCD il est égal à 100 % [17].

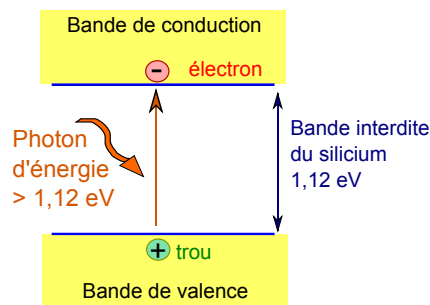


FIG. 1.5 – *Création d'une paire électron-trou dans le silicium par un photon d'énergie suffisante reçu dans la photodiode du pixel.*

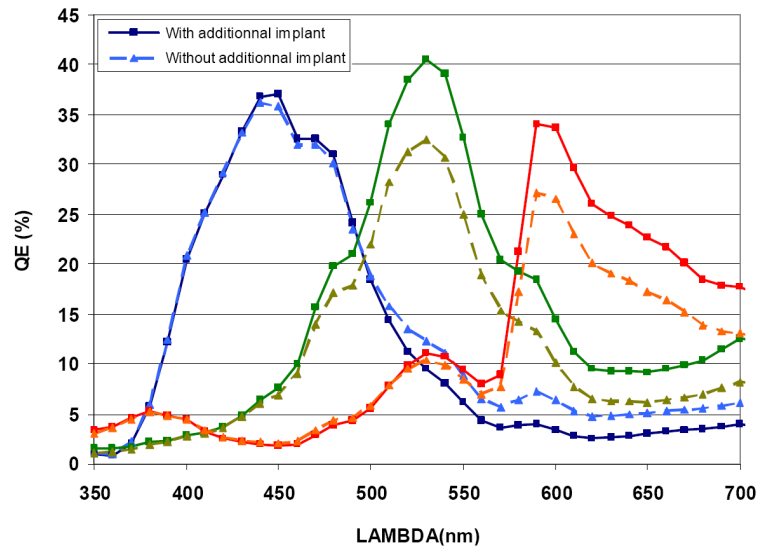


FIG. 1.6 – Exemple d'efficacité quantique « QE » en fonction de la longueur d'onde « LAMBDA » pour un pixel bleu, vert et rouge. La taille du pixel est de 1,75 µm. On voit aussi l'impact de l'implantation d'un dopant au cours du procédé de fabrication pour augmenter l'efficacité quantique [4].

### La collecte de charges

Les paires électrons-trous générées sont séparées par le champ électrique. Les électrons se trouvent donc confinés dans la zone N dite « pincée » pendant l'éclairage du capteur tandis que les trous sont évacués vers le substrat (Figs. 1.3 et 1.4). Cependant, certains porteurs diffusent et se recombinent dans le substrat. Des charges générées peuvent aussi être collectées par des pixels voisins, ce que l'on veut naturellement éviter. Cette diaphonie électrique ou « crosstalk » concerne essentiellement les charges générées dans des régions quasi-neutres et difficilement soumises à la collecte par le champ électrique. Pour la limiter, l'isolation entre les pixels est maintenant réalisée par des tranchées d'oxyde profondes de plusieurs microns que l'on appelle DTI [16]. Ici encore, un critère d'efficacité est défini, l'efficacité de collecte (en anglais « collection efficiency »). La Fig. 1.7 représente un exemple d'architecture de la photodiode avec ses quatre transistors caractéristiques (celle des pixels étudiés ici).

### Le transfert de charges

Un potentiel spécifique est appliqué sur la grille du transistor de transfert afin d'amener les électrons de la région de collecte dopée N au nœud de

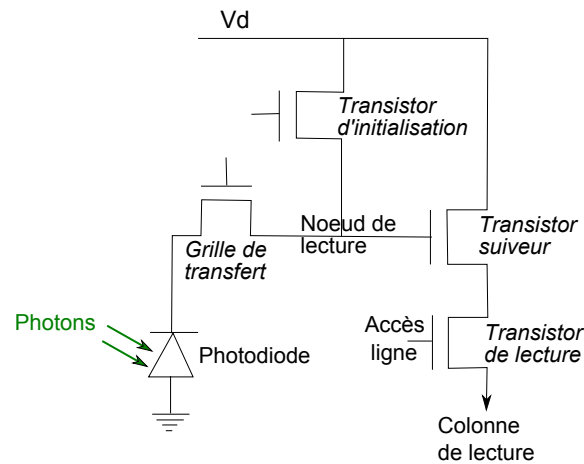


FIG. 1.7 – Schéma de principe d'un pixel CMOS. Les quatre transistors : d'initialisation, de transfert, suiveur et de lecture, sont représentés.

lecture dopé N+. Le pilotage de la grille de transfert autorise donc le transfert de charges dans le circuit et leur lecture ultérieure en sortie. Ensuite, l'application d'un potentiel élevé sur cette même grille permet d'évacuer les charges encore stockées par l'intermédiaire du transistor d'initialisation.

### La lecture de charges

Pour les deux technologies, une capacité assure la conversion des électrons générés en tension avec un facteur de conversion s'exprimant en microvolt par électron. Le signal recueilli est proportionnel à la charge générée et donc au nombre de photons reçus, à condition de se situer dans la dynamique du capteur, avant la saturation mais au-dessus de son seuil de détection. La lecture d'un pixel CMOS est commandée par la polarisation simultanée de son transistor de lecture (par l'accès ligne) et du transistor colonne correspondant. Chaque pixel est ainsi adressé de façon indépendante. On peut noter la présence d'un transistor suiveur pour adapter l'impédance du circuit de sortie (Fig. 1.7).

### La reconstitution d'une image en couleur

La présence d'un filtre coloré dans chaque pixel permet de trier les photons associés à la lumière rouge, verte et bleue. La structure du pixel tient compte de la différence de profondeur de pénétration selon la longueur d'onde, par exemple pour un pixel rouge les charges générées seront collectées dans un volume plus profond. Sur quatre pixels, deux sont généralement verts, l'un est rouge et l'autre est bleu. Cela tient compte des caractéristiques de l'œil

humain pour lequel la majorité des cellules de la rétine est photosensible au vert. Une interpolation spatiale des signaux voisins permet de reconstituer la scène en vraies couleurs. Un filtrage de Bayer, souvent utilisé, est présenté sur la Fig. 1.8. La moyenne du signal sur les pixels voisins est utilisée pour déterminer les deux niveaux de couleur manquant au pixel. A chaque pixel est ainsi attribué un signal rouge-vert-bleu (RGB) et la couleur sera déterminée par synthèse additive. Enfin, des fonctionnalités sont intégrées au niveau du pixel pour la correction d'image et le traitement du signal.

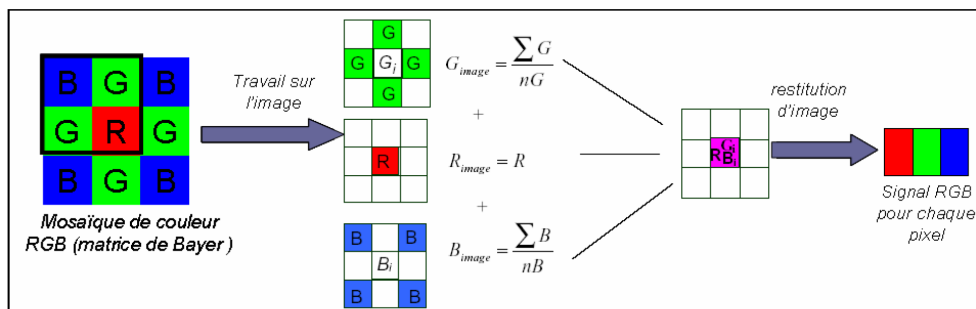
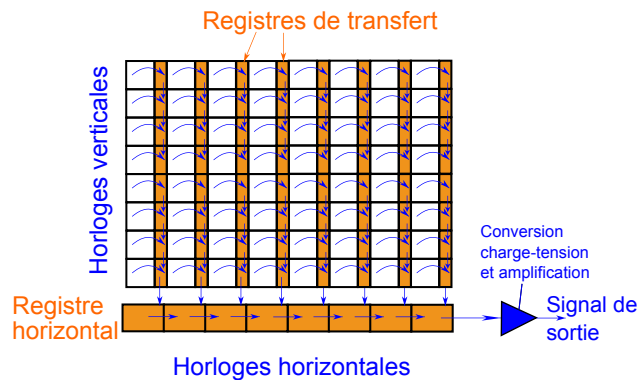


FIG. 1.8 – Principe de la restitution de couleur avec filtrage de Bayer (source interne STMicroelectronics - J.-P. Reynard).

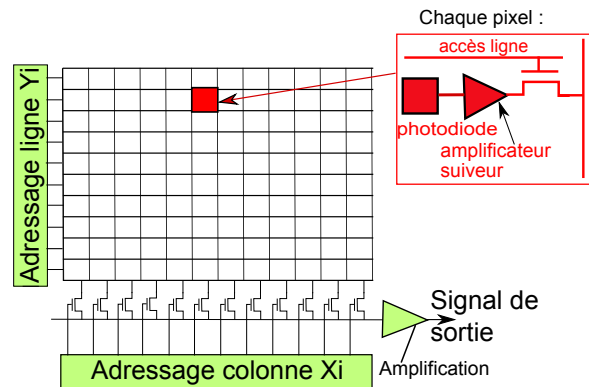
#### 1.1.4 Comparaison des technologies imageur CCD et CMOS

Deux technologies existent donc pour l'élaboration des capteurs d'image : la technologie CCD et la technologie CMOS. Les capteurs CMOS sont aussi couramment appelés CISs (« CMOS Image Sensors »). Des schémas de ces deux architectures sont présentés dans la Fig. 1.9.

La technologie CCD est basée sur l'utilisation de registres à décalage pour le transfert des charges photogénérées pendant l'exposition du capteur (Fig. 1.9(a)). Les charges ainsi transmises sont converties sur une plage de tension à l'aide d'une capacité de lecture. L'information est ensuite amplifiée puis numérisée pour traduire le niveau d'éclairement reçu par chaque pixel. La présence d'horloges pour la synchronisation des transferts fait que la consommation électrique de ces capteurs est relativement importante. De plus, l'accès aux pixels se fait selon un mode série. Dans sa forme la plus simple chaque pixel comprend quatre capacités qui assurent le transfert des charges sans qu'elles ne se mélangent avec celles des autres pixels. La dimension du pixel peut atteindre les 2 microns et celle d'une capacité 0,5 micron [18].



(a) Imageur CCD de type "interligne".



(b) Imageur CMOS APS.

FIG. 1.9 – Comparaison des architectures de base des imageurs CCD et CMOS. L'accès sériel aux pixels en CCD contraste avec l'accès aléatoire aux pixels CMOS. Noter l'utilisation de registres de transfert et d'horloges en CCD.

Dans le cas des imageurs CMOS, les pixels sont au contraire directement adressables en ligne et en colonne (Fig. 1.9(b)). La structure permet un accès aléatoire sur chaque pixel, à la manière des mémoires RAM<sup>2</sup>. Quand le pixel est adressé, sa lecture est autorisée à la fois par le transistor de lecture et par celui de la colonne correspondante. Une amplification est réalisée au niveau du pixel, ce qui peut limiter le facteur de remplissage. Les charges sont directement converties en tension au niveau du pixel alors qu'en CCD elle ne le sont que séquentiellement.

Il est important de considérer les avantages d'une technologie par rapport à l'autre. La lenteur, la forte consommation, le coût et la difficulté d'intégration handicapent les dispositifs CCD mais leur niveau de bruit, leur sensibilité et leur dynamique restent meilleurs que ceux des dispositifs CMOS.

2. « Random Access Memory ».

Ils sont donc la technologie de choix pour des applications pour lesquelles le coût et la consommation électrique ne sont pas les paramètres les plus critiques. Pour des applications professionnelles et des marchés spécifiques comme la photographie numérique, la technologie CCD est très présente. Pour d'autres applications comme les applications portables et destinées au grand public, c'est-à-dire demandant une faible consommation et un coût limité, le capteur CMOS est devenu omniprésent. Il faut mentionner d'autres avantages comme leur compatibilité avec les technologies standard de la microélectronique, mais aussi la possibilité d'intégrer des fonctions avancées de traitement du signal et de stockage mémoire au niveau même du capteur (« System On Chip » [19]). On retrouve aussi les imageurs CMOS dans des applications de détection de mouvement, qui nécessitent une grande vitesse de traitement [20].

Dans ce travail nous nous intéressons aux capteurs CMOS, c'est le type de capteur d'image élaboré à STMicroelectronics à partir des technologies CMOS standard.

## 1.2 Le courant d'obscurité et les pixels blancs

### 1.2.1 Courant d'obscurité et performances du capteur

Le courant d'obscurité dans les imageurs est un courant parasite qui est produit en l'absence d'éclairement. C'est donc un courant non photogénéré qui se superpose au signal utile. Il diminue le rapport signal sur bruit et réduit la dynamique, deux paramètres importants pour la performance du capteur d'image et définis ci-après.

Le rapport signal sur bruit (en anglais « signal to noise ratio », SNR) est défini par [21] :

$$SNR = 20 \log \left( \frac{i_{ph}t}{\sqrt{q(i_{ph} + i_{dark})t + \alpha^2}} \right). \quad (1.1)$$

Dans cette équation,  $i_{ph}$  est le photocourant créé par l'illumination du capteur,  $i_{dark}$  est le courant d'obscurité,  $t$  est le temps d'intégration du signal lumineux et  $\alpha^2$  la puissance moyenne des autres sources de bruit telles que le bruit de remise à zéro et le bruit de lecture.  $q$  représente la charge élémentaire.

Le SNR dépend de l'éclairement reçu et plus celui-ci est faible plus le SNR diminue. Le courant d'obscurité, en augmentant le dénominateur de l'Eq. 1.1, diminue donc le SNR.

La dynamique du capteur (en anglais « dynamic range », DR) est le rapport entre le photocourant maximum avant saturation de la photodiode

et le plus petit signal mesuré correspondant à la somme des contributions dues au courant d'obscurité et aux bruits additionnels :

$$DR = 20 \log \left( \frac{Q_{sat} - i_{dark}t}{\sqrt{qi_{dark}t + \alpha^2}} \right), \quad (1.2)$$

où  $Q_{sat}$  est la charge à saturation de la photodiode.

Ainsi, l'augmentation du courant d'obscurité va diminuer le numérateur et augmenter le dénominateur de l'Eq. 1.2, et donc réduire la dynamique du capteur.

Le bruit,  $B_{dark}$ , relatif au courant d'obscurité est donc donné par :

$$B_{dark} = \sqrt{qi_{dark}t}. \quad (1.3)$$

On voit avec ces équations que la limitation du courant d'obscurité est une priorité dans la conception de capteurs d'images. Avec la diminution de la taille des pixels, la volonté de réduire le courant d'obscurité, de le maîtriser et d'en comprendre les origines n'en est que renforcée et les niveaux acceptables sont de plus en plus bas. Pour donner un ordre de grandeur, le courant d'obscurité intrinsèque de référence pour une technologie en production est inférieur à 4 nA à 60°C [4]. Ce courant correspond à 25 électrons générés par seconde sur une surface d'environ 1  $\mu\text{m}^2$ .

### 1.2.2 Les défauts électriquement actifs à l'origine du courant d'obscurité

Le courant d'obscurité extrinsèque est issu de la génération thermique de porteurs de charge par des défauts introduits accidentellement au cours du procédé de fabrication du capteur. En effet, les étapes d'implantation, de nettoyage, de gravure, de traitement thermique, d'oxydation, d'épitaxie, introduisent des défauts dans le silicium où est fabriquée la photodiode [22]. Des défauts situés en différents endroits de la photodiode peuvent contribuer à la génération de courant d'obscurité : les défauts de surface, localisés aux interfaces silicium - dioxyde de silicium et à la périphérie de la photodiode, et les défauts situés dans le volume des régions de déplétion ou quasi-neutres. Ces derniers comprennent les défauts structuraux du silicium et la contamination métallique dissoute dans le volume. Les origines des défauts pouvant intervenir dans la formation du courant d'obscurité sont indiquées sur la Fig. 1.10.

Ces défauts volumiques rassemblent d'une part les défauts intrinsèques et ponctuels tels que les lacunes et les interstitiels, les défauts intrinsèques

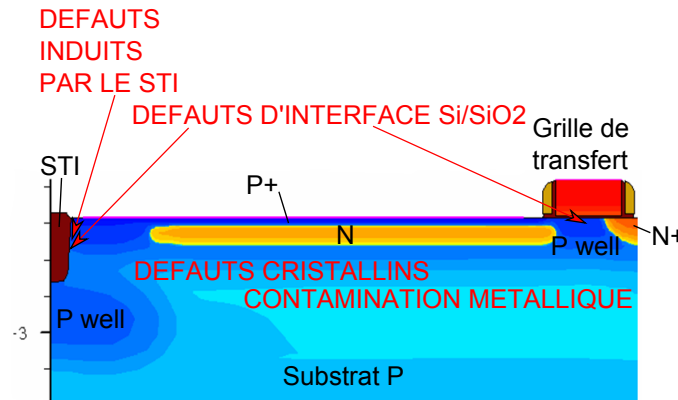


FIG. 1.10 – Schéma du pixel en coupe et indication des défauts identifiés comme sources potentielles de courant d'obscurité. On retrouve donc la contamination métallique et les défauts cristallins introduits dans le volume actif de la photodiode, les défauts aux interfaces au niveau de la grille de transfert et de l'isolation STI, et d'autres défauts dus au stress induit par le STI.

et étendus tels que les fautes d'empilement, les dislocations, les précipités, et d'autre part les défauts extrinsèques, c'est-à-dire résultant d'atomes étrangers au matériau. Rappelons qu'une lacune est un site du réseau où l'atome n'est pas présent, et qu'un interstitiel est un atome placé entre les sites du réseau cristallin. Ces défauts sont introduits en forte quantité lors des phases d'implantation du procédé de fabrication. Même après les traitements thermiques destinés à guérir le réseau cristallin, des défauts de ce type subsistent sous différentes formes : bilacune, paire lacune-impureté, ou complexes divers comme le lacune-phosphore-oxygène [23].

En ce qui concerne les défauts ponctuels extrinsèques, ils peuvent se classer en trois groupes. Ils sont liés tout d'abord aux impuretés dopantes qui interviennent sur la conductivité électrique du silicium : B, In, P, As, etc. Ces espèces introduisent un niveau peu profond dans la bande interdite du silicium et sont considérées comme ionisées à température ambiante. Les dopants de type donneur (en concentration  $N_D$ ) augmentent la concentration d'électrons libres dans la bande de conduction alors que les dopants de type accepteur ( $N_A$ ) augmentent la concentration de trous dans la bande de valence. On peut noter que ces atomes peuvent former des complexes avec des impuretés métalliques, comme par exemple la paire Fe-B [24]. Ensuite, on trouve d'autres impuretés électriquement inactives telles que le carbone ou l'oxygène [25]. Là aussi des complexes peuvent se former avec certains métaux. Enfin, les impuretés métalliques introduisent des niveaux profonds dans la bande interdite, c'est-à-dire plus profonds que ceux créés par les dopants. Ils peuvent donc participer plus facilement à la génération et à la recom-



binaison des porteurs de charge. Défauts extrinsèques et intrinsèques sont parfois associés puisque la contamination métallique peut aussi intervenir en décorant des défauts cristallins. Dans le silicium par exemple, la décoration de dislocations par des atomes de nickel induit des niveaux profonds accepteurs localisés dans un large intervalle d'énergie situé entre 0,30 et 0,50 eV en dessous de la bande de conduction [26]. Cette décoration peut amplifier le taux de génération du défaut d'un facteur 50 [22].

Ces défauts ponctuels et extrinsèques peuvent être utilisés à dessein dans certains cas. L'or permet par exemple de limiter la durée de vie des porteurs dans les thyristors et transistors de puissance [27]. Mais pour les cellules solaires ou les capteurs d'image, ces impuretés représentent un danger considérable.

Les défauts intrinsèques au matériau, ponctuels ou étendus, interviennent aussi dans la création du courant d'obscurité. Ainsi, avec les exigences croissantes en termes de performances et de diminution du courant d'obscurité, la qualité de la couche de silicium épitaxiée utilisée pour la fabrication des pixels est remise en question. Des précipités résiduels de taille inférieure à une dizaine de nanomètres, induisant une augmentation significative du nombre de pixels blancs<sup>3</sup> ont déjà été observés en microscopie électronique à transmission (TEM) (Fig. 1.11) [28]. On sait depuis longtemps que les défauts cristallins dans leur ensemble, dislocations, fautes d'empilement, précipités, produisent du courant d'obscurité [22]. On peut aussi citer les interstitiels, lacunes, bilacunes, ou des complexes comme la paire phosphore-lacune, créés dans les imageurs par irradiation et qui produisent une augmentation sensible du courant d'obscurité [29], [30].

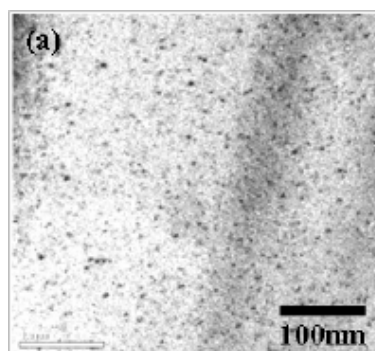


FIG. 1.11 – Photographie TEM prise dans l'épaisseur de la couche épitaxiée du silicium d'une plaque servant à la fabrication d'un imageur, montrant des précipités de taille inférieure à 10 nm et reconnus être à l'origine d'une hausse du nombre de pixels blancs [28].

---

3. Pixels avec un fort courant d'obscurité, voir définition dans la sous-section 1.2.4.

La qualité des interfaces oxyde - silicium joue donc aussi un rôle déterminant dans la génération du courant d'obscurité. Les régions identifiées sont les tranchées d'isolation situées entre les pixels, STI [31] ou DTI [16], ainsi que les interfaces Si-SiO<sub>2</sub> au niveau de la grille de transfert [32]. Des recuits de passivation sous dihydrogène H<sub>2</sub> ou la présence d'un dopage de type P au voisinage des interfaces concernées limitent efficacement l'impact de ces défauts.

### La contamination métallique

Les contaminants métalliques dissouts dans le silicium dans les faibles concentrations qui nous intéressent (de l'ordre de  $10^{10}$  at.cm<sup>-3</sup>, soit un atome étranger pour  $10^{13}$  atomes de Si) sont très difficilement observables par les techniques de microscopie. La détection de faibles doses de contamination doit alors se faire indirectement par la mesure de leur activité électrique ou de paramètres comme la durée de vie des porteurs minoritaires (Fig. 1.12). Les niveaux de contamination avérés sont aujourd'hui souvent en dessous des limites de détection des techniques couramment utilisées en salle blanche.

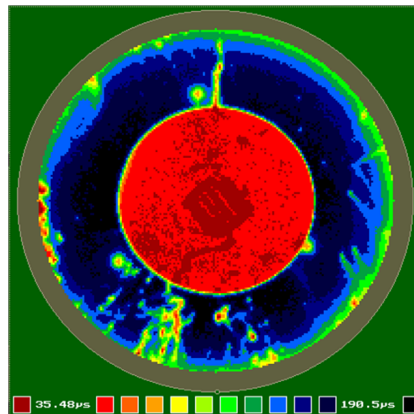


FIG. 1.12 – Cartographie  $\mu$ PCD (« Microwave Photoconductivity Decay ») d'une plaque de silicium où sont conçus les capteurs d'image CMOS. Le paramètre mesuré est la durée de vie des électrons (en  $\mu$ s), c'est-à-dire le temps après lequel les électrons créés hors équilibre par une illumination se recombinent. Le centre de la plaque qui a été contaminé volontairement par implantation d'or apparaît en rouge car la durée de vie  $\tau$  est diminuée.

Dans les années 80, de nombreuses études ont porté sur la contamination métallique dans les cellules solaires qui rencontraient alors d'importants problèmes de rendement [33], [34]. Plus récemment, elles ont été l'objet d'études intéressantes portant sur les effets de la contamination en or et en fer [25]. L'impact des contaminants métalliques sur les propriétés du silicium et du dioxyde du silicium a été étudié de façon plus générale dans la littérature [35].

En ce qui concerne les oxydes de grille, les conséquences de la contamination métallique sur leur claquage dans les transistors MOS sont évoquées dans de nombreuses études [36]. Le niveau de courant de fuite de jonctions contaminées par des métaux est un paramètre souvent évalué [37]. Pour les capteurs d'image, moins d'études sont connues. En effet, la production de capteurs d'image représente des enjeux importants dans un contexte de grande concurrence et de confidentialité. Cependant, le rôle du coefficient de diffusion des contaminants métalliques a été souligné [38]. En particulier, il a été démontré que le molybdène et le tungstène induisaient environ cent fois plus de pixels blancs qu'une même dose surfacique de fer. En effet, cet élément diffusant plus rapidement dans le silicium, il atteint des zones de piégeage des impuretés dans la profondeur du substrat et au-delà de la zone active des pixels [38].

La connaissance du coefficient de diffusion et de la solubilité limite de l'élément métallique permet d'estimer l'épaisseur de la zone contaminée, sa concentration en volume et de déterminer si la contamination sera dissoute ou sous forme de précipités. De plus, les caractéristiques du niveau profond introduit, énergie d'activation, sections efficaces de capture pour les électrons et pour les trous, vont définir son taux de génération et donc le courant d'obscurité associé. On peut en général, mais pas toujours, trouver des données sur ces paramètres dans la littérature [39].

### 1.2.3 Des solutions pour l'identification des contaminants

Pour évaluer les sources du courant d'obscurité, on réalise généralement des structures de test avec différentes architectures de photodiodes. Le courant de fuite est alors mesuré afin d'identifier les contributions de différentes régions de la structure en discriminant notamment les contributions volumiques et surfaciques [40], [41]. Ce courant de fuite est directement associé au courant d'obscurité. La région de déplétion de la proche surface, la source du transistor d'initialisation, le nœud de lecture et les interfaces au niveau des isolations STI du pixel, sont des régions qui contribuent fortement au courant d'obscurité. De plus, la dépendance en température de ces courants indique que la génération thermique de Shockley-Read-Hall est le mécanisme dominant [40]. Dans l'une des études les plus intéressantes [41], des mesures DLTS (« Deep-Level Transient Spectroscopy ») et un essai de spectroscopie de courant d'obscurité (DCS) n'ont cependant pas permis l'identification de contaminants ou de défauts précis, même si des signatures rappelant le Co ou le Ni ont été obtenues et l'influence du procédé STI reconnue. Ces deux

techniques, qui semblent a priori sans concurrence pour l'identification des contaminants même à faible dose, seront détaillées au chapitre 2. La seconde fera l'objet d'un développement plus approfondi au chapitre 4.

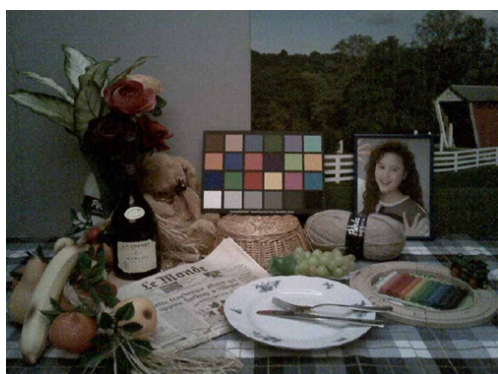
La DLTS a déjà permis l'identification d'un contaminant introduit accidentellement dans des étapes d'implantation [42] ou de nettoyage [43]. Le SIMS (« Secondary Ion Mass Spectrometry ») permettrait l'identification [44] mais son seuil de détection, de l'ordre de  $10^{15}$  at.cm<sup>-3</sup>, est insuffisant et de 4 ordres de grandeur plus faible que celui de la DLTS. La spectroscopie de courant d'obscurité serait encore plus sensible [45], mais n'a donc pas été utilisée avec succès pour l'identification d'une contamination métallique apportée de façon non volontaire sur la technologie CMOS. Les techniques couramment utilisées en salle blanche, TXRF (« Total reflection X-Ray Fluorescence ») [46] et ICPMS (« Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry ») sont des techniques d'analyse de surface non adaptées à la détection des contaminants dans le volume du pixel. Enfin, l'évaluation de la durée de vie des porteurs minoritaires permet difficilement de remonter au contaminant responsable. Elle sera aussi évoquée au chapitre suivant (section 2.2.1).

#### 1.2.4 Les pixels blancs

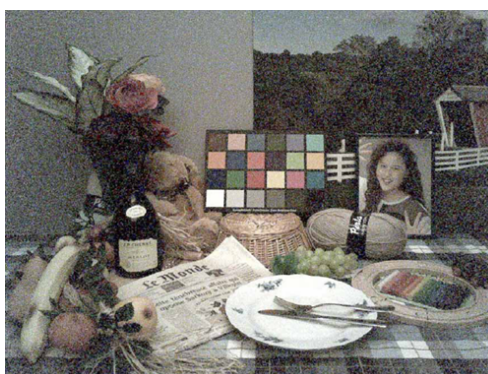
Un pixel blanc est un pixel dans lequel le courant d'obscurité généré dépasse un seuil considéré comme critique. Le nombre de pixels blancs au sein d'une matrice imageur de plusieurs millions de pixels est un critère d'évaluation de la qualité du capteur. Si ce nombre dépasse une certaine limite, le capteur ne sera pas commercialisé et le rendement de la technologie en production en sera affecté. Ce seuil varie selon la technologie concernée et l'application visée, un nombre de pixels blancs toléré est par exemple 100 ppm, soit 0,01 % des pixels. En effet, sur un tel nombre de pixels, il est inévitable qu'un certain nombre d'entre eux apparaisse « blanc » sans qu'une contamination générale et significative ne soit avérée. Ces pixels, toujours en nombre limité, sont sans conséquence sensible sur l'image finale. Un seuil de courant d'obscurité typique qui définit un pixel blanc est de 250 aA à 45°C<sup>4</sup>. Un pixel blanc est particulièrement visible dans l'obscurité. La Fig. 1.13(a) montre une scène vue par un capteur normal alors que la Fig. 1.13(b) présente la même scène vue cette fois-ci par un capteur contenant un grand nombre de pixels blancs. Dans le second cas, beaucoup de pixels apparaissent anormalement clairs, particulièrement au sein des zones les plus sombres, et l'image obtenue manque de netteté. Ce résultat montre bien l'importance du courant d'obscu-

---

4. Des températures de 45 ou 60°C sont généralement utilisées pour le test des capteurs d'image.



(a) Photographie prise par un imageur de qualité standard.



(b) Photographie prise par un imageur avec un grand nombre de pixels blancs.

FIG. 1.13 – Scène prise par deux capteurs d'image différents montrant l'impact des pixels blancs pour l'un d'entre eux.

rité et d'un grand nombre de pixels blancs sur la qualité finale de l'image. Le nombre de pixels blancs peut être évalué localement sur chaque capteur fabriqué de façon à établir une cartographie de la plaque et mettre en évidence des variations spatiales, typiques de la crise de rendement (Fig. 1.14).

Quand le nombre de pixels blancs augmente de façon significative au-delà du seuil de référence (Fig. 1.15) et pour un certain nombre de plaques consécutives, on parle de « crise de pixels blancs ». L'impact sur le rendement justifie la mise en œuvre de moyens importants pour identifier l'origine de cette crise. Une solution consiste à démarrer des lots de plaques imageur en production en leur assignant différents équipements ou procédés et de mesurer à la fin de la fabrication le nombre de pixels blancs obtenu. Il est alors possible, par comparaison, d'identifier l'équipement ou l'étape de fabrication responsable. S'il s'agit d'un contaminant métallique, il ne sera pas forcément identifié. Ce type d'évènements mobilise d'importantes ressources en termes de coût, de personnel, de logistique et de plaques de silicium, quand on sait que pour fabriquer un capteur d'image, plus de 200 étapes sont nécessaires et impliquent plusieurs dizaines d'équipements. Enfin, les pertes de produit et de chiffre d'affaires à venir s'accumulent sur la durée de la crise.

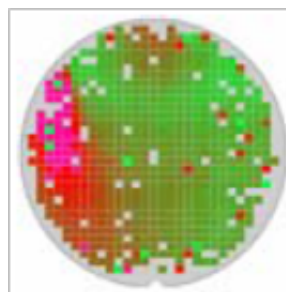


FIG. 1.14 – Cartographie du nombre de pixels blancs. Chaque petit carré représente un capteur d'image. L'augmentation du nombre de pixels blancs est retranscrite du vert (bon) au rouge (mauvais).

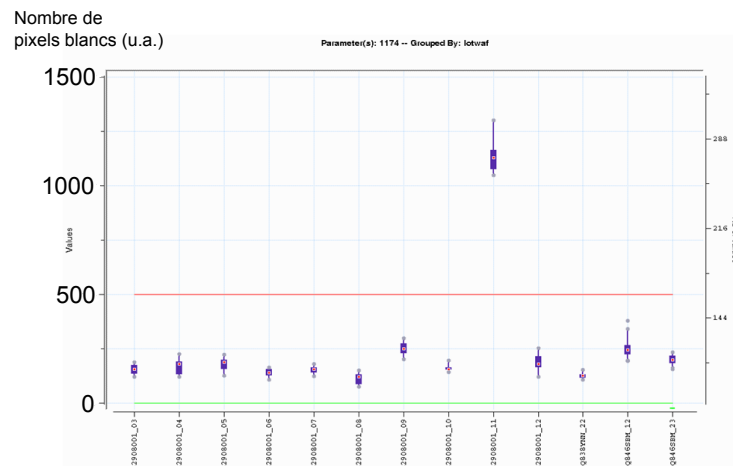


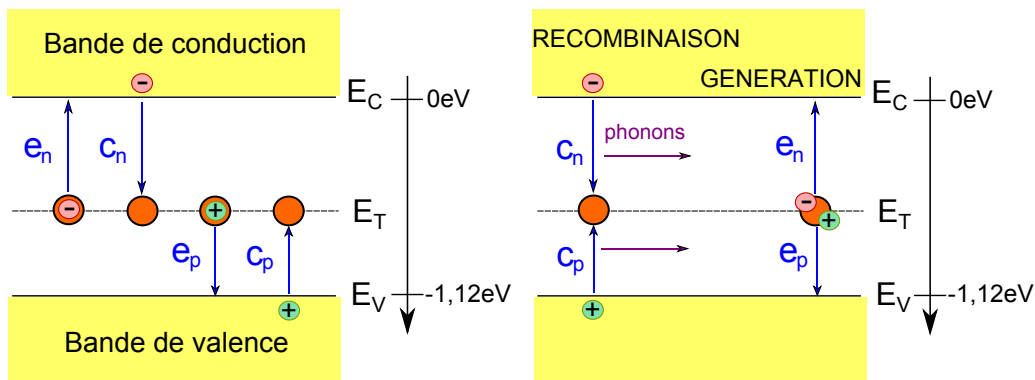
FIG. 1.15 – Exemple de suivi du nombre de pixels blancs moyen par plaque. Chaque point représente une plaque et le nombre de pixels blancs est indiqué (unité arbitraire). La ligne rouge à 500 est le seuil maximal accepté. La neuvième plaque montre une excursion du nombre de pixels blancs à 1100.

C'est alors une course contre la montre, les décisions concernant les actions et protocoles menés en vue de la résolution de la crise sont déterminantes et laissent peu de place aux erreurs d'appréciation. La survenue d'une crise de rendement est imprévisible, bien que le suivi de la contamination métallique sur certains équipements puisse permettre éventuellement, sinon de les anticiper, au moins d'en réduire l'impact. L'intérêt d'un travail de fond, en dehors de ces crises, pour construire un ensemble de connaissances et mettre en place des méthodologies permettant à terme de les éviter ou de les résoudre plus rapidement, semble évident.

### 1.2.5 Activité électrique des niveaux profonds

Un cristal de silicium est un arrangement ordonné d'atomes dont la périodicité peut être perturbée par les défauts ponctuels évoqués précédemment. Le potentiel cristallin est affecté au voisinage du défaut et des niveaux d'énergie discrets peuvent alors être introduits dans la bande interdite du silicium. Ces niveaux discrets peuvent capturer et émettre des électrons ou des trous. Les quatre mécanismes d'émission et de capture sont représentés sur la Fig. 1.16(a). Ces niveaux, dits niveaux profonds, interviennent dans le piégeage, la recombinaison et la génération de porteurs de charge, et pour cette raison et suivant le contexte, ils sont appelés pièges ou centres de génération-recombinaison. Ainsi, selon les caractéristiques propres au niveau profond définissant sa cinétique d'émission et de capture et selon son environnement,

le défaut peut se comporter comme un centre de recombinaison si la quantité de porteurs de charge est en excès ou comme un centre de génération dans des conditions de pauvreté en porteurs ou en déplétion, dans la zone de charge d'espace d'une diode PN ou d'un transistor MOS par exemple. Ces mécanismes de recombinaison et de génération sont schématisés sur la Fig. 1.16(b). On parle de recombinaison et de génération de type Shockley-Read-Hall ou SRH [47].



(a) Capture et émission d'électrons et de trous.  $e_n$  est le taux d'émission d'électrons vers la bande de conduction,  $e_p$  le taux d'émission de trous vers la bande de valence,  $c_n$  le taux de capture d'électrons et  $c_p$  le taux de capture de trous.

(b) Recombinaison et génération Shockley-Read-Hall. La recombinaison émet des phonons.

FIG. 1.16 – Représentation de la capture et de l'émission d'électrons et de trous (a), de la recombinaison et de la génération (b), de type Shockley-Read-Hall par l'intermédiaire d'un niveau profond de la bande interdite du silicium au niveau d'énergie  $E_T$ .

En plus de ces mécanismes, notons l'existence de la recombinaison radiative électron-trou avec émission de photons, une recombinaison directe bande à bande, et la recombinaison Auger au cours de laquelle l'énergie de la recombinaison est transférée à un troisième porteur de charge. Dans le cas de semiconducteurs à bande interdite indirecte comme le silicium, la recombinaison par l'intermédiaire de niveaux profonds (produisant une émission de phonons) prend le pas sur la recombinaison radiative. Pour le calcul des taux de recombinaison et de génération, nous utilisons ici le formalisme SRH, proposé en 1952. L'idée directrice de cette cinétique de recombinaison est l'échange de porteurs entre deux ensembles statistiques différents, la bande de conduction et la bande de valence d'une part, et les niveaux profonds d'autre part. Un taux d'occupation est défini pour ces niveaux profonds et

la statistique de Boltzmann<sup>5</sup> régit les mécanismes en jeu.

Dans la Fig. 1.16 et ce qui suit,  $E_T$  est le niveau d'énergie de l'impureté dans la bande interdite, défini en négatif à partir du niveau d'énergie de la bande de conduction ( $E_c = 0$  eV), en eV,  $\sigma_n$  et  $\sigma_p$  sont les sections efficaces de capture pour les électrons et les trous, en  $\text{cm}^2$ ,  $N_T$  est la concentration en impuretés, en  $\text{at.cm}^{-3}$ ,  $v_{th,n}$  et  $v_{th,p}$  sont les vitesses thermiques des électrons et des trous, en  $\text{cm.s}^{-1}$ . De même on définit  $n_0$ ,  $p_0$  et  $n_i$  comme étant respectivement les concentrations d'électrons à l'équilibre, de trous à l'équilibre et la densité de porteurs intrinsèque, en  $\text{cm}^{-3}$ ,  $E_i$  est le niveau de Fermi intrinsèque, en eV,  $k$  est la constante de Boltzmann et  $T$  est la température, en K. Enfin,  $n$  et  $p$  sont respectivement les concentrations d'électrons et de trous libres, en  $\text{cm}^{-3}$ , et  $\Delta n$  et  $\Delta p$  sont les concentrations de porteurs en excès par rapport à l'équilibre thermodynamique,  $n = n_0 + \Delta n$  et  $p = p_0 + \Delta p$ .  $n_1$  et  $p_1$  sont respectivement les concentrations d'électrons et de trous quand le niveau de Fermi coïncide avec  $E_T$ , en  $\text{cm}^{-3}$ .

Les durées de vie  $\tau_{n0}$  et  $\tau_{p0}$ , en s, sont alors définies comme suit [48] :

$$\tau_{n0} = \frac{1}{N_T \sigma_n v_{th,n}}, \quad (1.4)$$

$$\tau_{p0} = \frac{1}{N_T \sigma_p v_{th,p}}. \quad (1.5)$$

$n_1$  et  $p_1$  sont données par [48] :

$$n_1 = n_i \exp\left(\frac{E_T - E_i}{kT}\right), \quad (1.6)$$

$$p_1 = n_i \exp\left(\frac{E_i - E_T}{kT}\right). \quad (1.7)$$

On définit alors la durée de vie de porteurs minoritaires SRH par [47] :

$$\tau_{SRH} = \frac{\tau_{p0}(n_0 + n_1 + \Delta n) + \tau_{n0}(p_0 + p_1 + \Delta p)}{p_0 + n_0 + \Delta n}. \quad (1.8)$$

Cette durée de vie évalue les recombinaisons en volume ( $\tau_{vol}$ ), mais il se produit aussi de la recombinaison de surface ou d'interface associée à une durée de vie  $\tau_{surf}$ . La durée de vie effective  $\tau_{eff}$  est donc donnée par la relation suivante [48] :

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_{vol}} + \frac{1}{\tau_{surf}}. \quad (1.9)$$

---

5. A noter que cette statistique reste valable tant que les effets quantiques sont négligeables et que les concentrations de porteurs restent inférieures à  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , ce qui est le cas dans la région active de la photodiode.



Le taux de recombinaison  $R$  s'écrit [49] :

$$R = \frac{\Delta n}{\tau_{SRH}}. \quad (1.10)$$

On admet  $\Delta n = \Delta p$  et donc :

$$R = \frac{pn - n_i^2}{\tau_{p0}(n_0 + n_1 + \Delta n) + \tau_{n0}(p_0 + p_1 + \Delta p)}. \quad (1.11)$$

Dans des conditions de déplétion où  $pn \rightarrow 0$ , le taux de recombinaison devient négatif et c'est d'un taux de génération qu'il s'agit :

$$G = -R = \frac{n_i}{\tau_g}, \quad (1.12)$$

où la durée de vie de génération  $\tau_g$  est définie par [48] :

$$\tau_g = \tau_{p0} \exp\left(\frac{E_T - E_i}{kT}\right) + \tau_{n0} \exp\left(\frac{E_i - E_T}{kT}\right). \quad (1.13)$$

Le terme durée de vie de génération, bien qu'employé couramment, a ici un sens trompeur, puisqu'il s'agit donc du temps nécessaire à la formation d'une paire électron-trou par le niveau profond. Il reste à préciser les taux d'émission et de capture. Les taux de capture d'électrons et de trous sont définis par :

$$c_n = \sigma_n v_{th,n} n, \quad (1.14)$$

$$c_p = \sigma_p v_{th,p} p. \quad (1.15)$$

Quant aux taux d'émission d'électrons et de trous, ils sont donnés par [50] :

$$e_n = \frac{1}{\tau_n} = \sigma_n v_{th,n} n_i \exp\left(\frac{E_T - E_i}{kT}\right), \quad (1.16)$$

$$e_p = \frac{1}{\tau_p} = \sigma_p v_{th,p} n_i \exp\left(\frac{E_i - E_T}{kT}\right). \quad (1.17)$$

Selon ce formalisme, les taux d'émission et de capture s'expriment en  $s^{-1}$ , et les taux de recombinaison et de génération s'expriment en  $cm^{-3}.s^{-1}$ . Dans l'expression du courant d'obscurité ce sont les phénomènes d'émission et de génération par le niveau profond introduit par la contamination métallique qui nous intéressent. Les niveaux profonds sont en général donneur ou accepteur, comme cela est indiqué sur la Fig. 1.17. Un niveau donneur est soit neutre soit positivement chargé (+/0) alors qu'un niveau accepteur est soit neutre soit négativement chargé (0/-). Dans une moindre mesure on

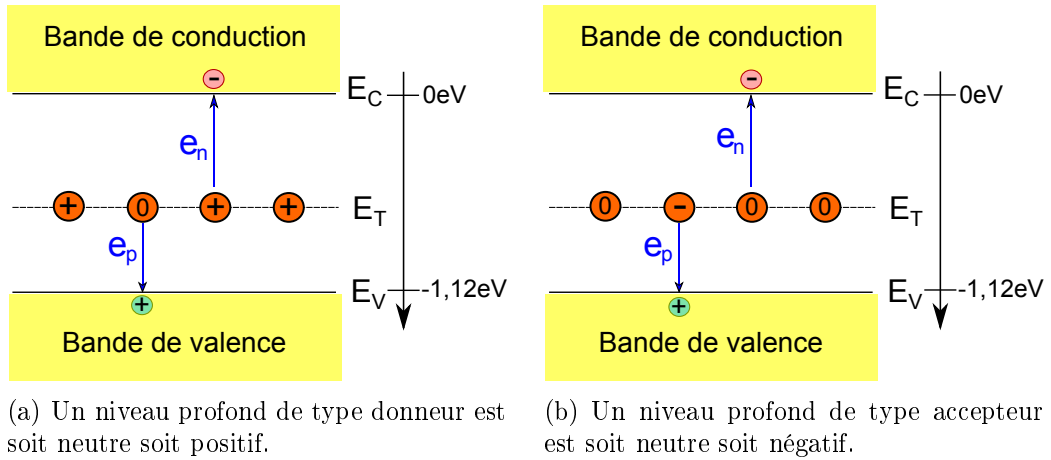


FIG. 1.17 – *Etats de charge d'un niveau profond de type donneur (a) et accepteur (b). Les émissions d'électrons et de trous associées sont représentées.*

retrouve aussi pour certains contaminants métalliques des niveaux double donneur ( $++/+$ ) et double accepteur ( $-/-$ ) [39].

De ce modèle de SRH qui définit l'activité électrique de génération, on déduit que les niveaux profonds sont d'autant plus dangereux que leur niveau d'énergie est proche du milieu de la bande interdite ( $E_T \simeq E_i$ ) et leurs sections efficaces de capture sont grandes. En effet, ces conditions diminuent  $\tau_g$  (Eq. 1.13) et augmentent  $G$  (Eq. 1.12). Cela peut orienter notre choix concernant les contaminants métalliques à introduire volontairement pour l'évaluation de leur dangerosité et pour le travail sur les techniques de détection.

### A propos des niveaux profonds introduits par certains métaux

L'or, en tant que contaminant métallique, est un élément largement étudié dans la littérature [39], [51], [52]. Les niveaux profonds qu'il introduit sont bien caractérisés par leur énergie d'activation et leurs sections efficaces de capture. Dans son ouvrage (dernière édition en 2000), Graff a donné des valeurs pour l'or ainsi que pour des dizaines d'autres contaminants métalliques en réalisant une synthèse de plusieurs résultats de recherche. Nous utilisons donc de préférence la base de données qu'il a constituée [39]. Dans cette référence, comme l'iridium (Ir), il est admis que Au introduit deux niveaux profonds, l'un accepteur situé à  $E_c - 0,55\text{ eV}$  et l'autre donneur à  $E_v + 0,34\text{ eV}$ .

Si un seul niveau donneur est défini presque unanimement pour Mo :  $E_v + 0,30\text{ eV}$  [33] ou W :  $E_v + 0,41\text{ eV}$  [53], d'autres métaux comme Ti,

Ta, Zr, V, Pd, Pt, Nb, Mn et Hf présentent chacun un niveau accepteur, donneur et double donneur, et Cu et Ni introduisent chacun des niveaux double accepteur, accepteur et donneur [39].

Certains métaux comme Au, Fe, Cr, Cu, Mn, V et Zn présentent d'autres niveaux résultant des paires qu'ils forment avec d'autres éléments : AuFe, FeB, FeAu, CrAl, MnZn, VAu, ZnV, ... [39]. On retrouve par ailleurs des niveaux relatifs à des complexes hydrogénés : CoH, AgH, TiH, PtH, etc.

Les paramètres des niveaux profonds sont bien déterminés pour Au, Mo, W, V, avec peu de dispersion entre les différents résultats publiés. Néanmoins, il existe relativement peu de travaux concernant Ta et Zr. Pour Ti, il existe une incertitude sur ses niveaux donneur et double donneur qui selon les références ont des niveaux d'énergie qui varient l'un et l'autre entre  $E_v + 0,26$  et  $E_v + 0,32$  eV.

Par convention, nous choisirons d'indiquer les niveaux d'énergie comme la distance énergétique depuis  $E_c = 0$  eV. Cependant, il est parfois plus judicieux de définir les niveaux à partir de la bande la plus proche, notamment pour les résultats DLTS.  $E_v$  étant défini à -1,12 eV, cela reste bien cohérent. Par exemple pour Mo,  $E_T = E_v + 0,32$  eV = -1,12 + 0,30 = -0,82 eV.

### 1.3 Protocole de contaminations volontaires

Pour étudier l'impact des différents contaminants métalliques sur la technologie imageur et rechercher les meilleures techniques pour détecter les faibles doses de métaux dissouts dans le silicium, un protocole particulier a été élaboré, consistant à introduire de façon volontaire des contaminants. Pour sélectionner les éléments à introduire au cours du procédé de fabrication des capteurs d'image, il faut tenir compte de leur dangerosité et de leur présence dans les procédés de fabrication ou l'environnement de la salle blanche (Tab. 1.1).

Si pour les imageurs, le niveau profond introduit par la contamination métallique génère un courant d'obscurité et affecte le rendement, pour les cellules solaires, c'est la capture des charges photogénérées par ce niveau profond qui réduit l'efficacité de conversion de la cellule photovoltaïque. Une étude majeure sur laquelle nous avons basé notre sélection reste donc celle conduite par Hopkins et son équipe au sein du laboratoire de Westinghouse et publiée en 1982 [34]. Pour une vingtaine d'éléments du tableau périodique ils ont procédé à des contaminations volontaires et étudié l'impact de celles-ci sur la dégradation des propriétés du silicium de type P et le rendement des cellules solaires,  $\eta$ . Les résultats, en fonction de la concentration en volume

de l'impureté métallique introduite, sont représentés dans la Fig. 1.18.

Contacts mécaniques, porteurs de plaques	Ti, V, Au, Ta, W, Ag
Equipements et fluides	Mo, W, V, Fe, Au, Al, Zn
Matériaux à forte permittivité	Hf, La, Ti, Al, Ta, Zr
Grille métallique à faible résistivité	W, Ti, Nb, Ni, Co, Pt, Ir
Interconnexions, barrières	Ti, W, Mo, Ta, Ni, Co, Pd, Cu, Zr
Métallisation	Al, W, Mo, Pt, Cr, Au
Mémoires ferroélectriques, capacités	Co, Fe, Ni, Ir, Mn, Pt, Ta, Cu
Piézoélectriques	Al, Zr, Ti

TAB. 1.1 – *Éléments métalliques présents dans des procédés ou des équipements de salle blanche.*

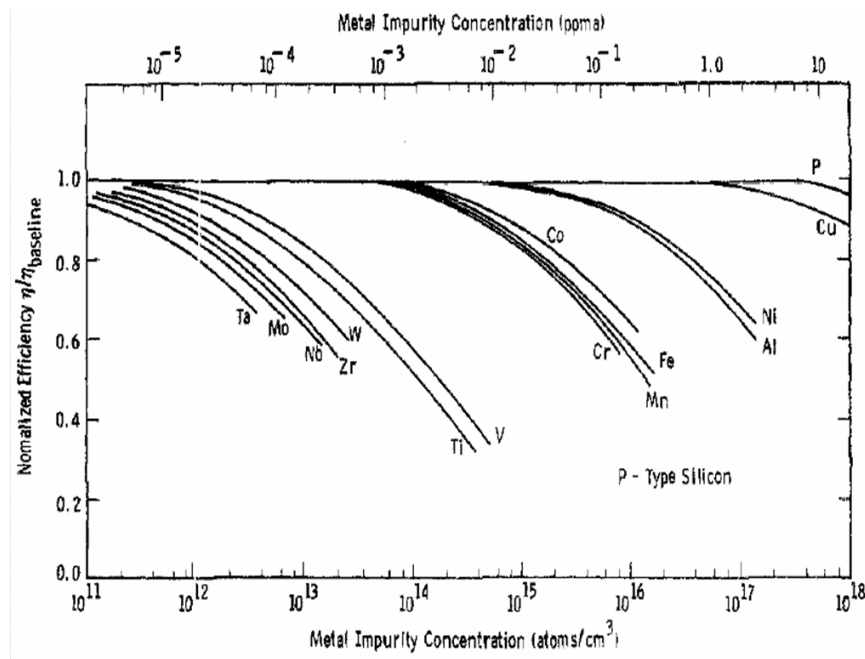


FIG. 1.18 – *Rendement  $\eta$  normalisé à 1 des cellules solaires en fonction de la concentration de l'espèce contaminante introduite en  $\text{at.cm}^{-3}$  [34]. Le silicium étudié est de type P et de résistivité égale à  $4 \Omega.\text{cm}$ .*

Partant de ces résultats ainsi que de données plus générales sur le silicium [35], un choix d'une vingtaine d'éléments pour la contamination volontaire des capteurs d'image CMOS s'est imposé : Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Nb, Mo, Pd, Ag, Ta, W, Ir, Pt et Au. Dans le cadre de la mise en place du procédé d'élaboration de la grille métal avec diélectrique à forte permittivité (« High- $\kappa$  Metal Gate ») dans la salle blanche

de STMicroelectronics et de la volonté de sécuriser ce procédé où de nouveaux matériaux sont introduits pour l'empilement de grille, Hf, La, Ti et Al, des contaminations supplémentaires en Hf et La ont été réalisées. Les contaminants ont été introduits par implantation ionique à différentes doses :  $10^{10}$ ,  $10^{11}$  et  $10^{12}$  at.cm<sup>-2</sup>. Le risque que la contamination diffuse à l'extérieur et se répande dans des équipements en affectant d'autres plaques produites justifie le choix de l'implantation afin d'enterrer les doses de métaux en profondeur. Dans une moindre mesure, d'autres contaminations ont été effectuées par voie chimique à la même étape par dispersion sur la surface de la plaque d'une solution contenant l'élément métallique à évaluer. Pour des raisons techniques, il est difficile d'introduire des niveaux de contamination inférieurs à  $10^{10}$  at.cm<sup>-2</sup>. D'autre part, il faut rappeler le seuil limite de contamination métallique défini par l'ITRS. En 2009, ce seuil était donc défini à  $10^{10}$  at.cm<sup>-2</sup> [3].

Ces contaminations volontaires ont été réalisées par implantation en début de fabrication, au travers de l'oxyde sacrificiel d'épaisseur égale à 70 Å et recouvrant alors la future photodiode des pixels, et à une profondeur inférieure à 200 nm, avant la réalisation du niveau de grille. En effet, c'est particulièrement en début de procédé, quand le silicium n'est pas recouvert par d'autres couches, que les imageurs sont les plus vulnérables aux contaminations.

## 1.4 Objectifs de la thèse

Pour pouvoir anticiper et répondre au risque permanent de contamination des capteurs d'image lors de leur fabrication, il est primordial de connaître l'impact des différents contaminants métalliques susceptibles de se trouver en salle blanche et d'affecter la technologie. Les contaminations volontaires qui viennent d'être décrites doivent permettre de progresser dans ce domaine.

Dans un second temps, il s'agit d'élaborer des techniques et des méthodes pour la détection et l'identification de cette contamination. En effet et comme on va le voir, des doses infimes de contaminant dissoutes dans le volume du pixel peuvent produire des niveaux de courant d'obscurité non acceptables. Ainsi, il s'agit surtout de mettre en œuvre des techniques et protocoles permettant d'améliorer la sensibilité de techniques existantes et déjà en place pour la détection et le contrôle de cette contamination métallique en dessous de ces seuils critiques, ou de concevoir de nouvelles techniques plus sensibles. C'est la prise en compte de l'impact des impuretés métalliques et dans le même temps de la capacité à en détecter une certaine dose qui va définir la réelle dangerosité de l'élément.

Notre protocole général est donc le suivant. Tout d'abord nous allons

réaliser les contaminations volontaires. Les résultats nous serviront, d'une part à évaluer des niveaux de seuil de dangerosité, et d'autre part à obtenir des signatures pour la détection future de ces contaminants lors des crises de contamination. Différentes techniques seront utilisées avec chacune une région de détection associée.

Enfin, ce travail doit servir à améliorer la compréhension des mécanismes physiques liés au courant d'obscurité créé dans les pixels.

Nous allons détailler les techniques expérimentales utilisées pour la détection de la contamination métallique, puis examiner les résultats issus des contaminations volontaires et obtenus avec ces différentes techniques. Par la suite, la technique de spectroscopie de courant d'obscurité sera plus particulièrement développée, en proposant un modèle physique permettant de décrire le courant d'obscurité. La résolution de crises de rendement sera évoquée, et pour finir, nous discuterons de la dangerosité des éléments métalliques, des possibilités de détection des techniques et nous nous intéresserons à une solution potentielle permettant de limiter l'impact de la contamination métallique et axée sur l'étude de différents substrats.

Le chapitre suivant présente donc les techniques de détection de la contamination métallique utilisées durant la thèse, en mettant l'accent sur deux techniques de spectroscopie : la spectroscopie de transitoires de niveaux profonds (DLTS), technique bien connue, et la spectroscopie de courant d'obscurité (DCS), proposée en 1982 et encore relativement peu développée.



## Chapitre 2

# Techniques de mesure de la contamination métallique

Ce chapitre présente les différentes techniques de mesure de la contamination métallique que nous utilisons, détection par son observation ou sa caractérisation physique directe (SIMS, TEM) ou par les effets qu'elle produit comme la capture et l'émission d'électrons et de trous (DLTS, pompage de charges), la génération de courant d'obscurité dans les pixels (DCS) et la recombinaison de charges ( $\mu$ PCD, mesure de photoluminescence).

### 2.1 Techniques de spectroscopie de niveaux profonds

Les niveaux profonds introduits dans la bande interdite du silicium échangent des porteurs avec les bandes de conduction et de valence. Des mesures électriques en température vont permettre d'évaluer leurs taux d'émission et de génération, et donc de les détecter et de les identifier. Deux techniques ont été majoritairement utilisées au cours de cette thèse : la spectroscopie de transitoire de niveaux profonds (DLTS) et la spectroscopie de courant d'obscurité (DCS). Les limites de détection peuvent descendre jusqu'à  $10^{10}$  at.cm<sup>-3</sup> et même en-deçà comme on le verra pour la DCS. Pour l'identification d'un contaminant métallique, une part d'interprétation est tout de même toujours présente et la corrélation avec d'autres techniques d'analyse peut faciliter l'interprétation des mesures. Pour valider ces deux techniques, des mesures sur des dispositifs contaminés volontairement seront réalisées pour déterminer la signature particulière du contaminant. De telles mesures seront aussi effectuées sur des capteurs d'image contaminés accidentellement pour comparaison et identification du contaminant. Il est nécessaire de découper la



plaque jusqu'à isoler la zone d'intérêt pour mesurer la structure en DLTS<sup>1</sup> alors que la DCS peut être mise en œuvre directement sur plaque avec l'utilisation de pointes pour la mesure du courant d'obscurité, en préservant ainsi son intégralité. Elle peut aussi être pratiquée sur un imageur seul découpé de la plaque et contenant la matrice de pixels montée sur une céramique et protégée par du verre. Dans ce cas, des fils sont préalablement soudés et le capteur est connecté par des broches en face arrière sur une carte électronique permettant de piloter le fonctionnement des pixels et l'intégration du signal.

### 2.1.1 Spectroscopie de transitoires de niveaux profonds : DLTS

En 1974 Lang décrit pour la première fois la DLTS [54], spectroscopie de transitoires de niveaux profonds, en anglais « Deep-Level Transient Spectroscopy ». Cette technique a apporté des avancées considérables sur celles précédemment employées pour la détection des niveaux profonds telles que le TSC (« Thermally Stimulated Current », courant thermiquement stimulé) et la TSCAP (« Thermally Stimulated Capacitance », capacité thermiquement stimulée), avec une amélioration de la sensibilité, une limitation du bruit et du courant de fuite, et la possibilité d'étudier une plus large profondeur de niveaux d'énergies  $E_T$  [54]. La DLTS consiste à mesurer sur un large intervalle de température, typiquement entre 310 K et 40 K, des transitoires de capacité, et d'en faire un traitement pour en extraire un signal DLTS. Ce signal présente des pics à différentes températures, ce qui permet par un tracé d'Arrhenius<sup>2</sup> de déduire les paramètres du niveau profond introduit et d'en connaître sa concentration dans le volume sondé. Trois paramètres vont classiquement être extraits d'une mesure DLTS : l'énergie d'activation du niveau profond  $E_T$ , sa section efficace de capture pour un type de porteur  $\sigma_n$  ou  $\sigma_p$  (selon le type d'échantillon mesuré et la polarisation appliquée), et sa concentration dans le volume testé  $N_T$ . Nous prendrons ici le cas d'un contact Schottky sur silicium de type N, mais le principe reste similaire pour les autres jonctions : Schottky de type P, jonctions abruptes N+/P et P+/N, ou dispositifs MIS (Métal-Isolant-Semiconducteur) ou MOS. La technique DLTS implique une mesure de capacité à haute fréquence, de l'ordre de 1 MHz, afin de s'assurer que les variations de capacité sont induites uniquement par des

1. La structure est mesurée sous pointes en la plaçant dans un porte-échantillon placé sous vide et intégré dans un cryostat.

2. La loi d'Arrhenius décrit de façon générale un phénomène dont la cinétique en température s'exprime comme  $A.exp(-E_{act}/kT)$ ,  $E_{act}$  étant l'énergie d'activation.

évolutions de la charge d'espace créées par l'émission de charges des niveaux profonds (les états d'interface éventuellement présents et les porteurs minoritaires ne suivent pas les variations de potentiel et ne contribuent pas à la capacité haute fréquence).

### Largeur de déplétion et capacité d'un contact Schottky

La largeur de la zone de déplétion, dite zone de désertion ou de charge d'espace,  $W$ , dépend de la densité de charge fixes dans cette région  $N_{tot}$ , de la constante diélectrique du silicium  $\varepsilon$ , de la polarisation inverse appliquée  $V_a$  et du potentiel de diffusion  $V_0$  :

$$W = \sqrt{\frac{2\varepsilon(V_0 + V_a)}{qN_{tot}}}. \quad (2.1)$$

Si  $S$  est la surface du contact, la capacité  $C_a$  de la jonction polarisée en inverse est définie par :

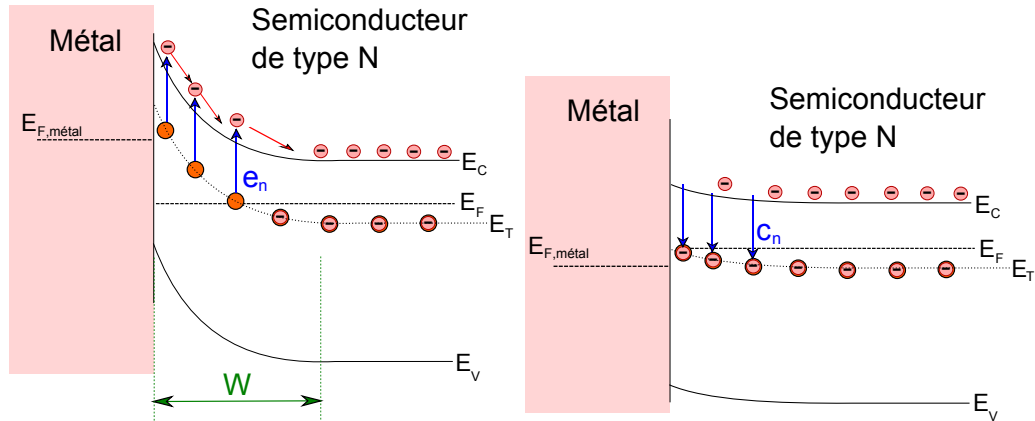
$$C_a = \frac{S\varepsilon}{W} = S\sqrt{\frac{\varepsilon q N_{tot}}{2(V_0 + V_a)}}. \quad (2.2)$$

### Emission du niveau profond et transitoire de capacité

Soit un niveau profond de type donneur (+/0) en concentration  $N_T$ , qui capture et émet des électrons dans ce semiconducteur de type N et de dopage  $N_D$ . La densité de ces niveaux occupés par des électrons est appelée  $n_T$ . La concentration de charges fixes correspond donc à  $N_{tot} = N_D + (N_T - n_T)$ .

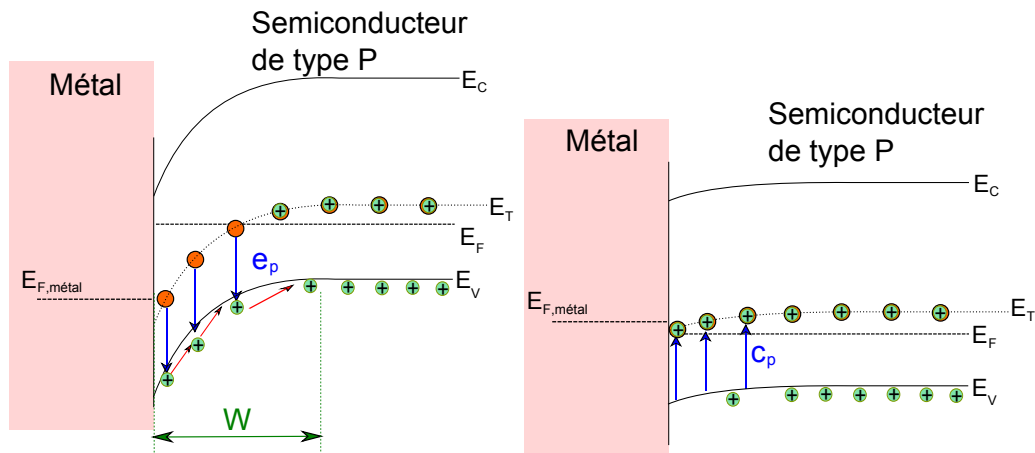
En l'absence de polarisation, une zone de déplétion existe dans le semiconducteur. Par application d'une polarisation inverse, elle s'étend, et les centres profonds situés dans cette zone se vident de leur électron (Fig. 2.1(a)). Une seconde polarisation extérieure dite de remplissage, dont la tension est en général proche de 0 V, est appliquée à la jonction pendant quelques centaines de microsecondes, pour s'approcher du régime de bandes plates, ce qui permet aux niveaux profonds de se remplir d'électrons (Fig. 2.1(b)). Si la polarisation est ramenée à la tension inverse initiale, les niveaux émettent alors les électrons capturés précédemment vers la bande de conduction avec une cinétique qui dépend de la température et des paramètres du niveau profond, c'est-à-dire de son taux d'émission.

Les mêmes mécanismes pour un contact Schottky de type P sont présentés sur les Figs. 2.2(a) et 2.2(b).



(a) Contact polarisé en inverse. L'émission d'électrons du niveau piège vers la bande de conduction est représentée. (b) Contact polarisé avec une impulsion de remplissage. Le niveau piège capture des électrons de la bande de conduction.

FIG. 2.1 – Contact métal-semiconducteur de type N soumis à : (a) une tension inverse et (b) une impulsion de remplissage.



(a) Contact polarisé en inverse. L'émission de trous du niveau piège vers la bande de valence est représentée. (b) Contact polarisé avec une impulsion de remplissage. Le niveau piège capture des trous de la bande de valence.

FIG. 2.2 – Contact métal-semiconducteur de type P soumis à : (a) une tension inverse et (b) une impulsion de remplissage.

Maintenant, il s'agit de calculer les variations de la capacité avec ces tensions appliquées. Dans le cas du semiconducteur de type N, sous polarisation inverse  $V_r$ , les pièges sont vides ( $n_T = 0$ ) et la capacité s'écrit :

$$C_r = S \sqrt{\frac{\varepsilon q (N_D + N_T)}{2(V_0 + V_r)}}. \quad (2.3)$$

Pendant l'impulsion de remplissage  $V_p$ , les pièges capturent des électrons, la concentration de charges  $N_{tot}$  diminue, la zone de charge d'espace se réduit et la capacité augmente. Tous les niveaux sont occupés par des électrons et on peut dire que  $n_T = N_T$ . La capacité de la jonction passe de la valeur  $C_r$  à la valeur  $C_p$  donnée par :

$$C_p = S \sqrt{\frac{\varepsilon q N_D}{2(V_0 + V_p)}}. \quad (2.4)$$

Lors du retour à la tension  $V_r$ , la largeur de déplétion augmente et la capacité diminue. Un transitoire de capacité  $\Delta C$  accompagne le retour à la valeur  $C_r$ . En effet, les pièges émettent leurs électrons, la largeur de déplétion s'ajuste et diminue avec l'augmentation de la quantité de charges fixes dans la zone de déplétion. La forme du transitoire est représentée sur la Fig. 2.3 pour le cas d'un piège à électrons et du contact Schottky de type N. La technique DLTS est basée sur l'étude de ce transitoire et de son évolution avec la température. L'utilisation de différentes tensions inverse et de remplissage permet d'étudier les défauts participant à l'émission de porteurs dans une zone de déplétion plus ou moins étendue.

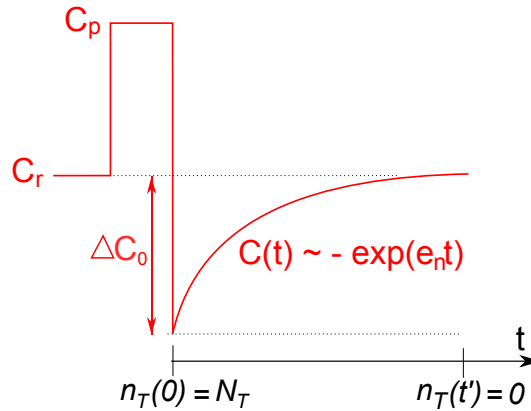


FIG. 2.3 – Transitoire de capacité.

Il nous reste à écrire la variation de capacité lors de ce transitoire. Après le retour à la polarisation inverse, les électrons sont émis, et  $n_T$  diminue

exponentiellement en fonction du taux d'émission du niveau profond  $e_n$ .  $n_T$  varie de  $N_T$  à 0 et s'exprime donc en fonction du temps comme :

$$n_T(t) = N_T \exp(-e_n t). \quad (2.5)$$

La capacité en fonction du temps s'exprime par :

$$C(t) = S \sqrt{\frac{\varepsilon q (N_D + (N_T - n_T(t)))}{2(V_0 + V_r)}} = S \sqrt{\frac{\varepsilon q (N_D + N_T(1 - \exp(-e_n t)))}{2(V_0 + V_r)}}. \quad (2.6)$$

Si  $N_T \ll N_D$  ( $N_T/N_D \leq 0,1$ ), l'expression de  $C(t)$  devient en utilisant un développement limité :

$$C(t) = C_r \left[ 1 - \left( \frac{N_T \exp(-e_n t)}{2N_D} \right) \right]. \quad (2.7)$$

Soit :

$$C(t) = C_r - \Delta C_0 \exp(-e_n t), \quad (2.8)$$

avec :

$$\Delta C_0 = C_r \left( \frac{N_T}{2N_D} \right). \quad (2.9)$$

L'amplitude du transitoire de capacité après l'impulsion de remplissage et le retour à la tension inverse est ainsi établie. Elle contient le taux d'émission du défaut pour les électrons,  $e_n$ . Il s'agit là de l'émission des porteurs majoritaires, ici les électrons dans le cas d'un contact Schottky de type N. Pour des contacts Schottky de type P, l'émission des trous  $e_p$  serait étudiée et le principe du transitoire de capacité reste identique. C'est le traitement de ces transitoires avec des fonctions de corrélation en température, qui va permettre d'extraire l'énergie d'activation et la section efficace de capture pour l'identification du niveau profond responsable de la capture et de l'émission de ces porteurs majoritaires.

Avec des contacts Schottky de type N, seuls les niveaux profonds présents dans la moitié supérieure de la bande interdite du silicium peuvent être sondés. De façon complémentaire, pour un contact Schottky de type P, seuls ceux présents dans la moitié inférieure sont mesurés. Pour caractériser les niveaux sur toute la largeur de la bande interdite, il faut utiliser les deux types de contacts, ou bien utiliser une diode P/N qui permet l'injection de porteurs minoritaires. Pour une diode de type N+/P, l'injection d'électrons dans la région P permet de sonder la partie supérieure de la bande interdite

alors que pour une diode de type P+/N, l'injection de trous dans la région N permet de sonder la partie inférieure. Dans ce cas le signal relatif à l'émission des porteurs minoritaires pourra être distingué de l'émission de majoritaires par l'inversion du signe du transitoire [54].

### Traitement des transitoires de capacité et tracé d'Arrhenius

A l'origine, c'est la corrélation de type « double boxcar » qui a été utilisée [54]. Elle consiste à mesurer la capacité à deux instants distincts du transitoire et à en calculer la différence :

$$\delta C = C(t_2) - C(t_1) = -\Delta C_0(\exp(-e_n t_2) - \exp(-e_n t_1)). \quad (2.10)$$

Mesuré en fonction de la température, le signal DLTS déduit  $\delta C$ , présente un pic dont le maximum se trouve à une température bien définie, là où la dérivée de  $\delta C$  par rapport à  $e_n$  s'annule, c'est-à-dire lorsque  $e_n$  est tel que :

$$e_n = \frac{\ln(t_2/t_1)}{(t_2 - t_1)}. \quad (2.11)$$

Le taux d'émission  $e_n$ , déjà défini au chapitre 1 avec l'Eq. 1.16, peut s'exprimer en fonction de  $T$  de la manière suivante :

$$e_n = \frac{1}{\tau_n} = \sigma_n v_{th,n} N_c \exp\left(\frac{E_T - E_c}{kT}\right) = CT^2 \exp\left(\frac{E_T - E_c}{kT}\right). \quad (2.12)$$

Notons en effet que  $v_{th,n}$  varie en  $T^{1/2}$  et  $N_c$ , la densité effective d'états de la bande de conduction, en  $T^{3/2}$ , d'où l'apparition du facteur  $T^2$ ,  $C$  étant une simple constante. L'émission de trous s'exprime de façon similaire, avec  $N_v$  la densité effective d'états de la bande de valence :

$$e_p = \frac{1}{\tau_p} = \sigma_p v_{th,p} N_v \exp\left(\frac{E_v - E_T}{kT}\right). \quad (2.13)$$

Un pic apparaît donc à la température  $T_{max}$  pour laquelle le taux d'émission satisfait l'Eq. 2.11 (Fig. 2.4). Pour différents  $t_2$  et  $t_1$ , on obtient différents couples de valeurs  $(e_n, T_{max})$ . Ensuite un tracé d'Arrhenius de  $\ln(e_n/T^2)$  en fonction de  $1/kT$  permet de retrouver l'énergie d'activation du piège  $E_T$  et la section efficace de capture pour électrons  $\sigma_n$ . Dans ce cas,  $E_T$  correspond à la pente de la droite d'Arrhenius et  $\sigma_n$  est extraite de l'ordonnée à l'origine, c'est-à-dire à  $T = \infty$ . Cependant, cette évaluation directe donne peu de précision sur la valeur réelle de la section efficace de capture, et une mesure de

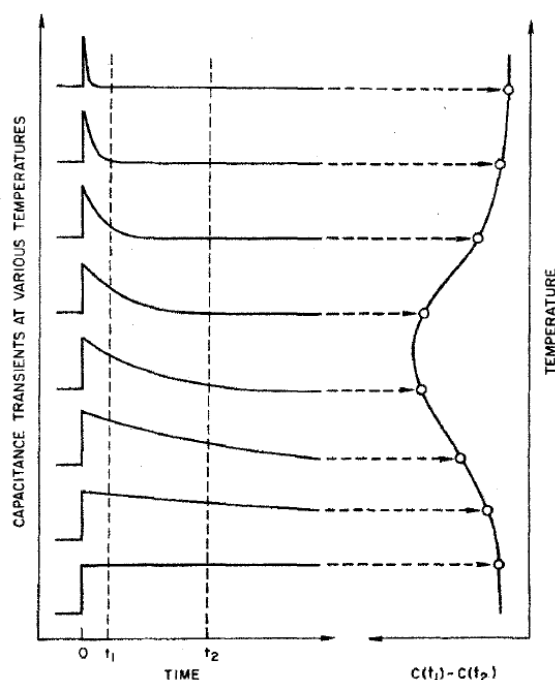


FIG. 2.4 – Effet du « double boxcar » sur le transitoire de capacité en fonction de la température. Le transitoire devient plus rapide avec l'augmentation de température. Le signal correspondant DLTS, issu de l'utilisation du boxcar entre  $t_1$  et  $t_2$ , est indiqué sur la droite du schéma [54].

l'amplitude du pic DLTS en fonction du temps de remplissage permettrait d'obtenir de meilleurs résultats [55]. Un exemple de tracé d'Arrhenius faisant suite à une mesure DLTS est présenté sur la Fig. 2.5.

De nombreuses autres fonctions de corrélation,  $F(t)$ , sont disponibles avec le logiciel du banc de mesure utilisé (Phystech FT 1030) parmi lesquelles, certaines sont de forme cosinus ou sinus, sur une ou plusieurs périodes plus ou moins grandes, ou de type « porte » avec lesquelles le signal est intégré. Le transitoire est numérisé par le système d'acquisition du banc de mesure et multiplié par ces fonctions de corrélation. Le résultat est intégré sur une période  $T_1$  du transitoire et est l'image de  $\delta C$  en fonction de la température.

$$\delta C = \frac{1}{T_1} \int_{t=0}^{T_1} C(t)F(t)dt. \quad (2.14)$$

Les fonctions « double boxcar » et sinus simple sont représentées sur la Fig. 2.6.

L'utilisation d'un cryostat alimenté par un circuit fermé d'hélium permet de réaliser des mesures de plusieurs heures sans rechargement du réfrigérant

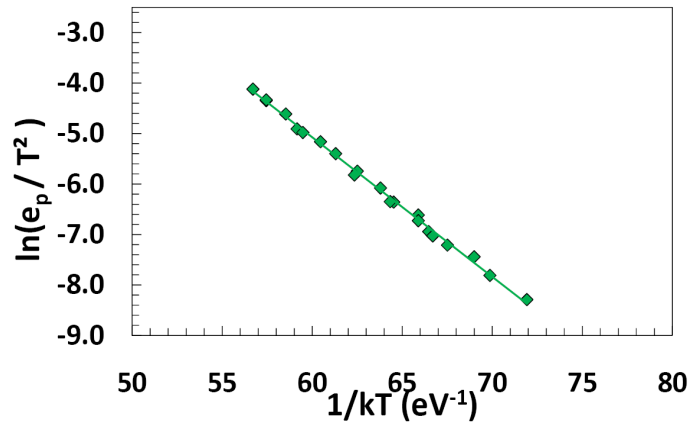
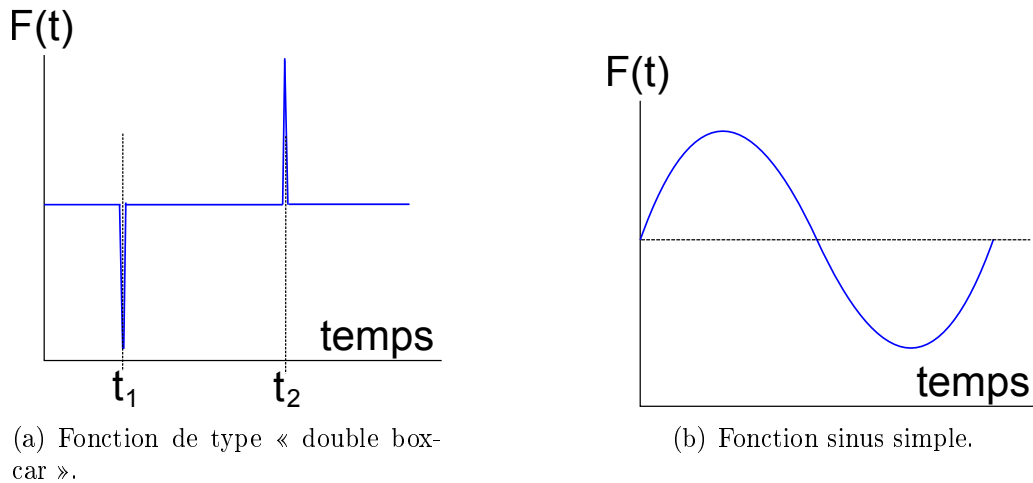


FIG. 2.5 – Exemple de tracé d'Arrhenius pour une émission de trous  $e_p$ . La pente correspond à l'énergie d'activation et une extrapolation de l'ordonnée à l'origine permet de déduire une valeur pour la section efficace de capture du niveau profond.



(a) Fonction de type « double box-car ».

(b) Fonction sinus simple.

FIG. 2.6 – Exemples de fonctions de corrélation DLTS.

et d'atteindre en principe des températures de 40 K. La numérisation directe du transitoire de capacité et sa corrélation avec plus d'une vingtaine de fonction de corrélation  $F(t)$  permet en fin de compte de directement obtenir autant de points pour le tracé d'Arrhenius, alors que les bancs de mesure précédents nécessitaient un balayage en température pour chaque point du tracé (tous les deux points pour le « double boxcar » utilisé avec trois temps  $t_1$ ,  $t_2$  et  $t_3$ ). Le capacimètre (« Boonton-meter ») admet des courants de fuite maximums de 10  $\mu\text{A}$ , faute de quoi son temps de recouvrement pour la mesure doit être adapté pour l'obtention de transitoires non erronés.



### Détection de défauts ponctuels et étendus et développements de techniques dérivées de la DLTS

La DLTS permet la détection de défauts ponctuels introduits au cours de la fabrication des dispositifs. Des étapes de fabrication sont en général mises en cause comme la gravure plasma [56], l'implantation [57], [42], le nettoyage [43], ou bien le contact des plaques de silicium avec un support [58]. L'étude de défauts étendus est plus délicate que celle des défauts ponctuels mais reste néanmoins possible. Dans ce cas, les défauts ne sont plus discrets en énergie mais distribués et en interaction avec leur environnement (autres défauts, etc.). Cela produit un signal DLTS présentant un pic avec un large plateau à son maximum dont la forme varie avec la durée de l'impulsion de remplissage, comme le montrent les mesures mettant en évidence des précipités de siliciure de Ni ou Cu [59].

Dans les structures MOS, les niveaux profonds du volume peuvent être distingués des défauts d'interface [60], et l'analyse permet de déterminer des densités de défauts aux interfaces Si-SiO<sub>2</sub> en comparaison avec d'autres techniques comme la conductance [61]. La DLTS peut être appliquée à la détection des défauts dans les transistors MOS en mesurant des transitoires sur le courant de drain [62]. Des impulsions de tension sont appliquées sur la grille tandis qu'une polarisation est maintenue entre la source et le drain du transistor (MOS à enrichissement dans ce cas).

Pour s'affranchir de la dépendance du taux d'émission au champ électrique, non strictement uniforme sur la profondeur de déplétion étudiée en DLTS capacitive, la technique de double corrélation DDLTS, utilisant deux impulsions de tension successives, a été présentée par Lefèvre et Schulz [63].

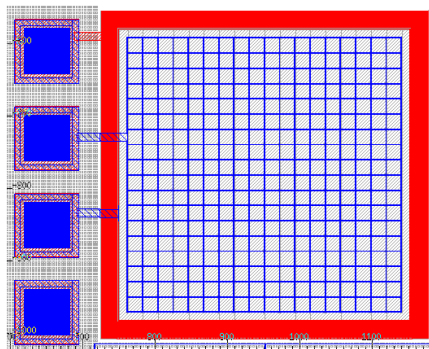
Enfin, l'émission de porteurs minoritaires peut aussi être étudiée avec des jonctions N+/P ou P+/N par l'application de polarisations directes pour l'impulsion de remplissage ou bien par l'envoi d'impulsions lumineuses sur l'échantillon [64]. La DLTS a suscité de nombreuses études et développements, comme la « Laplace DLTS » qui permet d'améliorer la résolution en énergie sur  $E_T$  d'un ordre de grandeur [65]. Cette référence contient par ailleurs une description plus complète des transitoires de capacité et du principe de la méthode.

La sensibilité de la DLTS est fonction du dopage de la région analysée  $N_{dop}$  et avec le banc utilisé elle correspond à  $10^{-4}$  ou  $10^{-5} N_{dop}$ . La diminution du dopage permet donc un meilleur seuil de détection mais dans le même temps elle augmente la résistivité du substrat, donc la résistance série et compromet les mesures de capacité pour la DLTS. Une résistivité optimale peut être de  $10 \Omega \cdot \text{cm}$ , équivalente à un dopage en bore  $N_A \simeq 10^{15} \text{ at} \cdot \text{cm}^{-3}$  et permettant un seuil de détection  $N_T \simeq 10^{10} \text{ at} \cdot \text{cm}^{-3}$ .

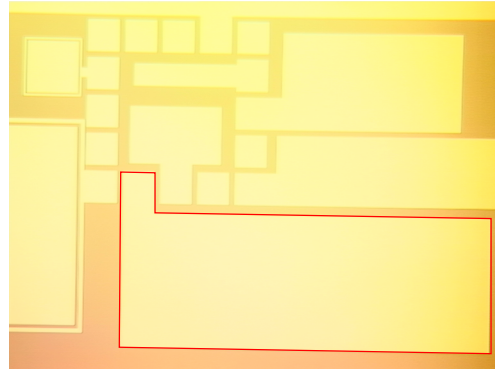
### Structures de test pour la DLTS

Pour les mesures DLTS deux types de structures seront par la suite utilisées. Il s'agit :

- d'une jonction abrupte N+/P qui est fabriquée en même temps et à côté de chaque capteur d'image. La région N+ présente un dopage d'environ  $5.10^{17}$  at.cm<sup>-3</sup> et la région P un dopage d'environ  $5.10^{16}$  at.cm<sup>-3</sup>. Sa surface est égale à 0,16 mm<sup>2</sup>, avec 400 μm de côté. La présence de plus de 361 contacts N+ sur P permet de réduire considérablement la résistance série, paramètre qui peut perturber fortement les mesures de capacité, base de la DLTS [66]. Le motif est représenté sur la Fig. 2.7(a).
- d'un contact Schottky (Fig. 2.7(b)) qui a aussi été exploité pour l'étude de contaminations volontaires et le suivi d'équipements éventuellement contaminés par des mesures DLTS directement sur le substrat de silicium. Pour cela, une épaisseur d'environ 500 nm de Ti + AlCu est déposée sur le silicium dopé P ( $10^{15}$  at.cm<sup>-3</sup>) et forme une barrière  $\phi_b$  évaluée à 0,49 eV entre le métal et le semiconducteur. Un dépôt d'or de 100 nm en face arrière permet le contact ohmique. Ce procédé de fabrication des contacts Schottky est réalisé au laboratoire du CEA-LETI de Grenoble.



(a) Schéma de la structure « QDB 2 », jonction N+/P. Elle est embarquée aux côtés des capteurs d'image et subit donc les mêmes contaminations métalliques éventuelles.



(b) Vue au microscope optique des contacts Schottky de test. La structure identifiée et entourée de rouge possède une surface d'environ 1 mm<sup>2</sup>, et des caractéristiques optimales pour la mesure DLTS.

FIG. 2.7 – Structures utilisées pour les mesures DLTS.

## 2.1.2 Spectroscopie de courant d'obscurité : DCS

### Origine et principe de la technique

La spectroscopie de courant d'obscurité - en anglais : « Dark Current Spectroscopy », DCS - mesure le courant d'obscurité sur chacun des pixels d'une matrice qui peut en contenir plusieurs millions. Une information statistique est alors disponible et on peut tracer l'histogramme du nombre de pixels en fonction du courant d'obscurité généré. C'est là toute la puissance de cette technique qui utilise les pixels comme des microcapteurs du signal électrique produit par le niveau profond induit par la contamination métallique. De plus, elle profite du grand nombre de pixels pour extraire une information statistique. La Fig. 2.8 montre une matrice de 320 pixels ayant subi une contamination métallique. Selon leur niveau de contamination, les pixels affichent des niveaux de gris différents, du noir au blanc. Une température de 45°C est représentative de celles utilisées pour le test des capteurs d'image et proche de leur température possible de fonctionnement.

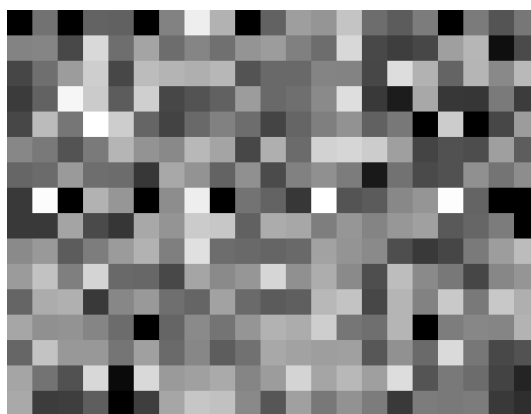


FIG. 2.8 – Photographie prise dans l'obscurité et à 45°C par un capteur d'image contaminé. Un ensemble de 320 pixels est représenté.

La spectroscopie de courant d'obscurité repose sur la quantification du courant d'obscurité créée par la contamination métallique. En 1987, McGrath et al. rendent compte de ce phénomène pour la première fois dans les capteurs d'image CCD [67]. En effet, des pics régulièrement espacés en fonction du courant d'obscurité sont observés et suivis en température. Une détermination des sections efficaces de capture du défaut et une estimation de la concentration en supposant une répartition des impuretés entre les pixels selon une loi de Poisson sont proposées. Dans les années 90, McColgin va appliquer ces notions à des capteurs CCD volontairement contaminés [45], [68], [69], [70], [71]. Il obtient des pics de courant quantifiés, dont l'origine est parfois attribuée

à la contamination métallique par des diffuseurs rapides comme Au, Fe, Co ou Ni. La littérature n'est pas très fournie sur ces aspects et sur la contamination métallique dans les capteurs d'image CMOS, il n'est fait état que d'une tentative, non fructueuse, visant à identifier le contaminant à partir du déplacement de pics avec la température [41]. Plus récemment, la DCS a été utilisée pour étudier les effets des radiations sur des imageurs CMOS conçus pour le domaine spatial, le courant d'obscurité étant consécutif à une irradiation par des particules alpha [29]. Un autre travail intéressant propose une détermination de l'énergie d'activation du courant d'obscurité sur chacun des pixels de capteurs d'image CMOS contaminés ainsi qu'un calcul des sections efficaces de capture [72], approche différente de la nôtre dans laquelle nous nous intéressons à la mesure directe du courant d'obscurité.

Nous présentons ici quelques éléments concernant, d'une part, l'interprétation des résultats obtenus par McColgin sur les CCD [69], et d'autre part, la mesure du courant d'obscurité sur les pixels en technologie CMOS. Sur ce dernier type de capteur d'image, l'observation des pics de courant d'obscurité causés par des contaminants métalliques n'a pas été réalisée jusqu'à présent.

### Pics de courant d'obscurité obtenus sur des capteurs CCD

L'histogramme du nombre de pixels en fonction du courant d'obscurité publié par McColgin [45] est présenté sur la Fig. 2.9. Le premier pic, qui apparaît tronqué au-dessus du zéro, contient les pixels CCD qui ont été désactivés pour la mesure et produisent ainsi un zéro de référence.<sup>3</sup> Le second pic, centré sur «  $J_0$  », est le pic intrinsèque, contenant les pixels mesurés mais non contaminés. Le pic suivant est celui des pixels contenant un atome de contaminant métallique. Le quatrième pic correspond aux pixels affectés par deux atomes de contaminant électriquement actifs, et ainsi de suite pour tous les autres pics visibles.

L'intégration du nombre de pixels sous les pics suit effectivement une loi de Poisson. Dans ce cas,  $X$  étant le nombre moyen d'atomes par pixel, la probabilité qu'un pixel contienne un nombre  $N$  d'atomes, se définit par :

$$P_N(X) = \left( \frac{X^N}{N!} \right) \exp(-X). \quad (2.15)$$

L'espacement entre les pics est donc proportionnel au taux de génération  $g_0$  du contaminant. Dans [69], il est défini, avec  $\sigma_0$  la section efficace de capture (identique pour les électrons et pour les trous), par :

---

<sup>3</sup> Ce pic propre à cette expérience ne sera pas reproduit lors de nos mesures au cours desquelles les pixels non mesurés ne sont pas pris en compte dans les histogrammes.

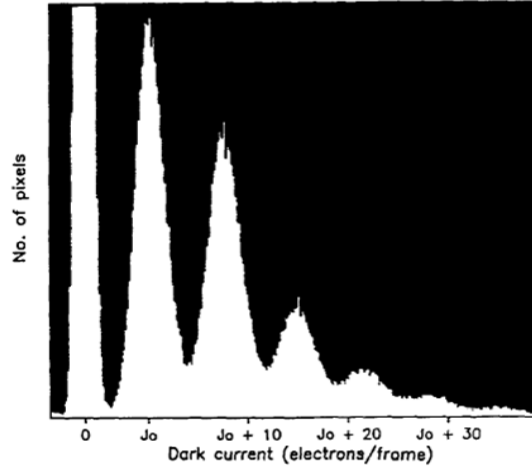


FIG. 2.9 – Pics de courant d’obscurité quantifié produits à 55°C par un imageur CCD de type interligne [45].

$$g_0 = n_i v_{th} \sigma_0 \exp\left(-\frac{|E_T - E_i|}{kT}\right). \quad (2.16)$$

Dans le chapitre 4, nous présenterons un modèle plus complet, prenant notamment en compte l’effet du champ électrique sur le taux de génération.

### La mesure du courant d’obscurité sur capteurs CMOS

En technologie CMOS, la mesure de courant d’obscurité semble plus délicate qu’en CCD [30]. Cela explique peut-être le peu d’études DCS menées sur cette technologie. En effet, le bruit spatial y est plus important que dans le cas des CCD. D’autre part, les capacités de stockage de charge des pixels CMOS sont inférieures à celles des pixels CCD [73]. Le volume des pixels CMOS, de l’ordre de quelques  $\mu\text{m}^3$ , est bien inférieur au volume des pixels CCD, de l’ordre de 10 à 1000  $\mu\text{m}^3$  [30], [69]. Or on peut estimer que le courant d’obscurité est proportionnel au nombre de défauts et donc au volume du pixel. Il en résulterait une plus grande sensibilité et précision de mesure du courant d’obscurité en CCD qu’en CMOS.

Pour la mesure, la méthode baptisée «  $T_{long} - T_{short}$  » sera employée. Elle consiste à intégrer un signal, une tension  $U_{long}$ , sur chaque pixel pendant un temps long  $T_{long}$ , typiquement de plusieurs dizaines à plusieurs centaines de millisecondes, puis à intégrer un signal  $U_{short}$  sur un temps  $T_{short}$  beaucoup plus court. En faisant la soustraction des deux images du signal issu du courant d’obscurité, on s’affranchit de certains bruits fixes tels que le bruit VFPN (« Vertical Fixed Pattern Noise ») qui correspond au bruit commun sur une

colonne ainsi que d'autres bruits indépendants du temps, composantes qui pourraient perturber la mesure.

Ainsi, pour la mesure du courant d'obscurité sur les pixels, des conditions particulières sont à considérer. Parmi ces critères, le temps d'intégration  $T_{long}$  est un paramètre primordial. S'il est trop long, le signal intégré sur les pixels risque d'atteindre la saturation (Fig. 2.10(a)). Le courant mesuré ne sera donc pas représentatif du taux de génération à l'origine du courant d'obscurité. S'il est trop court, certes on s'assure de la non-saturation, mais la mesure perd alors en résolution. Cela devient problématique aux basses températures, par exemple 20°C - 40°C, ou pour les niveaux générant un courant faible, par exemple éloignés du milieu de la bande interdite du silicium. Il faut donc optimiser le temps d'intégration en fonction de la contamination présente et du signal qui nous intéresse plus particulièrement. Enfin, on peut remarquer que pour des valeurs de courant élevées, par exemple supérieures à 1000 aA, la charge générée ne varie pas linéairement avec le temps d'intégration (Fig. 2.10(b)), bien que la photodiode ne soit pas forcément proche de la saturation. La diminution du champ électrique avec le remplissage de la photodiode en électrons peut expliquer que le taux de génération diminue avec le temps car le taux d'amplification dû au champ électrique diminue lui aussi [74]. Il est donc souhaitable d'utiliser des temps d'intégration qui permettent la linéarité de la charge générée. Pour l'étude de la contamination métallique, phénomène par lequel des milliers d'électrons peuvent être générés par seconde,  $T_{short}$  est choisi assez court, inférieur à la milliseconde, par exemple 400  $\mu$ s.

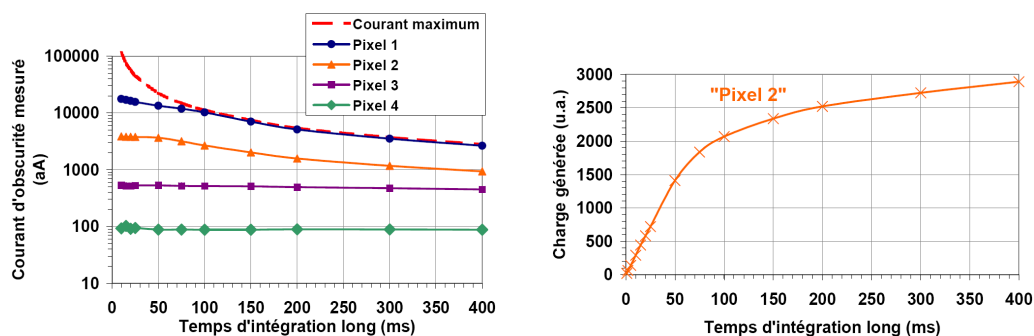
Le signal ainsi extrait :

$$Dark_{signal} = \frac{U_{long} - U_{short}}{T_{long} - T_{short}}, \quad (2.17)$$

en  $V.s^{-1}$ , est mesuré en sortie des pixels puis converti en courant (A) à l'aide du facteur de conversion  $CVF$  propre au capteur :

$$I_{dark} = q \frac{Dark_{signal}}{CVF}. \quad (2.18)$$

Le facteur de conversion est typiquement de l'ordre de 80  $\mu$ V/e-. Le gain d'amplification de la carte électronique sur laquelle est connecté l'imageur à tester peut être adapté (trois choix sont possibles sur le banc utilisé : gain 1, gain 4, gain 20). Augmenter le gain peut améliorer la résolution sur les faibles courants mais rapproche plus rapidement de la saturation.



(a) Courants d'obscurité mesurés en fonction du temps d'intégration  $T_{long}$  qui augmente, pour quatre différents pixels d'un capteur contaminé. La valeur maximale de saturation est aussi indiquée en pointillés rouges.

(b) Charge générée en fonction du temps d'intégration  $T_{long}$ , pour le "pixel 2". Elle est linéaire jusqu'à 50 ms puis commence à saturer.

FIG. 2.10 – Effet de saturation du courant d'obscurité avec le temps d'intégration  $T_{long}$  (a), et de la génération de charge non linéaire (b).

## Vers l'identification de la contamination métallique

Chaque pixel contaminé présente des niveaux de courant définis par l'activité électrique de génération du niveau profond présent. Ces niveaux sont quantifiés selon le nombre d'atomes métalliques électriquement actifs effectivement contenus dans le pixel. Au sein d'une image prise par le capteur dans l'obscurité, cela se traduit par des pixels apparaissant selon un dégradé de niveaux de gris, comme l'a montré la Fig. 2.8. La dimension des pixels étudiés étant comprise entre 1,75 et 2,20  $\mu\text{m}$  de côté, la matrice de pixels se transforme en un puissant réseau de microcapteurs optimisé pour la détection et l'identification de la contamination métallique probablement responsable de la perte de rendement et de la crise subie.

Le déplacement de ces pics avec la température permet d'extraire le taux de génération du niveau profond présent. L'extraction de l'énergie d'activation et des sections efficaces de capture pour les électrons et les trous est alors possible, ce qui permet l'identification du contaminant métallique à partir de mesures réalisées à plusieurs températures. Contrairement à la DLTS où seule l'émission vers une des bandes peut être étudiée, c'est la génération qui se manifeste ici (émission des deux types de porteurs, électrons et trous).

Au chapitre 4 nous calculerons le courant d'obscurité généré par une impureté métallique, nous nous intéresserons à l'impact statistique de ce courant sur les pixels et à la modélisation des pics de courant d'obscurité. Nous verrons aussi comment cette technique a pu, par sa sensibilité et par

l'identification du contaminant métallique qui en était responsable, aboutir à la résolution d'une crise de rendement apparue au cours de ce travail, là où la DLTS avait préalablement échoué. Technique récente, la DCS n'a pas encore fait l'objet de nombreux développements et est encore très loin d'avoir été autant utilisée que la DLTS. Par conséquent, sa mise en place reste propre à chaque expérience, avec en particulier la détermination des temps d'intégration et du gain utilisés pour la mesure. De plus, elle est a priori limitée aux imageurs, et non à d'autres dispositifs ou à des mesures directement sur silicium.

### 2.1.3 Pompage de charges : CP

#### Présentation

Le pompage de charge (en anglais « Charge Pumping », CP) est une technique majeure pour l'étude de défauts d'interface Si-SiO<sub>2</sub>. En 1969, Brugler et Jaspers rapportent pour la première fois l'existence de ce phénomène [75]. Avec l'application d'impulsions sur la grille d'un transistor MOS où source et drain sont à la masse, des situations d'inversion et d'accumulation sont successivement produites et la recombinaison de charges à l'interface induit un courant de substrat qui peut être mesuré. La proportionnalité de ce courant à la fréquence des impulsions appliquées sur la grille indique qu'une charge constante est mesurée pour chaque impulsion, d'où le terme de pompage de charges. Ce sont les pièges présents à l'interface Si-SiO<sub>2</sub> qui sont responsables de ce courant et leur densité moyenne peut en être déduite.

#### Principe du pompage de charges

La Fig. 2.11 montre une structure MOS à l'équilibre en inversion (a) et en accumulation (b). La grille à la tension  $V_g$  est polarisée entre une situation et l'autre à une fréquence  $f$ . Quand l'interface est en inversion, ce sont les porteurs minoritaires (électrons pour un MOS à canal N) qui sont capturés par les pièges dont le niveau d'énergie est inférieur à  $E_{inv}$ . Ensuite, le passage en régime d'accumulation permet de renvoyer les électrons vers les régions de source et de drain et les pièges dont le niveau d'énergie est supérieur à  $E_{acc}$  et remplis d'électrons capturent des porteurs majoritaires (trous) qui se recombinaison avec les électrons précédemment piégés.

Le courant de substrat est ce courant de recombinaison des électrons minoritaires avec les trous majoritaires. Il est aussi appelé courant de pompage de charges,  $I_{cp}$ , et s'écrit [75] :



$$I_{cp} = Q_{cp}f = qWLf\overline{D_{it}}(E_{inv} - E_{acc}), \quad (2.19)$$

avec  $q$  la charge élémentaire et  $\overline{D_{it}}$  la densité moyenne d'états d'interface entre  $E_{inv}$  et  $E_{acc}$ , en  $\text{eV}^{-1}.\text{cm}^{-2}$ .  $E_{inv}$  et  $E_{acc}$  s'expriment en eV.  $W$  et  $L$  sont la largeur et la longueur de la grille du transistor MOS.  $Q_{cp}$  est la charge recombinée par cycle.

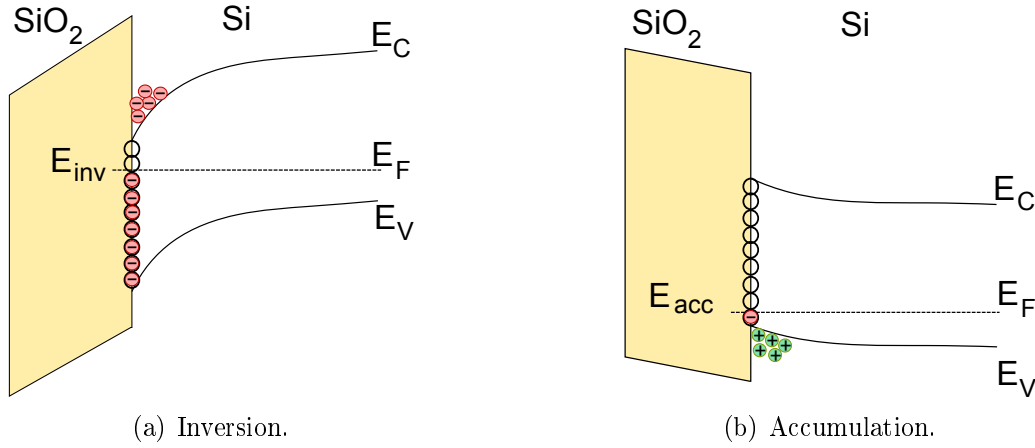


FIG. 2.11 – Principe du pompage de charge pour un transistor MOS à canal N. Le substrat est donc de type P.

En 1984, grâce au travail de Groeseneken et al., les phénomènes sont mieux appréhendés et le pompage de charges devient une méthode puissante [76]. Ces auteurs prennent en compte les temps de transition d'une situation à l'autre avec l'émission de porteurs vers les bandes d'où ils ont été capturés qui peut se produire avant la capture de l'autre type de porteur et la recombinaison. Selon ce formalisme, nous allons décrire les mécanismes mis en jeu au cours d'une période du signal appliqué sur la grille (Fig. 2.12). On considère ici un signal de grille de forme trapézoïdale et de fréquence  $f$ .  $t_r$  (« rising time ») et  $t_f$  (« falling time ») sont respectivement les temps de montée et de descente entre les deux états.  $t_l$  et  $t_h$  sont respectivement les temps pendant lesquels  $V_g$  reste au niveau bas  $V_l$  et au niveau haut  $V_h$ .

On part du régime d'accumulation. La tension de grille  $V_g$  est au niveau bas  $V_l$ . Pour passer au régime d'inversion  $V_g$  passe de  $V_l$  à  $V_h$ . Une émission de trous à l'équilibre se produit vers la bande de valence, tant que le taux d'émission des trous (Eq. 1.17) et donc la variation de la charge à l'interface permet de suivre celle imposée par le potentiel de surface. Quand ce n'est plus le cas, pour une tension de grille proche de la tension de bandes plates  $V_{fb}$ , l'émission de trous se fait hors équilibre [76]. Cette situation se poursuit jusqu'à l'inversion où pour  $V_g$  proche de la tension de seuil  $V_{th}$ , la concentration

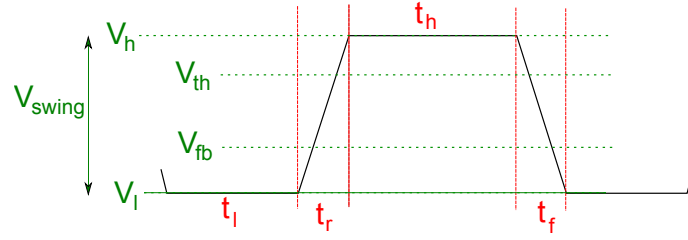


FIG. 2.12 – Définition des temps et des niveaux de tensions caractéristiques d'une impulsion de forme trapézoïdale sur la grille.

d'électrons à l'interface devient suffisante pour que leur capture par les pièges prenne le pas sur l'émission de trous hors équilibre. Les électrons capturés se recombinent avec les trous qui n'ont pas encore été émis. Une fois en inversion forte et à l'équilibre, tous les pièges dont le niveau d'énergie se situe sous  $E_{inv}$  sont remplis d'électrons. Puis  $V_g$  est ramenée de  $V_h$  à  $V_l$ . L'émission d'électrons vers la bande de conduction commence (Eq. 1.16), d'abord en équilibre tant que  $V_g$  est supérieur à  $V_{th}$ , puis se poursuit hors équilibre. Ensuite, on s'approche de l'accumulation, dès que  $V_g$  est proche de  $V_{fb}$  la concentration de trous devient suffisante pour que leur capture devienne plus probable que l'émission d'électrons hors équilibre. Ils se recombinent alors avec les électrons encore piégés (Fig. 2.13).

On définit, le courant d'émission de trous  $I_{em,h}$ , le courant de capture d'électrons  $I_{cap,e}$ , le courant d'émission d'électrons  $I_{em,e}$  et le courant de capture des trous  $I_{cap,h}$ . Le pompage de charges a strictement lieu en dehors des émissions, c'est-à-dire pour les pièges qui capturent successivement un électron et un trou.

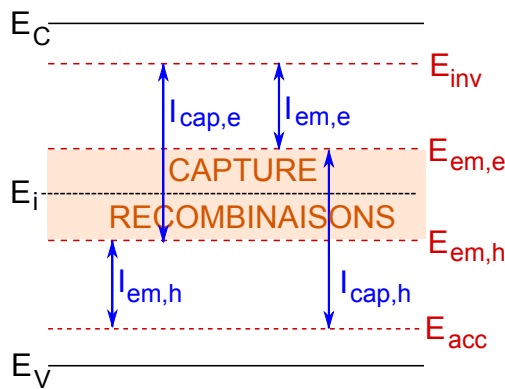


FIG. 2.13 – Domaines d'énergie associés aux quatre courants d'émission et de capture [76].

Groeseneken et al. apportent donc une correction à l'Eq. 2.19 qui devient

[76] :

$$I_{cp} = qWLf\overline{D_{it}}(E_{em,e} - E_{em,h}), \quad (2.20)$$

avec  $E_{em,h}$  et  $E_{em,e}$  respectivement les niveaux de fin d'émission des trous et des électrons.  $E_{em,e} - E_{em,h} = \Delta E$  est l'intervalle d'énergie où la recombinaison par l'intermédiaire des états d'interface a lieu (Fig. 2.13).  $t_{em,e}$  et  $t_{em,h}$  sont les temps pendant lesquels les électrons et les trous sont émis hors équilibre.  $E_{em,h}$  et  $E_{em,e}$  sont définis par [76] :

$$E_{em,e} = E_i - kT \ln \left[ v_{th} \sigma_n n_i t_{em,e} + \exp \left( \frac{E_i - E_{inv}}{kT} \right) \right], \quad (2.21)$$

$$E_{em,h} = E_i + kT \ln \left[ v_{th} \sigma_p n_i t_{em,h} + \exp \left( \frac{E_{acc} - E_i}{kT} \right) \right]. \quad (2.22)$$

On détermine ainsi une nouvelle expression pour le courant de pompage de charges [76] :

$$I_{cp} = 2qWLf\overline{D_{it}}kT \ln \left[ n_i v_{th} \sqrt{\sigma_n \sigma_p} \sqrt{t_f t_r} \frac{|V_{fb} - V_{th}|}{V_{swing}} \right]. \quad (2.23)$$

La Fig. 2.14 présente les trois courbes de base du CP. Dans un premier cas, la hauteur de l'impulsion,  $V_{swing}$ , est gardée constante et  $V_l$  augmente (a), dans un second cas,  $V_h$  est constant et  $V_l$  diminue (b), et dans le dernier cas,  $V_l$  est constant et  $V_h$  augmente (c). Pour évaluer la densité moyenne d'états à l'interface  $\overline{D_{it}}$ , on prend le niveau de courant  $I_{cp}$  au maximum des courbes.

En utilisant des signaux de forme triangulaire, la charge recombinaison par cycle varie linéairement avec la fréquence  $f$  et un tracé de  $Q_{cp}$  en fonction de  $f$  permet par une extrapolation à  $Q_{cp} = 0$ , de déterminer la section efficace de capture moyenne  $\sigma$  [76] :

$$\sigma = \sqrt{\sigma_n \sigma_p} = \frac{V_{swing} f_0}{v_{th} n_i |V_{fb} - V_{th}| \sqrt{\alpha(1 - \alpha)}}. \quad (2.24)$$

$\alpha$  est le rapport du temps de montée  $t_r$  sur la période du signal triangulaire  $1/f$  et  $f_0$  la fréquence pour laquelle  $Q_{cp} = 0$ .

### La composante géométrique

Brugler et Jaspers [75] observent que sous certaines conditions le courant de CP ne sature pas et qu'une composante s'ajoute à la véritable recombinaison des porteurs dans les états d'interface. En effet, pour satisfaire la

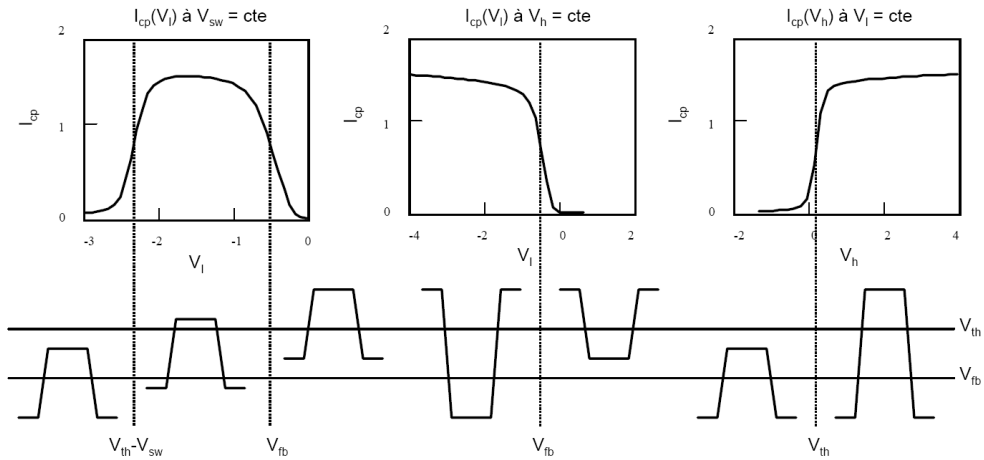


FIG. 2.14 – Courbes classiques de pompage de charge pour un transistor MOS à canal N. Les émissions non stationnaires d'électrons (c'est-à-dire hors équilibre) et de trous ont respectivement lieu à  $V_{th}$  et  $V_{fb}$  [77].

neutralité électrique, un flux de porteurs majoritaires cherche à compenser les porteurs minoritaires présents sous la grille après l'application de l'impulsion et le passage de l'inversion à l'accumulation. Les électrons (dans le cas d'un MOS à canal N) n'ont plus le temps de rejoindre la jonction, ils sont rejetés dans le substrat où ils se recombinent avec les trous et cela conduit à une augmentation du courant de substrat. Ils mettent ainsi en évidence l'effet de la composante géométrique [75]. Le temps de descente de l'impulsion doit donc être suffisamment long pour permettre aux porteurs de rejoindre la jonction. Cela est d'autant plus problématique que la longueur de grille est importante. Il est donc préférable de travailler avec une longueur limitée. Par exemple, pour  $L = 5 \mu\text{m}$ , des temps de transition conseillés sont  $t_{r,f} = 50 \text{ ns}$ . Pour des valeurs de  $L$  plus grandes, il faudra adapter et augmenter les temps de transition  $t_{r,f}$ . Or cela limite la région énergétique des pièges que l'on pourra sonder [78]. Le rapport  $W/L$  de la grille doit donc respecter la condition  $W \gg L$ . Des dimensions idéales peuvent être  $W = 1000 \mu\text{m}$  et  $L = 5 \mu\text{m}$ .

### Distribution des pièges en énergie et en volume

Si l'on considère que les états d'interface ont une distribution en énergie  $D_{it}(E)$ , on peut déterminer cette distribution à partir de la variation du courant  $I_{cp}$  en fonction des temps de montée  $t_r$  et de descente  $t_f$ . Quand on applique des temps de montée  $t_r$  différents en conservant le temps de descente  $t_f$ , on sonde l'intervalle énergétique dans la moitié inférieure de la

bande interdite, et avec des  $t_f$  variables et un  $t_r$  constant, c'est la moitié supérieure qui est sondée [76] :

$$D_{it}(E_{em,e}) = -\frac{t_f}{qWLfkT} \frac{dI_{cp}}{dt_f}, \quad (2.25)$$

$$D_{it}(E_{em,h}) = -\frac{t_r}{qWLfkT} \frac{dI_{cp}}{dt_r}. \quad (2.26)$$

Si l'on appelle  $\Delta F(E)$  la variation de la fonction d'occupation des états d'interface à l'énergie  $E$ ,  $Q_{cp}$  peut s'écrire alors comme [79] :

$$Q_{cp} = \frac{I_{cp}}{f} = qWL \int_{E_{em,h}}^{E_{em,e}} D_{it}(E) \Delta F(E) dE \quad (2.27)$$

Dans ce cas, on considère que les pièges sont situés à l'interface silicium - isolant. Une analyse rigoureuse des différents mécanismes du pompage de charges a été élaborée dans ce cadre-là [78]. Par la suite un modèle général a été proposé en prenant en compte les distributions de la constante de temps de capture suivant un mécanisme particulier. La distribution des pièges  $N_t$  s'exprime alors suivant un paramètre  $K$  qui peut être la distance entre l'interface et le piège pour un mécanisme tunnel ou l'énergie d'activation de la capture pour une activation thermique. Dans ce cas,  $Q_{cp}$  devient [80] :

$$Q_{cp} = qWL\Delta E \int_0^\infty N_t(K) \Delta F(K) dK \quad (2.28)$$

Dans ces deux exemples, un paramètre caractéristique,  $\kappa$ , est défini par la longueur d'atténuation tunnel  $\lambda$  ou par  $kT$ . On peut alors extraire un profil de concentration des pièges  $\kappa N_t$  ( $\text{eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) en fonction de  $K/\kappa$  (sans dimension). La section efficace de capture pour le piège à  $K$ ,  $\sigma(K)$ , s'écrit alors [80] :

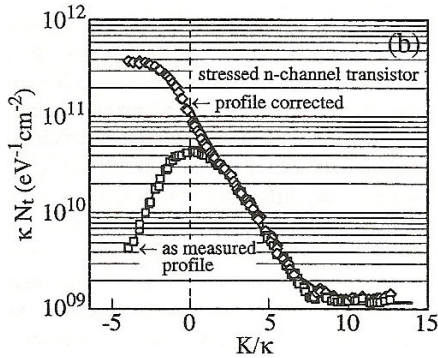
$$\sigma(K) = \sigma(0) \exp\left(\frac{-K}{\kappa}\right) \quad (2.29)$$

Pour déterminer le profil, les équations suivantes définissent  $K_m$  et la densité d'états correspondante  $N_t(K_m)$  :

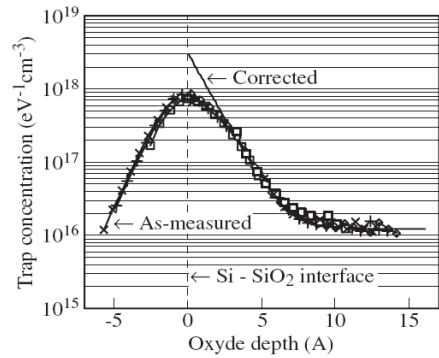
$$K_m = \kappa \ln\left(\frac{c_{n,p}(0)t_{h,l}}{\ln(3)}\right) \quad (2.30)$$

$$N_t(K_m) = \frac{-1}{qWL\kappa\Delta E} \frac{dQ_{cp}}{d\ln(f)} \quad (2.31)$$

$K_m$  est la valeur telle que les pièges sont remplis par les électrons et les trous ( $\Delta F(K) = 0,5$ ) et  $c_{n,p}(0)$  est le coefficient de capture d'électrons ou de trous à  $K = 0$ . Des exemples de profils obtenus sur des transistors MOS sont montrés sur les Figs. 2.15(a) et 2.15(b) [79], [80].



(a) Profil en  $K/\kappa$  obtenu sur un transistor MOS à canal N ayant subi un léger stress [80].



(b) Profil (« Trap concentration ») en profondeur (« Oxyde depth ») obtenu sur un transistor MOS à l'état de l'art [79].

FIG. 2.15 – Profils de concentration de pièges issus d'une mesure de  $Q_{cp}$  en fonction de  $f$ .

La technique de pompage de charges permet donc de mesurer des états d'interface avec une limite de détection équivalente à  $10^9 \text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$  [79]. Il est possible d'extraire la densité, la distribution énergétique et en profondeur du piège. Les études ne se limitent pas seulement aux interfaces Si-SiO<sub>2</sub> mais s'appliquent aussi aux interfaces avec des diélectriques à forte permittivité (« High- $\kappa$  ») [81].

## 2.2 Evaluation de la recombinaison

Des techniques d'analyse non destructives et sans contact permettent de réaliser une cartographie de la plaque en deux dimensions : l'évaluation de la durée de vie des porteurs minoritaires par  $\mu\text{PCD}$  [50] ou de la recombinaison par photoluminescence [82]. Suite à la génération de porteurs en excès, ces paramètres évaluent en fait la recombinaison de ces charges se produisant hors équilibre thermodynamique, en présence de défauts et niveaux profonds dans le matériau. La  $\mu\text{PCD}$  sonde la plaque sur toute son épaisseur (c'est-à-dire 400 à 700  $\mu\text{m}$ ) alors que la photoluminescence analyse une profondeur inférieure aux vingt premiers microns. L'identification des contaminants métalliques est difficile avec ces techniques qui sont en fait complémentaires des techniques

présentées précédemment, la DLTS et la DCS. Les techniques de durée de vie [50] comme la  $\mu$ PCD, la SPV (« Surface PhotoVoltage ») ou l'Elymat (ces deux dernières techniques ne sont pas présentées ici), permettent de repérer des zones de la plaque de silicium où une contamination locale est présente et qui méritent une mesure DLTS pour l'identification. Des corrélations avec la DLTS rendent alors possible la détection et l'identification de certains métaux comme cela a été montré pour le fer [22], [42], ou le molybdène [43], [83].

### 2.2.1 Décroissance de la photoconductivité par micro-onde : $\mu$ PCD

La décroissance de la photoconductivité par micro-onde, en anglais « Microwave PhotoConductivity Decay », ou  $\mu$ PCD, permet en principe de détecter des défauts jusqu'à des densités de l'ordre de  $10^9$  at.cm<sup>-3</sup>. La résolution en surface correspond à un point de 0,5 mm<sup>2</sup> de la plaque de silicium.

La conductivité dans le silicium  $\sigma_{cond}$  dépend de la mobilité des électrons  $\mu_n$ , de celle des trous  $\mu_p$ , et des concentrations en électrons  $n$  et en trous  $p$  :

$$\sigma_{cond} = q(n\mu_n + p\mu_p). \quad (2.32)$$

Une impulsion laser de longueur d'onde 904 nm est envoyée sur le silicium et génère des paires électrons-trous en excès dans les trente premiers microns de la surface de la plaque. Les porteurs générés se redistribuent dans le volume de la plaque et la conductivité augmente lors de cet état hors équilibre. Ces charges vont se recombiner, et ceci d'autant plus vite que des niveaux profonds sont présents. La concentration en charges libres diminuant alors, la conductivité décroît. La variation de la conductivité avec le temps  $\Delta\sigma_{cond}(t)$ , dépend des densités de charges libres introduites en excès,  $\Delta n$  et  $\Delta p$ . Pour le silicium dopé P ( $\Delta p \ll p$ ), par exemple, elle s'écrit :

$$\Delta\sigma_{cond}(t) = q(\Delta n\mu_n + \Delta p\mu_p) \simeq q\Delta n(t)\mu_n. \quad (2.33)$$

La puissance réfléchie d'une micro-onde envoyée à la surface de la plaque est proportionnelle à la conductivité, de telle manière que,  $D$  étant une simple constante, la variation de la puissance réfléchie  $\Delta P/P$  s'écrit :

$$\frac{\Delta P}{P} = D\Delta\sigma_{cond}(t) = Dq\Delta n(t)\mu_n. \quad (2.34)$$

Le transitoire de conductivité pendant le retour à l'équilibre peut ainsi être enregistré. La durée de vie des porteurs minoritaires est obtenue à partir d'un ajustement de la décroissance du transitoire supposé exponentielle. La durée de vie totale mesurée  $\tau_{eff}$  contient en fait deux composantes, la durée

de vie due aux recombinaisons par les niveaux profonds présents dans le volume étudié,  $\tau_{vol}$ , et celle due aux recombinaisons par des états aux interfaces  $\tau_{surf}$  (Eq. 1.9).

Pour mesurer la durée de vie en volume réelle, il est par conséquent important de s'assurer de la qualité de la passivation des éventuels défauts aux interfaces Si-SiO<sub>2</sub>. La formation d'un oxyde de bonne qualité d'une épaisseur de l'ordre de 10 nm à la surface du silicium, suivie d'un recuit de passivation sous dihydrogène, typiquement 30 minutes à 425°C avec 5 % de H<sub>2</sub>, assure la passivation des défauts d'interface et par là même augmente fortement la durée de vie  $\tau_{surf}$ .

Pour une résistivité du substrat de 0,5  $\Omega$ .cm, la micro-onde peut pénétrer jusqu'à 350  $\mu$ m et jusqu'à 2200  $\mu$ m pour une résistivité du substrat de 10  $\Omega$ .cm [84]. Afin d'optimiser le rapport signal sur bruit, une moyenne est calculée à partir de l'acquisition d'un certain nombre de transitoires et ces derniers sont mesurés sur une plage de tension choisie de façon à maximiser la sensibilité tout en évitant la saturation du signal. La puissance du laser définit le niveau d'injection de charges photogénérées. On sait que la durée de vie peut varier avec ce niveau d'injection d'où l'importance de ce paramètre. Enfin, la fréquence de la micro-onde est optimisée pour satisfaire la résonance de l'antenne évaluant la puissance réfléchie et le couplage plaque-micro-onde. Elle varie entre 10,043 et 10,558 GHz. La Fig. 2.16 représente le dispositif d'ensemble de la mesure  $\mu$ PCD.

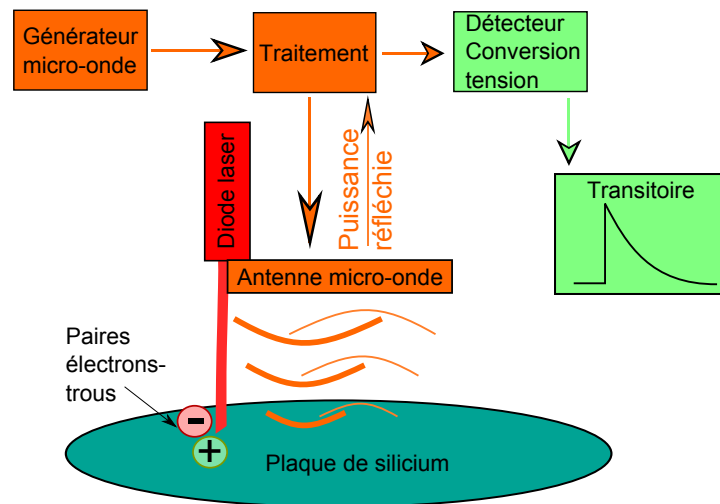


FIG. 2.16 – Schéma de principe de la mesure  $\mu$ PCD.



### 2.2.2 Photoluminescence : PL

La photoluminescence (PL) permet la caractérisation, à température ambiante, de matériaux comme les semiconducteurs. Elle analyse la proche surface avec une limite de détection de  $5 \cdot 10^9 \text{ at.cm}^{-2}$  pour la contamination métallique. Un faisceau laser dont l'énergie est supérieure à la largeur de la bande interdite du silicium excite le semiconducteur et des paires électrons-trous sont créées. Le retour à l'équilibre passe par la recombinaison des charges photogénérées en excès. Deux types de recombinaison peuvent se produire : radiatives et non radiatives. Lors d'une recombinaison radiative, un photon est émis et participe à la photoluminescence. La recombinaison non radiative a lieu par l'intermédiaire des niveaux profonds qui se comportent comme des pièges pour l'un ou l'autre type de porteurs. Aucun signal de photoluminescence n'est alors émis. Des recombinaisons radiatives sont possibles par l'intermédiaire de ces niveaux mais dans ce cas le photon émis est d'énergie inférieure aux photons du laser de l'excitation initiale. L'intensité du signal photoluminescent est donc liée à la concentration de défauts dans le volume analysé, les zones les plus sombres correspondant à des zones riches en défauts.

Deux faisceaux de longueur d'onde différente sont utilisés : 827 nm (laser rouge pour l'un) et 532 nm (laser vert pour l'autre). En général, le laser rouge permet de sonder jusqu'à  $10 \text{ }\mu\text{m}$  de la surface alors que le laser vert analyse le premier micron de profondeur. La comparaison du signal obtenu avec chacun de ces deux lasers permet d'évaluer la pénétration d'un défaut en profondeur. La résolution spatiale peut atteindre  $0,6 \text{ }\mu\text{m}$ . Un détecteur collecte le signal photoluminescent émis et un déplacement de la plaque dans le plan en X et en Y permet de réaliser une cartographie complète.

Cette technique est particulièrement utilisée pour observer les défauts étendus du matériau SiGe:C [85]. Elle présente l'avantage de pouvoir être utilisée sur plaque en cours de fabrication. Une contamination en fer supérieure à  $10^{11} \text{ at.cm}^{-2}$  ou de tungstène supérieure à  $10^{10} \text{ at.cm}^{-2}$  fait chuter significativement le signal de photoluminescence de référence [38]. Les plaques non vierges où ont déjà été conçus les capteurs d'image sont également mesurables par photoluminescence, comme le

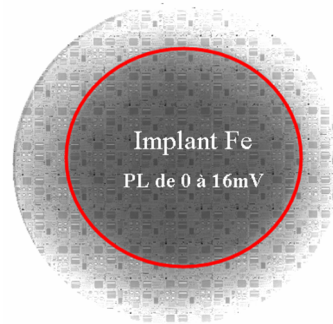


FIG. 2.17 – Image de photoluminescence en laser rouge d'une plaque implantée avec  $3 \cdot 10^{12} \text{ at.cm}^{-2}$  de Fe. On distingue les motifs des capteurs d'image en cours de fabrication [38].

montre la Fig. 2.17 où la zone implantée en Fe (contamination volontaire) et correspondant à une zone plus sombre est bien visible.

## 2.3 Autres techniques

D'autres techniques ont été utilisées ponctuellement au cours de la thèse pour apporter des informations complémentaires sur le comportement de la contamination métallique dans le silicium.

### 2.3.1 Spectrométrie de masse des ions secondaires : SIMS

La spectrométrie de masse des ions secondaires, en anglais « Secondary Ion Mass Spectrometry » ou SIMS, est largement utilisée en microélectronique pour l'analyse physique des échantillons [86]. Sa limite de détection est de l'ordre de  $10^{15}$  at.cm<sup>-3</sup> mais dépend de l'élément mesuré. Un faisceau d'ions primaires est généré et focalisé sur la surface de l'échantillon. Ces ions primaires peuvent être des ions Cs<sup>+</sup> ou O<sub>2</sub><sup>+</sup> avec une énergie comprise entre 1 et 10 keV. Lorsqu'ils percutent la surface, des ions secondaires du matériau analysé sont émis, parmi d'autres particules comme des atomes neutres, des charges, etc. Ils sont collectés, accélérés, focalisés et triés selon leur énergie et leur masse grâce à un champ électromagnétique. Ce filtrage permet de différencier les isotopes d'un élément particulier. La composition chimique de l'échantillon est ainsi étudiée et grâce à l'érosion provoquée par la pulvérisation des ions primaires, le profil de concentration de l'élément sur une profondeur de plusieurs microns peut être déterminé. En mode ToF-SIMS (« Time of Flight-SIMS ») les différents éléments sont identifiés par le temps que mettent leurs ions secondaires à atteindre le détecteur, leur vitesse dépendant du rapport masse/charge. Cependant, compte tenu de sa limite de détection trop faible, l'intérêt du SIMS est limité pour nos études.

### 2.3.2 Microscopie électronique à transmission : TEM

La microscopie électronique à transmission, en anglais « Transmission Electron Microscopy », ou TEM, est une technique d'observation basée sur la diffraction des électrons. L'échantillon à observer doit être suffisamment mince avec une centaine de nanomètres d'épaisseur. Le faisceau d'électrons est envoyé sur l'échantillon à analyser et le traverse en interagissant avec lui. Les électrons sont ainsi plus ou moins absorbés et une image est obtenue au moyen d'un détecteur placé dans le plan image. C'est le mode « contraste » ou « image ». La figure de diffraction peut aussi être observée, ce qui permet

de faire une analyse de l'orientation et de la structure cristalline de l'échantillon. Grâce aux récents progrès concernant les aberrations des lentilles du système, la résolution atteint désormais l'ångström. Le TEM permet l'observation de défauts étendus tels que les dislocations ou les précipités [28]. Les résultats obtenus depuis une dizaine d'années montrent aussi qu'il est possible d'observer des atomes isolés et de différencier des atomes de plusieurs éléments en s'appuyant sur la différence de contraste dû au numéro atomique des constituants pour par exemple, évaluer précisément la stœchiométrie du matériau [87].

## 2.4 Régions d'analyse des différentes techniques

La Fig. 2.18 résume les différentes profondeurs d'analyse des techniques présentées précédemment et utilisées au cours de ce travail. La  $\mu$ PCD permet de mesurer des défauts sur l'épaisseur de la plaque de silicium. Le SIMS et la photoluminescence sondent une profondeur d'environ 10  $\mu\text{m}$  (dans le cas de nos mesures), alors que La DCS mesure le courant d'obscurité généré dans le volume du pixel par des défauts situés sur une profondeur d'environ 1  $\mu\text{m}$ . La DLTS permet une analyse sur une profondeur inférieure à 2  $\mu\text{m}$  (pour  $N_{dop} \geq 10^{15} \text{ at.cm}^{-3}$ ), selon le dopage de la zone sondée. Les mesures TEM que nous présenterons ont concerné un échantillon prélevé sur le premier 0,5  $\mu\text{m}$  de profondeur d'une structure de test. Le TXRF et les techniques basées sur la VPD (VPD-ToF-SIMS<sup>4</sup>, VPD-ICPMS<sup>5</sup>) mesurent l'oxyde et la proche interface et le CP analyse les défauts présents à l'interface Si-SiO<sub>2</sub> ou dans le proche oxyde.

---

4. « Vapor Phase Decomposition-Time of Flight-SIMS ».

5. « Vapor Phase Decomposition-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry ».

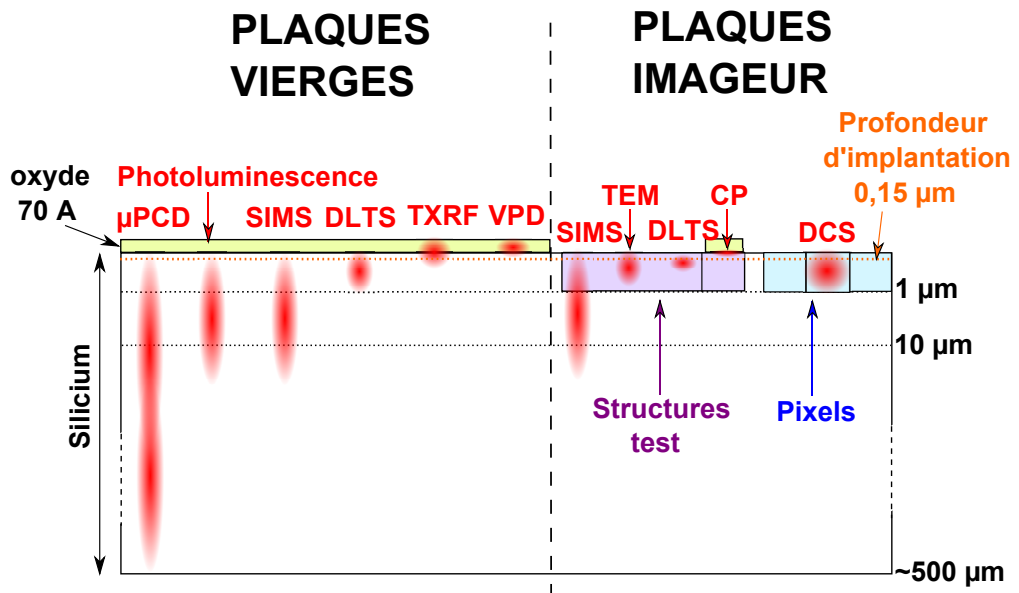


FIG. 2.18 – Zones d'analyse des différentes techniques, sur plaques vierges et sur plaques imageur. La profondeur d'implantation des contaminants est égale à 0,15 μm.



## Chapitre 3

# Caractérisation de contaminations volontaires et accidentelles

Au cours de ce chapitre, nous détaillons les conditions de préparation des plaques et d'introduction des contaminations volontaires. Un classement selon le coefficient de diffusion est proposé. Nous verrons comment la caractérisation par DLTS de niveaux profonds a permis l'identification du molybdène à deux reprises lors de contaminations accidentelles. Des mesures complémentaires de pompage de charges, SIMS et TEM apportent des informations sur la présence et le comportement de cette contamination métallique dans le silicium.

### 3.1 Classification des contaminants métalliques

#### 3.1.1 Diffusivité des contaminants

Un classement des contaminants métalliques en fonction de leur diffusivité dans le silicium semble justifié. En effet, le coefficient de diffusion définit l'épaisseur affectée par la contamination en fonction des traitements thermiques subis et sa concentration dans cette région. La Fig. 3.1 présente les valeurs de coefficients de diffusion des éléments étudiés pour différentes températures comprises entre 500°C et 1300°C. Ces coefficients sont extraits de la référence [39], excepté pour Zr [88], Cd [89], Mo [90], Ir [91] et Al [92].

Parmi les métaux déjà sélectionnés au chapitre 1 (voir page 43), trois groupes peuvent être distingués :

- Les diffuseurs rapides (en orange), dont le coefficient de diffusion à 1100°C est supérieur à  $10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  : Cu, Pd, Co, Ni, Ag, Au, Fe, Mn, Cr, Pt, Ir, Zn.

- Les diffuseurs intermédiaires (en vert), dont le coefficient de diffusion à 1100°C est compris entre  $10^{-7}$  et  $10^{-9}$   $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$  : V, Cd, Ti, Mo.
- Les diffuseurs lents (en bleu), dont le coefficient de diffusion à 1100°C est inférieur à  $10^{-11}$   $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$  : Al, W, Ta, Zr.

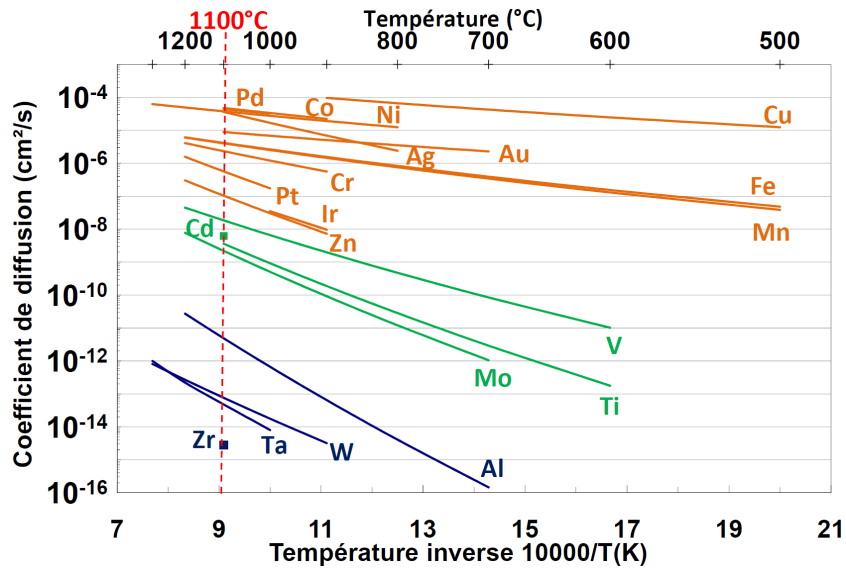


FIG. 3.1 – Coefficient de diffusion (en  $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ ) des différentes impuretés en fonction de l'inverse de la température.

La majorité de ces éléments ayant été introduite par implantation à une profondeur identique et définie, ce classement permet d'estimer la distribution de concentration à cette profondeur avant et après traitement thermique à la suite des étapes de fabrication.

En ce qui concerne les contaminants introduits par voie chimique en surface, un autre classement est en général proposé en fonction de la facilité de pénétration du contaminant dans le réseau cristallin du silicium, sa solubilité, ainsi que de la possibilité de formation de précipités [35]. Dans ce cas, après un recuit de diffusion et la croissance éventuelle d'un oxyde, la littérature distingue généralement les impuretés qui diffusent dans le silicium plus ou moins rapidement, et restent peu dans l'oxyde de surface (Au, Fe, Pt, Mo ...), les impuretés ne diffusant pas ou très peu dans le silicium et restant dans l'oxyde ou à l'interface Si-SiO<sub>2</sub> (Ta, Zr, W, Nb, Al, Ti, V ...), et les impuretés qui, en fonction de la température de diffusion et de la vitesse de refroidissement, forment des précipités dans le silicium ou à l'interface Si-SiO<sub>2</sub> (Ni, Cu, Co, Ag, Cr, Mn ...) [39].

Des valeurs précises du coefficient de diffusion de Hf, La et Nb dans le silicium ne sont pas connues. Cependant on peut affirmer que Hf est un

diffuseur très lent dans le silicium [93], [94]. On peut supposer que La et Nb sont plutôt des diffuseurs lents [95].

### 3.1.2 Implantation et préparation des plaques

La Fig. 3.2 montre les profils de concentration attendus d'après les énergies et les doses utilisées pour l'implantation des contaminants métalliques. Ces éléments ont été implantés à l'intérieur d'un cercle de 10 cm de diamètre autour du centre des plaques, afin d'avoir sur une même plaque une région de référence non contaminée, et à environ 150 nm de profondeur, comme le montre la Fig. 3.2. Les profils d'implantation sont simulés avec l'outil SRIM<sup>1</sup>. Pour des raisons techniques, le Mo et le W ont été implantés en pleine plaque et le W à 70 nm de profondeur. Deux tranches de silicium n'ont pas subi de contamination et serviront de référence. Ces implantations ont été réalisées au CEA-LETI (Grenoble) et au Ion Beam Centre de l'université de Surrey, et sur deux séries de plaques de silicium : un lot de plaques imageur ayant commencé le procédé de fabrication et un lot de plaques vierges. Pour les plaques imageur, l'implantation a été réalisée au travers de l'oxyde sacrificiel, comme décrit dans le chapitre 1 (page 44). Le Tab. 3.1 indique quelques-unes des énergies utilisées et déterminées afin d'implanter les éléments à la profondeur souhaitée. Trois différentes doses ont été utilisées,  $10^{10}$ ,  $10^{11}$  et  $10^{12}$  at.cm<sup>-2</sup>.

Eléments	Ti	V	Nb	Zr	Ta	Au	Mo	W
Energie (keV)	160	180	275	280	475	550	300	185

TAB. 3.1 – *Energies utilisées pour l'implantation ionique de certains des contaminants métalliques (en keV).*

Par la suite, ces plaques imageur ont été réintroduites en production afin de poursuivre leur procédé de fabrication dans la salle blanche de STMicroelectronics, d'où l'intérêt de l'implantation pour la sécurisation des procédés et des équipements, mentionné dans la section 1.3. Le courant d'obscurité moyen ainsi que le nombre de pixels blancs sera ensuite évalué. On peut estimer qu'un recuit à 1100°C et pendant 20 minutes est assez représentatif du budget thermique du procédé de fabrication après contamination volontaire. La Fig. 3.3 représente donc les profils résultants après implantation et diffusion pendant ce recuit typique pour quelques métaux introduits. Ce cas correspond à la redistribution d'une gaussienne enterrée introduite par implantation. Elle est calculée avec l'Eq. A.2 proposée en annexe (page 195), à partir des profils obtenus après implantation dans la Fig. 3.2.

1. The « Stopping and Range of Ions in Matter », programme pour le calcul des profils d'espèces implantées.



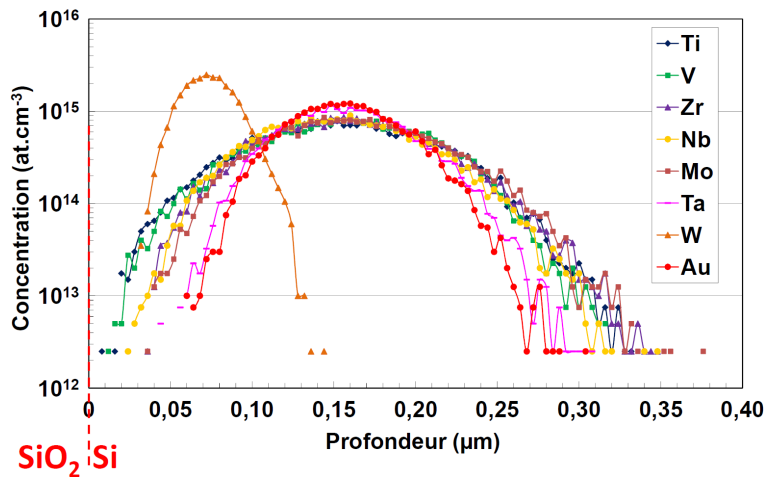


FIG. 3.2 – Simulation des profils d'implantation estimés de différents contaminants métalliques implantés avec une dose de  $10^{10}$   $\text{at.cm}^{-2}$ , en fonction de la profondeur en microns.

Après recuit, les concentrations des diffuseurs rapides ou intermédiaires, Au, Mo, Ti et V, sont constantes sur les deux premiers microns de profondeur, alors que celles des diffuseurs lents, W, Zr et Ta, apparaissent encore sous forme de gaussiennes, ces éléments ayant diffusé sur moins d'un micron (Fig. 3.3).

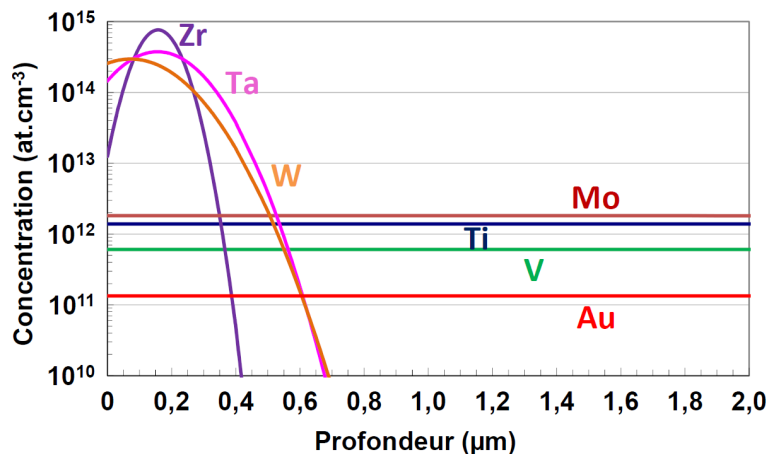


FIG. 3.3 – Simulation des profils de contaminants métalliques implantés avec une dose de  $10^{10}$   $\text{at.cm}^{-2}$ , après une diffusion à  $1100^\circ\text{C}$  pendant 20 minutes.

Les plaques vierges ont d'abord été nettoyées, puis un oxyde de  $70 \text{ \AA}$  d'épaisseur a été formé. Après implantation des éléments métalliques, un premier recuit à  $1100^\circ\text{C}$  d'une durée de 200 secondes sous atmosphère oxydante per-

## **3.2 Mesures de durée de vie des porteurs minoritaires : $\mu$ PCD 81**

met d'éliminer les défauts du réseau cristallin créés par l'implantation et de faire diffuser les contaminants. Un second recuit réalisé sous 5 % de  $H_2$  à  $425^\circ C$  pendant 30 minutes permet de passiver les états d'interface Si-SiO<sub>2</sub>. L'objectif est ici de réduire suffisamment la vitesse de recombinaison en surface des porteurs, qui peut affecter la mesure de leur durée de vie dans le volume (Eq. 1.9).

### **3.1.3 Les nouveaux matériaux du « High- $\kappa$ Metal Gate »**

L'introduction dans le procédé de fabrication de nouveaux matériaux : Hf, La, Ti et Al, pour la réalisation de l'empilement de la grille au niveau des nœuds technologiques 32/28 nm («High- $\kappa$  Metal Gate »), pose la question de la dangerosité de ces éléments pour les dispositifs sensibles à la contamination métallique que sont les imageurs (fabriqués dans la même salle blanche). Pour répondre à cette question, un protocole de contamination se rapprochant d'une contamination accidentelle a été mis en place. Ces éléments ont été implantés suivant les modalités déjà décrites.

D'autre part, des contaminations supplémentaires ont été réalisées par voie chimique afin de se rapprocher du cas réel de contamination potentiel. Dans ce cas, l'oxyde sacrificiel est alors gravé et la solution contaminante est répandue sur la plaque par la technique de « spin-coating »<sup>2</sup>. La dose efficace de contamination est évaluée par TXRF<sup>3</sup>. Un recuit d'oxydation à  $1100^\circ C$  est réalisé pour obtenir un oxyde de surface d'épaisseur de 70 Å, puis cet oxyde est retiré chimiquement. C'est une précaution visant à ne pas introduire dans la ligne de fabrication un oxyde contaminé. Un second recuit permet finalement de retrouver l'état initial de la plaque avec un oxyde d'épaisseur de 70 Å identique à celui d'une plaque ayant suivi le processus standard. Les plaques sont alors réintroduites dans la ligne de fabrication des capteurs d'image. Le niveau de courant d'obscurité moyen et le nombre de pixels blancs est finalement mesuré.

## **3.2 Mesures de durée de vie des porteurs minoritaires : $\mu$ PCD**

La durée de vie des porteurs minoritaires a été évaluée sur des tranches de silicium vierges et implantées en Ti, V, Nb, Zr, Ta, Au, Mo et W. Les plaques

---

2. La contamination est déposée puis la plaque est mise en rotation pour que la solution se répande sur toute la surface.

3. « Total reflection X-Ray Fluorescence ».

## 82 Caractérisation de contaminations volontaires et accidentelles

présentent un dopage de type P de l'ordre de  $10^{15}$  at.cm<sup>-3</sup>. Nous rappelons que ces éléments ont été implantés aux doses de  $10^{10}$ ,  $10^{11}$  et  $10^{12}$  at.cm<sup>-2</sup> et que la  $\mu$ PCD évalue les recombinaisons sur toute l'épaisseur de la plaque. A titre d'exemple, la Fig. 3.4 montre les cartographies obtenues par  $\mu$ PCD sur une plaque (a) de référence non contaminée, contaminée (b) avec une dose de  $10^{11}$  at.cm<sup>-2</sup> de Au sur 10 cm de diamètre et (c) par une dose de  $10^{11}$  at.cm<sup>-2</sup> de W en pleine plaque.

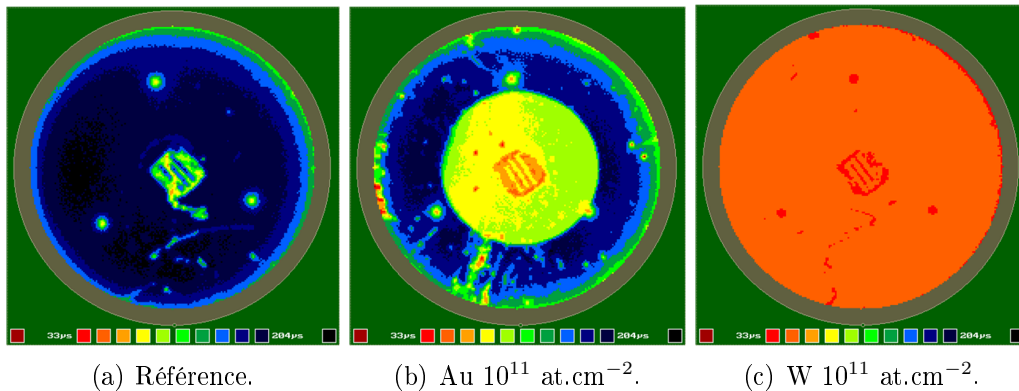


FIG. 3.4 – Cartographies  $\mu$ PCD d'une plaque (a) de référence, (b) contaminée en or et (c) contaminée en W.

La Fig. 3.5 montre l'évolution de la durée de vie  $\mu$ PCD obtenue dans les zones contaminées en fonction des doses implantées. Nous proposons un traitement qualitatif de ces résultats. En effet, ces éléments possèdent des coefficients de diffusion très différents les uns des autres (10 ordres de grandeur entre celui de Au et de Zr). Il est donc difficile de comparer l'épaisseur de la zone contaminée. La durée de vie des porteurs minoritaires sur la plaque de référence a priori non contaminée, égale à environ 200  $\mu$ s, n'est pas très élevée car en général elle doit atteindre plusieurs centaines de  $\mu$ s. Une contamination globale de la plaque par des diffuseurs rapides lors de l'étape du recuit de diffusion à 1100°C peut en être la cause. Ce recuit a été effectué par précaution dans un four non utilisé pour la production et susceptible d'apporter des contaminations en face arrière par l'intermédiaire du support de plaque. Il est d'ailleurs aisé d'observer des traces de ce support de forme rectangulaire sur les cartographies de la Fig. 3.4 avec des stries au niveau du centre de la plaque et trois points autour qui forment un triangle. Cette pollution mise en cause est probablement identifiée par la suite lors des mesures DLTS sur les plaques implantées en Au (Fig. 3.7).

D'après nos résultats, l'or est l'élément qui limite le plus la durée de vie aux fortes doses. Globalement, la durée de vie diminue avec l'augmentation

de la dose pour chaque métal, et toutes les doses de contamination affectent la durée de vie. De plus, pour Ta, V et W, la durée de vie à forte dose est relativement faible mais on voit une saturation entre la dose intermédiaire de  $10^{11}$  at.cm $^{-2}$  et la dose plus forte de  $10^{12}$  at.cm $^{-2}$  avec des durées de vie qui restent comprises entre 40 et 60  $\mu$ s.

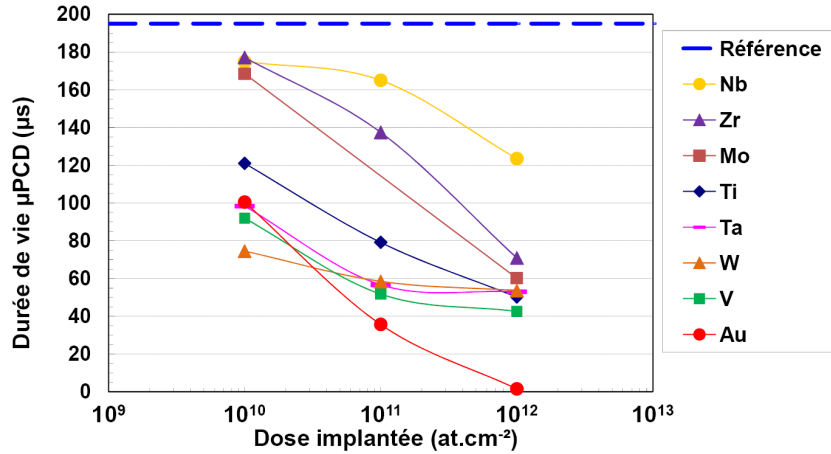


FIG. 3.5 – Durée de vie des porteurs minoritaires évaluée par  $\mu$ PCD, pour chacune des doses du contaminant implanté. La valeur référence en absence de contamination volontaire est égale à 195,5  $\mu$ s.

### 3.3 Caractérisations DLTS

Nous présentons, dans toutes les figures, les signaux DLTS issus de la corrélation des transitoires de capacité avec la fonction « b1 » explicitée dans la Fig. 2.6(b). En effet, c'est une des fonctions de corrélation  $F(t)$  du banc de mesure donnant des signaux toujours exploitables, ce qui n'est pas le cas de toutes les autres. Compte tenu des paramètres de mesure utilisés, cela correspond à une constante de taux d'émission  $\tau_p$  égal à environ 9,046 ms. Les niveaux d'énergie  $E_T$  et les sections efficaces de capture  $\sigma_p$  extraites des mesures DLTS seront regroupés dans le Tab. 3.4 de la page 90. Nous rappelons qu'avec les contacts Schottky P et les jonctions N+/P, nous sondons les niveaux profonds situés dans la moitié inférieure de la bande interdite du silicium. Pour ces résultats DLTS, les valeurs de  $E_T$  sont typiquement données par rapport à  $E_v$ , comme dans la littérature. Le Tab. 3.2 résume les caractéristiques du contact Schottky P et de la jonction N+/P.

## 84 Caractérisation de contaminations volontaires et accidentelles

Structure	Surface (mm <sup>2</sup> )	Dopage P (at.cm <sup>-3</sup> )	Procédé subi
Schottky P	1	$1,6 \cdot 10^{15}$	Recuit 1100°C 200s Recuit passivation μPCD Fabrication contacts
N+/P	0,16	$5,0 \cdot 10^{16}$	Procédé imageur Nombreux recuits, etc.

TAB. 3.2 – *Caractéristiques des deux types de structures utilisées pour les mesures DLTS.*

### 3.3.1 Capacité et région de charge d'espace

Comme décrit dans la section 2.1.1, deux types de structures sont utilisées pour les mesures DLTS : d'une part des contacts Schottky, fabriqués au LETI sur les plaques vierges de tout procédé de fabrication, contaminées auparavant par implantation puis mesurées en μPCD, et d'autre part des jonctions N+/P, fabriquées en même temps que les imageurs. Nous rappelons les niveaux de dopage de ces structures : contact Schottky sur silicium de type P avec  $N_A = 1,6 \cdot 10^{15}$  at.cm<sup>-3</sup> et jonction N+/P de surface carrée égale à 0,16 mm<sup>2</sup> avec  $N_D = 5 \cdot 10^{17}$  at.cm<sup>-3</sup> et  $N_A = 5 \cdot 10^{16}$  at.cm<sup>-3</sup>.

Notons que la résistance série de la jonction N+/P est de l'ordre de 30 Ω. Expérimentalement cette valeur n'affecte pas les mesures de capacité [66]. Le courant de fuite est d'environ 10 pA, ce qui correspond à une densité de courant très faible de moins de 10 nA.cm<sup>-2</sup> et n'a pas perturbé les mesures. La capacité des structures  $C_r$  est de l'ordre de 100 pF et la Fig. 3.6(a) montre l'évolution de  $C_r$  avec la tension inverse  $V_r$ . La tension inverse  $V_r$  et la tension de remplissage  $V_p$  que nous utilisons sont respectivement égales à -4 V et 0,5 V pour le contact Schottky, et égales à -1,5 V et 0,1 V pour la jonction N+/P. D'après la Fig. 3.6(b), cela correspond à une profondeur sondée comprise entre 0,4 et 1,6 μm dans le premier cas, et entre 0,09 et 0,13 μm environ pour le second cas. Sachant que la profondeur de jonction pour la structure de type N+/P est située à 0,16 μm sous la surface, cela correspond à une zone étudiée comprise entre 0,25 et 0,29 μm.

Une diminution significative de la capacité avec la température est observée pour la jonction N+/P. Cette variation est limitée à 30 % pour des températures comprises entre 310 et 120 K (Fig. 3.6(c)). Le gel des dopants (bore) peut expliquer cela [96]. En effet, pour un dopage initial de  $5 \cdot 10^{16}$  at.cm<sup>-3</sup> et de 300 à 120 K, la désionisation des impuretés dopantes est estimée entre 20 et 40 % [96]. D'autre part, une augmentation de la résistance série a été constatée aux basses températures. Nous nous limiterons donc à des températures supérieures à 120 K. Par conséquent, il sera difficile de mesurer avec

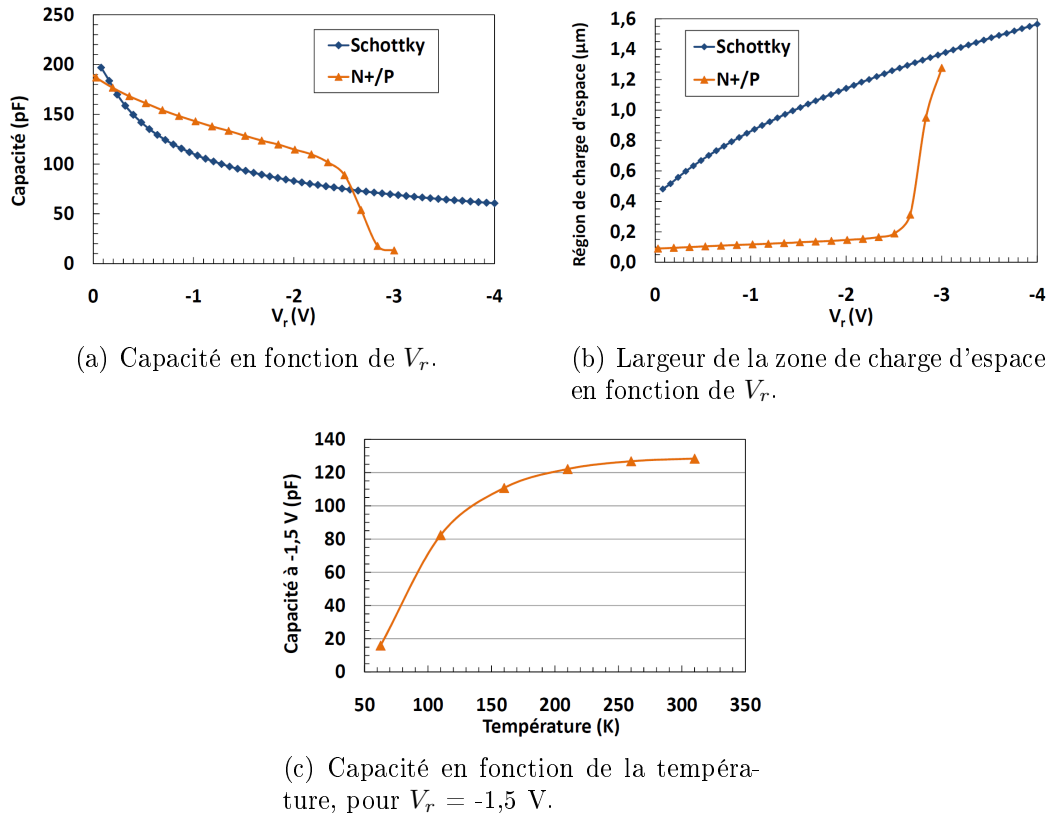


FIG. 3.6 – Capacité et largeur de la zone de charge d'espace des structures utilisées pour les mesures DLTS.

cette structure les niveaux profonds à l'origine du pic DLTS qui apparaîtrait à des températures inférieures à 120 K, c'est-à-dire présentant des énergies d'activation typiquement inférieures à 0,2 eV. Au-delà de  $V_r = -2$  V, la capacité de la jonction N+/P chute (Fig. 3.6(a)) et la région de charge d'espace augmente plus soudainement (Fig. 3.6(b)). Cela correspond à une différence de dopage d'un facteur 10 dans la structure. A l'origine, cette structure n'a pas été conçue spécialement pour la DLTS, mais pour l'évaluation de l'efficacité quantique (section 1.1.3 page 24). Or, les mesures DLTS doivent se réaliser dans des régions où le dopage reste constant. Pour cette raison nous ne dépasserons pas la tension inverse de -1,5 V.

Enfin, la sensibilité de la DLTS étant d'environ quatre ordres de grandeur en dessous du dopage de la zone sondée, et compte tenu du niveau de dopage des structures, cette limite est évaluée à  $10^{11}$  at.cm $^{-3}$  pour les contacts Schottky et  $10^{12}$  at.cm $^{-3}$  pour les jonctions N+/P.

### 3.3.2 Mesures sur plaques vierges contaminées

#### L'or

Ces mesures sont réalisées sur les contacts Schottky fabriqués sur plaques contaminées par implantation. Les résultats DLTS sur trois échantillons implantés avec les trois doses d'or sont présentés sur la Fig. 3.7. Un premier pic situé autour de 165 K est visible, accompagné sur le même spectre d'un second pic à environ 215 K. Chaque pic est associé à un niveau profond différent. Le premier correspond au niveau donneur de l'or avec  $E_T = E_v + 0.346$  eV.

Avec le second pic, la paire Au-Fe est ici mise en évidence [55] car l'énergie d'activation  $E_T = E_v + 0,427$  eV et la section efficace de capture de trous déduites du tracé d'Arrhenius concordent très bien avec les paramètres de ce niveau trouvés dans la littérature [39], [97] (Fig. 3.7). Pour expliquer cela, une contamination en fer à partir de la face arrière est envisagée. En effet, nous rappelons que ces plaques ayant été contaminées volontairement, elles ont par précaution été recuites dans un four non utilisé pour la production et risquant d'apporter lui-même des contaminations en fer. Une hypothèse plausible est donc l'apparition d'une contamination accidentelle en fer par la face arrière, par l'intermédiaire du support de plaque (voir les traces sur la Fig. 3.4).

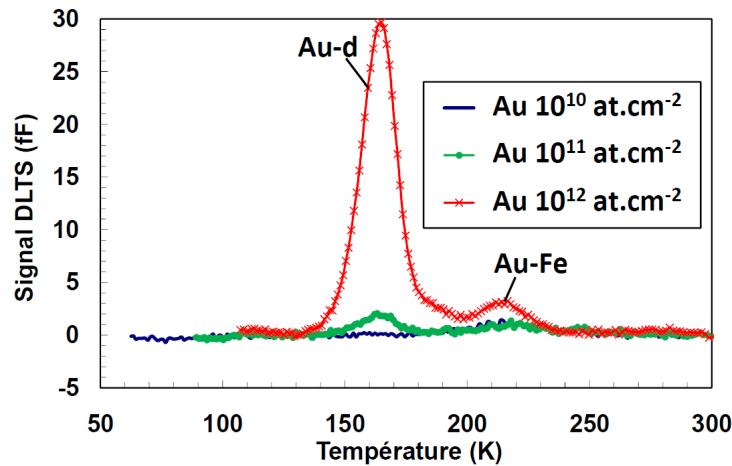


FIG. 3.7 – Mesures DLTS sur trois contacts Schottky provenant de plaques contaminées aux trois doses d'or. Le signal corrélé  $\delta C$  est indiqué en fF en fonction de la température.

Diffuseur rapide (Fig. 3.1), le fer peut avoir rejoint la face avant après un traitement thermique. Remarquons dans notre cas que cette paire Au-Fe est détectée avant que le niveau donneur de Au ne le soit puisque dans le cas de la plus faible dose d'or, seul le pic relatif à cette paire est mesuré.

Pour la dose suivante de  $10^{11}$  at.cm<sup>-2</sup>, le même pic est observé avec la même amplitude et apparaît en plus le pic relatif au niveau donneur de Au. Les tracés d'Arrhenius correspondant à ces deux niveaux sont présentés sur la Fig. 3.8. La pente de ces droites correspond donc au niveau d'énergie du niveau profond  $E_T$ . Le grand nombre de points obtenus grâce au banc de mesure permet une grande précision sur la détermination de  $E_T$ .

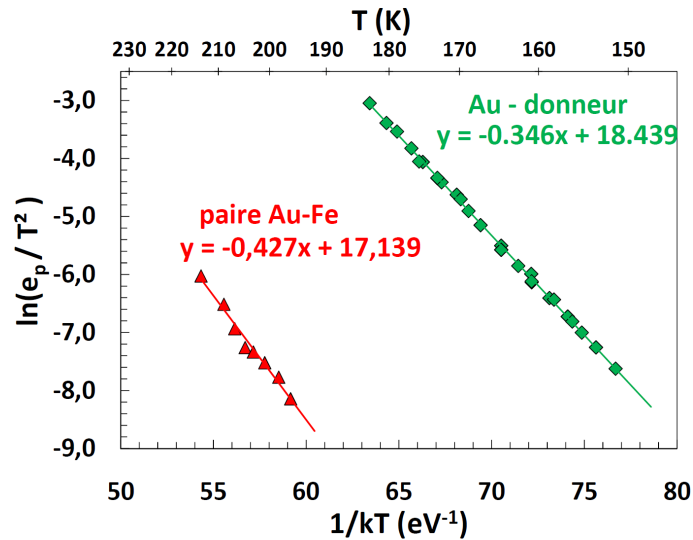


FIG. 3.8 – Tracés d'Arrhenius, d'après le suivi des deux pics obtenus sur la contamination volontaire en Au, dus aux niveaux donneur de Au et de la paire Au-Fe.

### Le tantale

La Fig. 3.9 montre les spectres DLTS obtenus pour les trois différentes doses de Ta. Un pic est toujours présent à environ 112 K. Son amplitude reste sensiblement la même pour les doses de  $10^{11}$  et  $10^{12}$  at.cm<sup>-2</sup>. Dans le même temps une distribution du signal  $\delta C$  entre 160 K et 260 K augmente en amplitude. Cette distribution peut faire penser au signal DLTS induit par des défauts étendus [26]. Ce résultat pourrait accréditer le fait que la limite de solubilité du tantale dans le silicium soit atteinte. Le tantale additionnel serait alors sous la forme de défauts étendus, par exemple de précipités.

Cette solubilité limite serait d'environ  $7,6 \cdot 10^{12}$  at.cm<sup>-3</sup>, d'après l'amplitude du pic mesuré. Il n'est pas répertorié à notre connaissance de valeurs précises pour la solubilité du Ta dans le silicium. Mais d'importantes concentrations de Ta réparties dans le silicium et électriquement inactives ont déjà été observées [98].  $E_T = E_v + 0,2$  eV et  $\sigma_p = 6,2 \cdot 10^{-15}$  cm<sup>2</sup> ne coïncident pas vraiment avec les valeurs des niveaux profonds du Ta trouvées dans [39]



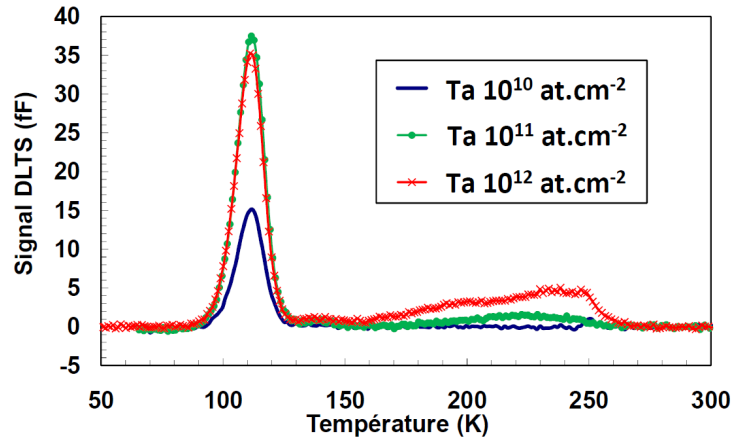


FIG. 3.9 – Mesures DLTS sur trois contacts Schottky provenant de plaques contaminées aux trois doses de tantale. Le signal corrélé  $\delta C$  est indiqué en fF en fonction de la température.

qui sont égales respectivement à 0,150 eV et  $6,0 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$ . Cependant, les quelques sources qui y sont citées présentent des valeurs de  $E_T$  qui diffèrent de 20 %.

#### Autres éléments : Ti, V, Mo, Zr et W

Les spectres DLTS obtenus pour les autres contaminations sont présentés sur les Figs. 3.10(a) à 3.10(d). L'amplitude des pics augmente avec la dose implantée et semble varier proportionnellement avec elle. Le Tab. 3.3 regroupe les concentrations en volume mesurées pour les contaminations en Ti et en V (non représentées pour le Mo car seulement deux doses mesurées). La concentration du contaminant mesuré est finalement proportionnelle à la dose implantée pour Ti, V et Mo. La mesure effectuée sur une plaque de référence est superposée au spectre de Zr et W (Fig. 3.10(d)). On vérifie que cette ligne de base ne présente pas de pic et affiche un bruit qui varie autour de 0 fF. Avec ces contacts Schottky réalisés pour lesquels le seuil de détection est de l'ordre de  $10^{11} \text{ at.cm}^{-3}$ , aucun niveau profond n'est détecté. De même, aucun pic éventuellement dû à de la contamination en Fe, dont l'origine pourrait être supposée au vu de la présence du pic relatif à la paire Au-Fe dans la Fig. 3.7, n'est observé sur d'autres spectres. Notons que la présence possible de la paire Fe-B produirait un pic aux basses températures [39], inférieures à 70 K, température en dessous de laquelle nous n'avons pas pu descendre de façon reproductible et fiable avec le banc de mesure.

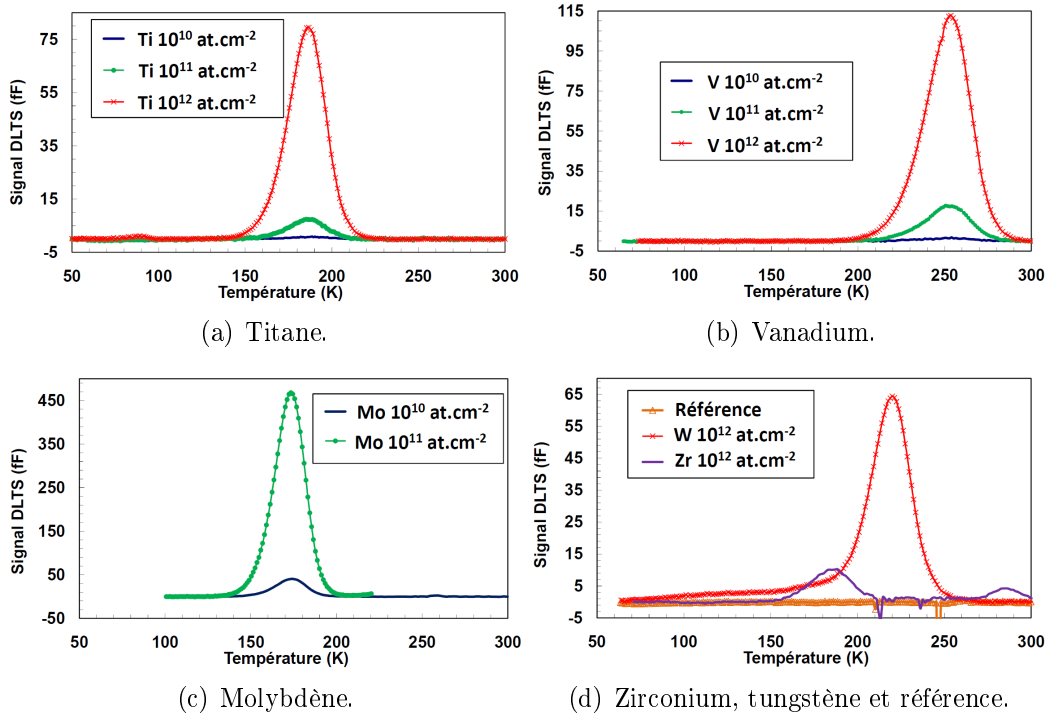


FIG. 3.10 – Mesures DLTS sur les trois doses de Ti (a), les trois doses de V (b), des doses de  $10^{10}$  et  $10^{11}$   $\text{at.cm}^{-2}$  de Mo (c), des doses de  $10^{12}$   $\text{at.cm}^{-2}$  de Zr et W et sur la plaque référence non contaminée (d).

Élément	$10^{10}$ $\text{at.cm}^{-2}$	$10^{11}$ $\text{at.cm}^{-2}$	$10^{12}$ $\text{at.cm}^{-2}$
Ti	$1,62 \cdot 10^{11}$	$1,42 \cdot 10^{12}$	$1,58 \cdot 10^{13}$
V	$3,29 \cdot 10^{11}$	$2,87 \cdot 10^{12}$	$2,19 \cdot 10^{12}$

TAB. 3.3 – Concentrations DLTS mesurées sur des contacts Schottky pour les doses implantées de Ti et de V, en  $\text{at.cm}^{-3}$ .

### Résumé des paramètres obtenus par DLTS

Les énergies d'activation et les sections efficaces de capture déduites des mesures DLTS décrites ci-dessus sont résumées dans le Tab. 3.4. Une comparaison des valeurs de  $E_T$  avec les données trouvées dans la littérature est proposée. Les sections efficaces de capture,  $\sigma_p$ , ne sont pas comparées car leur détermination est parfois délicate (voir section 2.1.1 page 53). Seuls des niveaux de type donneur ou double donneur sont détectés, en effet dans la moitié inférieure de la bande interdite, seule partie sondée par les mesures (Schottky P), on retrouve peu de niveaux de type accepteur [39]. Pour Ta et Zr, l'identification du niveau double donneur est seulement supposée au vu

## 90 Caractérisation de contaminations volontaires et accidentelles

de l'écart de la valeur de  $E_T$  avec les rares références disponibles.

Elément	Type	$E_T$ mesuré ( $E_v+$ ,eV)	$E_T$ littérature (eV)	$\sigma_p$ (cm <sup>2</sup> )
Ti	dd	0,290	0,287 [99]	$1,24.10^{-16}$
V	dd	0,466	0,470 [39]	$1,78.10^{-15}$
Zr	dd?	0,273	0,320 [39]	$4,39.10^{-17}$
Ta	dd?	0,202	0,150 [39]	$6,21.10^{-15}$
Au	d	0,346	0,347 [99]	$9,22.10^{-14}$
Au-Fe	d	0,426	0,427 [97]	$1,05.10^{-14}$
Mo	d	0,302	0,300 [33]	$1,21.10^{-15}$
W	d	0,412	0,410 [53]	$3,51.10^{-15}$

TAB. 3.4 – Niveaux profonds mesurés et identifiés par DLTS. « d » signifie niveau de type donneur, et « dd » niveau de type double donneur. Une comparaison des niveaux d'énergie avec la littérature est proposée.

Enfin les taux d'émission en fonction de la température pour chacune des impuretés métalliques évaluées sont représentés sous la forme de tracés d'Arrhenius sur la Fig. 3.11. Dans le cas d'une contamination causée par un niveau profond inconnu que l'on souhaite identifier et qui présenterait un pic DLTS, il s'agirait de superposer son tracé d'Arrhenius à d'autres tracés caractéristiques de métaux déjà évalués sur ce même graphique en vue de son identification éventuelle. En raison du temps de préparation et de mesure, les autres contaminants métalliques n'ont pas encore fait l'objet de mesures DLTS approfondies.

### Corrélation avec les mesures $\mu$ PCD

D'après les résultats DLTS obtenus sur les contaminations analysées, nous pouvons aussi représenter la durée de vie  $\mu$ PCD en fonction de la concentration en volume mesurée par DLTS (Fig. 3.12).

Pour le tantale, la durée de vie est bien identique pour les deux doses de  $10^{10}$  et  $10^{11}$  at.cm<sup>-2</sup> et la concentration mesurée par DLTS est aussi quasiment identique (deux points apparaissent confondus sur la figure). On peut donc supposer que c'est bien le niveau donneur du tantale à  $E_v + 0,2$  eV qui limite la durée de vie  $\mu$ PCD et que la dose introduite en excès par rapport à sa limite de solubilité n'a pas d'impact sur cette durée de vie. Finalement, au vu de ces résultats, seul l'or se démarque des autres contaminants. Il diffuse dans tout le volume et affecte la durée de vie  $\mu$ PCD en conséquence. Ainsi pour des diffuseurs plus lents comme le Mo, le Ti, le V, le Ta, le Zr, le W, les contaminants ont diffusé sur moins de quelques dizaines de microns ou

quelques microns. La majeure partie de l'épaisseur n'est pas contaminée et sa durée de vie reste proche de celle de référence.

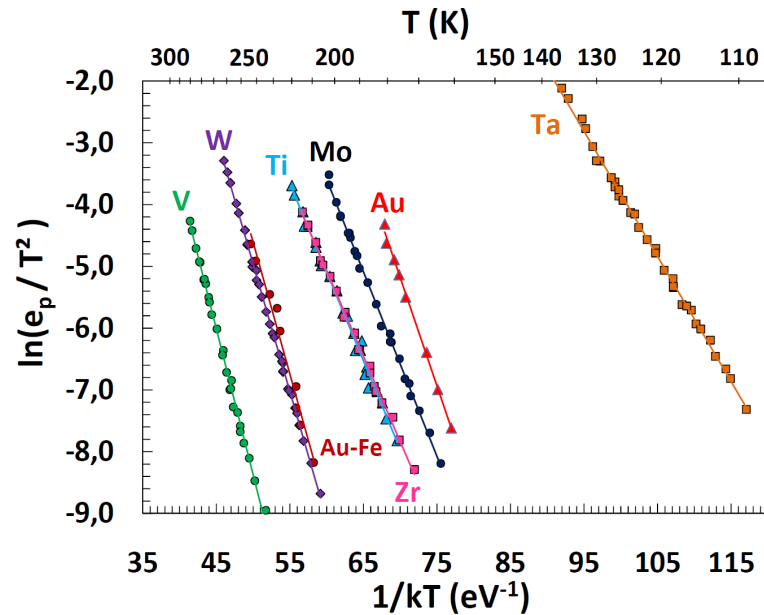


FIG. 3.11 – Tracés d'Arrhenius pour les différentes contaminations mesurées sur les contacts Schottky par DLTS.

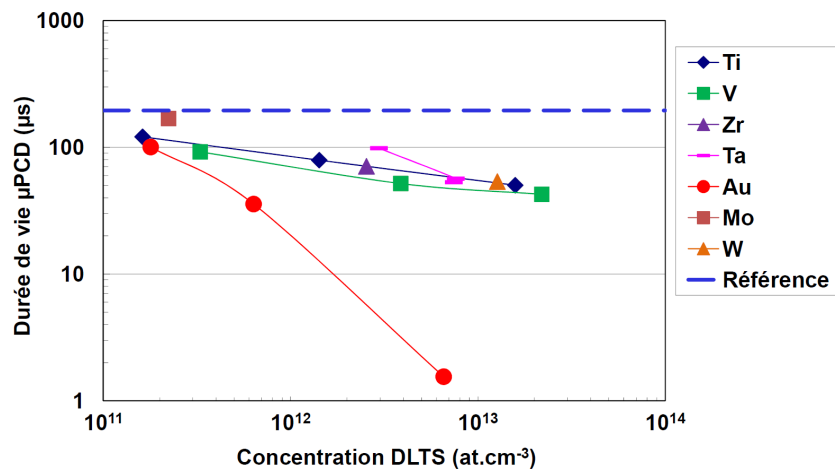


FIG. 3.12 – Durée de vie des porteurs minoritaires évaluée par  $\mu$ PCD en fonction des concentrations mesurées par DLTS. La valeur référence en absence de contamination volontaire est égale à 195,5  $\mu$ s.

### 3.3.3 Mesures sur plaques imageur contaminées

Le même type de mesures DLTS est réalisé sur les jonctions N+/P directement issues des plaques imageur contaminées par implantation. Nous présentons ici les résultats obtenus sur les contaminations Au et W. Les autres échantillons n'ont pas pu être étudiés au cours du travail de thèse.

#### L'or

Dans ce cas, l'or présente aussi un pic DLTS (Fig. 3.13), dont la position en température correspond bien à la position du pic sur la Fig. 3.7. L'énergie d'activation déduite est sensiblement inférieure,  $E_v + 0,335$  eV et non  $E_v + 0,346$  eV, valeur extraite des mesures réalisées sur contact Schottky. Cet abaissement de l'énergie d'activation pourrait indiquer une amplification des taux d'émission sous l'effet du champ électrique [30], relativement important dans la jonction N+/P. Cette structure utilisée pour les mesures DLTS présente des dopages en effet proches des dopages du pixel. Les champs attendus au niveau de la jonction N+/P pourraient être de l'ordre de  $10^4 - 10^5$  V.cm<sup>-1</sup>. La section efficace de capture est environ égale à  $4,0 \cdot 10^{-14}$  cm<sup>2</sup>, du même ordre de grandeur que celle obtenue précédemment sur les contacts Schottky P,  $9,22 \cdot 10^{-14}$  cm<sup>2</sup>.

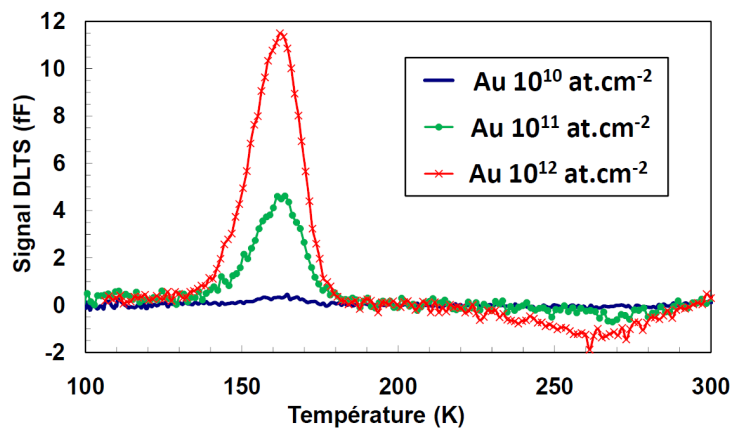


FIG. 3.13 – Pic DLTS obtenu pour les trois doses, sur les jonctions N+/P issues des plaques imageur contaminées volontairement.

La Fig. 3.14 permet de comparer les tracés d'Arrhenius provenant des mesures DLTS sur un contact Schottky P et sur une jonction N+/P, contaminés en or. L'écart de position des maximums des pics retranscrits en chaque point du tracé d'Arrhenius, est égal à environ 2 K (voir 151 et 153 K indiqués sur la Fig. 3.14). Cela est relativement faible au vu des éventuels gradients

thermiques entre l'échantillon et son support d'une mesure à l'autre et de la différence dans les structures mesurées avec l'effet du champ électrique évoqué plus haut, et montre qu'il s'agit bien du même niveau profond.

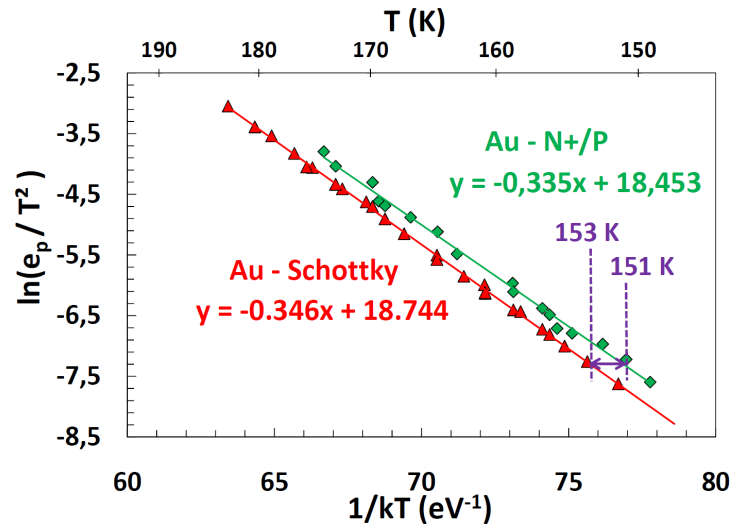


FIG. 3.14 – Tracés d'Arrhenius pour la contamination volontaire en Au mesurée sur contact Schottky et sur jonction N+/P.

### Le tungstène

Le tungstène produit un pic DLTS à environ 220 K pour les doses de  $10^{10}$  et  $10^{11}$  at.cm<sup>-2</sup> (Fig. 3.15). Le signal est très faible et pour l'obtenir, les transitoires ont été moyennés sur plusieurs secondes et le temps de descente en température a été ralenti et davantage stabilisé. Comme dans le cas de l'or, l'énergie d'activation obtenue est différente de celle trouvée par les mesures précédentes sur Schottky P, mais cette différence est plus prononcée. On trouve ici  $E_T = 0,382$  eV au lieu de 0,412 eV. Il faut aussi signaler la difficulté d'obtention de ces pics DLTS vu la faiblesse du signal mesuré (Fig. 3.15), ce qui est surprenant au regard de la concentration de W attendue dans la zone comprise entre 0,25 et 0,30  $\mu\text{m}$  et mesurée par DLTS (bien supérieure à  $10^{13}$  at.cm<sup>-3</sup> sur la Fig. 3.3). Il en résulte un nombre de points limité pour les tracés d'Arrhenius ce qui limite la précision sur la détermination de  $E_T$  (Fig. 3.16). Les tracés d'Arrhenius déduits des mesures DLTS sur un contact Schottky ( $10^{12}$  at.cm<sup>-2</sup>) et sur une jonction N+/P ( $10^{10}$  at.cm<sup>-2</sup> dans ce cas) sont comparés. Pour la dose de  $10^{11}$  at.cm<sup>-2</sup> le pic relatif au niveau donneur du W (en vert sur la figure) s'écarte de la ligne de base bruitée avec un signal négatif situé entre 190 et 205 K (Fig. 3.15). L'origine de cette perturbation est

## 94 Caractérisation de contaminations volontaires et accidentelles

restée inconnue. La mesure correspondant à la forte dose de W n'a pas donné de pic clairement identifiable, le signal DLTS dérivant pour une raison non identifiée vers de très fortes valeurs de capacité (non montré sur la figure). Déduite du tracé d'Arrhenius,  $\sigma_p = 3,1 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ , est un ordre de grandeur plus petite que celle obtenue précédemment,  $3,51 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2$ .

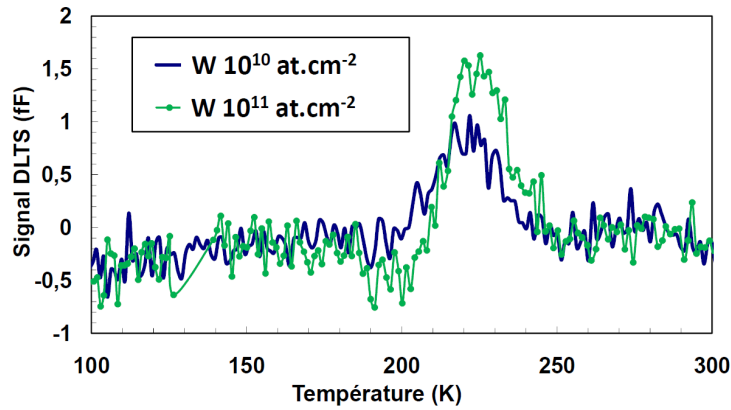


FIG. 3.15 – Pic DLTS obtenu sur les jonctions N+/P et issues de plaques imageur implantées volontairement en tungstène.

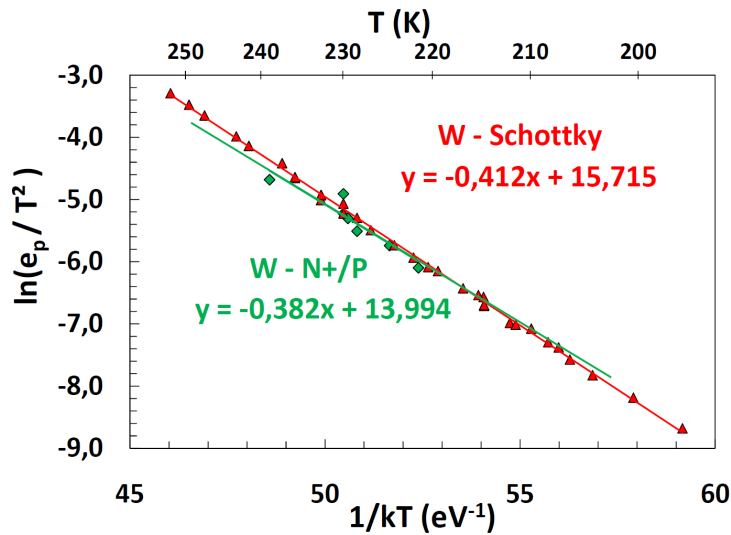


FIG. 3.16 – Tracés d'Arrhenius pour la contamination volontaire en W mesurée sur contact Schottky et sur jonction N+/P.

## 3.4 Pompage de charges

### 3.4.1 Objectif et présentation de la structure étudiée

Nous présentons ici les résultats obtenus sur des transistors MOS à canal N, de grille de forme carrée avec  $W = L = 10 \mu\text{m}$ , avec un oxyde d'épaisseur  $65 \text{ \AA}$ . A l'origine, les contaminants ont été implantés au travers de l'oxyde sacrificiel de  $70 \text{ \AA}$  qui recouvre alors les imageurs et différentes structures de test (Fig. 3.2). Après réintégration des plaques dans le procédé de fabrication, cet oxyde de protection est donc conservé pendant les implantations spécifiques qui définissent la photodiode du pixel. Mais cet oxyde sera retiré avant réalisation du niveau de grille (avec un nouvel oxyde) et des étapes ultérieures et finales du procédé. En première approximation, avec cette structure MOS, l'oxyde et son interface est identique à l'oxyde présent sous la grille du transistor de transfert des pixels (qualité, épaisseur, etc.) qui a quasiment subi les mêmes traitements. Il est probable que les contaminants métalliques aient diffusé jusqu'au voisinage de l'interface Si-SiO<sub>2</sub> de la structure MOS (Fig. 3.3).

Ce transistor MOS fait partie d'une structure de test qui en contient huit autres (Fig. 3.17). Chacun possède son propre contact de drain, mais les contacts de grille, substrat et source sont communs. Il s'agissait de la seule structure (non idéale) disponible sur le réticule imageur et ayant suivi les mêmes procédé et contaminations que les capteurs d'image. Or il est communément admis que des mesures fiables de CP nécessitent un transistor à grille isolée. Mais de nombreuses structures de test intégrées sur des plaques de production présentent malheureusement des transistors avec des contacts de grille et de source communs [100]. La somme des surfaces des grilles des huit autres transistors partageant le même contact de grille représentant environ 30 % de celle du transistor considéré, on peut considérer leur contribution au signal de CP assez limitée.

L'objectif est de mettre en évidence la présence de défauts résultant de la contamination métallique, à l'interface Si-SiO<sub>2</sub> ou proche d'elle, et contri-

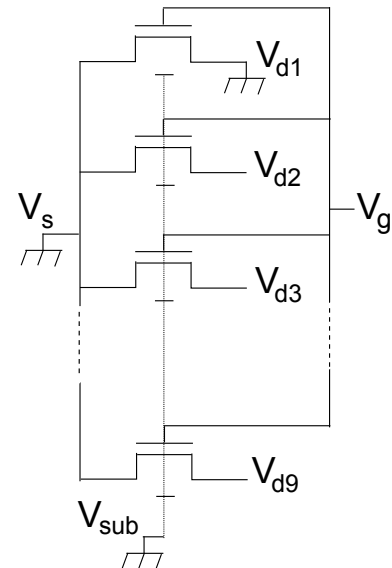


FIG. 3.17 – Structure de test avec neuf transistors MOS à contact de grille commun. Le premier est mesuré, avec source  $V_s$  et drain  $V_d$  à la masse. Les contacts de drain des autres transistors ne sont pas connectés.



buant au signal mesuré en CP. On imagine que les contaminants, par exemple l'or, peuvent avoir diffusé jusqu'à l'interface. Ainsi, le niveau profond discret introduit pourrait se manifester sur les courbes de CP, peut-être par une augmentation de courant à partir d'un certain niveau de tension appliqué  $V_l$ . Les états d'interface mesurés sont en général distribués selon un continuum en énergie, contrairement au niveau profond discret provenant d'un contaminant métallique dans le semiconducteur. Ce type de signature n'a pas été observé jusqu'à présent. De plus, on ne retrouve pas de références traitant de mesures de CP effectuées directement sur des transistors de test intégrés aux côtés de capteurs d'image, ou directement sur la grille de transfert du pixel.

Les mesures concernent trois échantillons, les contaminations Au et W à  $10^{12}$  at.cm<sup>-2</sup> et la référence. Les temps de transitions  $t_{r,f}$  sont fixés à 300 ns pour tenir compte de la longueur  $L$  du transistor et de la possible composante géométrique (voir page 66).

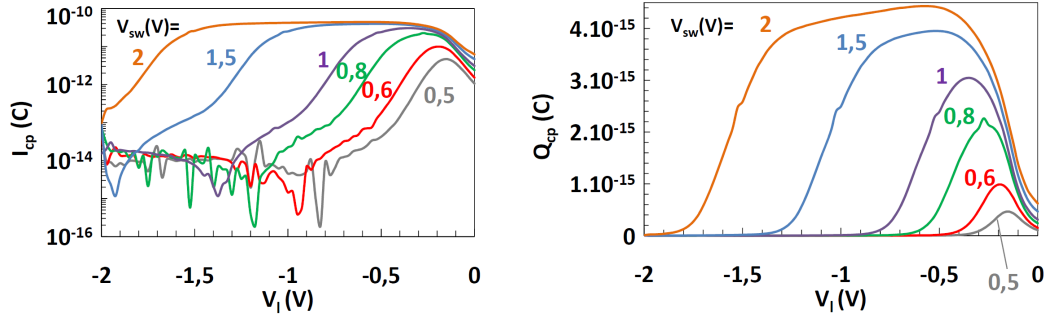
### 3.4.2 Résultats

Les Figs. 3.18(a) et 3.18(b) montrent, dans le cas de la contamination Au, les mesures de  $I_{cp}$  et de  $Q_{cp} = I_{cp}/f$  en fonction du niveau bas de tension,  $V_l$ , et pour différentes amplitudes d'impulsions sur la grille,  $V_{sw}$ . A première vue, la forme générale des courbes est conforme à ce que l'on attend. Cependant, elle présente des différences notables par rapport aux mesures typiques effectuées sur des dispositifs de l'état de l'art [79]. En particulier, deux anomalies apparaissent. La valeur du courant (ou de charge recombinaison) ne semble pas saturer rapidement pour les valeurs de  $V_{sw}$  supérieures à 1 V (Fig. 3.18(b)). On observe aussi une augmentation de courant à droite du plateau (Fig. 3.18(b)) et les flancs droits des courbes ne sont pas superposés (Figs. 3.18(a) et 3.18(b) pour  $V_l$  entre -0,2 et 0 V). Les deux mêmes observations sont aussi valables pour les mesures de  $Q_{cp}$  en fonction de  $V_l$  pour plusieurs  $V_h$  (Fig. 3.18(c)).

S'il est difficile d'établir l'origine de ces anomalies, on peut penser soit aux effets incontrôlables de cette structure non idéale, soit à une forte contribution de défauts présents.

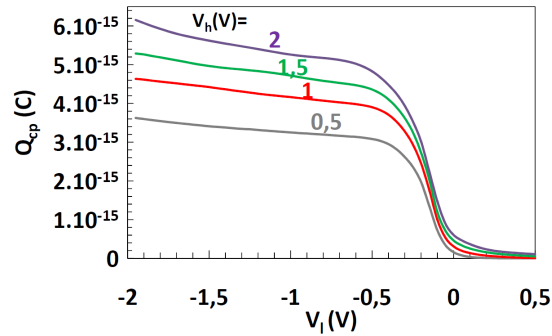
Les mêmes mesures réalisées sur les échantillons prélevés sur la plaque contaminée en W et sur la référence sont présentées dans les Figs. 3.19(a) et 3.19(b). Le côté droit des courbes semble plus satisfaisant avec une superposition des flancs [79] mais d'autres problèmes sont observés. La saturation du plateau n'est pas plus évidente que dans le cas précédent et cette fois-ci il y a aussi un déséquilibre avec un plus fort courant vers la gauche que vers la droite. Une inversion de courant à très faible niveau entre -0,2 et 0 V a aussi été mesurée. Pour le transistor de la plaque référence, les courbes de

CP montrent une cassure autour de  $V_l = -0,5$  V (Fig. 3.19(b)).



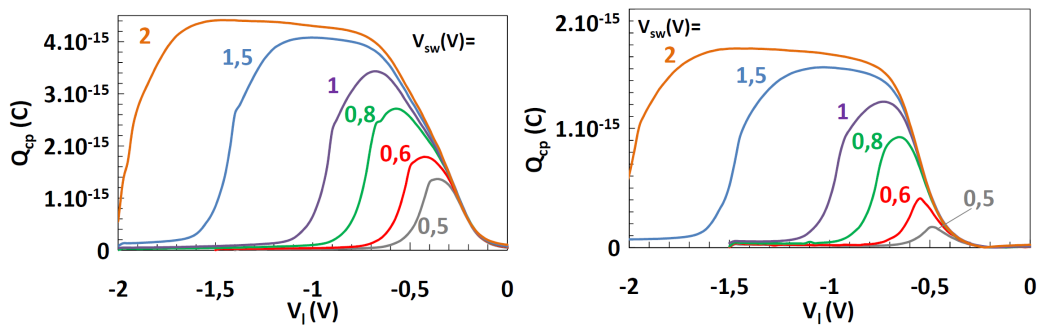
(a)  $I_{cp}$  en fonction de  $V_l$  pour différentes valeurs de  $V_{sw}$ , en échelle logarithmique.

(b)  $Q_{cp}$  en fonction de  $V_l$  pour différentes valeurs de  $V_{sw}$ .



(c)  $Q_{cp}$  en fonction de  $V_l$  pour différentes valeurs de  $V_h$ .

FIG. 3.18 – Courbes de CP obtenues sur la contamination en Au ( $f = 10^4$  Hz).



(a) Contamination W.

(b) Référence.

FIG. 3.19 – Courbes de  $Q_{cp}$  en fonction de  $V_l$  pour différentes valeurs de  $V_{sw}$  ( $f = 10^4$  Hz).

En termes de densités de défauts extraites de la valeur de  $I_{cp}$  sur le plateau observé et de l'Eq. 2.20, on retrouve une densité équivalente pour les transistors contaminées en Au et W :  $4,2.10^{10} \text{ eV}^{-1}.\text{cm}^{-2}$  alors que pour la référence la densité est plus de deux fois moins importante :  $1,8.10^{10} \text{ eV}^{-1}.\text{cm}^{-2}$ . Il est cependant bien difficile de fournir plus d'analyse et il faut se montrer prudent au vu des quelques anomalies observées sur ces courbes de CP.

Pour la structure MOS provenant de la contamination en Au, les mesures de  $Q_{cp}$  en fonction de  $V_l$  à  $V_{sw}$  fixé mais pour plusieurs fréquences comprises entre 2 000 et 500 000 Hz présentent également un comportement conforme à celui attendu (Figs 3.20(a) à 3.20(c)). Pour une valeur élevée de  $V_{sw} = 2\text{V}$  (Fig. 3.20(a)), lorsque la fréquence d'impulsions sur la grille  $f$  est diminuée, de nouveaux pièges peuvent participer au signal et l'on observe une très légère augmentation du niveau du plateau mais surtout un élargissement de la courbe à droite et à gauche. Pour de plus faibles valeurs, par exemple  $V_{sw} = 0,8 \text{ V}$  (Fig. 3.20(b)), l'augmentation de l'amplitude du signal avec la diminution de la fréquence appliquée est globale [79]. Néanmoins, on retrouve les observations précédentes concernant l'augmentation de courant sur la droite des courbes. En effet, d'après la Fig. 3.20(c), les niveaux de charge recombinée à droite sont anormalement compris entre  $10^{-16}$  et  $10^{-17} \text{ C}$  alors qu'à gauche la charge descend jusqu'à un niveau beaucoup plus bas et on devine que le courant mesuré se situe dans le bruit de mesure.

Nous considérons un mécanisme de capture tunnel des charges par les pièges situés à l'interface et dans le proche oxyde. Pour un  $V_{sw}$  fixé, on se place aux niveaux de tension  $V_l$  pour lesquels le signal CP mesuré est maximum et on fait varier la fréquence (Fig. 3.21(a)). Les Eqs. 2.30 et 2.31 permettent de déduire respectivement la profondeur  $x$  et la concentration correspondante  $N_t(x)$  et donc le profil de concentration des pièges en direction de la profondeur de l'oxyde. On remplace  $\kappa$  par la longueur d'atténuation tunnel  $\lambda$ , prise égale pour les électrons et les trous. Les paramètres utilisés pour la superposition correcte des différentes parties du profil sont  $\lambda = 0,7 \text{ \AA}$  et  $\sigma_n = \sigma_p = 1,5.10^{-15} \text{ cm}^2$ . Le profil résultant est montré sur la Fig. 3.21(b). Le plateau de concentration situé à  $3.10^{16} \text{ eV}^{-1}.\text{cm}^{-3}$  entre 5 et 10  $\text{\AA}$  est plus haut comparé à celui du profil présenté dans la Fig. 2.15(b). Le profil apparaît bombé avec une augmentation de la concentration de pièges entre 2 et 6  $\text{\AA}$  par rapport à un profil corrigé et de la forme  $A \exp(-x/B) + C$  (Voir « Correction » sur la Fig. 3.21(b)). Ici encore on peut y voir une éventuelle forte contribution de défauts présents dans l'oxyde.

Une signature claire de la contamination métallique n'a donc pas été observée sur ces mesures de pompage de charges. La forme générale des courbes de CP en fonction de différents niveaux de tension et de la fréquence est retrouvée, mais des anomalies ont été constatées. Il est difficile d'en connaître

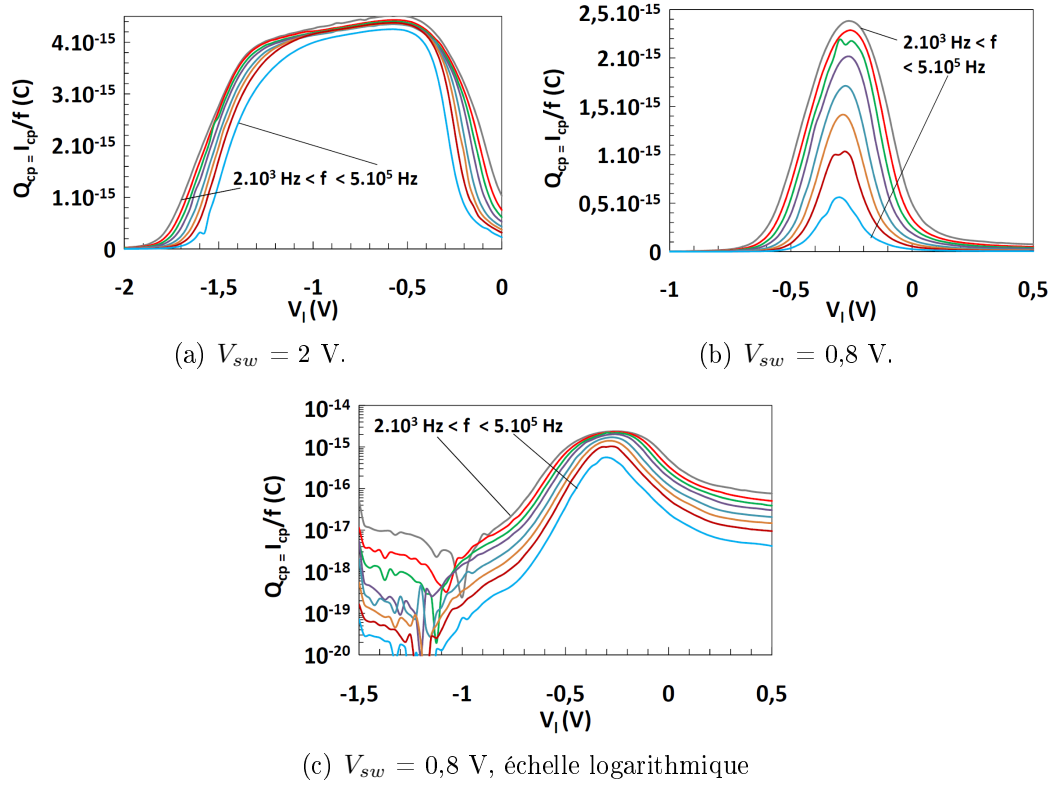
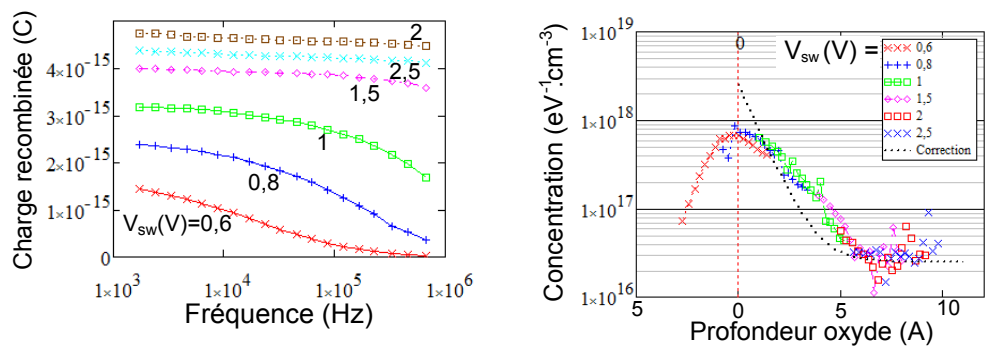


FIG. 3.20 – Courbes de  $Q_{cp}$  en fonction de  $V_i$  pour  $V_{sw}$  fixé et différentes fréquences comprises entre 2 000 et 500 000 Hz, obtenues sur la contamination en Au.



(a) Mesures du maximum de  $Q_{cp}$  pour différents  $V_{sw}$  fixés, en fonction de  $f$ .

(b) Profil de concentration  $N_t$  ( $eV^{-1} \cdot cm^{-3}$ ).

FIG. 3.21 – Détermination du profil de concentration des pièges pour le transistor ayant subi la contamination Au.

les raisons exactes, parmi les problèmes liés à la structure MOS non idéale (transistor non isolé avec contact de grille commun, dimensions, etc.) et la possibilité d'une forte contribution de défauts présents dans l'oxyde au voisinage de l'interface et qui noierait le signal. De plus, on peut s'interroger sur l'échantillon référence (Fig. 3.19(b)) dont on connaît mal l'état initial en termes de densité de défauts d'interface éventuellement encore présents malgré les traitements de passivation. Des fluctuations sont apparues d'un dispositif à l'autre sans qu'on puisse en identifier l'origine (Figs. 3.18(b), 3.19(a) et 3.19(b)). Pour des études futures plus fiables, des transistors à grille isolée et de dimensions plus adaptées au CP,  $W = 1000 \mu\text{m}$  et  $L = 5 \mu\text{m}$ , ont été inclus dans les structures de test et intégrés dans les réticules des prochaines technologies imageur produites. Suite à l'évolution des priorités industrielles, ces structures n'ont pas encore pu être évaluées.

### 3.5 Autres caractérisations : SIMS, TEM

Afin de compléter nos observations sur les contamination volontaires, des mesures SIMS et TEM ont aussi été réalisées sur les structures N+/P. En effet, ces structures se rapprochent de celle du pixel étudié en termes de niveaux de dopage et justifient donc une observation plus approfondie par ces deux techniques.

Une analyse fiable par SIMS est difficile à mettre en œuvre. En effet, il faut tout d'abord retirer les couches superficielles de l'échantillon pour pouvoir réaliser la mesure du profil de concentration de l'impureté en profondeur. Ce « deprocessing » peut introduire de la contamination involontaire et non maîtrisée et produire des artefacts sur la mesure. Pour l'éviter, l'analyse a été conduite à partir de la face arrière. L'épaisseur de l'échantillon est d'environ  $400 \mu\text{m}$ . Un polissage est réalisé depuis cette face jusqu'à obtenir une épaisseur d'environ  $20 \mu\text{m}$ . Ensuite l'amincissement est poursuivi avec un FIB (« Focused Ion Beam », en français Sonde Ionique Focalisée). Pour cette analyse, le faisceau du SIMS utilise les ions primaires  $\text{Cs}^+$  à 9 keV avec un angle d'incidence de  $42^\circ$  pour Au, et les ions  $\text{O}_2^+$  à 5 keV avec un angle d'incidence de  $36^\circ$  pour W. Cela correspond aux conditions habituelles utilisées pour la détection de ces éléments.

Les résultats pour les doses de  $10^{12} \text{at.cm}^{-2}$  de Au et de W sont présentés sur la Fig. 3.22. Pour comparaison, les simulations du profil après implantation sont aussi représentés en bleu et ceux simulés après diffusion sont indiquées en orange (d'après les Figs. 3.2 et 3.3).

Pour l'or, seul le bruit de fond du SIMS est mesuré (Fig. 3.22(a)). Sa concentration est inférieure à la limite de détection, ici de l'ordre de  $10^{14} \text{at.cm}^{-3}$ .

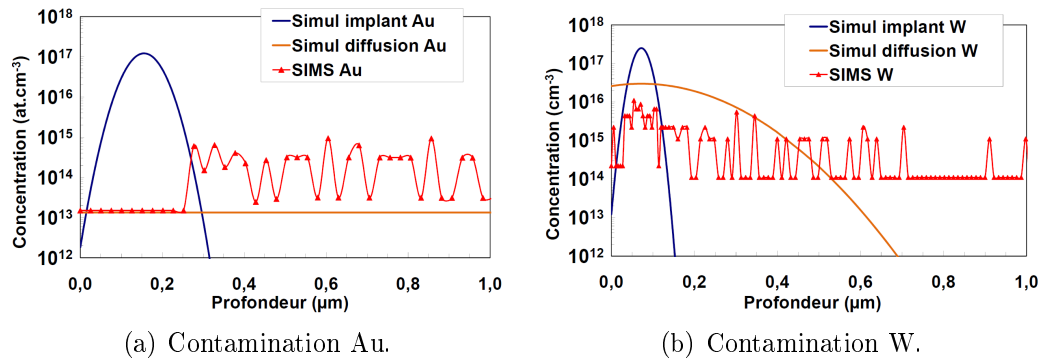
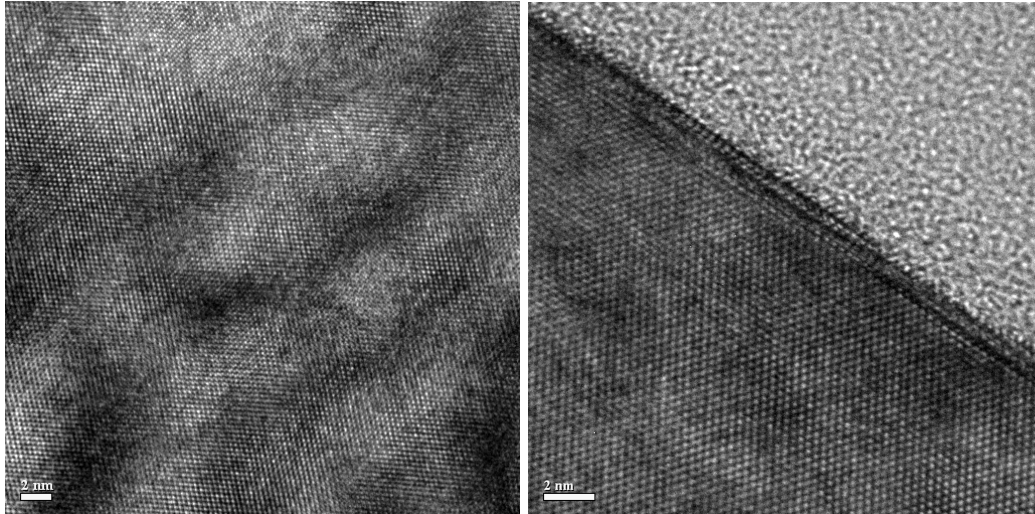


FIG. 3.22 – Profils SIMS pour des échantillons contaminés à une dose de  $10^{12}$   $\text{at.cm}^{-2}$ , sur le premier micron de profondeur. Les simulations du profil après implantation et après une diffusion à  $1100^\circ\text{C}$  et pendant 20 minutes sont aussi représentées.

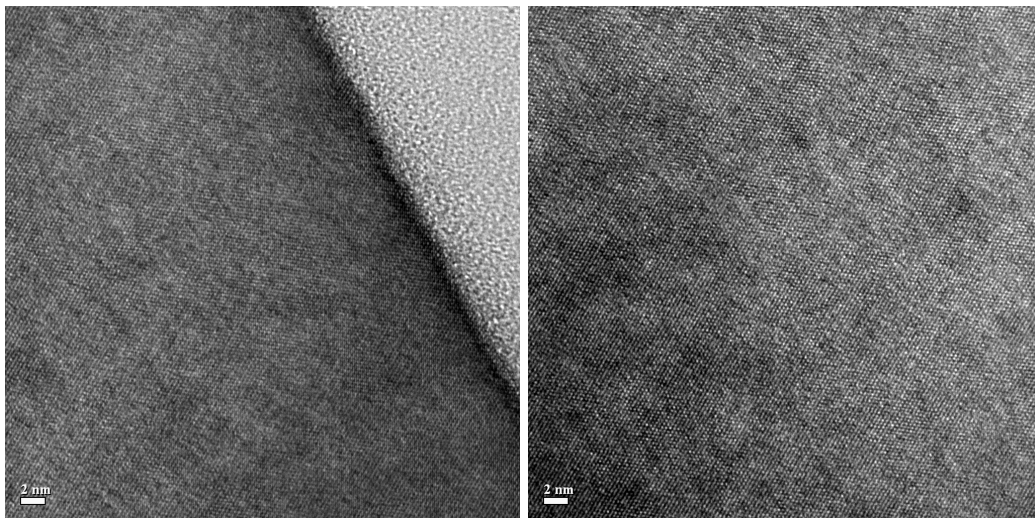
Cela confirme que l'or a diffusé rapidement pendant les recuits pour se diluer sur toute l'épaisseur de la plaque. Dans ce cas, on attendrait une concentration moyenne de  $1,3 \cdot 10^{13}$   $\text{at.cm}^{-3}$ , bien inférieure à la limite de détection du SIMS. Pour le tungstène, en dehors de la limite de détection qui est aussi de l'ordre de  $10^{14}$   $\text{at.cm}^{-3}$ , une concentration supérieure est mesurée, comme le sommet d'une distribution qui apparaît entre 0 et  $0,2$   $\mu\text{m}$  et dont le maximum correspond à une concentration d'environ  $8 \cdot 10^{15}$   $\text{at.cm}^{-3}$  (Fig. 3.22(b)). Le tungstène diffuse plus lentement et la simulation indique encore une concentration maximale d'environ  $2 \cdot 10^{16}$   $\text{at.cm}^{-3}$  à environ  $0,07$   $\mu\text{m}$  après recuit. L'écart entre cette concentration et celle mesurée, deux fois plus faible, reste raisonnable en raison des conditions difficiles de réalisation de la mesure et de l'estimation approximative du traitement thermique subi par la contamination. De plus, le niveau donneur du W a bien été mesuré en concentration égale à  $1,27 \cdot 10^{13}$   $\text{at.cm}^{-3}$  sur une structure Schottky avec laquelle la profondeur sondée était comprise entre  $0,4$  et  $1,6$   $\mu\text{m}$  (Fig. 3.10(d)), montrant qu'il avait tout de même diffusé jusqu'à ces profondeurs.

Pour la réalisation de l'échantillon à observer en TEM, une coupe de  $80$  nm d'épaisseur a été effectuée sur une section en profondeur des jonctions N+/P contaminées en Au et W aux doses de  $10^{12}$   $\text{at.cm}^{-2}$ . Au cours des observations TEM, aucun défaut étendu n'a pu être visualisé (Fig. 3.23). Le réseau cristallin apparaît ordonné, et aucun précipité n'est visible. Sur les Figs. 3.23(b) et 3.23(c) la zone plus claire en haut à droite est une couche de passivation en surface. On distingue l'interface et le silicium se situe ici en bas à gauche dans la partie plus sombre. Les rangées d'atomes de silicium sont clairement observées. De plus, aucun atome étranger n'apparaît par contraste (voir section 2.3.2 page 73), ce qui confirme aussi que la contamination est



(a) Photo TEM, contamination Au.

(b) Photo TEM, contamination W. En dessous de l'interface une profondeur de 16 nm de silicium est observée (côté sombre).



(c) Photo TEM, contamination W. En dessous de l'interface une profondeur de 40 nm de silicium est observée (côté sombre).

(d) Photo TEM, contamination W.

FIG. 3.23 – Images TEM d'échantillons contaminés par implantation de  $10^{12}$   $at.cm^{-2}$  de Au et de W. Les images (a) et (d) couvrent la profondeur de silicium implantée à  $0,15 \mu m$ .

présente à très faible dose. Cela n'est pas surprenant car la probabilité de trouver un atome d'or serait infime (un atome d'or ou de tungstène pour plus d'un milliard d'atomes de silicium<sup>4</sup>). Cependant, cela permet de bien s'assurer, autant que possible avec de telles images, de l'absence de défauts étendus en grand nombre et particulièrement de précipités, qui auraient pu être à l'origine du fort courant d'obscurité [28] mis en évidence par la suite (voir section 4.3). Les zones les plus sombres (Fig. 3.23(a)) correspondent vraisemblablement à des irrégularités issues de la préparation de l'échantillon.

## 3.6 Détection par DLTS du Mo introduit accidentellement

Nous présentons deux situations de contaminations métalliques accidentelles ayant causé une hausse du nombre de pixels blancs au-delà des spécifications limites de la technologie imageur, hausse durable et affectant un certain nombre de plaques en production.

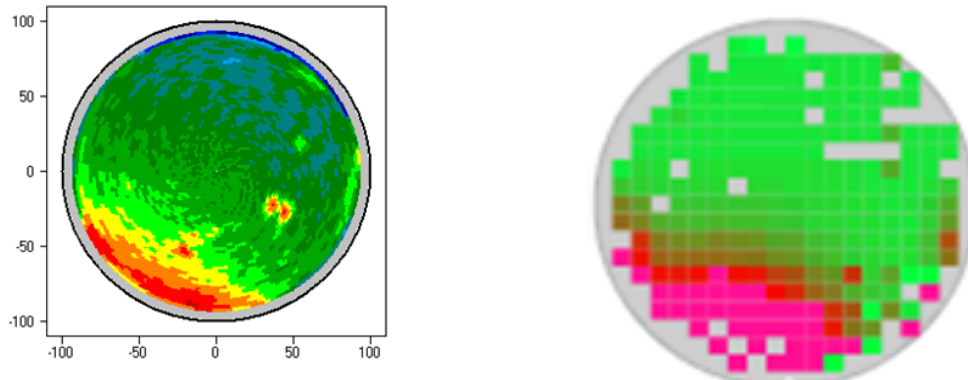
### 3.6.1 Mo introduit par un bain de nettoyage

Au cours de cette crise, le nombre de pixels blancs a atteint des valeurs de l'ordre de 4000 ppm sur certains capteurs d'image. Le contrôle de la durée de vie des porteurs minoritaires a été effectué par SPV (« Surface Photo-Voltage »). Cette technique, similaire dans son principe à la  $\mu$ PCD et non détaillée dans le chapitre 2, évalue la longueur de diffusion des porteurs minoritaires, qui est proportionnelle à la racine carrée de la durée de vie  $\tau_{eff}$  (Eq. 1.9) [50]. La zone où la longueur de diffusion est affectée correspond bien à la zone où les capteurs présentent un nombre de pixels blancs élevé (Figs. 3.24(a) et 3.24(b)).

Une mesure DLTS est réalisée sur une jonction N+/P située au plus près des capteurs contaminés. Un pic DLTS est obtenu à environ 175 K. La Fig. 3.25 présente cette mesure DLTS tracée en bleu et superposée à une première mesure tracée en orange qui présentait un pic difficilement visible au milieu d'un bruit important. Pour améliorer le rapport signal sur bruit du signal DLTS, les transitoires de capacité ont été moyennés sur plus de vingt secondes pour chaque température et la stabilisation préalable en température a été plus rigoureuse. En pratique, la mesure dure ainsi une douzaine d'heures, contre seulement un peu plus d'une heure pour une mesure de

4. Une concentration de  $10^{13}$  at.cm<sup>-3</sup> correspond bien à 1 atome d'or pour  $10^9$  atomes de Si.





(a) Cartographie de la longueur de diffusion des porteurs minoritaires évaluée par SPV. On distingue une zone rouge où la longueur de diffusion est affectée, sûrement par un contaminant métallique.

(b) Cartographie du nombre de pixels blancs, dont le nombre augmente du vert au rouge. Chaque petit carré représente un capteur d'image. Le rouge indique les capteurs présentant un nombre de pixels blancs au-delà de la référence.

FIG. 3.24 – Deux cartographies d'une même plaque contaminée, dont une partie présente un nombre de pixels blancs élevé et au-delà du seuil de tolérance.

routine. C'est le cryostat à hélium liquide du banc de mesure qui permet une mesure aussi longue sans laquelle une conclusion quant à la nature du contaminant aurait été plus difficile à tirer. La position du pic correspond à celle résultante d'une contamination en Mo, déjà mesurée sur contamination volontaire (voir Fig. 3.10(c) page 89). Et en effet, comme le montre la Fig. 3.31 présentée plus tard page 108, les tracés d'Arrhenius obtenus pour cette mesure (« Mo conta 1 ») et pour la contamination volontaire en Mo se superposent quasiment. La concentration déduite de l'amplitude du pic DLTS obtenu est égale ici à  $1,48 \cdot 10^{13} \text{ at.cm}^{-3}$ , soit  $N_T/N_D \simeq 3 \cdot 10^{-4}$ .

En supposant la contamination amenée par diffusion depuis la surface, il est intéressant d'évaluer la concentration surfacique ayant entraîné cette concentration volumique. Pour cela nous prenons en compte le modèle de la diffusion à partir d'une source limitée (Eq. A.7 en annexe page 196). Nous considérons un recuit à  $1100^\circ\text{C}$  pendant 20 minutes pour la diffusion du Mo. La dose en surface sera déterminée telle qu'après recuit une concentration de  $1,48 \cdot 10^{13} \text{ at.cm}^{-3}$  puisse être mesurée à environ  $0,25 \mu\text{m}$  de profondeur (profondeur sondée par DLTS).

Le résultat est indiqué sur la Fig. 3.26. On aboutit à une dose initiale de contaminant en surface égale à  $4,2 \cdot 10^{10} \text{ at.cm}^{-2}$ . Or, des mesures VPD-

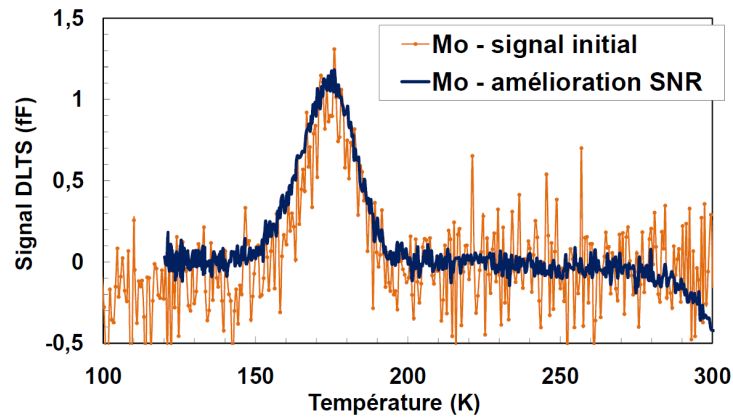


FIG. 3.25 – Pic DLTS obtenu sur les jonctions  $N^+/P$  issues de plaques contaminées involontairement en molybdène lors d'un procédé de nettoyage. La mesure après amélioration du rapport signal sur bruit est superposée à la mesure initiale.

ICPMS (« Vapor Phase Decomposition-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry ») utilisées généralement dans le contrôle hors ligne de fabrication de la contamination en surface ont montré a posteriori une concentration globale de Mo sur la plaque égale à  $2.10^9$  at.cm<sup>-2</sup>. Cette valeur vingt fois inférieure à celle déduite de la Fig. 3.26 est néanmoins qualitativement cohérente car la DLTS a caractérisé une surface inférieure au millimètre carré, là où la contamination était importante, dans la zone en rouge sur la cartographie SPV et qui correspond à moins de 10 % de la surface de la plaque (Fig. 3.24(a)).

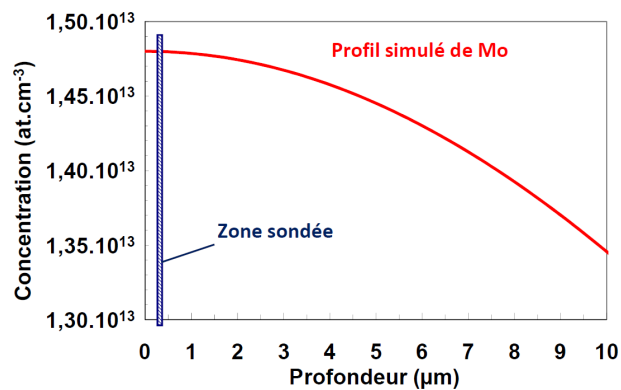


FIG. 3.26 – Simulation de la diffusion du Mo en considérant une source limitée à partir de la surface et une concentration d'environ  $1,48.10^{13}$  at.cm<sup>-3</sup> à 250 nm de profondeur.

### 3.6.2 Mo introduit lors d'un procédé de dépôt CVD

Sur chacune des vingt-cinq plaques d'un lot imageur, le nombre moyen de pixels blancs est suivi. Au cours d'une autre crise, le nombre de pixels blancs sur certains capteurs a atteint 1000 ppm. On remarque que toutes les six plaques, ce nombre augmente soudainement, puis diminue à nouveau sur les cinq plaques suivantes (Fig. 3.27). Cette fréquence d'apparition a permis d'identifier l'étape de fabrication responsable : un procédé de dépôt chimique en phase vapeur (CVD). C'est en effet après chaque nettoyage de la chambre, que la plaque passant dans l'équipement présente en fin de fabrication un nombre de pixels blancs important qui diminue ensuite. Notons que sur une même plaque, tous les capteurs sont affectés (Fig. 3.28).

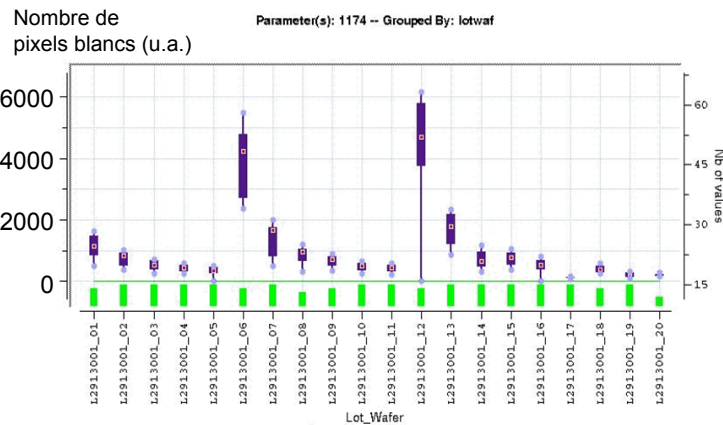


FIG. 3.27 – Nombre de pixels blancs en fonction de la plaque mesurée pour un même lot. Toutes les six plaques, le nombre de pixels blancs augmente brusquement au-delà du seuil autorisé puis revient progressivement à la valeur de référence.

Une mesure DLTS est effectuée sur une jonction N+/P embarquée aux côtés des capteurs d'image pollués (Fig. 3.29). Un pic est détecté dont la position semble correspondre à celle du pic provoqué par une contamination Mo (voir Fig. 3.10(c)). Ce résultat est confirmé par le tracé d'Arrhenius (Fig. 3.31) identifié comme « Mo conta 2 », qui se superpose bien à celui déduit de la mesure après contamination volontaire. La concentration déduite de l'amplitude du pic DLTS de la Fig. 3.29 est égale à environ  $1,10 \cdot 10^{11} \text{ at.cm}^{-3}$ . Précisons que pour cette mesure une jonction N+/P légèrement différente des précédentes a été utilisée, disponible exceptionnellement sur la technologie imageur affectée. Elle présente un niveau de dopage  $N_A$  de l'ordre de  $10^{15} \text{ at.cm}^{-3}$  et donc une limite de détection dix à cinquante fois plus grande que les jonctions N+/P précédentes, ce qui permet de détecter un tel niveau de concentration.

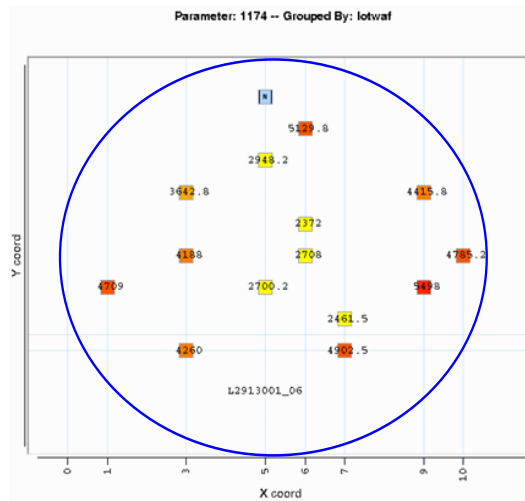


FIG. 3.28 – Cartographie de la plaque 6 montrant quelques capteurs d’image avec un nombre de pixels blancs très élevé. La totalité des imageurs de la plaque est affectée.

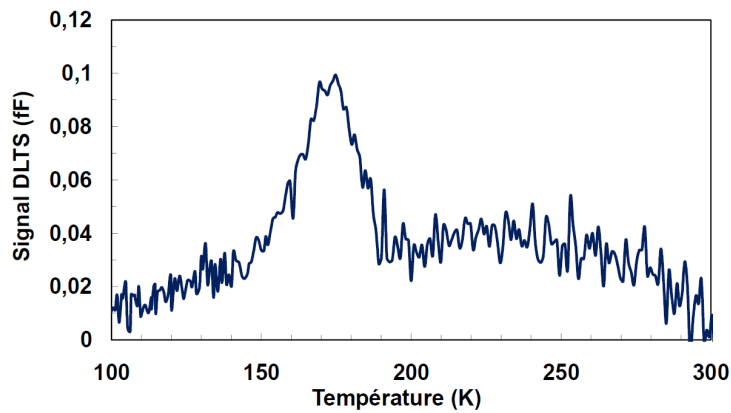


FIG. 3.29 – Pic DLTS obtenu sur les jonctions N+/P issues de plaques contaminées accidentellement en molybdène lors d’un procédé de dépôt CVD.

En considérant, comme dans le cas précédent, une diffusion de Mo à partir d’une source limitée en surface et afin de pouvoir mesurer par DLTS une concentration égale à  $1,10 \cdot 10^{11} \text{ at.cm}^{-3}$  à  $0,25 \text{ }\mu\text{m}$  de profondeur après un recuit à  $1100^\circ\text{C}$  pendant 20 minutes, la dose initiale en surface est évaluée à  $3,2 \cdot 10^8 \text{ at.cm}^{-2}$  (Fig. 3.30).

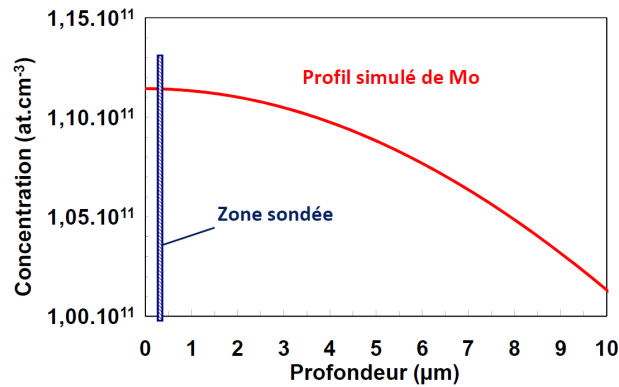


FIG. 3.30 – Simulation de la diffusion du Mo en considérant une source limitée à partir de la surface et une concentration d'environ  $1,10.10^{11}$  at.cm<sup>-3</sup> à 250 nm de profondeur.

### 3.6.3 Bilan sur les contaminations Mo

Dans ces deux situations de contamination accidentelle, le Mo a été identifié par DLTS. La mesure préalable du pic DLTS à partir des contaminations volontaires a fortement contribué à cette identification par la superposition des tracés d'Arrhenius obtenus, images des taux d'émission en fonction de la température (Fig. 3.31).

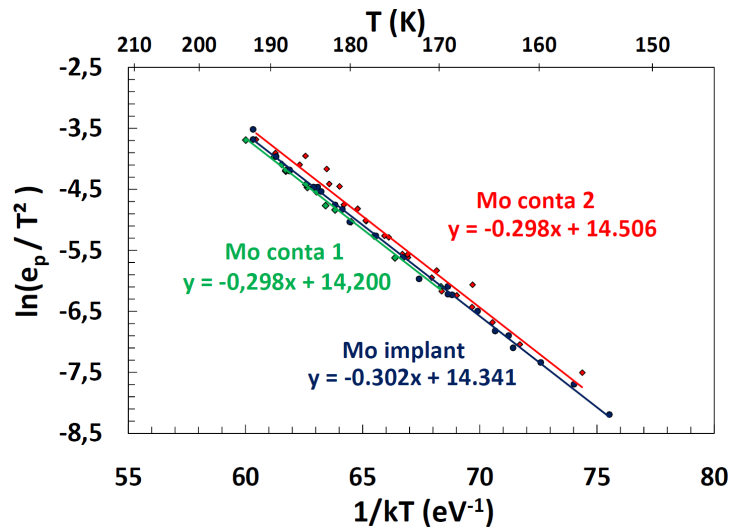


FIG. 3.31 – Tracés d'Arrhenius pour la contamination volontaire en Mo mesurée sur contact Schottky (« Mo implant ») et sur des jonctions N+/P issues des deux contaminations accidentelles en Mo.

Le Mo apparaît comme un élément idéalement détectable par DLTS. Lors de traitements thermiques classiques du procédé de fabrication, il peut diffu-

ser sur plusieurs microns ou dizaines de microns (Fig. 3.1). Le volume et les concentrations impliqués sont ainsi détectables par DLTS. Le niveau donneur qu'il introduit est bien connu [39] et par conséquent facilement identifié. Enfin, sa forte propension à pénétrer dans le silicium et à ne pas ségréger dans le SiO<sub>2</sub> [35] facilite sa détection par DLTS. Dans le Tab. 3.5 les paramètres déduits des mesures DLTS sur les plaques contaminées volontairement et accidentellement en Mo sont comparés.

Cas	$E_T$ ( $E_v+$ , eV)	$\sigma_p$ (cm <sup>2</sup> )	$N_T$ (at.cm <sup>-3</sup> )
Mo implant	0,302	$1,21.10^{-15}$	$10^{14}$ <sup>a</sup>
Mo conta 1	0,298	$8,37.10^{-16}$	$1,48.10^{13}$
Mo conta 2	0,298	$1,03.10^{-15}$	$1,08.10^{11}$

TAB. 3.5 – *Caractéristiques du niveau profond donneur introduit par le Mo et concentrations en volume, mesurées par DLTS pour la contamination volontaire par implantation, et pour les deux contaminations accidentelles.*

<sup>a</sup> Pour la dose implantée de  $10^{11}$  at.cm<sup>-2</sup>.

Connaissant la concentration volumique du Mo à une certaine profondeur (mesurée par DLTS), son coefficient de diffusion (Fig. 3.1) et l'estimation du bilan thermique, nous avons pu évaluer en première approximation la dose de contaminant en surface à partir des équations de Fick sur la diffusion.

## 3.7 Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons tout d'abord caractérisé des contaminations volontaires. Nous nous sommes concentrés sur l'étude d'une partie de ces contaminants, Ti, V, Zr, Ta, Au, Mo et W, qui possèdent des coefficients de diffusion dans le silicium très différents. Ces contaminations ont fait l'objet de mesures de durée de vie  $\mu$ PCD et DLTS afin d'obtenir les paramètres des niveaux profonds introduits. D'autres observations complémentaires ont suivi avec des mesures de CP, des analyses SIMS et des observations TEM. Les signatures des contaminations obtenues par DLTS ont été exploitées pour la résolution de crises de rendement provoquées par le molybdène.

Cependant, l'origine d'une troisième crise de rendement, ayant entraîné une hausse du nombre de pixels blancs, n'a pas pu être déterminée par DLTS. Le niveau profond suspecté doit se trouver dans une concentration volumique en dessous de la limite de détection de la DLTS pour la structure utilisée. Rappelons qu'elle est de l'ordre de  $10^{12}$  at.cm<sup>-3</sup> pour les jonctions N+/P. Le spectre est plat (Fig. 3.32) et semblable à celui obtenu à partir d'une plaque

de référence. La nécessité d'améliorer la limite de détection des niveaux profonds est évidente. Le chapitre 4 présente donc une technique relativement récente, puissante et qui a fait l'objet d'un développement original dans ce travail : la spectroscopie de courant d'obscurité (DCS).

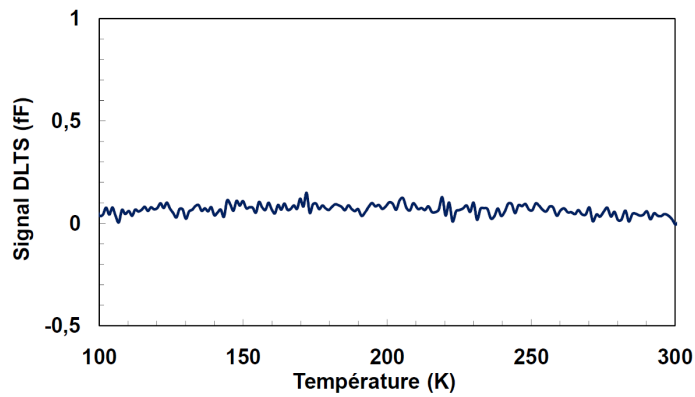


FIG. 3.32 – *Signal DLTS (fonction b1) obtenu sur une jonction N+/P issue d'une plaque contaminée involontairement. Le spectre est plat et le contaminant éventuel n'est pas mis en évidence. Les polarisations appliquées pour la mesure sont  $V_r = -1,5$  V et  $V_p = +0,1$  V avec une impulsion de 100  $\mu$ s.*

## Chapitre 4

# La spectroscopie de courant d'obscurité et sa modélisation

Dans ce chapitre, nous commençons par établir le formalisme qui définit le courant d'obscurité et les pics quantifiés observés sur les histogrammes. Puis nous présentons les mesures de DCS obtenues sur des contaminations intentionnelles en Au, W, Mo et sur une contamination accidentelle où le W est identifié. L'effet du champ électrique sur la génération est étudié, afin d'aboutir à une modélisation avancée des pics de courant d'obscurité.

Dans tout ce qui suit, les niveaux d'énergie  $E_T$  (ou énergies d'activation) sont définis en négatif par rapport au niveau  $E_c = 0$  eV (Figs. 1.17(a) et 1.17(b) page 41).

### 4.1 Courant d'obscurité généré dans un pixel

#### 4.1.1 Calcul basé sur le formalisme de Shockley-Read-Hall

Le formalisme de Shockley-Read-Hall présenté au chapitre 1 a permis d'obtenir l'expression du taux de génération  $G$  d'un niveau profond (Eq. 1.12) :

$$G = \frac{n_i}{\tau_g} = \frac{n_i}{\frac{1}{N_T \sigma_p v_{th,p}} \exp\left(\frac{E_T - E_i}{kT}\right) + \frac{1}{N_T \sigma_n v_{th,n}} \exp\left(\frac{E_i - E_T}{kT}\right)}. \quad (4.1)$$

Pour rappel,  $E_T$  est le niveau d'énergie du niveau profond,  $\sigma_n$  sa section efficace de capture pour les électrons,  $\sigma_p$ , celle pour les trous,  $N_T$  est sa concentration en volume,  $n_i$  la densité de porteurs intrinsèque,  $E_i$  le niveau



de Fermi intrinsèque,  $v_{th,n}$  et  $v_{th,p}$  les vitesses thermiques des électrons et des trous,  $T$ , la température,  $\tau_g$  étant la durée de vie de génération associée (Eq. 1.13). Nous rappelons aussi les taux d'émission du niveau pour les électrons et les trous :<sup>1</sup>

$$e_n = \frac{1}{\tau_n} = \sigma_n v_{th,n} n_i \exp\left(\frac{E_T - E_i}{kT}\right), \quad (4.3)$$

$$e_p = \frac{1}{\tau_p} = \sigma_p v_{th,p} n_i \exp\left(\frac{E_i - E_T}{kT}\right). \quad (4.4)$$

Une simplification et des approximations sont proposées. En effet,  $G$  peut s'écrire en introduisant le cosinus hyperbolique dans l'Eq. 4.1 :

$$G = \frac{N_T \sqrt{\sigma_n \sigma_p} \sqrt{v_{th,n} v_{th,p}} n_i}{2 \cosh\left(\left(\frac{E_T - E_i}{kT}\right) + \frac{1}{2} \ln\left(\frac{\sigma_n v_{th,n}}{\sigma_p v_{th,p}}\right)\right)}. \quad (4.5)$$

En première approximation, si  $\sigma_n v_{th,n} \simeq \sigma_p v_{th,p}$ , alors l'Eq. 4.5 se réduit à [29], [41] :

$$G \simeq \frac{N_T \sigma_n v_{th,n} n_i}{2 \cosh\left(\frac{E_T - E_i}{kT}\right)}. \quad (4.6)$$

De plus, si le niveau du piège est suffisamment loin du milieu de la bande interdite,  $E_T - E_i \geq 4kT$ ,  $2 \cosh\left(\frac{E_T - E_i}{kT}\right) \simeq \exp\left(\frac{|E_T - E_i|}{kT}\right)$ . On retrouve une expression similaire à l'Eq. 2.16 et le taux de génération devient [69] :

$$G \simeq N_T \sigma_n v_{th,n} n_i \exp\left(-\frac{|E_T - E_i|}{kT}\right). \quad (4.7)$$

---

1. Il est possible de retrouver l'expression du taux de génération en prenant en compte l'émission d'électrons et de trous. En effet, un niveau profond va émettre un électron puis un trou pour revenir dans son état de charge initial, émettre de nouveau un électron et ainsi de suite (voir la Fig. 1.17). Il y a ainsi une émission alternée électron-trou, à l'origine de la génération du courant d'obscurité. La considération de ces deux émissions est importante pour la suite de ce chapitre :

$$N_T \frac{1}{\frac{1}{e_n} + \frac{1}{e_p}} = \frac{N_T e_n e_p}{e_n + e_p} = N_T g = G. \quad (4.2)$$

$G$  se calcule par pixel et non en concentration volumique en remplaçant  $N_T$  par  $N$ ,  $N$  étant le nombre de niveaux profonds contenus dans le volume du pixel, c'est-à-dire le nombre d'atomes métalliques électriquement actifs dans notre cas. Le volume actif des pixels que nous avons étudiés est compris entre  $1,7 \mu\text{m}^3$  et  $3,4 \mu\text{m}^3$ , selon la technologie.

Le courant d'obscurité est égal à ce taux de génération multiplié par la charge élémentaire  $q$  et par un facteur  $\lambda(\vec{E})$  qui tient compte de l'amplification du taux de génération induite par le champ électrique  $\vec{E}$  [30]. Du fait des champs électriques présents dans le volume de la photodiode, les effets combinés de Poole-Frenkel et de tunnel assisté par phonons interviennent dans ce facteur. Dans une photodiode typique, en fonction de la position par rapport aux différentes jonctions du pixel, ces champs sont compris entre  $10^3$  et  $10^6 \text{ V.cm}^{-1}$ . Nous proposerons un calcul de  $\lambda(\vec{E})$  dans la section 4.5.

Le courant d'obscurité dans un pixel issu de la génération thermique SRH du contaminant est finalement égal à :

$$I_{dark} = qN\lambda(\vec{E})g = \frac{qN\lambda(\vec{E})\sqrt{\sigma_n\sigma_p}\sqrt{v_{th,n}v_{th,p}}n_i}{2 \cosh\left(\left(\frac{E_T - E_i}{kT}\right) + \frac{1}{2} \ln\left(\frac{\sigma_n v_{th,n}}{\sigma_p v_{th,p}}\right)\right)}, \quad (4.8)$$

dans le cas général, lorsque l'on évite toute approximation évoquée précédemment et que l'on prend en compte des sections efficaces de capture et vitesses thermiques bien différentes pour les électrons et les trous.  $g$  est le taux de génération d'une seule impureté. Les valeurs numériques des constantes qu'utilise cette équation sont rassemblées dans le Tab 4.1.

Constante	Symbole	Valeur
Charge élémentaire	$q$	$1,6.10^{-19} \text{ C}$
Constante de Boltzmann	$k$	$8,617.10^{-5} \text{ eV.K}^{-1}$
Vitesse thermique des électrons à 300 K	$v_{th,n0}$	$2,3.10^7 \text{ cm.s}^{-1}$
Vitesse thermique des trous à 300 K	$v_{th,p0}$	$1,65.10^7 \text{ cm.s}^{-1}$
Masse effective de l'électron	$m_{eff,e}$	$1,08.m_0$
Masse effective du trou	$m_{eff,h}$	$0,56.m_0$
Masse de l'électron	$m_0$	$9,11.10^{-31} \text{ kg}$
Niveau d'énergie de la bande de conduction	$E_c$	$0 \text{ eV}$
Niveau d'énergie de la bande de valence	$E_v$	$-1,12 \text{ eV}$

TAB. 4.1 – Valeurs des constantes utilisées pour le calcul du courant d'obscurité [101], [102].

Le niveau de Fermi intrinsèque  $E_i$  et la densité de porteurs intrinsèque  $n_i$  s'expriment classiquement par :

$$E_i = \frac{E_c + E_v}{2} + \frac{1}{2}kT \ln \left( \frac{N_v}{N_c} \right), \quad (4.9)$$

$$n_i = N_c \exp \left( \frac{E_i - E_c}{kT} \right). \quad (4.10)$$

$N_c$  et  $N_v$  sont respectivement les densités effectives d'états des bandes de conduction et de valence et sont données, en  $\text{cm}^{-3}$ , par [101] :

$$N_c = 2,5 \cdot 10^{19} \left( \frac{m_{eff,e}}{m_0} \right)^{3/2} \left( \frac{T}{300} \right)^{3/2}, N_v = 2,5 \cdot 10^{19} \left( \frac{m_{eff,h}}{m_0} \right)^{3/2} \left( \frac{T}{300} \right)^{3/2}. \quad (4.11)$$

Les vitesses thermiques dépendent aussi de la température [101] :

$$v_{th,n} = v_{th,n0} \left( \frac{T}{300} \right)^{1/2}, v_{th,p} = v_{th,p0} \left( \frac{T}{300} \right)^{1/2}, \quad (4.12)$$

$v_{th,n0}$  et  $v_{th,p0}$  étant les vitesses thermiques à  $T = 300$  K.

### 4.1.2 Sections efficaces de capture et taux d'émission

Il est intéressant d'étudier le courant d'obscurité créé par un niveau profond en fonction de son énergie d'activation, c'est-à-dire de sa position dans la bande interdite. Soit un pixel contaminé par un unique atome métallique tel que  $N = 1$ . Pour plus de simplicité, on néglige les effets du champ et  $\lambda(\vec{E}) = 1$ . Le courant d'obscurité à  $60^\circ\text{C}$  est calculé selon l'Eq. 4.8.

La Fig. 4.1 représente les courbes de courant d'obscurité en fonction de la position du niveau d'énergie du niveau profond  $E_T$  situé dans la bande interdite et suivant différentes valeurs du rapport des sections efficaces  $\sigma_n/\sigma_p$ . Afin de permettre la comparaison entre ces différents courants, la moyenne géométrique des deux sections efficaces de capture est fixée à  $10^{-16} \text{ cm}^2$ . Des sections efficaces égales pour les électrons et les trous signifient que le maximum du courant d'obscurité (c'est-à-dire du taux de génération) s'obtient pour un niveau  $E_T$  proche du milieu de la bande interdite. En revanche, lorsque les sections efficaces sont différentes, le maximum est décalé. Si la section efficace de capture des électrons est plus importante, le maximum se trouvera dans la partie inférieure de la bande interdite, permettant de compenser le taux d'émission plus faible des trous qui en découle par une proximité plus grande avec la bande de valence. Si au contraire c'est celle

des trous qui est plus importante, le maximum se situera dans la partie supérieure de la bande interdite, pour compenser le taux d'émission plus faible des électrons.

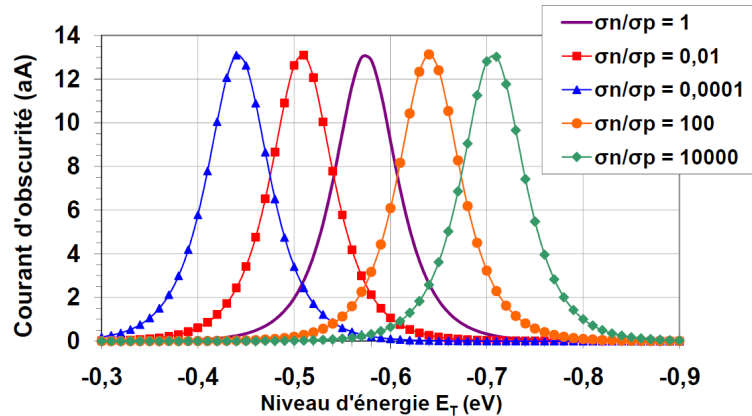


FIG. 4.1 – Courant d'obscurité (en aA) généré à 60°C par un atome métallique dans un pixel, en fonction du niveau d'énergie  $E_T$ , pour différents rapports de sections efficaces de capture  $\sigma_n/\sigma_p$ . L'effet du champ électrique sur le taux de génération est négligé. La section efficace de capture moyenne est fixée à  $10^{-16}$  cm<sup>2</sup>, et les vitesses thermiques des électrons et des trous considérées comme égales.

Quand on s'approche de la bande de conduction et que  $e_n \gg e_p$ , alors la génération égale l'émission de trous,  $g \simeq e_p$  (Eq. 4.2). En revanche, quand on s'approche de la bande de valence et que  $e_p \gg e_n$ , la génération égale l'émission d'électrons,  $g \simeq e_n$ . La Fig. 4.2 illustre bien cette dépendance. En effet, le taux de génération est limité par l'émission la plus lente. Quand une charge est émise par le niveau profond, il faut attendre que le niveau émette la charge de signe opposée pour pouvoir à nouveau procéder à un cycle de génération. Le maximum du courant de génération en fonction de  $E_T$  se situe là où les deux taux d'émission sont égaux, en accord avec les réflexions menées dans la référence [103].

## 4.2 Pics de courant d'obscurité quantifié

Dans une première observation effectuée à 45°C sur un capteur d'image contaminé par de l'or implanté, différents niveaux de gris, du noir jusqu'au blanc, peuvent être distingués (Fig. 4.3(b)). Ces niveaux semblent être quantifiés puisqu'il n'y a pas de réelle continuité dans l'échelle des gris. Sur un capteur de référence n'ayant pas reçu de contamination métallique la majorité des pixels apparaît noire, et on distingue seulement certains d'entre eux qui sont plus clairs, voire blancs (Fig. 4.3(a)).

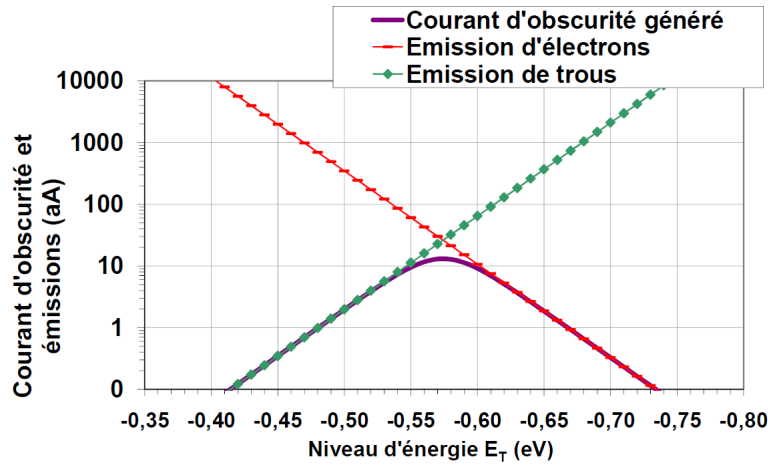
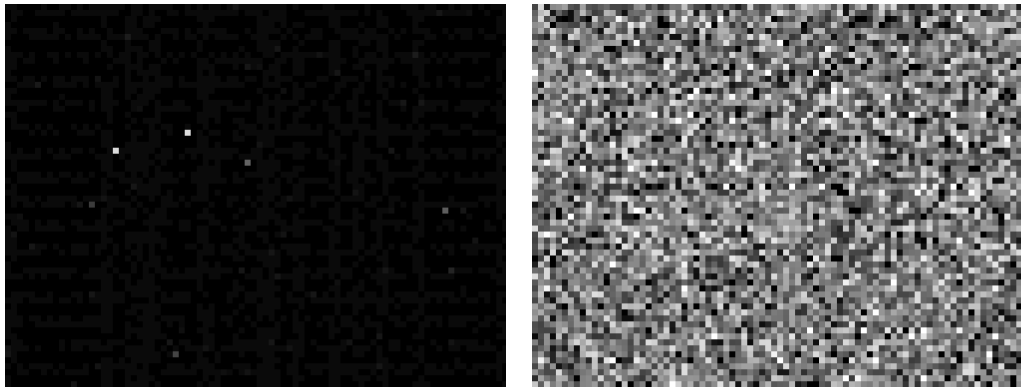


FIG. 4.2 – Courant d'obscurité (en aA) généré et émission d'électrons et de trous, en fonction du niveau d'énergie du niveau profond  $E_T$ . Les deux sections efficaces sont prises égales à  $10^{-16}$  cm<sup>2</sup>, et les vitesses thermiques identiques.



(a) Photographie prise par un capteur de référence non contaminé.

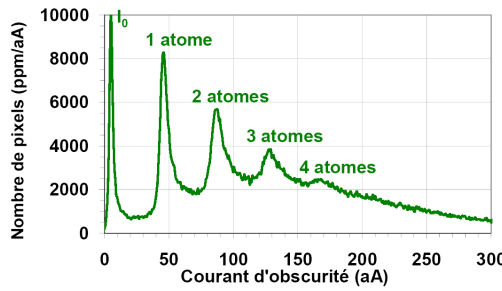
(b) Photographie prise par un capteur contaminé par implantation d'or à  $10^{11}$  at.cm<sup>-2</sup>.

FIG. 4.3 – Comparaison de photographies prises à 45°C dans l'obscurité par des capteurs d'image non contaminé (a) et contaminé avec de l'or (b).

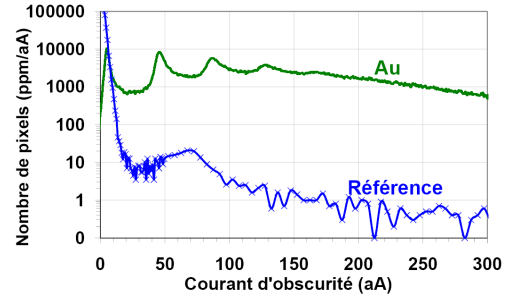
Représentons différemment ces résultats sous forme d'histogramme du nombre de pixels en fonction du courant d'obscurité. L'apparition de pics également espacés les uns des autres à 45°C est assez claire sur la Fig. 4.4(a). La Fig. 4.4(b) compare cet histogramme avec celui de la référence. On retrouve ici un résultat similaire à l'observation de courant quantifié sur la technologie CCD [45] évoquée dans le chapitre 2 (Fig. 2.9 page 60), et on

peut en faire une interprétation identique :

- Le premier pic apparent (ici avec l'amplitude la plus grande) contient les pixels non contaminés dans lesquels est généré le courant d'obscurité intrinsèque  $I_0$ , commun à tous les pixels de la matrice imageur (génération bande à bande, défauts résiduels et d'interface, etc.).
- Le second pic correspond aux pixels qui contiennent un atome métallique. Il est centré sur la valeur du courant d'obscurité généré par un atome, à la température de 45°C et dans les conditions de champ électrique qui existent dans la photodiode.
- Le troisième pic est associé aux pixels contenant deux atomes du même contaminant. Il est centré sur un courant d'obscurité double de celui généré par un atome.
- Ainsi de suite pour les pics observables suivants.



(a) Histogramme en échelle linéaire.



(b) Histogramme en échelle logarithmique, pour comparaison avec l'histogramme issu d'un capteur de référence.

FIG. 4.4 – Histogrammes à 45°C du courant d'obscurité d'un capteur d'image contaminé avec de l'or implanté à une dose de  $10^{11}$  at.cm<sup>-2</sup>. Des pics équidistants apparaissent.

Le pic associé à  $N$  atomes métalliques présents dans un pixel est centré sur le courant d'obscurité  $I_{dark,N}$  :

$$I_{dark,N} = I_0 + NI_{dark,1}, \quad (4.13)$$

avec  $I_{dark,1}$  défini à partir de l'Eq. 4.8 avec  $N = 1$  :

$$I_{dark,1} = q\lambda(\vec{E})g. \quad (4.14)$$

Pour une matrice de pixels contaminée, les atomes du contaminant métallique se répartissent a priori de façon aléatoire sur les pixels. Chaque atome est localisé dans un seul pixel et contribue à son courant d'obscurité. Il ne

peut pas être considéré comme présent dans deux pixels à la fois. Un pixel présente donc une certaine probabilité de ne pas contenir d'atome métallique, une autre probabilité d'en contenir un, une autre probabilité de contenir deux atomes, etc. La loi de Poisson est la loi statistique qui vient naturellement pour décrire ce type de répartition [69], [104]. Nous verrons que c'est effectivement ce que l'on observe expérimentalement. Il est cependant possible d'imaginer des cas particuliers de contamination ne suivant pas ce type de loi statistique, dans le cas de molécules polyatomiques ou d'agrégats de plusieurs dizaines d'atomes métalliques contaminant les pixels par exemple. Un cas réel de ce type lors d'une contamination accidentelle sera décrit dans la section 4.4. Pour rappel, la loi de Poisson définit la probabilité d'avoir un nombre  $N$  d'atomes selon l'Eq. 2.15 :  $P_N(X) = (X^N/N!) \exp(-X)$ , avec  $X$  le nombre moyen d'atomes par pixel.

Pour la modélisation de ces pics de courant d'obscurité, nous avons choisi dans un premier temps, de représenter chaque pic par une gaussienne centrée sur la valeur du courant d'obscurité calculé  $I_{dark,N}$ , et dont l'écart-type est fixé de façon empirique selon la relation [69] :

$$\sigma_N = \sqrt{\sigma_0^2 + N\sigma_T^2}, \quad (4.15)$$

où  $\sigma_0$  est l'écart-type du pic intrinsèque et  $\sigma_T$  est la contribution du contaminant métallique à l'élargissement de son écart-type. Cette relation est proposée par McColgin dans le cas des imageurs CCD [69] et nous la considérons comme satisfaisante de prime abord pour la modélisation des pics obtenus sur les capteurs d'image CMOS que nous étudions. En effet, elle prend en compte l'élargissement apparent des pics en fonction du nombre d'atomes métalliques contenus dans le pixel. La fonction représentant le  $N$ -ième pic est donnée par le produit de la fonction de Poisson pour le nombre  $N$  par cette gaussienne et par un facteur de normalisation  $A$  qui intervient pour ajuster l'amplitude et ramener l'intégrale de l'histogramme au nombre total de pixels mesurés, la loi de Poisson et la gaussienne étant normalisées à l'unité :

$$f_N(I) = A \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_N} P_N(X) \exp\left(\frac{-(I - I_{dark,N})}{2\sigma_N^2}\right). \quad (4.16)$$

La simulation de l'histogramme de DCS est donc une fonction du courant d'obscurité  $F(I)$ , somme des gaussiennes associées à chaque pic et exprimée par :

$$F(I) = \sum_{N=0}^{\infty} f_N(I) = A \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{P_N(X)}{\sigma_N} \exp\left(\frac{-(I - I_{dark,N})}{2\sigma_N^2}\right). \quad (4.17)$$

Nous allons maintenant appliquer ce formalisme au cas des contaminations volontaires, en or, tungstène et molybdène.

### 4.3 Détection de Au, W et Mo introduits volontairement

Nous rappelons qu'il est admis que l'or présente deux niveaux profonds, l'un accepteur situé à  $E_c - 0,55$  eV et l'autre donneur situé à  $E_v + 0,34$  eV [39] (voir sous-section 1.2.5). Le molybdène et le tungstène introduisent chacun un niveau donneur. Pour l'or, nous considérerons le niveau accepteur car le niveau donneur situé à  $E_v + 0,34$  eV doit générer un courant d'obscurité négligeable par rapport à celui généré par le niveau accepteur qui est situé en milieu de bande interdite (Fig. 4.1).

Pour le tungstène, nous complétons les données avec la section efficace de capture pour électrons présentée dans [105] et pour le molybdène, nous considérons la référence [106] pour ce même paramètre. Les valeurs des énergies d'activation des niveaux donneur du tungstène et du molybdène sont également confirmées par nos propres mesures DLTS présentées dans le chapitre précédent. La Fig. 4.5 montre la position de ces niveaux profonds dans la bande interdite, et la Tab. 4.2 regroupe leurs énergies d'activation et leurs sections efficaces de capture.

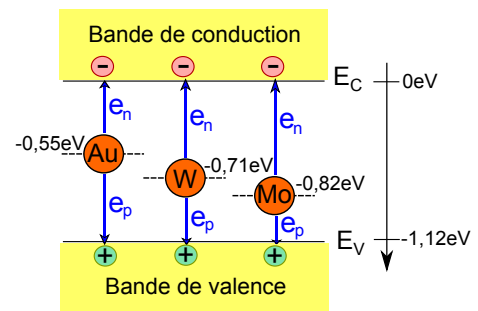


FIG. 4.5 – Représentation des niveaux profonds introduits par une contamination métallique en Au, W, et Mo.

Elément	Type	$E_T$ (eV)	$\sigma_n$ (cm <sup>2</sup> )	$\sigma_p$ (cm <sup>2</sup> )	Réf.
Au	Accepteur	-0,55	$1,4 \cdot 10^{-16}$	$7,6 \cdot 10^{-15}$	[39]
Mo	Donneur	-0,82	$1,6 \cdot 10^{-14}$	$1,0 \cdot 10^{-15}$	[39], [106]
W	Donneur	-0,71	$4,8 \cdot 10^{-15}$	$5,0 \cdot 10^{-16}$	[39], [53], [105]

TAB. 4.2 – Energies d'activation et sections efficaces de capture des niveaux profonds introduits par l'or, le molybdène, et le tungstène.

Pour les mesures de courant d'obscurité sur les pixels contaminés en Au, W, ou Mo, des temps d'intégration  $T_{long}$  de 67 ms à 82 ms et  $T_{short}$  de 400  $\mu$ s ont été utilisés. Le gain électronique était égal à 1 ou 4, selon les limites de saturation. La taille des pixels contaminés en or est de 2,2  $\mu$ m, et celle des pixels implantés avec du tungstène ou du molybdène est de 1,75  $\mu$ m de côté.



### 4.3.1 L'or

L'analyse des résultats DCS obtenus sur l'imageur contaminé par de l'or sur la Fig. 4.4(a) confirme que l'espacement entre deux pics correspond bien au courant de génération produit par un atome d'or. En effet, on peut le calculer précisément à partir de l'Eq. 4.8 en prenant  $N = 1$  et  $\lambda(\vec{E}) = 1,50$ . Le résultat de la simulation basée sur l'Eq. 4.17 est présenté en rouge sur la Fig. 4.6, superposé à la courbe expérimentale (en bleu). Un nombre moyen d'environ 1,9 atomes par pixel est utilisé pour obtenir la bonne distribution.

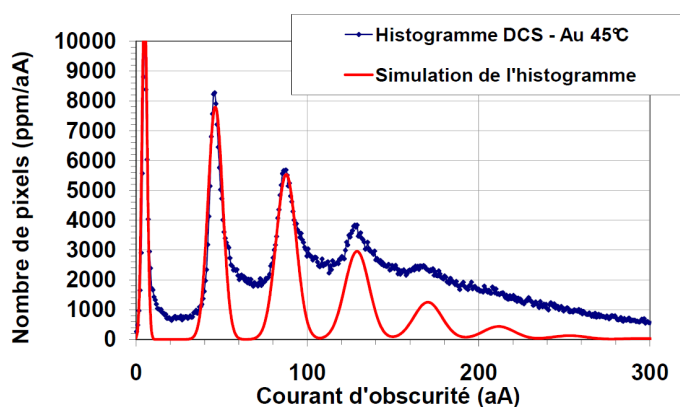


FIG. 4.6 – Histogramme à 45°C du courant d'obscurité d'un capteur d'image contaminé avec de l'or implanté à une dose de  $10^{11}$  at.cm $^{-2}$ , et simulation correspondante en utilisant l'Eq. 4.17.

Les paramètres du niveau profond, énergie d'activation  $E_T$  et sections efficaces de capture  $\sigma_n$  et  $\sigma_p$ , ainsi que les conditions de l'environnement, température  $T$  et facteur d'amplification  $\lambda(\vec{E})$ , définissent  $I_{dark,N}$  selon l'Eq. 4.13. Le courant d'obscurité intrinsèque  $I_0$  et le facteur d'amplification  $\lambda(\vec{E})$  sont ajustés pour permettre la superposition en abscisse des pics simulés avec les pics mesurés. On retrouve avec  $I_0$  les valeurs attendues de la mesure du courant intrinsèque sur une plaque référence, de l'ordre de 5 aA par pixel à 45°C, pour une technologie standard. Le facteur  $\lambda(\vec{E}) = 1,50$  est également celui auquel on peut s'attendre pour les valeurs du champ électrique qui règne dans le pixel. Pour un champ moyen attendu de  $10^4$  à  $10^5$  V.cm $^{-1}$ , le facteur d'amplification  $\lambda(\vec{E})$  doit être compris entre 1 et 2 [30], [107]. Le nombre moyen d'atomes par pixel  $X$  et le facteur de normalisation  $A$  sont ajustés pour retrouver l'amplitude des pics.  $X$  permet de déduire par ailleurs la concentration en volume du contaminant, en le divisant par le volume connu du pixel. Comme expliqué précédemment, il faut adapter  $A$  en fonction du nombre total de pixels mesurés, par exemple 2 millions, ou bien

300 000 comme dans le cas présent. Cela permet de reproduire l'amplitude des pics observée à quelques pourcents près. Enfin  $\sigma_0$  et  $\sigma_T$  définissent la largeur des gaussiennes à mi-hauteur permettant de retrouver au mieux la forme des pics (Eq. 4.15). L'explication physique de l'origine de la largeur de ces pics de courant d'obscurité et de la présence de la queue de distribution contenant les pixels dont le courant d'obscurité est fortement amplifié fera l'objet de la fin de ce chapitre. En effet, sur la Fig. 4.6, l'histogramme de la simulation est fortement amorti au-delà de 200 aA par rapport à la mesure. De plus, le nombre de pixels présent entre les pics est largement sous-estimé.

Les valeurs des paramètres de simulation utilisés dans l'étude des histogrammes obtenus dans le cas de l'or implanté à  $10^{11}$  at.cm<sup>-2</sup> et pour trois différentes températures sont rassemblées dans le Tab. 4.3.

	A	I <sub>0</sub>	$\sigma_0$	$\sigma_T$	X	$\lambda(\vec{E})$
40°C	300 000	4,5	1,2	3	1,9	1,45
50°C	300 000	7	2	5	1,9	1,58
60°C	300 000	12	4,5	10	2,0	1,78

TAB. 4.3 – Valeurs à 40°C, 50°C, et 60°C, des paramètres utilisés pour la simulation de l'histogramme du courant d'obscurité généré par l'or implanté.

Ainsi, comme le montre la Fig. 4.7, lorsque l'on augmente la température, le taux de génération du niveau profond introduit par le contaminant métallique augmente en suivant l'Eq. 4.8. On peut observer le déplacement correspondant des pics de courant d'obscurité vers les plus forts courants. Leur amplitude diminue et ils s'élargissent avec la température (Fig. 4.7). De la Tab. 4.3, il faut retenir que les valeurs de  $\lambda(\vec{E})$  restent comprises entre 1,4 et 1,8 et semblent augmenter avec la température, si l'on veut retrouver la position des pics dans le cadre du modèle simplifié décrit ci-dessus. La section 4.5 montrera que l'évolution de  $\lambda(\vec{E})$  avec la température et le champ électrique est en fait plus complexe.

Quand on augmente la dose de contaminant implanté, le nombre moyen d'atomes par pixel augmente, comme le confirme l'évolution de l'amplitude des pics de courant quantifié (Fig. 4.8). On observe que l'amplitude des premiers pics diminue et que celle des pics suivants augmente. La plus forte dose d'or correspond à une moyenne d'environ 10 atomes de contaminant par pixel. La somme des pics résultante induit un large pic, comme le montre la Fig. 4.9 où l'histogramme mesuré et sa simulation sont représentés, ainsi que la série de pics quantifiés à l'origine du large pic effectivement observé.

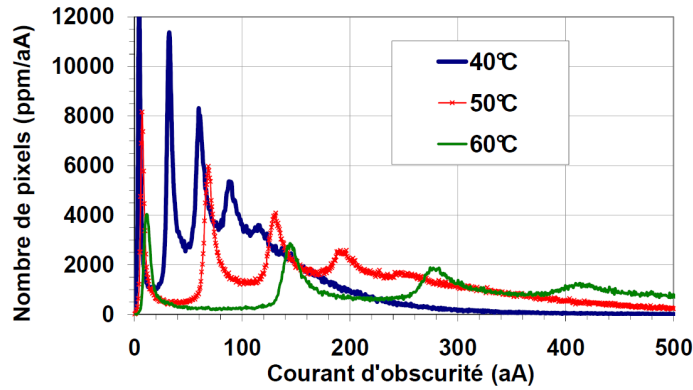


FIG. 4.7 – Histogrammes du courant d'obscurité d'un capteur d'image contaminé avec de l'or implanté à une dose de  $10^{11}$  at.cm $^{-2}$ , à trois différentes températures. On voit clairement le déplacement des pics de courant quantifié avec la température, accompagné de leur élargissement et de leur écrasement.

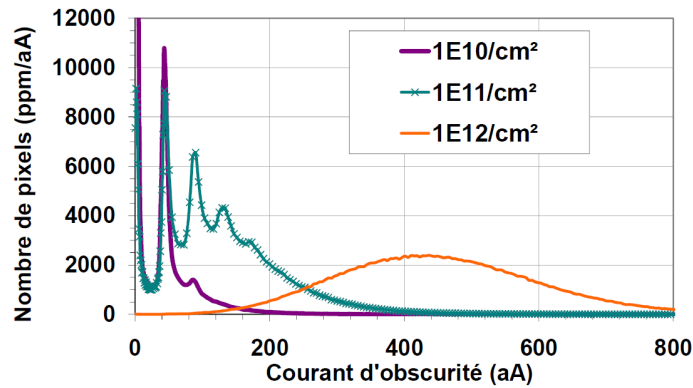


FIG. 4.8 – Histogrammes à 45°C du courant d'obscurité d'un capteur d'image contaminé avec de l'or implanté, et à trois différentes doses.

Les concentrations en volume du niveau accepteur de l'or selon la dose implantée sont déduites du nombre moyen d'atomes par pixel  $X$  issu de ces simulations (Fig. 4.10). La dose de  $10^{10}$  at.cm $^{-2}$  donne  $X \simeq 0,48$  atome par pixel soit  $1,4 \cdot 10^{11}$  at.cm $^{-3}$ , la dose de  $10^{11}$  at.cm $^{-2}$  correspond à  $X \simeq 1,94$  atome par pixel soit  $5,7 \cdot 10^{11}$  at.cm $^{-3}$ , et la dose de  $10^{12}$  at.cm $^{-2}$  à  $X \simeq 10,73$  atomes par pixel soit  $3,15 \cdot 10^{12}$  at.cm $^{-3}$ .

L'étude sur l'or constitue un cas d'école avec des pics clairement identifiables permettant de retrouver les caractéristiques du métal introduit et donc de valider le modèle.

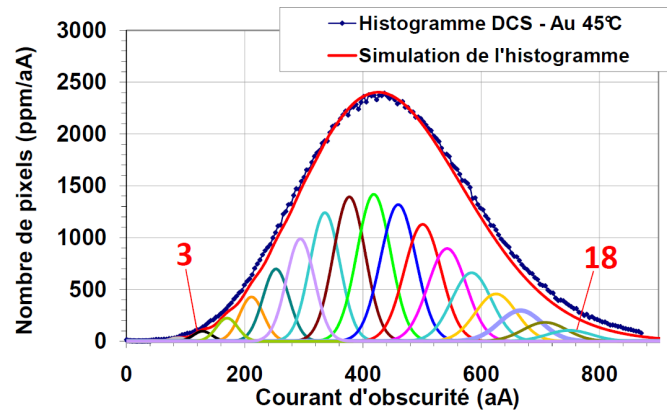


FIG. 4.9 – Histogramme à 45°C du courant d'obscurité d'un capteur d'image contaminé avec de l'or implanté à une dose de  $10^{12}$  at.cm<sup>-2</sup>. La série de pics de courant d'obscurité quantifiés contribuant au large pic observé est représentée (entre le troisième et le dix-huitième pic).

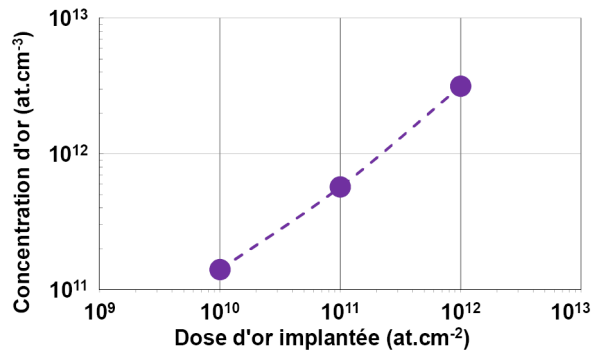


FIG. 4.10 – Concentration en volume du niveau accepteur de l'or implanté en fonction de la dose.

### 4.3.2 Le tungstène

Des pics de courant quantifié sont également observés dans le cas de capteurs d'image contaminés par implantation de tungstène (Fig. 4.11). Cependant, ces pics ne sont distingués que pour la plus faible dose,  $10^{10}$  at.cm<sup>-2</sup>. Comme le laisse déjà prévoir la Fig. 4.11 où les pics apparaissent plus rapprochés en comparaison aux Figs. 4.7 et 4.8, pour les doses supérieures la quantification disparaît, les pics ne se différenciant plus (non représenté ici). La Fig. 4.11 montre le déplacement des pics avec la température, les histogrammes de courant d'obscurité obtenus à 45°C, 55°C et 65°C étant tracés.

Après application du formalisme développé précédemment, la simulation de cet histogramme à 60°C est fidèle à la mesure réalisée (Fig. 4.12). L'espacement entre les pics correspond bien au courant d'obscurité généré par

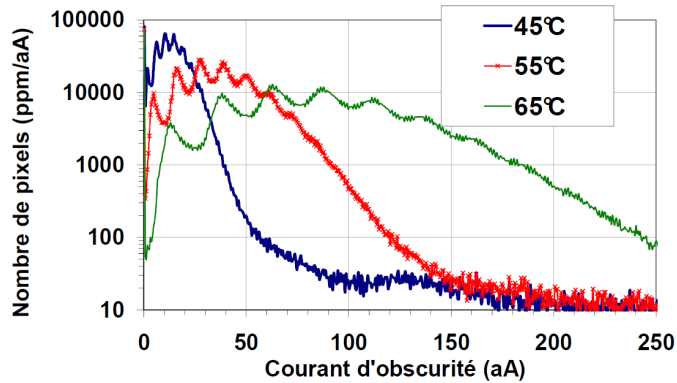


FIG. 4.11 – Histogrammes du courant d'obscurité d'un capteur d'image contaminé avec du tungstène implanté à une dose de  $10^{10}$  at.cm $^{-2}$ , à trois différentes températures.

un atome de tungstène dans les conditions de température et de champ électrique du pixel. Comme dans le cas de l'or, nous utilisons pour simuler l'histogramme l'énergie d'activation et les sections efficaces du niveau profond répertoriées dans le Tab. 4.2, ici le niveau donneur du tungstène. On remarque que les pics sont plus rapprochés que dans le cas de l'or. Cette observation découle naturellement du fait que ce niveau étant plus éloigné du milieu de la bande interdite, il génère moins de courant d'obscurité que le niveau accepteur de l'or (Eq. 4.8). Si l'or avait déjà été détecté par spectroscopie de courant d'obscurité sur des dispositifs CCD [45], l'observation de pics dus à des diffuseurs plus lents comme le tungstène n'a jamais été publiée à notre connaissance. Une concentration égale à  $1,8 \cdot 10^{12}$  at.cm $^{-3}$ , soit environ une moyenne de 3,1 atomes électriquement actifs par pixel, correspond à l'histogramme. D'autre part, un facteur  $\lambda(\vec{E})$  de 1,52 permet de retrouver la position des pics avec beaucoup de précision. Diffuseur très lent (Fig. 3.1), le tungstène devrait se trouver dans une concentration de plusieurs ordres de grandeur supérieure à celle de l'or, avec un nombre relativement élevé d'atomes par pixel puisqu'il diffuse moins profondément (Figs. 3.22(a) et 3.22(b) page 101). Cependant, et contrairement au cas de l'or, une partie du tungstène se trouve potentiellement sous une autre forme que les atomes individuels, et n'est pas électriquement active ou alors présente une activité électrique différente de celle attendue pour des atomes de tungstène [53].

Pour les doses de tungstène supérieures, l'exploitation de l'histogramme mesuré est donc moins facile. Pour la dose la plus forte de  $10^{12}$  at.cm $^{-2}$ , le courant mesuré sur les pixels sature même pour les faibles temps d'intégration, l'information ne peut être extraite et la mesure DCS est impossible. La Fig. 4.13 montre l'histogramme obtenu à 65°C dans le cas de la dose intermédiaire implantée de  $10^{11}$  at.cm $^{-2}$ . Une première partie de la distribution

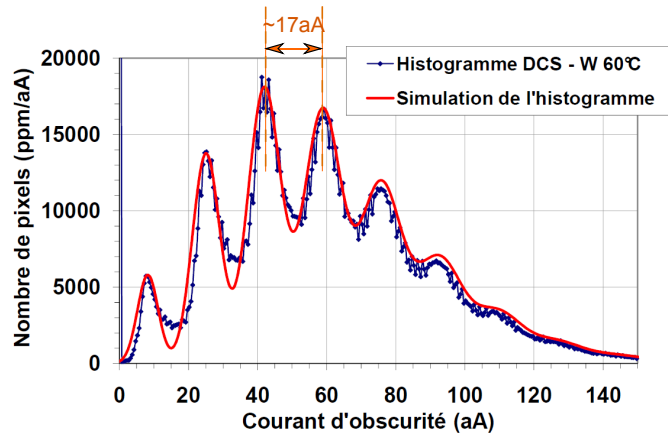


FIG. 4.12 – Histogramme à  $60^{\circ}\text{C}$  du courant d'obscurité d'un capteur d'image contaminé avec du tungstène implanté à une dose de  $10^{10}$   $\text{at.cm}^{-2}$ , et simulation correspondante en utilisant l'Eq. 4.17.

contient un large pic centré sur environ 150 aA. En utilisant les mêmes paramètres que pour la modélisation des pics pour la faible dose (Fig. 4.12), on peut simuler cette partie de l'histogramme en considérant une dose de  $3,5 \cdot 10^{12}$   $\text{at.cm}^{-3}$ , soit environ 6,1 atomes par pixel. Cependant, le courant d'obscurité d'une large partie des pixels est plus important et pour éviter la saturation, il faut diminuer les temps d'intégration utilisés, ce qui entraîne une perte en résolution. Cela explique la disparition des pics discrets. On remarque aussi un second pic large autour de 370 aA, dont l'activité électrique associée de génération et le suivi en température n'ont pas pu être reliés au niveau donneur du tungstène.

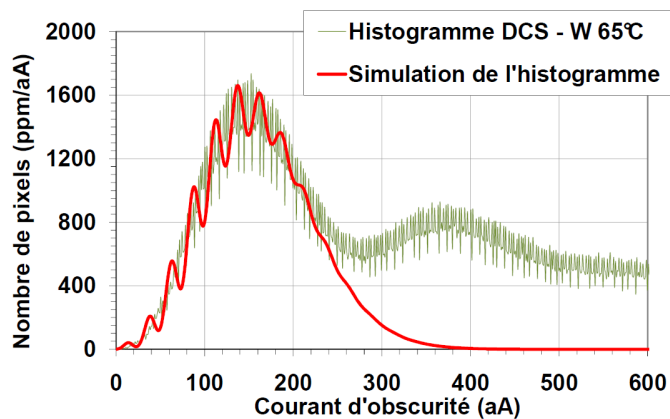


FIG. 4.13 – Histogramme à  $65^{\circ}\text{C}$  du courant d'obscurité d'un capteur d'image contaminé avec du tungstène implanté à une dose de  $10^{11}$   $\text{at.cm}^{-2}$ , et simulation correspondante en utilisant l'Eq. 4.17.

### 4.3.3 Le molybdène

Dans le cas du molybdène et pour observer la quantification du courant d'obscurité qui lui est associée, il s'avère nécessaire à la fois d'optimiser les conditions de mesure pour augmenter la résolution en aA, et de faire les mesures à plus haute température. En effet, la mesure à 65°C ne donne qu'un large pic (Fig. 4.14). On peut raisonnablement penser que ce pic est la résultante de pics quantifiés mais non distinguables, comme déjà observé sur la Fig. 4.9 pour la forte dose d'or, et que l'information qui nous intéresse, la signature des atomes de molybdène en termes de courant d'obscurité généré, est bien présente mais noyée.

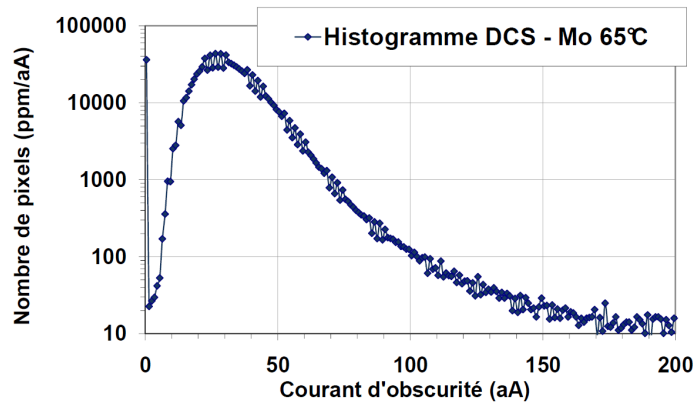


FIG. 4.14 – Histogramme à 65°C du courant d'obscurité d'un capteur d'image contaminé contenant du molybdène implanté à la dose de  $10^{10}$  at.cm<sup>-2</sup>.

En choisissant  $T_{long} = 400$  ms et un gain de 20, et en mesurant au-delà de 65°C, une amorce de pics a pu être observée (Fig. 4.15). Il s'agit plutôt d'épaulements et les pics sont supposés tellement rapprochés les uns des autres que la résolution ne suffit plus à les séparer. Néanmoins la simulation de l'histogramme est à nouveau satisfaisante en utilisant les paramètres du niveau donneur du molybdène indiqués dans le Tab. 4.2. La section efficace de capture pour les électrons a pourtant dû être adaptée. Le facteur  $\lambda(\vec{E})$  étant fixé à 1,49, comme dans le cas précédent du tungstène, la section efficace de capture doit être égale à  $3,0 \cdot 10^{-14}$  cm<sup>2</sup>, et non  $1,6 \cdot 10^{-14}$  cm<sup>2</sup>, pour retrouver la position des pics expérimentaux. Néanmoins cette valeur reste très acceptable et plausible quand on sait que la section efficace est toujours déterminée avec une incertitude significative (facteur 2 relativement faible). Il faut aussi noter que la valeur de  $1,6 \cdot 10^{-14}$  cm<sup>2</sup> ne fait pas l'unanimité dans la littérature et les valeurs diffèrent d'un ordre de grandeur environ d'après les études précédentes [106].

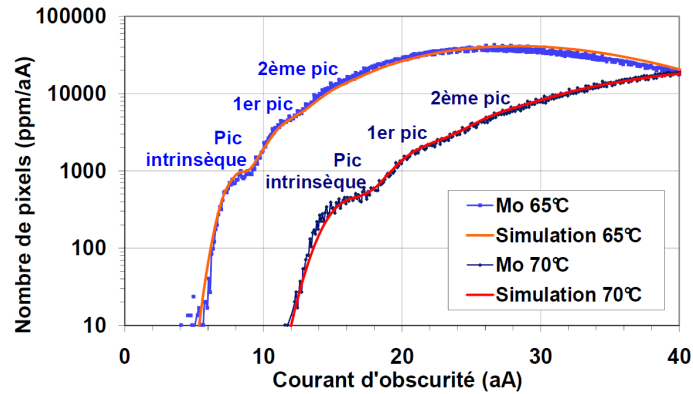


FIG. 4.15 – Histogrammes à 65°C et 70°C du courant d'obscurité d'un capteur d'image contaminé avec du molybdène implanté à une dose de  $10^{10}$  at.cm $^{-2}$ , et simulations correspondantes en utilisant l'Eq. 4.17.

La technique DCS permet donc de remonter à une valeur de section efficace de capture d'électrons du molybdène dans le silicium, dans les conditions de nos mesures : température, champ électrique et structure du pixel, avec une grande précision (distribution réelle de  $\lambda(\vec{E})$  vue par la suite dans la section 4.5). Le nombre moyen d'atomes par pixel correspondant aux deux histogrammes de la Fig. 4.15 est égal à 6,35, équivalent à une concentration de  $3,65 \cdot 10^{12}$  at.cm $^{-3}$ .

Ici encore, pour les doses supérieures, et dans une plus grande mesure étant donné la difficulté d'observation déjà importante des pics pour la dose la plus faible, les histogrammes sont impossibles à mesurer. A titre d'exemple, une photographie prise dans l'obscurité pour un capteur implanté avec une dose de  $10^{12}$  at.cm $^{-2}$  de Mo est présentée dans la Fig. 4.16. Les pixels apparaissent quasiment tous très blancs (saturation) même pour un temps d'intégration très faible de 5 ms.

#### 4.3.4 Comparaison des signatures de Au, W et Mo

Le courant d'obscurité généré par un atome de chacun de ces contaminants a été calculé entre 30°C et 70°C et proposé dans le Tab. 4.4. Ici  $\lambda(\vec{E})$  est pris égal à 1 dans tous les cas. Par exemple, et dans ces conditions, si l'on fixe le seuil de pixel blanc à 100 aA à 60°C, 2 atomes d'or électriquement actifs suffiraient à rendre un pixel blanc, alors que 10 atomes de tungstène ou bien 77 atomes de molybdène devraient être présents dans le pixel pour un même résultat. Ce courant d'obscurité généré par un atome métallique sur un intervalle de température donné peut être considéré comme la signature du contaminant.



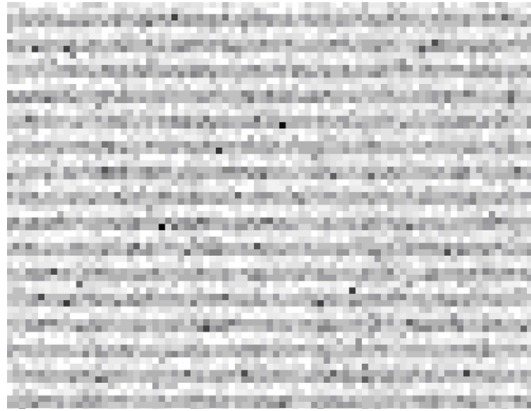


FIG. 4.16 – Photographie prise à 45°C dans l'obscurité par un capteur contaminé avec une dose de  $10^{12}$  at.cm<sup>-2</sup> de Mo, après un temps d'intégration de 5 ms.

Température	30°C	40°C	50°C	60°C	70°C
Courant d'obscurité généré (aA)					
Au	9,2	19,4	38,8	74,9	139,2
W	0,8	2,0	4,9	11,1	24,2
Mo	0,1	0,2	0,5	1,3	3,1

TAB. 4.4 – Courant d'obscurité en aA généré par un atome métallique d'or, de tungstène, et de molybdène pour des températures comprises entre 30°C et 70°C.

Les histogrammes obtenus à 65°C pour l'or à  $10^{11}$  at.cm<sup>-2</sup>, le tungstène et le molybdène à  $10^{10}$  at.cm<sup>-2</sup> sont comparés dans la Fig. 4.17. On voit notamment sur la figure les queues de distribution à fort courant des histogrammes pour le cas du W et du Mo, qui s'étendent largement au-delà de 200 aA. Ces pixels échappent à notre modélisation et nous verrons comment la prise en compte de l'amplification causée par le champ électrique peut apporter une réponse à ces imperfections.

Ainsi, si la détection du molybdène semble plus délicate à cause des limites de résolution de la mesure DCS, celle de l'or et du tungstène introduits par implantation dans les capteurs d'image CMOS est bien mise en évidence par la technique avec, on le verra au chapitre 5, des capacités de détection significativement meilleures que la DLTS [108].

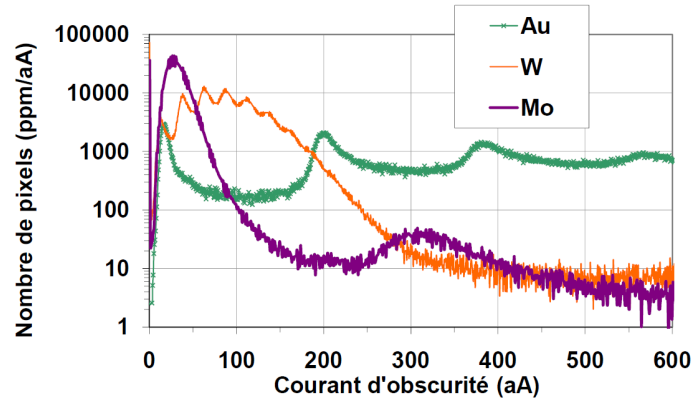


FIG. 4.17 – Comparaison à  $65^{\circ}\text{C}$  des histogrammes du courant d'obscurité de capteurs d'image contaminés avec de l'or implanté à une dose de  $10^{11}$   $\text{at.cm}^{-2}$ , du tungstène et du molybdène implantés à une dose de  $10^{10}$   $\text{at.cm}^{-2}$ .

## 4.4 Identification du W introduit accidentellement

Ces mesures à partir de contaminations volontaires ont donc permis d'obtenir les signatures précises des niveaux profonds introduits, à partir de mesures à plusieurs températures. En effet, l'espacement entre deux pics correspond au courant d'obscurité généré par un atome de contaminant. C'est une information de qualité qui doit permettre lors d'une crise de rendement de remonter au contaminant responsable, à partir de sa signature en termes de courant d'obscurité. Ainsi, nous présentons comment un cas de contamination accidentelle associée au tungstène a pu être résolu [109].

Lors d'une crise, les capteurs d'image ont présenté un nombre anormalement élevé de pixels blancs sur un nombre de plaques significatif. En l'occurrence, ce nombre a été multiplié par 15 par rapport au nombre de référence, comme illustré dans la Fig. 4.18. Un contaminant métallique est l'un des candidats les plus sérieux pour expliquer cette augmentation du nombre de pixels blancs. Une première mesure DLTS réalisée sur une jonction N+/P contaminée avait donné un spectre plat (Fig. 3.32 page 110). Sachant que la limite de détection de la technique sur les jonctions N+/P est de l'ordre de  $10^{12}$   $\text{at.cm}^{-3}$ , si un contaminant métallique est présent il doit l'être en concentration inférieure. Cette mesure DLTS a été présentée à la fin du chapitre précédent pour montrer que la limite de détection de la DLTS n'était pas suffisante dans ce cas.

Bien que cette augmentation du nombre de pixels blancs soit bien inférieure à celle introduite par la contamination volontaire des pixels (Fig. 4.18),

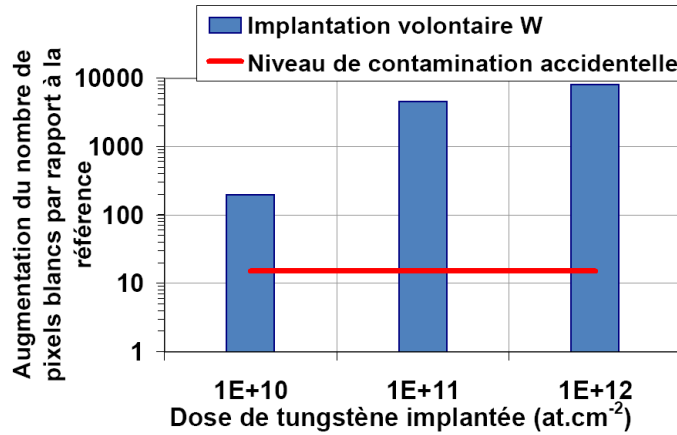


FIG. 4.18 – Augmentation du nombre de pixels blancs à 45°C comparé à celui d'un capteur non contaminé, pour les trois doses de tungstène implantées et pour la contamination d'origine inconnue.

elle n'en reste pas moins remarquable sur l'histogramme du courant d'obscurité. Ainsi, la Fig. 4.19 montre l'histogramme DCS pour ce cas de contamination accidentelle, ainsi que celui issu de la contamination volontaire en tungstène, à la température de 60°C.<sup>2</sup> Une corrélation entre ces deux spectres est difficile à établir. En effet, la contamination accidentelle présente un large pic centré sur environ 510 aA alors que la contamination par implantation de W présente une série de pics quantifiés centrée sur environ 60 aA.

Cependant, nous pouvons démontrer que le tungstène est bien à l'origine de cette hausse inattendue du nombre de pixels blancs en considérant deux idées principales.

Premièrement, le déplacement de ce large pic en température suit celui des pics quantifiés dus au tungstène introduit volontairement. Plus précisément, l'évolution de ce pic avec la température présente la même activation thermique que le taux de génération du niveau donneur du tungstène mesuré sur les échantillons délibérément contaminés. Ceci étant connu, il est possible de simuler ce pic par une série de pics de courant quantifié centrée sur le trentième pic (pic qui contiendrait 30 atomes de W). En utilisant les paramètres du niveau donneur du tungstène dans le silicium, déjà utilisés pour l'identification de ce niveau dans le cadre de l'implantation volontaire (Tab. 4.2), et un nombre moyen d'atomes par pixel  $X$  égal à 30 et variant entre 16 et 45 (voir Fig. 4.22), la position en abscisse de l'histogramme mesuré est reproduite pour des températures comprises entre 30°C et 60°C (Fig. 4.20). Tout se

2. Pour le capteur contaminé de façon accidentelle et afin d'optimiser la mesure,  $T_{long}$  a été choisi égal à 200 ms.

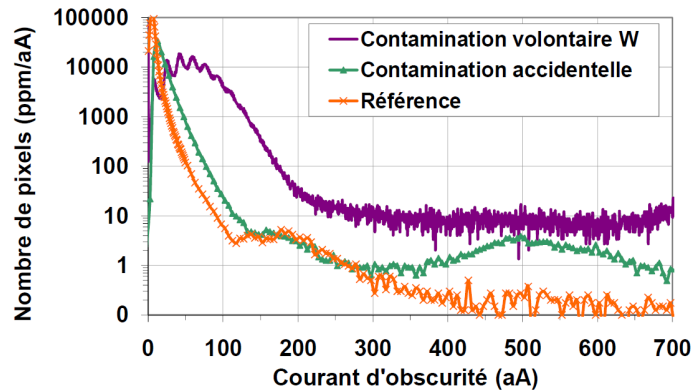


FIG. 4.19 – Histogrammes DCS à  $60^{\circ}\text{C}$  d'un capteur implanté en tungstène, d'un autre capteur contaminé accidentellement, et d'un capteur de référence non contaminé.

passé donc comme si cette signature était celle d'une contamination en tungstène, équivalente en moyenne à 30 atomes par pixel. L'histogramme résultant se présente alors comme la somme de tous ces pics de courant quantifié.

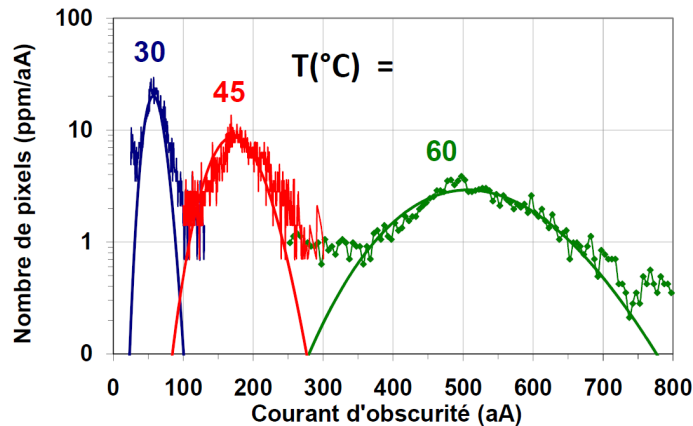


FIG. 4.20 – Histogrammes DCS sur les capteurs contaminés accidentellement à  $30^{\circ}\text{C}$ ,  $45^{\circ}\text{C}$ ,  $60^{\circ}\text{C}$  et simulation pour chaque température. Pour davantage de clarté, seule la partie de l'histogramme contenant le pic est représentée.

Deuxièmement, il faut également appliquer un facteur de normalisation pour ajuster l'amplitude des pics simulés à l'amplitude réelle du pic mesuré (facteur  $A$  de l'Eq. 4.17). En effet, la distribution aléatoire du nombre d'atomes dans les pixels ne suit en réalité une loi de Poisson pour la répartition des atomes que seulement sur 0,06 % des pixels environ. La comparaison du nombre de pixels associés à ce pic avec celui associé à la série de pics issus de l'implantation ionique de W qui affecte tous les pixels met cela en exergue (Fig. 4.19). Dans la Fig. 4.20, les histogrammes simulés à  $30^{\circ}\text{C}$ ,  $45^{\circ}\text{C}$  et  $60^{\circ}\text{C}$ ,

sont superposés à ceux obtenus expérimentalement. Dans tous les cas, les pics sont alors trop proches les uns des autres pour pouvoir être distingués. S'il est maintenant assez clair que cette contamination est liée à des atomes de tungstène, la situation est ici particulière, puisque seule une petite fraction des pixels est contaminée, mais elle l'est par un grand nombre d'atomes à chaque fois.

A partir de ces deux observations, une hypothèse plausible peut être formulée quant au mécanisme de contamination à l'origine de cette hausse soudaine du nombre de pixels blancs. On suppose l'émission de paquets d'atomes de tungstène, sous la forme d'agrégats (« clusters » en anglais), à partir d'un élément intervenant dans le procédé de fabrication des imageurs. Ces agrégats atteignent la surface du pixel. Les atomes se retrouvent alors sous forme individuelle lors de la diffusion au cours des traitements thermiques du procédé de fabrication subis. L'émission de particules chargées ou neutres et de « clusters » métalliques a été observée dans le cas d'une cathode en molybdène avec des agrégats dont la masse correspondait à un nombre maximum de 31 atomes [110]. Des observations similaires ont pu être faites dans le cas d'une cathode recouverte de platine [110]. Bien que jamais observés directement à notre connaissance dans le cas d'une cathode en tungstène, on peut raisonnablement penser que les mêmes phénomènes sont susceptibles de se produire dans ce cas précis. Par exemple, la cathode du module PFG (« Plasma Flood Gun »), utilisée durant les étapes d'implantation ionique, utilise un filament de tungstène (Fig. 4.21). Ce système est utilisé pour compenser l'apparition de charges positives à la surface de la plaque de silicium pendant certaines étapes d'implantation. Pour ce faire, les tranches de silicium sont bombardées par un faisceau d'électrons de basse énergie émis d'un plasma de gaz rare. La cathode du PFG est donc à même d'introduire une contamination en tungstène par l'émission d'agrégats qui se retrouvent alors dans le faisceau d'implantation (Fig. 4.21). Ce module a été finalement reconnu responsable de l'augmentation temporaire du nombre de pixels blancs.

Un nombre moyen de 30 atomes par pixel affectant 0,06 % des pixels correspond à une concentration moyenne dans le volume global de l'ordre de  $1,0 \cdot 10^{10}$  at.cm<sup>-3</sup>. Dans la Fig. 4.22, la largeur à mi-hauteur des pics élémentaires tracés en rouge est volontairement réduite et leur amplitude adaptée pour en visualiser sous le large pic toutes les composantes. Chaque pic correspond à un nombre précis d'atomes de tungstène, allant de 16 à 45 pour les pics significatifs. Cela correspond au nombre d'atomes de tungstène implantés et qui composent statistiquement chacun des agrégats. Chacun de ces atomes produit un courant d'obscurité en accord avec ce qui avait été anticipé dans le Tab. 4.4, l'espacement entre les pics, environ égal à 17 aA, étant identique à celui observé sur les imageurs implantés volontairement (voir la

Fig. 4.12).

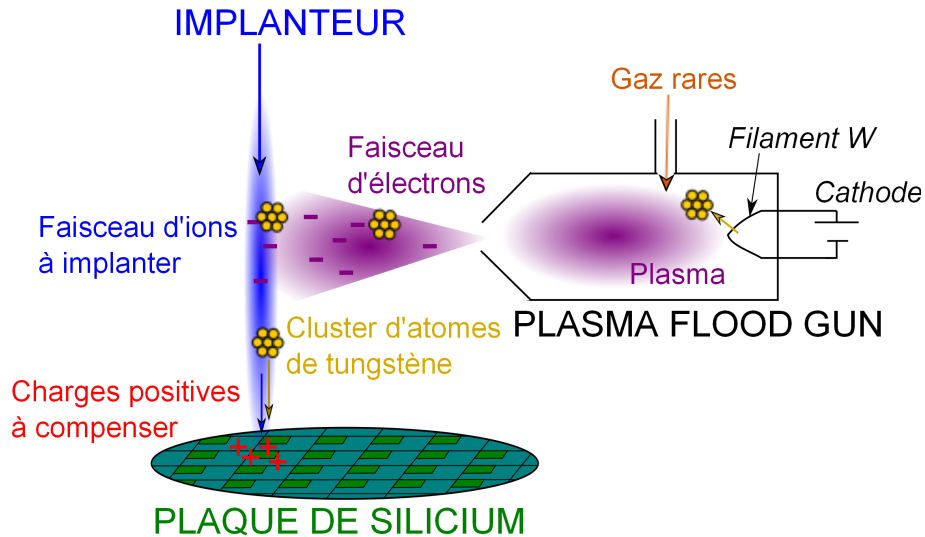


FIG. 4.21 – Schéma du module PFG (« Plasma Flood Gun »). Des agrégats de tungstène seraient émis du filament de la cathode et introduits dans le faisceau d'implantation.

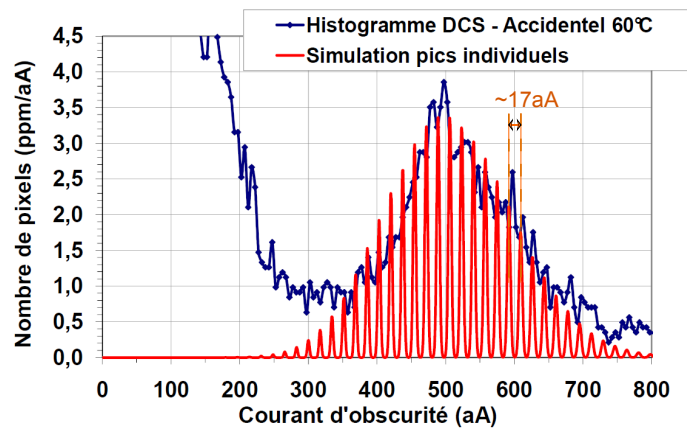
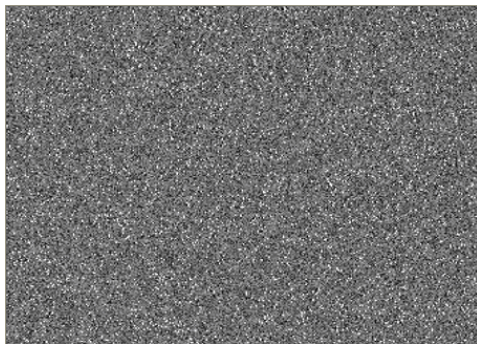


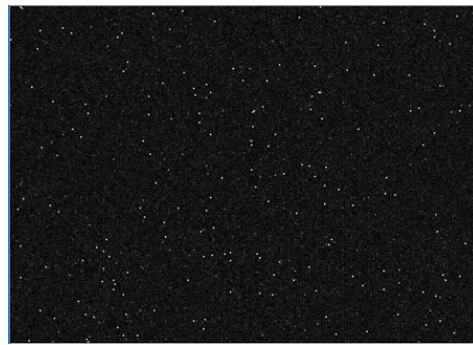
FIG. 4.22 – Histogramme DCS à 60°C d'un capteur contaminé accidentellement, et simulation des pics de courant d'obscurité d'une contamination en tungstène, avec la largeur à mi-hauteur réduite pour faire apparaître les pics associés à un nombre d'atomes compris entre 16 et 45.

Une preuve complémentaire illustrant cette distribution d'agrégats est donnée par la comparaison de photographies prises à 45°C dans l'obscurité, avec un capteur contaminé accidentellement d'une part, et avec un capteur implanté volontairement avec du tungstène d'autre part (Fig. 4.23). Le signal des pixels est intégré pendant 200 ms et le contraste a été adapté de façon à mieux faire ressortir les niveaux de gris sur l'image finale.

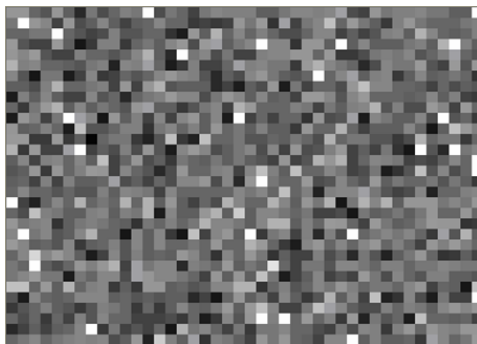
Dans le cas d'une contamination uniforme réalisée par implantation ionique d'atomes de tungstène sur toute la matrice de pixels (répartition de type Poisson), tous les pixels sont affectés et présentent différents niveaux de gris quantifiés, du noir au blanc, directement liés au nombre d'atomes de tungstène contenus dans le pixel. Dans le cas d'une contamination accidentelle par agrégat, seul un nombre limité de pixels a reçu une grande quantité d'atomes de tungstène sous la forme d'agrégats possédant en moyenne 30 atomes. Ceci est confirmé par la statistique sur la photographie avec une densité de pixels blancs d'environ 1000 ppm, ce qui correspond bien à 0,06 %. Les pixels affectés apparaissent très blancs alors que la majorité d'entre eux reste noire. Une illustration de ces deux situations est proposée dans la Fig. 4.24.



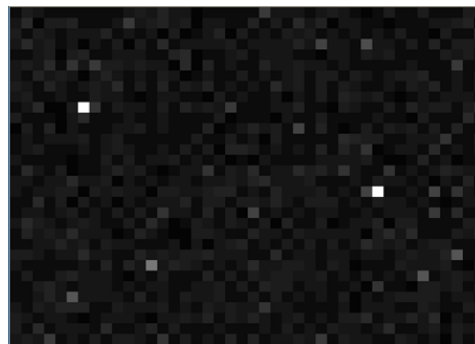
(a) Photographie prise par un capteur contaminé par implantation de tungstène à  $10^{10}$  at.cm<sup>-2</sup>, zoom  $336 \times 256$  pixels.



(b) Photographie prise par un capteur contaminé accidentellement avec du tungstène, zoom  $336 \times 256$  pixels.

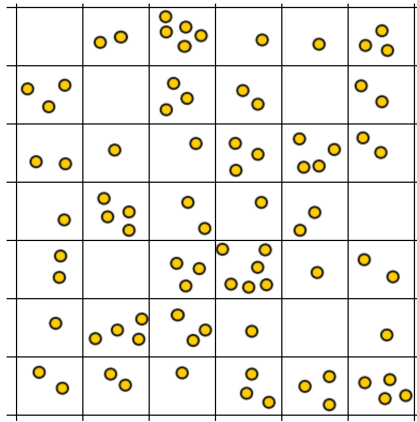


(c) Photographie prise par un capteur contaminé par implantation de tungstène à  $10^{10}$  at.cm<sup>-2</sup>, zoom  $42 \times 32$  pixels.

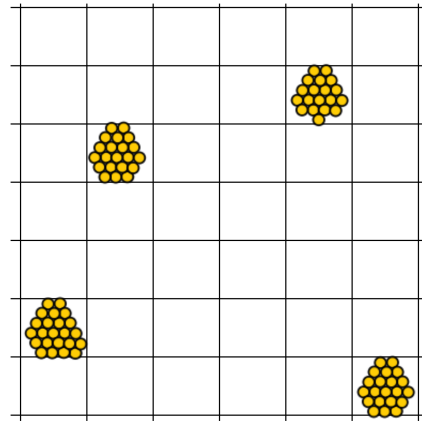


(d) Photographie prise par un capteur contaminé accidentellement avec du tungstène, zoom  $42 \times 32$  pixels.

FIG. 4.23 – Comparaison de photographies prises dans l'obscurité par des capteurs d'image contaminés volontairement par implantation uniforme de tungstène (a et c) et involontairement par les agrégats de tungstène (b et d).



(a) Représentation du cas de contamination par implantation ionique d'atomes, selon une répartition de type Poisson avec  $X = 2$ .



(b) Représentation du cas de contamination par agrégats. Quatre « clusters » sont représentés, contenant un nombre moyen de 21 atomes. Ici c'est le nombre d'atomes par agrégat qui suit une loi de Poisson.

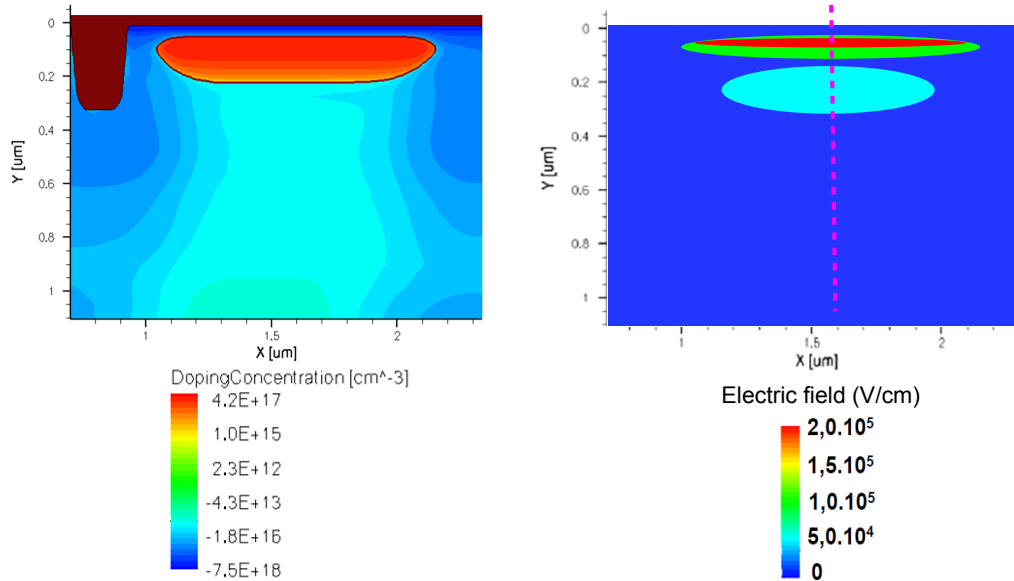
FIG. 4.24 – Comparaisons schématique des cas de contamination uniforme (a) et par agrégats de tungstène (b). 42 pixels et 84 atomes sont représentés dans les deux cas, ce qui correspond à une moyenne globale de 2 atomes par pixel.

## 4.5 Effet du champ électrique sur le taux de génération

### 4.5.1 Présentation et distinction selon le type de niveau profond

Dans ce qui précède, nous avons considéré un champ électrique moyen de quelques  $10^4 \text{ V.cm}^{-1}$  réparti de façon homogène sur le volume du pixel. Ce champ correspond à un facteur d'amplification compris entre 1,4 et 1,8 selon les mesures. Mais nous savons que le champ électrique n'est pas uniforme dans le volume du pixel. Sur les dispositifs que nous avons étudiés, il varie de  $8.10^1$  à  $3,63.10^5 \text{ V.cm}^{-1}$ , comme le montre la Fig. 4.25(b). La répartition du dopage dans ce même volume est indiquée dans la Fig. 4.25(a). Par ailleurs, la présence de queues de distribution sur les pics visibles et au-delà d'eux et de pixels entre les pics, non correctement pris en compte par la modélisation avec l'Eq. 4.17 (en fait sous-estimés comme vu dans les Figs. 4.6 et 4.17), laisse présager un effet à la fois plus complexe et plus important, nécessitant de considérer la non-uniformité de  $\lambda(\vec{E})$ .





(a) Concentration de dopant en  $\text{at.cm}^{-3}$ . Les valeurs positives tendant vers le rouge représentent un dopage net de type N, et les valeurs négatives tendant vers le bleu un dopage net de type P. (b) Champ électrique en  $\text{V.cm}^{-1}$ . Les différentes régions de champ sont représentées ici de façon schématique, et la valeur augmente du bleu au rouge. La ligne en pointillés indique la coupe considérée pour l'approximation 1D.

FIG. 4.25 – Schémas en coupe d'un pixel présentant les valeurs du dopage (a) et du champ électrique (b).

Dans cette section, nous proposons donc un calcul plus précis de ce facteur au sein des pixels pour l'intégrer dans notre modèle du courant d'obscurité. Dans ce qui suit nous nous plaçons dans une approximation à une dimension des effets de champ électrique dans le pixel.

Il est important de distinguer l'émission des électrons de celle des trous d'une part, et la nature du niveau profond étudié, donneur ou accepteur, d'autre part. En effet, selon la nature de ce niveau et le type de porteur émis, l'amplification du taux de génération de l'impureté métallique est différente. Nous prenons en compte deux effets majeurs bien connus dans la littérature pour le calcul de ce facteur d'amplification :

- l'effet « Poole-Frenkel », qui rend compte de l'abaissement de la barrière séparant le niveau  $E_T$  du centre profond du niveau de la bande où le porteur sera émis, c'est-à-dire la diminution de son énergie d'activation [111],
- la transition tunnel assistée par phonons, passage par effet tunnel à

travers la barrière formée et amincie par le champ électrique [112].

Le passage tunnel direct de bande à bande ne sera pas considéré car il ne devient significatif qu'à partir des très forts champs électriques de l'ordre de  $10^6 \text{ V.cm}^{-1}$  [113]. Précisons que le sigle « PF » désigne dans les variables ci-dessous « Poole-Frenkel », « PAT » « Phonon-Assisted Tunneling » (terme anglais pour l'effet tunnel assisté par phonons), « coul » coulombien et « dir » Dirac, par analogie avec la situation d'un puits de potentiel sans interaction coulombienne. Dans ces conditions, on définit alors :

$\lambda_n$ , le facteur d'amplification de l'émission d'électrons,

$\lambda_p$ , le facteur d'amplification de l'émission de trous,

$\lambda(\vec{E}) = \lambda_g$ , le facteur d'amplification de la génération (c'est-à-dire du courant d'obscurité),

$e'_n$ , le taux d'émission d'électrons après amplification,  $e'_n = \lambda_n e_n$ ,

$e'_p$ , le taux d'émission de trous après amplification,  $e'_p = \lambda_p e_p$ ,

$g'$ , le taux de génération après amplification,  $g' = \frac{e'_n e'_p}{e'_n + e'_p} = \lambda_g g$ ,

$\lambda_{PF}$ , la contribution de l'effet Poole-Frenkel, présent dans le cas d'une interaction coulombienne et équivalente pour les électrons et les trous,

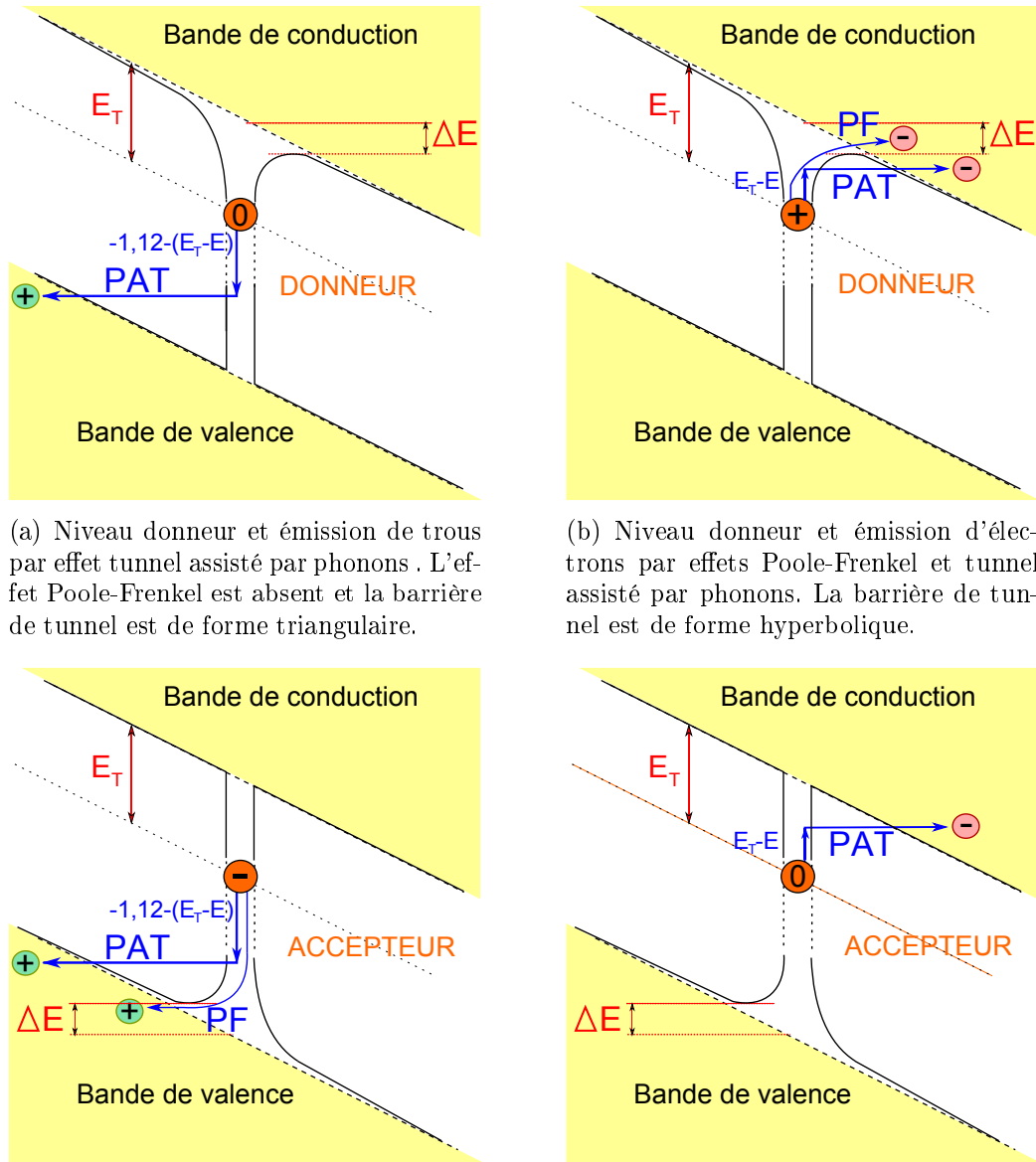
$\lambda_{PAT,dir,n}$ , la contribution de l'effet tunnel assisté par phonons pour les électrons en absence d'interaction coulombienne,

$\lambda_{PAT,dir,p}$ , la contribution de l'effet tunnel assisté par phonons pour les trous en absence d'interaction coulombienne,

$\lambda_{PAT,coul,n}$ , la contribution de l'effet tunnel assisté par phonons pour les électrons avec interaction coulombienne,

$\lambda_{PAT,coul,p}$ , la contribution de l'effet tunnel assisté par phonons pour les trous avec interaction coulombienne.

L'effet Poole-Frenkel n'intervient que lors d'une interaction coulombienne entre le niveau profond et le porteur émis, c'est-à-dire lors d'une émission de charge mettant en jeu un dipôle niveau profond chargé - charge émise [103]. Ainsi, pour un niveau donneur, l'effet Poole-Frenkel est présent lors de l'émission d'électrons car le niveau profond est alors chargé positivement et est absent lors de l'émission de trous car le niveau profond est alors neutre, et inversement pour un niveau accepteur. Ces mécanismes sont représentés dans la Fig. 4.26, selon que le niveau est donneur ou accepteur. De plus, l'effet tunnel assisté par phonons est différent selon le type d'émission. Si l'effet Poole-Frenkel est présent, la barrière est de forme hyperbolique alors qu'en son absence la barrière est de forme triangulaire [112]. Cela conduit à définir un facteur de transparence pour l'effet tunnel différent dans ces deux situations.



(a) Niveau donneur et émission de trous par effet tunnel assisté par phonons. L'effet Poole-Frenkel est absent et la barrière de tunnel est de forme triangulaire.

(b) Niveau donneur et émission d'électrons par effets Poole-Frenkel et tunnel assisté par phonons. La barrière de tunnel est de forme hyperbolique.

(c) Niveau accepteur et émission de trous par effets Poole-Frenkel et tunnel assisté par phonons. La barrière de tunnel est de forme hyperbolique.

(d) Niveau accepteur et émission d'électrons par effet tunnel assisté par phonons. L'effet Poole-Frenkel est absent et la barrière de tunnel est de forme triangulaire.

FIG. 4.26 – Représentation des effets Poole-Frenkel (PF) et tunnel assisté par phonons (PAT) dans le cas des émissions d'électrons et de trous pour un niveau donneur : (a) et (b) et accepteur : (c) et (d).

En résumé, pour un niveau donneur,

$$\lambda_n = \lambda_{PF} + \lambda_{PAT,coul,n}, \quad (4.18)$$

$$\lambda_p = 1 + \lambda_{PAT,dir,p}, \quad (4.19)$$

alors que pour un niveau accepteur,

$$\lambda_n = 1 + \lambda_{PAT,dir,n}, \quad (4.20)$$

$$\lambda_p = \lambda_{PF} + \lambda_{PAT,coul,p}. \quad (4.21)$$

Il s'agit maintenant de calculer précisément  $\lambda_{PF}$ ,  $\lambda_{PAT,dir,n}$ ,  $\lambda_{PAT,dir,p}$ ,  $\lambda_{PAT,coul,n}$  et  $\lambda_{PAT,coul,p}$ . On pourra en déduire  $e'_n$ ,  $e'_p$  et  $g'$ . L'objectif final étant de connaître précisément le facteur d'amplification du taux de génération, c'est-à-dire du courant d'obscurité :

$$\lambda_g = \frac{g'}{g}. \quad (4.22)$$

### 4.5.2 L'effet Poole-Frenkel

L'effet Poole-Frenkel est identifié depuis plusieurs décennies [111] et son expression dans l'approximation à une dimension est la suivante [30], [112] :

$$\lambda_{PF} = \exp\left(\frac{\Delta E}{kT}\right), \quad (4.23)$$

$$\Delta E = q\sqrt{\left(\frac{qF}{\pi\varepsilon_0\varepsilon_r}\right)}. \quad (4.24)$$

Dans ces équations,  $F = \|\vec{E}\|$  est la valeur du champ électrique auquel est soumis le niveau profond.  $\varepsilon_r$  est la permittivité relative du silicium et  $\varepsilon_0$  la permittivité du vide.

### 4.5.3 L'effet tunnel assisté par phonons

L'expression de l'effet tunnel assisté par des phonons est plus complexe [103], [112]. Cet effet est pris en compte dans les mémoires non volatiles car il contribue aux courants de fuite créés par les pièges présents et qui perturbent leur fonctionnement, comme le décrit la référence [114]. Plus récemment, son influence sur le temps d'effacement de mémoires basées sur

des structures à puits quantique a été mise en évidence [115]. De surcroît, un certain nombre de travaux a montré qu'il est significativement présent dans d'autres matériaux que le silicium, comme l'arséniure de gallium [112] ou le germanium [116], dans lesquels il contribue aux courants de fuite de jonctions. L'effet tunnel est alors assisté thermiquement, ce qui amène à considérer un couplage entre électrons et phonons [112]. Nous décrivons l'effet du point de vue de l'électron, mais l'émission des trous peut être traitée de façon similaire.

Pour établir l'expression de l'émission d'électrons par effet tunnel assisté par phonons, il faut considérer deux transitions successives.

Une première étape ("1" sur la Fig. 4.27) est l'émission thermique SRH d'un électron,  $e_{n,tunnel}$ , depuis le niveau d'énergie  $E_T$  jusqu'à un niveau  $E$  inférieur à  $E_c$ . L'énergie d'activation apparente est inférieure à celle nécessaire pour une émission vers la bande de conduction. Elle est égale à  $(E_T - E)$ , ce qui conduit, en utilisant l'Eq. 2.12, à :

$$e_{n,tunnel} = e_n \exp\left(\frac{E}{kT}\right). \quad (4.25)$$

Une seconde étape est le passage tunnel de l'électron au travers de la barrière formée par le champ électrique ("2" sur la Fig. 4.27). Pour cette transition il faut prendre en considération le facteur de transparence de la barrière. Si l'effet coulombien n'intervient pas, la barrière à franchir sera de forme triangulaire. Dans ce cas, on obtient le facteur de transparence suivant [112] :

$$\exp\left(-\frac{4(2m_{eff})^{1/2}E^{3/2}}{3q\hbar F}\right). \quad (4.26)$$

Si l'effet Poole-Frenkel intervient, c'est-à-dire si l'interaction est de type coulombienne, il forme une barrière hyperbolique, ce qui affecte la probabilité de passage tunnel des charges. On obtient alors le facteur de transparence suivant [112] :

$$\exp\left[\left(-\frac{4(2m_{eff})^{1/2}E^{3/2}}{3q\hbar F}\right)\left(1 - \left(\frac{\Delta E}{E}\right)^{5/3}\right)\right]. \quad (4.27)$$

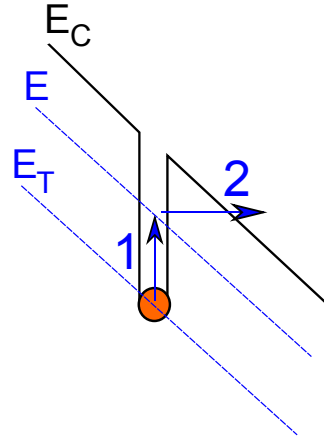


FIG. 4.27 - "1" : émission thermique SRH de l'électron du niveau profond  $E_T$  au niveau d'énergie  $E$ . "2" : passage tunnel de l'électron au travers de la barrière énergétique dans la bande de conduction.

Dans ces deux dernières expressions,  $F$  est l'intensité du champ électrique,  $m_{eff}$  est la masse effective de la charge émise :  $m_{eff,e}$  pour l'électron et  $m_{eff,h}$  pour le trou,  $E$  est l'énergie à laquelle s'effectue l'émission de la charge, et  $\hbar$  est la constante du Planck réduite,  $\hbar = h/2\pi \simeq 1,05457.10^{-34}$  J.s. Notons que dans les Eqs. 4.25 à 4.27,  $c$ 'est la valeur positive de  $E$  qui est prise en compte.

Finalement on multiplie le terme d'émission SRH au niveau d'énergie  $E$  de l'Eq. 4.25 précédente, par le facteur de transparence fourni par les Eqs. 4.26 ou 4.27 selon le cas. On intègre le résultat sur la profondeur énergétique où l'effet tunnel peut avoir lieu. Cela conduit aux expressions générales qui définissent les facteurs d'amplification  $\lambda_n$  et  $\lambda_p$ , en distinguant toujours le cas donneur ou accepteur.

Nous rappelons que quatre cas se présentent : l'émission d'un électron par un niveau donneur (Fig. 4.26(b)), l'émission d'un trou par un niveau donneur (Fig. 4.26(a)), l'émission d'un électron par un niveau accepteur (Fig. 4.26(d)) et l'émission d'un trou par un niveau accepteur (Fig. 4.26(c)). Dans le cas de l'émission d'un électron par un niveau donneur (émission coulombienne), le facteur d'amplification s'exprime finalement comme suit :

$$\lambda_n = \exp\left(\frac{\Delta E}{kT}\right) + \int_{\Delta E/kT}^{-E_T/kT} \exp\left\{x - x^{3/2} \left[ \left( \frac{4(2m_{eff,e})^{1/2}(kT)^{3/2}}{3q\hbar F} \right) \left( 1 - \left( \frac{\Delta E}{xkT} \right)^{5/3} \right) \right] \right\} dx. \quad (4.28)$$

Dans cette expression, le premier terme à droite de l'égalité correspond à l'émission par effet Poole-Frenkel seule et le second terme à l'émission par effet tunnel modulé par l'effet Poole-Frenkel.

L'émission d'un trou par un niveau donneur est non coulombienne et peut être décrite soit par le formalisme de SRH avec une émission non amplifiée, d'où le facteur 1 ci-dessous comme premier terme à droite de l'égalité, soit par une émission par effet tunnel assisté par phonons :

$$\lambda_p = 1 + \int_0^{(1,12+E_T)/kT} \exp\left\{x - x^{3/2} \left[ \left( \frac{4(2m_{eff,h})^{1/2}(kT)^{3/2}}{3q\hbar F} \right) \right] \right\} dx. \quad (4.29)$$

Une situation similaire se présente lors de l'émission d'un électron par un niveau accepteur (non coulombienne) :

$$\lambda_n = 1 + \int_0^{-E_T/kT} \exp\left\{x - x^{3/2} \left[ \left( \frac{4(2m_{eff,e})^{1/2}(kT)^{3/2}}{3q\hbar F} \right) \right] \right\} dx. \quad (4.30)$$

Enfin, l'émission d'un trou par un niveau accepteur est coulombienne. Par conséquent, il s'agit d'une émission soit par effet Poole-Frenkel soit par effet tunnel avec barrière abaissée par effet Poole-Frenkel. On retrouve le cas de l'émission d'électrons par un niveau donneur explicité dans l'Eq. 4.28 :

$$\lambda_p = \exp\left(\frac{\Delta E}{kT}\right) + \int_{\Delta E/kT}^{(1.12+E_T)/kT} \exp\left\{x - x^{3/2} \left[ \left( \frac{4(2m_{eff,h})^{1/2}(kT)^{3/2}}{3q\hbar F} \right) \left( 1 - \left( \frac{\Delta E}{xkT} \right)^{5/3} \right) \right]\right\} dx. \quad (4.31)$$

Il n'est pas surprenant dans ces équations que le facteur d'amplification dépende de l'intensité du champ électrique  $F$ , du niveau d'énergie du niveau profond  $E_T$  et de la température  $T$ , comme nous le détaillerons dans la sous-section suivante. Notons que la masse effective peut aussi jouer un rôle, selon le matériau considéré. Pour citer un exemple, la masse effective de l'électron dans le GaAs est égale à  $0,07 m_0$  ( $m_0$  étant la masse de l'électron dans le vide) contrairement à  $1,08 m_0$  dans le silicium. Dans ce cas, la charge a une plus grande probabilité de franchir la barrière par effet tunnel, ce qui augmente considérablement le facteur d'amplification (Fig. 4.28).

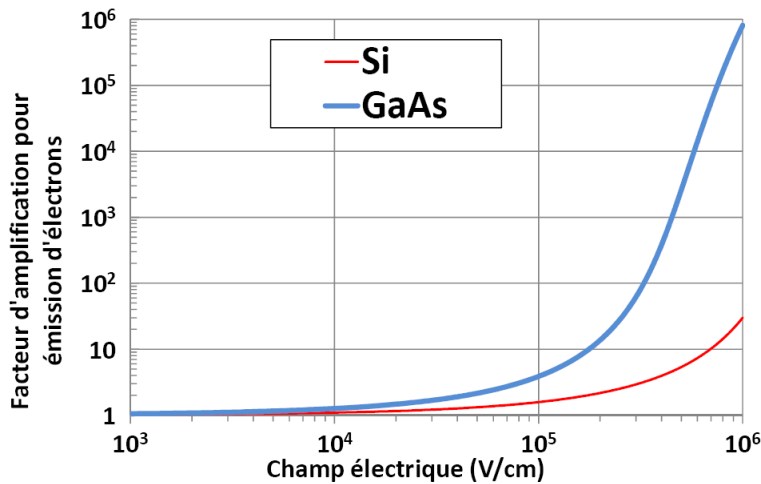


FIG. 4.28 – Comparaison du facteur d'amplification pour l'émission d'électrons à  $45^\circ\text{C}$  dans le silicium et l'arséniure de gallium. Un niveau accepteur situé à  $0,56\text{ eV}$  de la bande de conduction est considéré dans les deux cas (soit en milieu de bande interdite pour le silicium).

#### 4.5.4 Evolution du facteur d'amplification avec le champ électrique, la température, et le niveau d'énergie

Nous étudions ici l'exemple d'un niveau profond accepteur situé en milieu de bande interdite à 0,56 eV du bas de la bande de conduction. Les deux sections efficaces de capture sont prises égales à  $10^{-16}$  cm<sup>2</sup>. La température est fixée à 45°C. Les composantes de Poole-Frenkel et de tunnel assisté par phonons sont calculées à partir des relations précédentes et sont représentées dans la Fig. 4.29 en fonction de l'intensité du champ électrique. Sur cette figure, nous comparons l'effet tunnel du cas non coulombien au cas coulombien. Ainsi, les différentes contributions au facteur d'amplification et le facteur d'amplification total d'émission de trous (Eq. 4.31) (en trait continu vert) apparaissent dans la figure.

L'effet Poole-Frenkel est donc majoritairement responsable de l'amplification jusqu'à un champ d'environ  $4 \cdot 10^5$  V.cm<sup>-1</sup>. Au-delà, c'est l'effet tunnel assisté par phonons qui domine l'amplification. Remarquons la nécessité de considérer l'interaction coulombienne dans l'expression de l'effet tunnel puisque dans ce cas, au-delà de  $10^5$  V.cm<sup>-1</sup>, la composante est de un à deux ordres de grandeur supérieure à celle de l'effet tunnel non coulombien (Fig. 4.29).

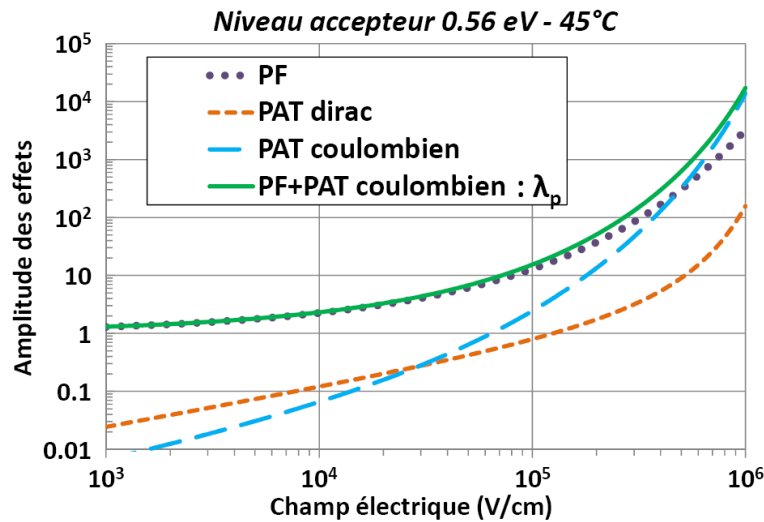


FIG. 4.29 – Comparaison à 45°C des effets Poole-Frenkel (PF), tunnel assisté par phonons avec interaction coulombienne (PAT coulombien) ou non coulombienne (PAT dirac), et facteur d'amplification total pour l'émission de trous  $\lambda_p$  (PF+PAT coulombien), en fonction du champ électrique. Un niveau accepteur situé en milieu de bande interdite à 0,56 eV est considéré.



Les facteurs d'amplification des émissions d'électrons (Eq. 4.20) et de trous (Eq. 4.21), et du courant de génération (Eq. 4.22) sont déduits des équations énoncées précédemment (Eqs. 4.28 à 4.31) et représentés sur la Fig. 4.30.  $\lambda_p$  est jusqu'à trois ordres de grandeur supérieur à  $\lambda_n$  pour ce niveau accepteur. En effet, dans ce cas, l'émission d'électrons est moins amplifiée car elle intervient dans une situation d'interaction non coulombienne.  $\lambda_g$  est égal à environ  $2 \text{ à } 10^4 \text{ V.cm}^{-1}$ ,  $5 \text{ à } 10^5 \text{ V.cm}^{-1}$  et  $100 \text{ à } 10^6 \text{ V.cm}^{-1}$ .  $\lambda_g$  résulte donc d'une convolution de  $\lambda_n$  et de  $\lambda_p$  d'après l'Eq. 4.22 et les définitions précédentes de  $e'_n$ ,  $e'_p$  et  $g'$ .

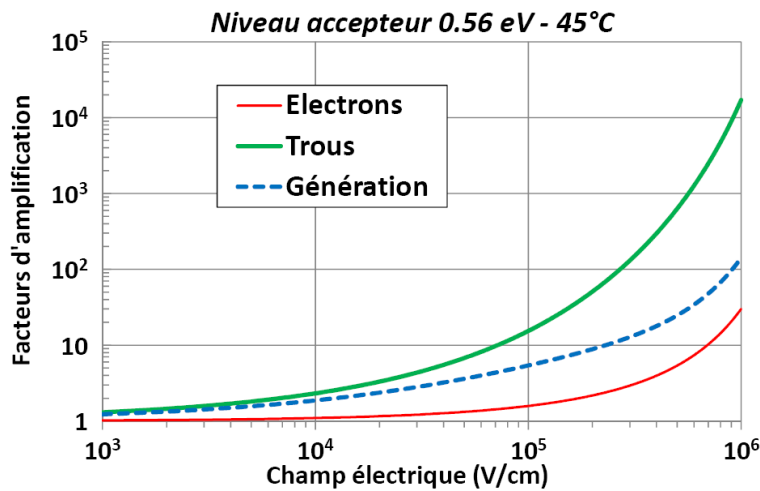


FIG. 4.30 – Facteurs d'amplification à  $45^\circ\text{C}$  de l'émission d'électrons  $\lambda_n$ , de trous  $\lambda_p$ , et de génération  $\lambda_g$ , en fonction du champ électrique. Un niveau profond accepteur situé en milieu de bande interdite à  $0,56 \text{ eV}$  est considéré.

Ces deux facteurs d'amplification qui n'évoluent pas au même rythme en fonction du champ électrique conduisent à une évolution particulière des émissions et de la génération. La Fig. 4.31 présente, en fonction du champ électrique, le courant d'émission d'électrons, de trous et le courant de génération produit à  $45^\circ\text{C}$  par ce niveau profond. On observe le croisement des courants d'émission d'électrons et de trous pour une certaine valeur de champ. Compte tenu des plus faibles vitesses thermique et densité effective d'états pour les trous (voir les Eqs. 2.12 et 2.13), aux faibles champs, l'émission de trous est plus lente que l'émission d'électrons. Le niveau étant accepteur, avec l'augmentation du champ c'est l'émission de trous, de type coulombienne, qui bénéficie du facteur d'amplification le plus important. Ainsi, elle devient plus grande que celle des électrons pour un champ de l'ordre de  $3 \cdot 10^4 \text{ V.cm}^{-1}$ . Au-delà de cette valeur, la génération, et par conséquent le courant d'obscurité dans les pixels, est gouvernée par l'émission d'électrons.

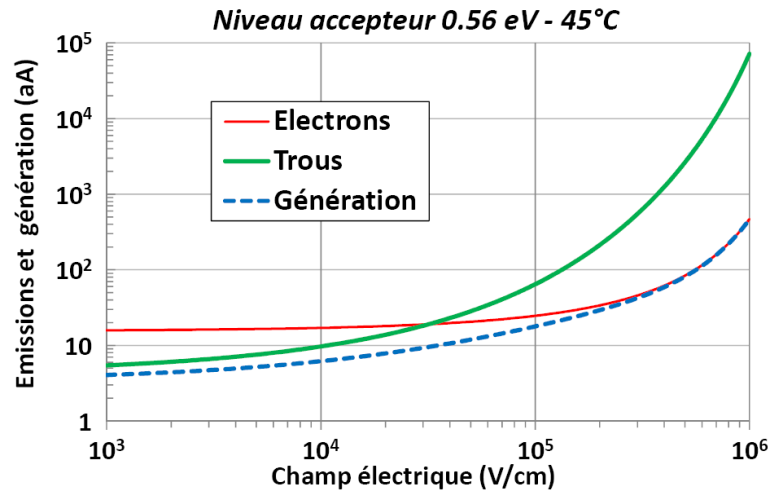


FIG. 4.31 – Courants d'émission et de génération à 45°C, en aA, en fonction du champ électrique. Un niveau profond accepteur situé en milieu de bande interdite à 0,56 eV est considéré.

Le cas du niveau accepteur de l'or situé à 0,55 eV n'est pas de ce type puisque sa section efficace de capture pour les trous est plus de 50 fois supérieure à celles pour les électrons (Tab. 4.2) et le taux d'émission de trous est donc supérieur à celui des électrons à faible champ. Selon le même principe, c'est l'émission de trous qui est davantage amplifiée pour ce niveau de type accepteur. Par conséquent, l'écart entre les deux émissions se creuse avec l'augmentation du champ électrique, et la génération reste limitée par l'émission d'électrons, plus lente (Fig. 4.32(a)). Selon notre modèle, l'émission des électrons ne rattrape jamais celle des trous.

Par contre, le croisement des courants d'émission a bien lieu dans le cas du niveau donneur du tungstène (Fig. 4.32(b)). En tant que niveau donneur l'émission d'électrons est davantage amplifiée et elle rattrape l'émission de trous au-delà de  $10^6 \text{ V.cm}^{-1}$  (non représenté sur la figure puisque en dehors du champ maximal attendu dans un pixel standard). On voit ici la nécessité de considérer la génération de courant d'obscurité comme la combinaison des deux émissions et non sous la forme simplifiée proposée dans l'Eq. 4.7, chacune des deux émissions pouvant limiter le taux de génération et donc le courant d'obscurité.

Une comparaison est établie sur la Fig. 4.33 entre les facteurs d'amplification du taux de génération pour les niveaux profonds des trois impuretés métalliques étudiées dans ce chapitre. Les facteurs  $\lambda_g$  pour des niveaux donneurs du W et du Mo sont quasiment égaux dans l'intervalle de champ électrique considéré. En revanche, dans le cas du niveau accepteur de Au, le facteur est

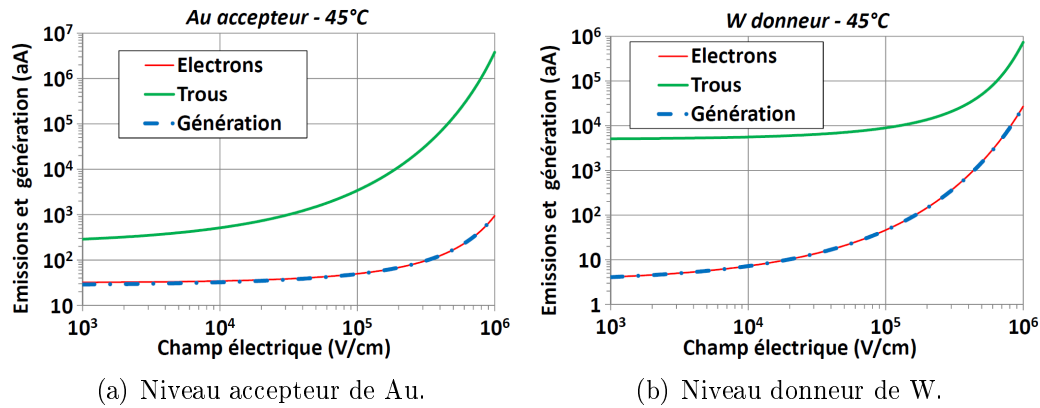


FIG. 4.32 – Courants d'émission et de génération à 45°C en fonction du champ électrique du niveau accepteur de Au comparé à celui du niveau donneur de W.

inférieur de un à deux ordres de grandeur aux deux précédents. D'une part, l'effet tunnel intervenant à partir de ce niveau est moins important car la probabilité est intégrée sur une moins grande profondeur que pour les autres niveaux (Eqs. 4.28 à 4.31). En effet, l'émission d'électrons, coulombienne, est intégrée sur 0,71 eV pour W ou sur 0,82 eV pour Mo (Eq. 4.28). D'autre part, comme noté précédemment, la génération de courant par le niveau de l'or reste limitée par l'émission d'électrons faiblement amplifiée dans le cadre d'une interaction non coulombienne sans effet Poole-Frenkel.

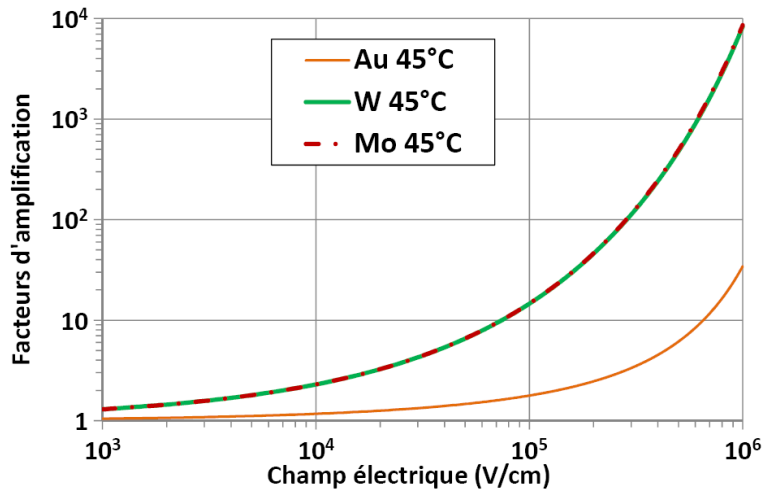
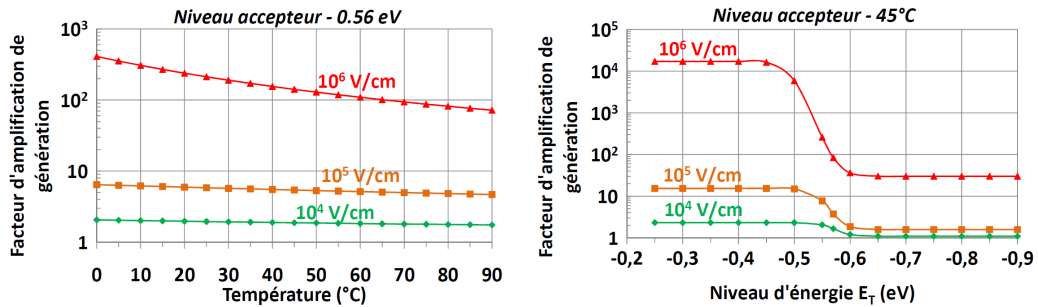


FIG. 4.33 – Comparaison à 45°C des facteurs d'amplification de génération des niveaux accepteur de Au, donneur de W et donneur de Mo, en fonction du champ électrique.

Enfin, dans le cas d'un champ électrique constant on étudie la variation

du facteur d'amplification d'une part avec la température (Fig. 4.34(a)) et d'autre part avec le niveau d'énergie  $E_T$  (Fig. 4.34(b)). La différence selon la température et le niveau d'énergie est plus prononcée pour les forts champs électriques. Ainsi, pour un champ de  $10^6 \text{ V.cm}^{-1}$ , le facteur varie de 400 à 60 entre  $0^\circ\text{C}$  et  $90^\circ\text{C}$  alors que pour un champ de  $10^5 \text{ V.cm}^{-1}$ , il diminue seulement de 6 à 5 sur le même intervalle de température. Le facteur d'amplification augmente lorsque la température diminue, ou lorsque le niveau d'énergie se rapproche de la bande de conduction pour ce niveau accepteur (ce serait la bande de valence pour un niveau donneur). En effet, il varie très peu dès que  $E_T$  s'écarte suffisamment du milieu de la bande interdite. C'est l'effet tunnel qui explique ce comportement car il est pris en compte avec une intégration sur une plus grande profondeur pour l'émission de trous quand le niveau est situé plus proche de la bande de conduction, pour un niveau accepteur, comme on l'a expliqué plus haut. Il est intéressant de remarquer que la forme des courbes obtenues sur la Fig. 4.34(b) rappelle les résultats de Furlan et al. [117] en ce qui concerne le calcul de facteurs d'amplification de la capture d'électrons par une résistance en silicium amorphe.



(a) Facteur d'amplification de génération, en fonction de la température, et pour trois champs électriques différents.

(b) Facteur d'amplification de génération, en fonction du niveau d'énergie du piège, et pour trois champs électriques différents.

FIG. 4.34 – Facteurs d'amplification de génération : (a) pour un niveau profond accepteur situé en milieu de bande interdite à 0,56 eV, en fonction de la température, et (b) pour un niveau accepteur à  $45^\circ\text{C}$  en fonction du niveau d'énergie  $E_T$ , et pour trois champs différents.

L'effet conjugué de la température et du champ électrique est mis en évidence avec la représentation de type contour de surface de la Fig. 4.35. La variation sur une plage de température comprise entre  $0^\circ\text{C}$  et  $90^\circ\text{C}$ , soit des températures classiques de fonctionnement et de test des capteurs d'images CMOS, est significative seulement au-delà d'environ  $10^5 \text{ V.cm}^{-1}$ . Ce facteur varie de 1,2 à 410,2 dans le domaine de température et de champ électrique étudié.

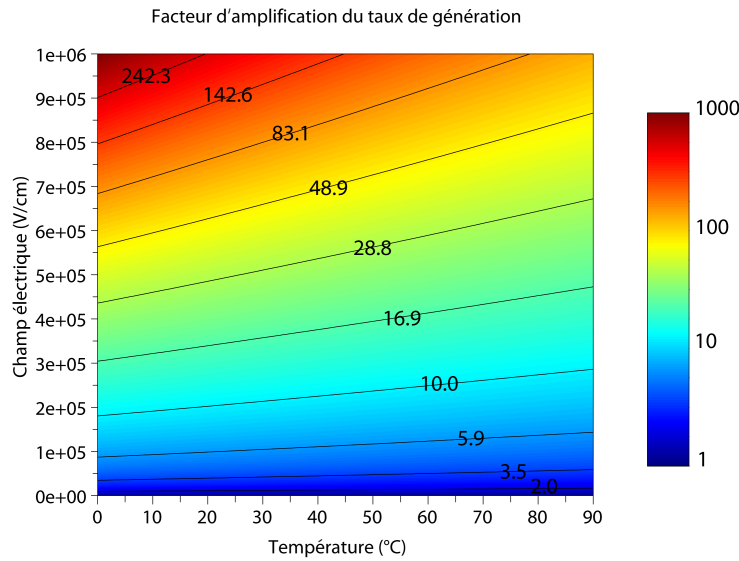


FIG. 4.35 – Facteur d'amplification de génération en fonction du champ électrique et de la température pour un niveau profond accepteur situé en milieu de bande interdite à 0,56 eV. Les valeurs croissantes sont représentées par un dégradé de couleurs du bleu au rouge et des lignes de niveau d'amplification sont dessinées pour davantage de lisibilité.

## 4.6 Modélisation avancée des pics de courant d'obscurité

### 4.6.1 Simulation de Monte-Carlo

Il s'agit maintenant d'intégrer dans le modèle de calcul du courant d'obscurité les valeurs du facteur d'amplification déterminées à partir du formalisme développé dans la section 4.5 précédente, afin de modéliser au mieux les histogrammes DCS. L'idée d'une amplification non uniforme sur les centres de génération est évoquée dans [118] où des simulations de Monte-Carlo sont aussi réalisées. Dans ce travail, une distribution « log-normale » est proposée pour modéliser la distribution du courant d'obscurité d'un imageur CMOS, mais il n'est pas question dans cette référence d'un cas réel de contamination métallique ni du calcul précis du facteur d'amplification. Dans notre situation, la température et la concentration de niveau profond contaminant les pixels sont fixés. Une simulation de Monte-Carlo détermine alors de manière stochastique deux paramètres pour chaque pixel :

- Tout d'abord, elle choisit le nombre d'atomes de contaminant métallique dans le pixel. En effet, chaque pixel a une certaine probabilité de contenir un nombre  $N$  d'atomes métalliques dans son volume actif,

qui est rappelons-le, de l'ordre du micron cube. Cette probabilité est déterminée par une loi Poisson.

- Ensuite, pour chacun de ces atomes métalliques, elle détermine une valeur pour  $\lambda(\vec{E})$  en fonction de la position estimée de l'atome dans le pixel. Ainsi, chacun de ces atomes possède une certaine probabilité d'être soumis à un facteur d'amplification donné.

Connaissant la température, les paramètres du niveau profond, le nombre d'atomes et leurs facteurs d'amplification associés, le courant d'obscurité du pixel peut être calculé avec l'Eq. 4.8. En faisant de même pour un ou deux millions de pixels, on obtient une simulation de l'histogramme DCS du nombre de pixels, en ppm/aA, en fonction du courant d'obscurité, en aA.

### 4.6.2 Probabilité du champ électrique et du facteur d'amplification

Dans un pixel, la distribution du facteur d'amplification dépend directement de la distribution du champ électrique. Comme indiqué précédemment, nous considérons en première approximation le cas à une dimension. La Fig. 4.36 montre, en rouge foncé, la répartition du champ électrique en chaque point discrétisé sur la profondeur du pixel, obtenue à partir de la simulation du procédé de fabrication et qui suit la ligne définie sur la Fig. 4.25(b) de la page 136 (simulation avec les outils TCAD). La profondeur est discrétisée avec un pas de 1 nm. Ce même graphique présente, tracé en bleu, le facteur d'amplification correspondant, dans le cas du niveau accepteur de l'or à 45°C, suivant la profondeur, à partir des données déjà calculées et affichées sur la Fig. 4.33.

Le facteur d'amplification correspondant à un champ électrique qui varie dans le pixel étudié entre  $8 \cdot 10^1$  et  $3,63 \cdot 10^5$  V.cm<sup>-1</sup>, prend des valeurs entre 1,010 et 4,033 sur la profondeur du pixel. A partir du profil du facteur d'amplification, nous obtenons sa distribution de probabilité comme représenté sur la Fig. 4.37 à partir d'une discrétisation avec un pas de 0,002.

Il faut aussi pondérer la probabilité de champ électrique par la probabilité de trouver un atome métallique à cette même profondeur, due au profil de concentration du contaminant considéré. C'est un paramètre supplémentaire difficile à maîtriser en l'absence de mesures fiables de la répartition du contaminant sur la profondeur du pixel, et ceci d'autant plus que la sensibilité du SIMS n'est pas suffisante et qu'en DLTS, la mesure du profil du contaminant représentait un investissement nettement au-delà du travail possible ici. Le cas de l'or est a priori un cas simple dans la mesure où l'on peut supposer raisonnablement qu'il a diffusé sur toute l'épaisseur de la plaque et qu'il se

retrouve dilué en conséquence sur le volume du pixel.<sup>3</sup> On peut donc considérer qu'il y a une équiprobabilité de trouver un atome d'or sur tout le volume du pixel.

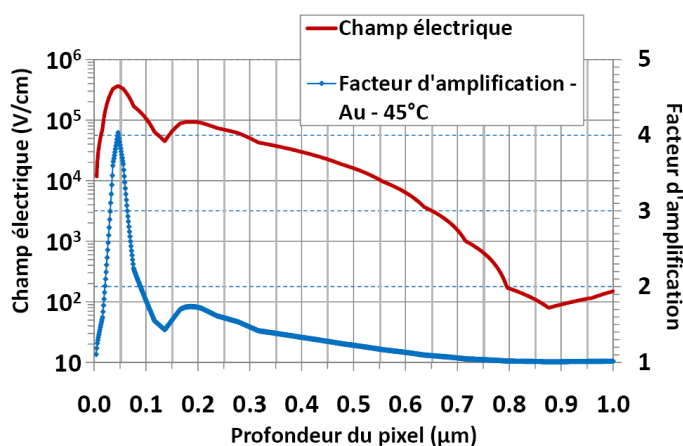


FIG. 4.36 – *Champ électrique, en V/cm, sur le premier micron de profondeur du volume actif du pixel où sont susceptibles de se trouver les atomes de contaminant métallique contribuant au courant d'obscurité du pixel, et valeurs correspondantes du facteur d'amplification pour l'or à 45°C.*

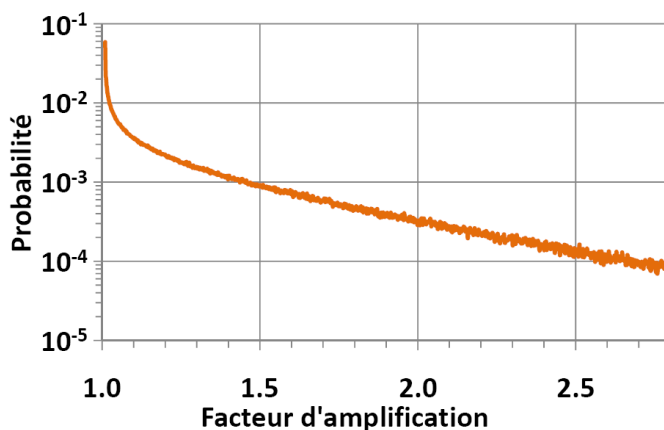


FIG. 4.37 – *Probabilité du facteur d'amplification, à 45°C, pour une contamination Au, sur 1 μm de profondeur du pixel.*

3. L'or est un diffuseur rapide, voir le chapitre 3.

### 4.6.3 Cas de l'or

Cette sous-section décrit le cas d'une contamination en or introduisant dans la bande interdite le niveau accepteur. Nous nous intéressons au cas de l'histogramme DCS à 45°C représenté sur la Fig. 4.6 et obtenu avec la dose d'or implantée de  $10^{11}$  at.cm<sup>-2</sup>. Nous connaissons déjà dans ce cas la probabilité de trouver un facteur d'amplification sur la profondeur du pixel, d'après la Fig. 4.37. La Fig. 4.38 superpose la simulation de Monte-Carlo du pic de courant d'obscurité correspondant aux pixels contenant un atome avec le pic issu du formalisme développé initialement avec l'Eq. 4.16. La dissymétrie introduite par la prise en compte de la distribution du facteur d'amplification plus précisément calculé apparaît clairement. On distingue en effet une première queue de distribution bien visible entre 50 et 120 aA.

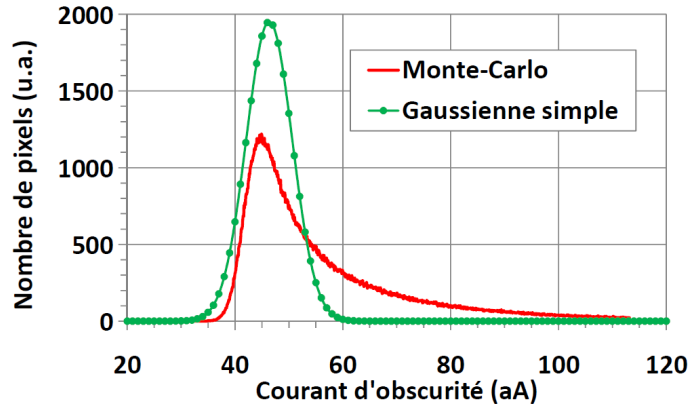


FIG. 4.38 – Comparaison à 45°C de la simulation de Monte-Carlo et de la simulation de la gaussienne selon le formalisme précédent (Eq. 4.16), du pic contenant les pixels avec un atome d'or électriquement actif.

La simulation complète réalisée sur deux millions de pixels est proposée dans la Fig. 4.39. Sur cette figure, l'histogramme obtenu est très proche de l'histogramme mesuré. Alors que la première simulation sous-estimait le nombre de pixels entre chaque pic, et ne modélisait pas la queue de distribution, cette nouvelle simulation est très fidèle. Les pixels entre les pics sont mieux représentés, bien qu'entre le pic intrinsèque et le premier pic, ainsi qu'entre le premier et le second, la sous-estimation de leur nombre reste visible (voir notamment la remontée de ces pics).

Pour mémoire, les paramètres utilisés pour cette simulation sont :  $E_T = -0,55$  eV,  $\sigma_n = 2,0 \cdot 10^{-16}$  cm<sup>2</sup> (et pas  $1,4 \cdot 10^{-16}$  cm<sup>2</sup>, voir Tab. 4.2),  $\sigma_p = 7,6 \cdot 10^{-15}$  cm<sup>2</sup>,  $T = 45^\circ\text{C}$ , pour un nombre moyen d'atomes par pixel  $X = 2,5$ .



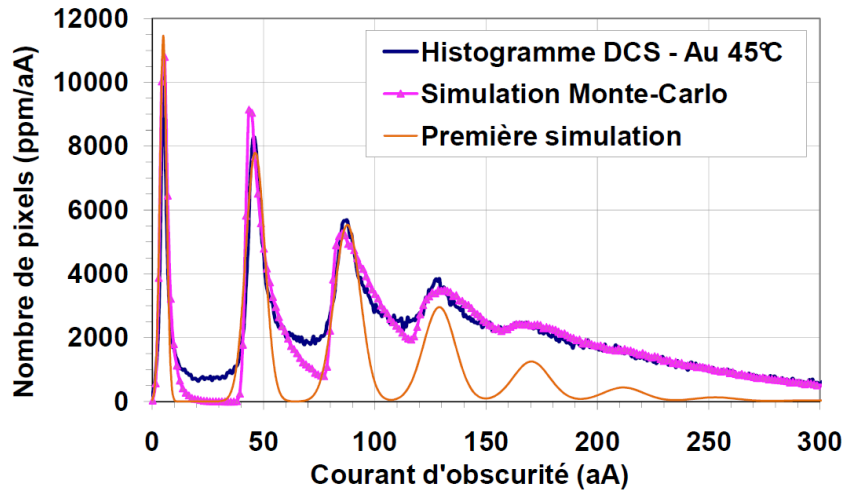


FIG. 4.39 – Comparaison à 45°C, pour le cas de l'or implanté à  $10^{11}$  at.cm<sup>-2</sup>, de l'histogramme DCS mesuré à celui issu d'une première simulation utilisant des gaussiennes (Eq. 4.17) et au résultat obtenu avec la modélisation incluant les effets précis de l'amplification due au champ électrique.

Notons deux différences concernant ces paramètres par rapport à la simulation proposée dans la Fig. 4.6. Outre la différence dans l'estimation de la concentration du niveau accepteur de l'or dans les pixels, avec  $X = 2,5$  et non 1,9, l'optimisation réalisée conduit à une section efficace de capture estimée légèrement plus élevée, mais qui permet d'obtenir la position des pics avec exactitude. Comparé à la valeur de  $1,4 \cdot 10^{-16}$  cm<sup>2</sup> [39], cette nouvelle section efficace est environ 1,5 fois plus élevée. Elle demeure néanmoins du même ordre de grandeur et très voisine. La valeur de  $2,0 \cdot 10^{-16}$  cm<sup>2</sup> a d'ailleurs été obtenue dans l'étude de la référence [119].

Par ailleurs, dans la Fig. 4.39, la représentation du pic intrinsèque est probablement approximative. Une distribution gaussienne autour de sa valeur moyenne de courant d'obscurité observée et égale à 4,5 aA, et avec un écart-type de 1,2 aA, a été introduite pour la simulation des pixels ne contenant pas de contaminant. Or, ce pic intrinsèque est causé par des sources de courant d'obscurité non correctement identifiées à ce jour, avec par conséquent un facteur d'amplification inconnu.

D'autres sources de dispersion sont envisageables, par exemple sur la détermination de la vitesse thermique, des paramètres du niveau profond, etc. La combinaison de ces effets sur l'échantillon statistique du million de pixels, ainsi que l'approximation à une dimension de la répartition du champ, jouent probablement un rôle dans les quelques différences observées et restant à expliquer, entre les queues de distribution des pics discrets mesurés et simulés.

Cependant, la précision de la description du spectre de courant d'obscurité par notre modèle démontre la validité de ce dernier. L'impact de la non-uniformité du facteur d'amplification dû au champ électrique a donc été mis en évidence. Pour un nombre d'atomes de contaminant par pixel donné, la queue de distribution est produite par la petite fraction de pixels générant un plus fort courant d'obscurité dû à la position du ou des atomes de contaminant de leur volume actif et localisés dans des zones de fort champ électrique. Ceci est d'autant plus vrai que la région de courant du spectre  $\geq 170$  aA est d'ores et déjà extrêmement bien simulée. Elle contient en effet des pics de plus faible amplitude que les autres et noyés sous la somme des contributions (queues de distribution) de tous les pics précédents (Fig. 4.38).

Les résultats d'un traitement similaire pour les contaminations en tungstène et molybdène seraient très intéressants. Ce sont des cas plus complexes que celui de l'or, puisque contrairement à celui-ci, il n'est pas possible de considérer leur répartition comme uniforme sur une profondeur de un micron. Mais pour réaliser le même calcul pour ces éléments, il serait nécessaire de prendre en compte le budget thermique réel et posséder plus d'indices sur leur diffusion afin d'obtenir le profil de concentration avec plus de précision.

## 4.7 Conclusion

Nous avons appréhendé le mécanisme de génération du courant d'obscurité par la contamination métallique et proposé une première simulation des pics de courant d'après les résultats qui avaient été obtenus sur les CCD. Les histogrammes DCS que nous avons présentés montrent des pics de courant quantifié dont l'espacement correspond bien au courant d'obscurité généré par un atome dans le cas de l'or, du tungstène et du molybdène. Ainsi nous avons bien identifié les niveaux profonds introduits par ces métaux et responsables des forts niveaux de courant d'obscurité dans les imageurs. La DCS a montré tout l'intérêt qu'elle présentait avec l'étude d'une contamination accidentelle permettant d'identifier le niveau donneur du tungstène et le mode de contamination (agrégats émis d'une cathode). Elle apparaît donc véritablement comme une puissante technique de détection, complémentaire à la DLTS et plus sensible qu'elle, pour l'étude et l'analyse fine des défauts profonds et de leurs paramètres physiques. L'amplification du champ électrique a été établie dans les différentes situations (type de niveau profond, émission d'électron, de trou) et a fait l'objet d'une étude approfondie. La prise en compte de cet effet a permis, par une simulation de Monte-Carlo, de modéliser de façon très satisfaisante l'histogramme DCS obtenu à partir d'une contamination en or.



## Chapitre 5

# Impact, détection et contrôle de la contamination métallique

Au cours de ce chapitre, nous proposons une détermination des seuils de dangerosité des contaminants et nous discutons de leurs possibilités de classification. La question des limites de détection est traitée avec une comparaison des concentrations d'or mesurées par DLTS et DCS. Finalement, nous nous intéressons aux moyens de contrôle de la contamination métallique. Des pistes sont exposées comme les mesures DLTS sur des plaques issues de la surveillance d'équipements de production et le piégeage par le substrat de ces impuretés, avec des expériences qui apportent plus d'informations sur le comportement des métaux.

### 5.1 Impact et seuils de dangerosité des métaux

La Fig. 5.1 présente le tableau périodique des éléments et récapitule en couleur ceux utilisés en vue des contaminations volontaires des capteurs d'image dans notre travail. D'après la classification, selon le coefficient de diffusion de chacun de ces éléments (Fig. 3.1), la couleur orange indique les diffuseurs rapides, la couleur verte les diffuseurs intermédiaires, et les diffuseurs lents sont sur fond bleu.

#### 5.1.1 Détermination de seuils de dangerosité

Les seuils de dangerosité de tous ces éléments ont été définis d'après les résultats du nombre de pixels blancs et du courant d'obscurité moyen pour chacune des doses,  $10^{10}$ ,  $10^{11}$  et  $10^{12}$  at.cm<sup>-2</sup>. On considère le seuil comme la dose à partir de laquelle le nombre de pixels blancs, ou le courant d'obscurité

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	...														




 Diffuseur rapides	 Diffuseurs intermédiaires	 Diffuseurs lents
---	---	---

FIG. 5.1 – Tableau périodique dans lequel les éléments étudiés apparaissent sur fond de couleur avec leur classification selon leur coefficient de diffusion.

moyen, dépasse de plus de 20 % la valeur de référence pour la technologie. Des éléments ne présentent pas d'augmentation sensible de ces paramètres, même à des doses égales à  $10^{12}$  at.cm<sup>-2</sup>. À l'inverse, certains éléments induisent déjà une augmentation significative à des doses inférieures à  $10^{10}$  at.cm<sup>-2</sup>, que l'on peut extrapoler à partir des tendances aux doses supérieures.

Les données concernant l'impact sur les capteurs d'image sont confidentielles. En effet, elles représentent un enjeu considérable pour le contrôle de la contamination métallique en salle blanche et la résolution de crises de rendement.<sup>1</sup> Pour cette raison, les seuils précis de dangerosité obtenus avec ces éléments ne seront pas présentés, hormis les cas de Au, W et Co indiqués à titre d'exemple sur la Fig. 5.2 en unité arbitraire. Le Co n'induit pas une hausse du nombre de pixels blancs pour les trois doses. L'augmentation est plus importante pour le W implanté que pour le Au aux doses de  $10^{10}$  et  $10^{11}$  at.cm<sup>-2</sup>. Ces deux éléments apportent des hausses significatives, équivalentes à forte dose. Bien que tous ces résultats soient confidentiels, il est tout de même possible de dégager et de partager quelques notions générales confirmées par cette étude.

La dangerosité des éléments dépend :

- de leur coefficient de diffusion dans le silicium. Dans le cas d'une contamination en face avant de la plaque, plus l'élément diffuse lentement et plus sa probabilité de présence dans la photodiode à la fin du flux d'intégration est importante.

1. Une crise de rendement peut représenter plusieurs millions d'euros de perte de chiffre d'affaires. Par ailleurs, l'étude des contaminations volontaires réalisées a coûté plus de 300 000 euros.

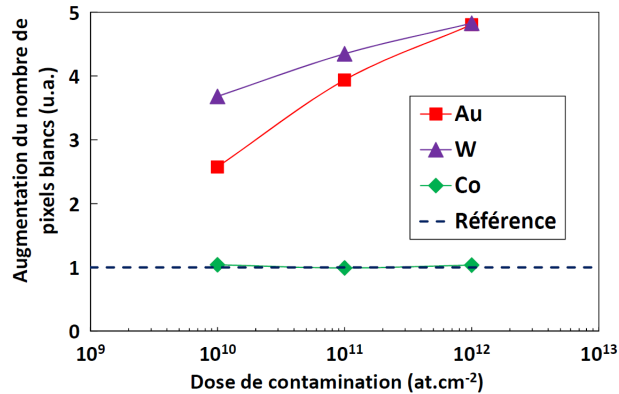


FIG. 5.2 – Augmentation relative du nombre de pixels blancs en unité arbitraire, en fonction de la dose en  $\text{at.cm}^{-2}$ , pour l'or, le tungstène et le cobalt.

- de l'activité électrique de l'élément contaminant, définie à partir du ou des niveaux profonds introduits, de la température et du champ électrique. Nous avons vu au chapitre 4 comment ces paramètres jouaient sur le courant d'obscurité.
- du piégeage des impuretés par effet « getter » dans la région du substrat au-delà de l'épaisseur épitaxiée de la plaque où sont fabriquées les pixels<sup>2</sup>. Dans le cas de ce piégeage par le substrat, leur impact va être limité. Une discussion plus approfondie sur ce dernier point sera proposée dans la sous-section 5.3.2.

Nous avons synthétisé les seuils de dangerosité que nous avons pu déterminer dans une classification périodique qui distingue trois niveaux de dangerosité, supérieure à  $10^{12} \text{ at.cm}^{-2}$ , inférieure à  $10^{10} \text{ at.cm}^{-2}$  et intermédiaire. Les seuils précis en  $\text{at.cm}^{-2}$  ne sont pas précisés et la dangerosité de Cd n'a pas pu être évaluée. la Fig. 5.3 reprend les exemples déjà cités : Au, W et Co.

### 5.1.2 Proposition de critères de classification

L'impact des contaminants métalliques sur les propriétés générales du silicium et du dioxyde de silicium a déjà été présenté [35]. Pour le contrôle de la contamination métallique et l'évaluation de son impact en salle blanche, des classifications plus spécifiques ont été proposées en mettant en valeur trois critères : l'impact de l'élément, la capacité de détection de cet élément

<sup>2</sup> Les plaques pour la fabrication des imageurs sont généralement constituées d'une couche d'épitaxie de silicium en surface d'épaisseur comprise entre 3 et 4  $\mu\text{m}$ , au-dessus d'un substrat de silicium dopé P+.

et le facteur d'exposition [120], [121]. Quatre niveaux sont distingués suivant ces trois critères, comme le montre le Tab. 5.1.

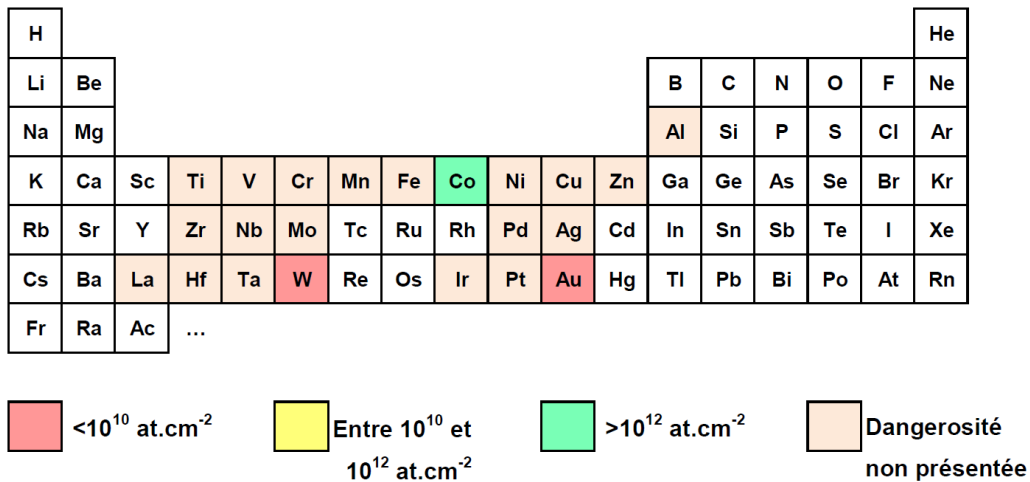


FIG. 5.3 – Tableau périodique des éléments implantés et niveau de dangerosité sur la technologie imageur.

Niveau	Impact ?	Contrôle et détection ?	Risque de contamination ?
1	Non		
2	Oui	Non	
3	Oui	Oui	Non
4	Oui	Oui	Oui

TAB. 5.1 – Niveaux de classification proposés par Bearda et al. [120].

Nous pouvons proposer un classement des trois éléments étudiés dans le chapitre précédent (Au, Mo et W) selon ces critères. Ces éléments sont tous dangereux et affectent le rendement de la technologie imageur. Ils sont détectables, comme nous l'avons montré, par DLTS et DCS. Cependant on peut considérer de façon raisonnable que l'or est un élément maîtrisé et qu'il est présent uniquement sur des applications spécifiques en salle blanche. Par contre, la probabilité de trouver le Mo et le W est plus importante. Par conséquent nous pourrions classer Au au niveau 3 et Mo et W au niveau 4.

### 5.1.3 Diffusion d'un contaminant depuis la surface

La Fig. 5.4 propose une comparaison de l'impact des contaminations en Mo et W induites par implantation avec des contaminations par ces mêmes

espèces réalisées par voie chimique selon les modalités décrites dans la sous-section 3.1.3 page 81. L'augmentation du nombre de pixels blancs est indiquée en unité arbitraire en fonction de la dose de contamination, pour le Mo et le W, et pour chacun des deux procédés de contamination utilisés. Dans le cas de l'implantation, toute la dose se retrouve dans les pixels, alors que par voie chimique seule la dose qui pénètre et diffuse dans le silicium affecte les pixels. En faisant le rapport du nombre de pixels blancs créés entre l'implantation et la contamination chimique, il est possible de calculer approximativement la dose de contaminant déposé chimiquement et ayant diffusé dans le silicium. Ces expériences permettent d'estimer que plus de 10 % du Mo présent en surface diffuse contre 1 % dans le cas du W. Ces résultats confirment la facilité de diffusion du Mo par rapport à d'autres éléments comme le Ti, le V ou le W [35].

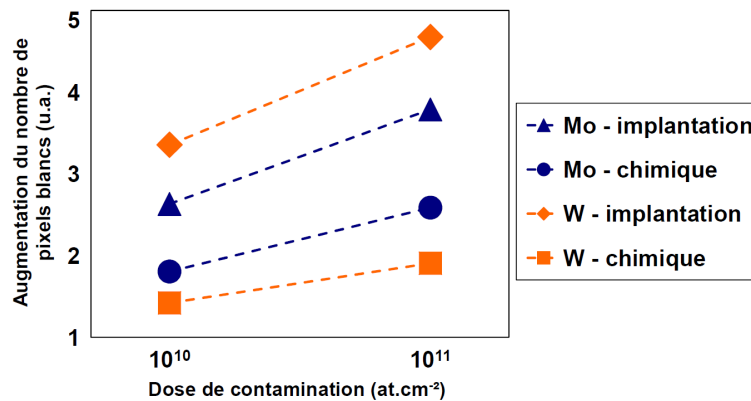


FIG. 5.4 – Augmentation du nombre de pixels blancs en unité arbitraire, en fonction de la dose en  $\text{at.cm}^{-2}$ , pour le tungstène et le molybdène, en fonction du mode de contamination.

## 5.2 Limites de détection des techniques et comparaison

### 5.2.1 Limite de détection de la DCS

Etant donné l'impossibilité technique d'introduire de façon précise et contrôlée des doses de contamination inférieures à  $10^{10} \text{at.cm}^{-2}$ , la concentration volumique minimale de contaminant que l'on peut introduire de façon délibérée dans les pixels n'est pas modulable en dessous d'un certain seuil. Ainsi, la concentration la plus faible mesurée par DCS sur les capteurs contaminés intentionnellement reste celle de l'or implanté à  $10^{10} \text{at.cm}^{-2}$  avec une



concentration en volume égale à  $1,4 \cdot 10^{11}$  at.cm<sup>-3</sup>. Dans le cas des contaminations fortuites, une concentration en W de l'ordre de  $10^{10}$  at.cm<sup>-3</sup> a été mesurée lors d'une crise de rendement (section 4.4). La limite de détection de la DCS doit donc être estimée indirectement. On peut tenter de simuler le plus petit pic potentiellement détectable dans un histogramme du courant d'obscurité, au-dessus du courant d'obscurité intrinsèque, pour remonter à une dose seuil.

La Fig. 5.5 montre l'histogramme du courant d'obscurité mesuré à 60°C sur un capteur non contaminé, superposé aux histogrammes simulés à la même température en utilisant l'Eq. 4.17 avec les concentrations d'or et de tungstène les plus faibles possibles permettant d'obtenir un pic se détachant suffisamment de la référence (il s'agit du pic correspondant à un atome, donc de celui suivant le pic intrinsèque). Le critère fixé de détectabilité du pic correspond, quelle que soit la position du pic en question, à une centaine de pixels dépassant le niveau de courant de référence. Ceci conduit à une limite de détection de l'ordre de  $3 \cdot 10^8$  at.cm<sup>-3</sup> pour l'or et de  $9,6 \cdot 10^9$  at.cm<sup>-3</sup> pour le tungstène. Notons que dans cette méthode, le courant d'obscurité intrinsèque de référence limite fortement le seuil de détection de W avec le pic associé. Par conséquent, des essais similaires réalisés sur d'autres capteurs affichant un courant intrinsèque plus faible, pourraient permettre de gagner un ordre de grandeur en limite de détection du W.

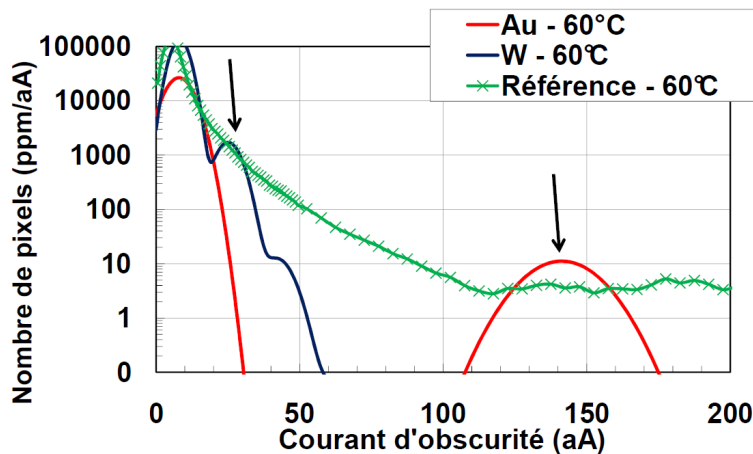


FIG. 5.5 – Histogramme DCS à 60°C d'un capteur de référence non contaminé (vert), et simulation des histogrammes pour une contamination or (rouge) et tungstène (bleu) afin d'obtenir le plus petit pic détectable au-dessus de la référence. Les deux flèches noires indiquent les pics simulés correspondant aux pixels contenant un atome de métal.

### 5.2.2 Comparaison des concentrations mesurées par DLTS et DCS

Les concentrations en volume extraites des analyses DLTS et DCS sur les contaminations volontaires en or et en tungstène sont comparées sur la Fig. 5.6. Rappelons qu'en DLTS, il n'avait pas été possible de mesurer le pic de la forte dose de tungstène (Fig. 3.15, dérive des caractéristiques). De plus, les deux plus fortes doses n'avaient pu conduire à une estimation précise de la concentration du niveau donneur du W par DCS (sous-section 4.3.2).

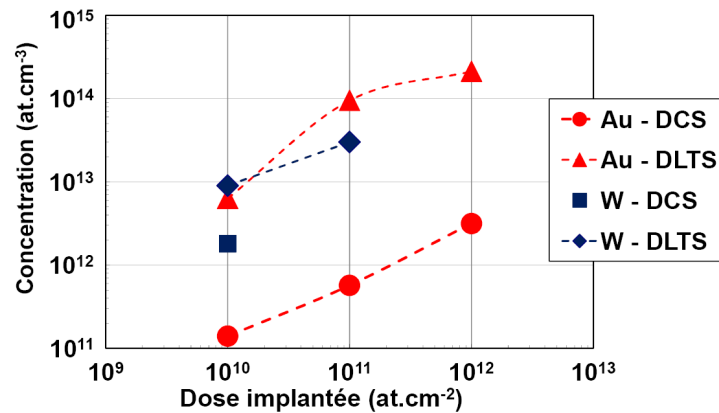


FIG. 5.6 – Comparaison des concentrations en or et en tungstène déduites des mesures DCS et DLTS sur les capteurs d'image volontairement contaminés.

Un atome d'or est dans une configuration telle qu'il se présente soit sous son état donneur, soit sous son état accepteur [52], [122]. Nous avons pu vérifier que la mesure DLTS sur diodes N+/P permettait de déterminer le niveau donneur de l'or, alors qu'en DCS, c'est son niveau accepteur qui est mesuré car c'est celui qui est le plus proche du milieu de la bande interdite. Selon le calcul basé sur l'Eq. 4.8, il génère à 60°C 150 fois plus de courant d'obscurité que le niveau donneur.

D'après les résultats des mesures DLTS et DCS, les concentrations du niveau donneur de l'or sont entre 40 et 160 fois supérieures à celles du niveau accepteur (Figs. 5.6 et 5.7). Il faut en effet considérer que la diode N+/P testée par DLTS est un dispositif différent d'un pixel, même si les niveaux de dopage sont similaires en première approximation. Le volume testé par DLTS a été d'environ 10000  $\mu\text{m}^3$  alors que le volume du pixel sondé par DCS est inférieur à 2  $\mu\text{m}^3$ . Cependant, la différence entre ces concentrations reste très grande, alors que dans la littérature, des concentrations du même ordre de grandeur sont souvent mesurées par DLTS pour ces deux niveaux, ce qui a pu laisser penser que les niveaux accepteur et donneur étaient en

fait reliés au même centre profond [52]. Le temps disponible n'a pas permis de réaliser l'injection de porteurs minoritaires telles que le niveau accepteur de l'or puisse être directement mesuré par DLTS pour comparaison.

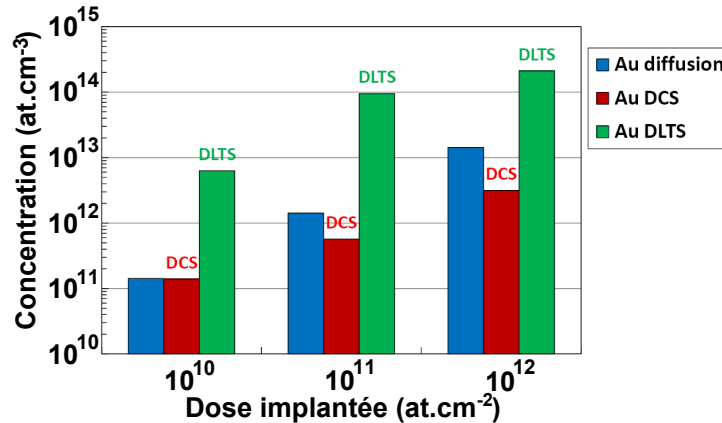


FIG. 5.7 – Comparaison de la concentration attendue en or pour chacune des doses implantées (bleu), avec celles du niveau accepteur mesurées par DCS (rouge) et du niveau donneur mesurées par DLTS (vert). La somme des concentrations trouvées par DLTS (niveau donneur) et DCS (niveau accepteur) est supérieure à la concentration attendue pour les trois doses.

En ce qui concerne le tungstène, c'est le même niveau donneur qui est mesuré par DLTS et DCS (aucun niveau accepteur confirmé à ce jour pour cet élément). Pour le W implanté à  $10^{10}$  at.cm<sup>-2</sup>, les concentrations obtenues par DLTS et par DCS sont globalement du même ordre de grandeur :  $9 \cdot 10^{12}$  at.cm<sup>-3</sup> par DLTS et  $1,8 \cdot 10^{12}$  at.cm<sup>-3</sup> par DCS (facteur 5 entre ces deux concentrations). En l'occurrence, la DLTS mesure une profondeur comprise entre 0,25 et 0,3  $\mu$ m, profondeur sur laquelle la concentration en tungstène est sûrement plus élevée que la concentration moyenne de tungstène sur le premier micron détectée par DCS dans les pixels (voir les résultats SIMS présentés sur la Fig. 3.22(b) page 101). La différence observée entre les deux concentrations mesurées est donc raisonnable.

Remarquons pour finir, que les concentrations totales d'or, donneur et accepteur, sont entre 10 et 70 fois plus importantes que les concentrations auxquelles on pourrait s'attendre en supposant une diffusion de la dose d'or implantée sur toute l'épaisseur de la plaque, c'est-à-dire 700  $\mu$ m (Fig. 5.7). Une des explications pourrait être la suivante. L'or possède une grande affinité avec les défauts d'implantation [123] et est d'ailleurs utilisé pour mesurer et mettre en évidence les concentrations en lacunes dans le silicium implanté à haute énergie [124]. A la suite des nombreuses étapes d'implantations permettant de définir les photodiodes des pixels et qui ont suivi l'implantation

## 5.3 Solutions pour le contrôle de la contamination métallique 163

volontaire d'or, cet élément a pu interagir avec une grande quantité de lacunes créées pour se trouver au final en concentration plus importante que celle attendue. Il faudrait donc relativiser le fait que l'or ait diffusé uniformément sur toute l'épaisseur de la plaque et soit présent en concentrations équivalentes dans les premiers microns (voir sous-section 4.6.2). On peut poser l'hypothèse (non démontrée) d'une interaction préférentielle du niveau donneur de l'or avec les lacunes, par rapport au niveau accepteur, qui donnerait une explication supplémentaire de la plus forte concentration du niveau donneur mesuré.

### 5.2.3 Comparaison des limites de détection

Le Tab. 5.2 compare les seuils de détection pour la mesure des contaminations or et tungstène par DCS, DLTS et SIMS. Sur CCD, la DCS présenterait une limite de détection de l'ordre de  $10^7$  at.cm<sup>-3</sup> [71], voire encore moins [125]. Comme vu au chapitre 2, le volume des pixels plus important en CCD, et leur niveau de bruit inférieur, expliquent en partie cette plus grande sensibilité. En technologie CMOS, la DCS permet de gagner deux à trois ordres de grandeur sur la limite de détection atteinte par la DLTS.

Technique	SIMS	DLTS	DCS
Au	$10^{14}$	$10^{11} - 10^{12}$ <sup>a</sup>	$3 \cdot 10^8$
W	$10^{14}$	$10^{11} - 10^{12}$	$\leq 10^{10}$ <sup>b</sup>

TAB. 5.2 – *Limites de détection, en at.cm<sup>-3</sup>, des techniques de mesure de la contamination métallique en volume.*

<sup>a</sup> Selon la structure de test utilisée.

<sup>b</sup> Dépend fortement du courant intrinsèque du pixel testé.

## 5.3 Solutions pour le contrôle de la contamination métallique

La DCS apparaît comme une technique sensible et idéale pour la détection d'une contamination métallique sur les capteurs d'image CMOS. Mais des solutions plus simples peuvent être mises en place pour le suivi et le contrôle des contaminations sur les équipements afin d'éviter les crises de rendement, au moyen de mesures DLTS. L'utilisation de substrats optimisés pour le piégeage des métaux peut aussi constituer une précaution dans ce sens.

### 5.3.1 Contrôle et suivi de la contamination par DLTS

Des contrôles périodiques sont effectués sur les équipements selon une fréquence de contrôle qui dépend de la criticité de l'équipement pour le procédé de fabrication et de son exposition supposée à toute forme de contamination. Des cartographies de la durée de vie des porteurs minoritaires ou de leur longueur de diffusion par  $\mu$ PCD ou SPV sont réalisées pour ces contrôles. Ces analyses ne permettent pas une identification de la nature chimique du contaminant métallique. Des évaluations de la contamination par TXRF, VPD-ICPMS, ou VPD-ToF-SIMS peuvent conduire à l'identification des espèces mais ne sont adaptées qu'à un contrôle des contaminants présents en surface. Pour une analyse de cette contamination éventuelle sur les premiers microns, le SIMS n'est pas assez sensible aux doses de métaux qui nous intéressent. La photoluminescence permet de détecter « en ligne » des contaminations métalliques, même sur des plaques produit imageur, mais pas de les identifier [38].

Nous avons montré que la DLTS était performante pour la détection de contaminants dans le volume. Les mesures DLTS sur contacts Schottky et jonctions N+/P ont prouvé leur efficacité pour la mesure de la contamination métallique volontaire (sections 3.3.2 et 3.3.3). Néanmoins cette technique nécessite un repérage de la zone à analyser, l'introduction d'une structure de test adéquate dans chaque réticule de la plaque imageur, le découpage et le montage de l'échantillon à mesurer, la mesure et son interprétation. Cet important temps de préparation et d'analyse est à considérer en période de crise de rendement.

La question du motif de test est primordiale car elle implique l'insertion sur des technologies souvent déjà en production de structures de grande surface parfois impossibles à réaliser par manque d'espace. Des dispositifs peuvent parfois être détournés de leur utilisation initiale, comme par exemple les diodes N+/P embarquées sur les capteurs d'image CMOS. Ces structures subissent tout le procédé de fabrication des capteurs d'image et donc toutes les contaminations métalliques qui pourraient se produire. Comme expliqué dans le chapitre 3, elles ne sont pas forcément idéales pour la DLTS dans la mesure où le dopage de la région P, de l'ordre de  $5 \cdot 10^{16} \text{ at.cm}^{-3}$ , limite le seuil de détection à une valeur de l'ordre de  $10^{12} \text{ at.cm}^{-3}$ . Certes, on pourrait diminuer ce dopage en masquant les implantations spécifiques de la photodiode du pixel sur cette structure N+/P. Mais une contamination qui serait apportée par ces implantations serait alors invisible lors de la mesure DLTS.

Les structures Schottky affichent des caractéristiques plus intéressantes dans la mesure où le dopage de la région P est plus faible, ce qui permet un meilleur seuil de détection. La capacité est aussi plus stable avec la tempé-

rature. Mais ici aussi, il faut s'assurer que ces structures aient vu la contamination à identifier.

Face à ces difficultés à utiliser des réticules sur produit, nous avons opté pour une autre méthode de contrôle compatible avec l'environnement de production. Elle consiste à réaliser des structures Schottky sur les plaques de silicium « moniteur » issues du contrôle qualité quotidien ou hebdomadaire de certains équipements et qui auraient présenté une signature particulière comme la diminution de la durée de vie  $\mu$ PCD, une contamination métallique en surface au-delà des seuils généralement observés et admis, etc. En général, ces plaques sont des plaques vierges dopées P, recouvertes d'un oxyde d'épaisseur dépendante de l'équipement impliqué.

Une fois les plaques suspectées sélectionnées, les principales étapes entrant dans la réalisation des contacts Schottky sont les suivantes :

- Nettoyage de la plaque,
- Recuit de diffusion de la contamination présente, si nécessaire,
- Désoxydation pour retirer l'oxyde présent en surface,
- Dépôt d'un métal en pleine plaque, typiquement du titane d'épaisseur 200 nm,
- Photolithographie permettant de définir les contacts métalliques (surface 1 mm<sup>2</sup>),
- Gravure de ces contacts,
- Nettoyage final post-gravure.

La succession de ces opérations s'effectue de manière automatisée sur les plaques étant attachées à une « route » de fabrication<sup>3</sup> créée au cours de cette thèse. Une fois les contacts Schottky réalisés, la zone à mesurer est découpée pour le montage. Le contact en face arrière est un point crucial pour la mesure DLTS. Il faut s'assurer de la qualité ohmique de ce contact afin que la chute de tension sur ce contact soit négligeable en comparaison

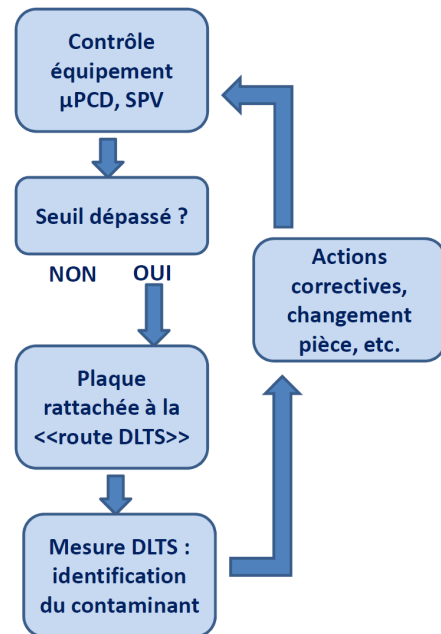


FIG. 5.8 - Schéma de principe du contrôle d'un équipement de fabrication en salle blanche par la mesure DLTS.

3. Une route désigne une succession d'étapes de fabrication en microélectronique.

de celle obtenue au sein de la structure pour que la caractéristique courant - tension soit conforme à celle d'un contact Schottky. Le dépôt d'un métal dont le travail de sortie est inférieur à celui du semiconducteur de type N, ou supérieur à celui du semiconducteur de type P, permet en général sa réalisation. Il peut s'avérer nécessaire d'ajouter par implantation une couche de fort dopage en face arrière. Parmi les techniques que nous avons évaluées, l'évaporation d'or en face arrière et le collage de la structure après découpe au moyen de laque d'argent, sur une céramique recouverte d'un contact en argent, est celle ayant conduit aux meilleurs résultats. En cas d'impossibilité de réaliser une évaporation d'or, des essais avec grattage préalable de l'oxyde présent en face arrière, l'évaporation de platine et le collage sur la céramique avec de la laque d'argent ont aussi conduit à des résultats acceptables en termes de qualité de contact ohmique. La réalisation de des contacts Shottky a été validée par plusieurs essais.

La Fig. 5.8 illustre le principe de ce contrôle. Il s'agit de déterminer un seuil à partir duquel une mesure DLTS doit être réalisée. Ce seuil reste à discuter selon les équipements concernés. Cette « route » a été élaborée et est disponible aujourd'hui dans la salle blanche de STMicroelectronics à Crolles.

### 5.3.2 Etude du piégeage des impuretés métalliques

#### Présentation de l'expérience

Selon Graff [39], le « gettering »<sup>4</sup> est la diffusion d'impuretés métalliques et leur précipitation dans des zones où elles seront inoffensives pour le fonctionnement du dispositif, en dehors des régions actives des pixels, dans notre cas. On distingue le « getter » interne, par exemple la précipitation d'oxygène et la création de défauts étendus, et le « getter » externe qui consiste à créer des défauts ou à générer un dopage en face arrière de la plaque [126].

Le mécanisme repose sur le fait que la solubilité des impuretés augmente généralement avec le niveau de dopage du silicium. Certaines impuretés métalliques ségrègent préférentiellement dans les zones fortement dopées par rapport aux régions moins dopées. Le piégeage d'impuretés métalliques en dehors des régions actives est une solution traditionnelle. L'objet de cette étude est d'étudier l'efficacité de piégeage en fonction des contaminants et des types de substrats utilisés. Les analyses ont porté sur trois types de

---

4. On parle de « gettering » (et de getter) même en français, mais le terme correspondant est piégeage.

### 5.3 Solutions pour le contrôle de la contamination métallique 167

plaques, étudiées en collaboration avec le fabricant Sumco :

- P-/P(N) : Couche épitaxiée de 4  $\mu\text{m}$  d'épaisseur dopée P (10-20  $\Omega\cdot\text{cm}$ ), sur un substrat dopé P (15  $\Omega\cdot\text{cm}$ ), avec incorporation d'azote ;
- P/P+(N) : Couche épitaxiée de 3  $\mu\text{m}$  d'épaisseur dopée P (10-15  $\Omega\cdot\text{cm}$ ), sur un substrat dopé P+ (11,5  $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$ ), avec incorporation d'azote ;
- P/P+(O) : Couche épitaxiée de 3  $\mu\text{m}$  d'épaisseur dopée P (15-20  $\Omega\cdot\text{cm}$ ), sur un substrat dopé P+ (11,5  $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$ ), avec incorporation d'oxygène et traitement thermique.

Nous proposons de mesurer le profil de concentration de contaminants métalliques sur les dix premiers microns de profondeur, c'est-à-dire dans la couche épitaxiée et dans la zone supérieure du substrat. L'idée est de caractériser l'effet du « getter » en visualisant une différence de concentration au niveau de l'interface épitaxie - substrat. Des diffuseurs rapides comme Fe, Co, Ni, etc. n'ont pas été utilisés car ils se trouveraient en concentration trop faible dans les premiers microns et indétectables par SIMS. Une mesure DLTS aurait pu être utilisée pour plus de sensibilité mais elle demanderait la fabrication de contacts dédiés. Nous avons par conséquent sélectionné des diffuseurs intermédiaires : Mo, Ti, V et Cd, leur longueur de diffusion attendue étant comprise entre quelques microns et quelques dizaines de microns. La longueur de diffusion de ces éléments calculée à partir de l'Eq. A.6 (donnée en annexe) pour un recuit à 1100°C est indiquée sur la Fig. 5.9 en fonction du temps de recuit.

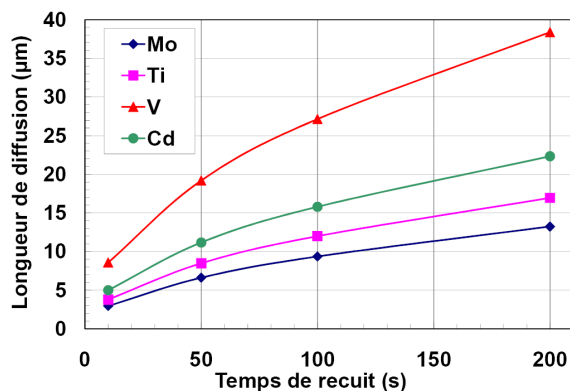


FIG. 5.9 – Longueur de diffusion en fonction du temps de recuit à 1100°C.

Des gouttes de solution contenant chaque élément sont déposées à la surface de la plaque. La méthode « ChemetriQ » détermine la cartographie du travail de sortie, affecté par les métaux présents, sur la surface d'une plaque par l'intermédiaire d'une sonde Kelvin [127]. Elle est donc appropriée à la



détection et à la localisation rapide de contaminants déposés en surface. La cartographie effectuée sur une des plaques contaminées permet de visualiser les régions où des gouttes ont été déposées (Fig. 5.10). Cette étape de contamination volontaire a été réalisée au LETI.

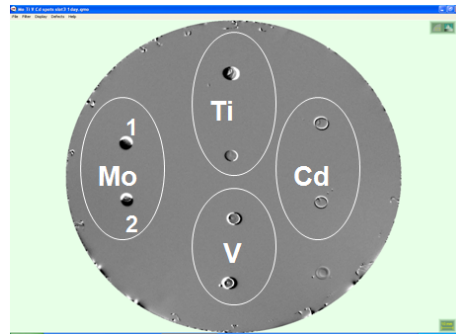


FIG. 5.10 – Cartographie du travail de sortie sur une plaque contaminée par des gouttes de solution contenant du Ti, V, Cd et Mo. Les gouttes déposées sont entourées de blanc sur la figure.

Les doses visent à déposer  $10^{13}$  at.cm<sup>-2</sup> en surface du silicium. Elles sont contrôlées par TXRF. Les plaques sont ensuite recuites à 1100°C pendant 10, 50, 100 ou 200 secondes, ceci pour chacun des trois types de substrats. Trois références de chaque type non contaminées et non recuites sont conservées. Le Tab. 5.3 synthétise les paramètres expérimentaux. Les résultats obtenus sur ces plaques sont détaillés dans ce qui suit, élément par élément. Notons déjà que les essais réalisés avec le cadmium n'ont pas donné de résultats probants, puisque ce contaminant n'a pas été détecté lors des mesures SIMS.

### Le vanadium

Les résultats des mesures SIMS réalisées sur les trois différents substrats sont présentées sur la Fig. 5.11, dans le cas du recuit de diffusion du vanadium à 1100°C et pour une durée égale à 10 secondes. Aucun effet « getter » n'est constaté avec le substrat de type P-/P(N) (en vert sur la figure). Pour les deux autres substrats une différence de concentration est clairement observée. Les mesures suggèrent que cet effet est légèrement plus prononcé pour le substrat P/P+(O) (en rouge). De part et d'autre de l'interface épitaxie - substrat et du « saut » de concentration observé à l'interface, entre 3,2 et 3,3  $\mu\text{m}$ , la concentration manquant du côté de l'épitaxie correspondant à celle en excès du côté du substrat.

Le vanadium est le diffuseur le plus rapide des quatre contaminants concernés par cette étude. Pour le même substrat P/P+(N), les profils de

### 5.3 Solutions pour le contrôle de la contamination métallique 169

Substrat	N°	Contamination	Dose (at.cm <sup>-2</sup> )	T (°C)	t (s)
P-/P(N)	5	Mo-Ti-V-Cd	10 <sup>13</sup>	1100	10
	6	Mo-Ti-V-Cd	10 <sup>13</sup>	1100	50
	7	Mo-Ti-V-Cd	10 <sup>13</sup>	1100	100
	8	Mo-Ti-V-Cd	10 <sup>13</sup>	1100	200
	9	Référence			
P/P+(N)	13	Mo-Ti-V-Cd	10 <sup>13</sup>	1100	10
	14	Mo-Ti-V-Cd	10 <sup>13</sup>	1100	50
	15	Mo-Ti-V-Cd	10 <sup>13</sup>	1100	100
	16	Mo-Ti-V-Cd	10 <sup>13</sup>	1100	200
	17	Référence			
P/P+(O)	21	Mo-Ti-V-Cd	10 <sup>13</sup>	1100	10
	22	Mo-Ti-V-Cd	10 <sup>13</sup>	1100	50
	23	Mo-Ti-V-Cd	10 <sup>13</sup>	1100	100
	24	Mo-Ti-V-Cd	10 <sup>13</sup>	1100	200
	25	Référence			

TAB. 5.3 – Contaminations et traitements thermiques appliqués pour chacune des plaques de l'étude.

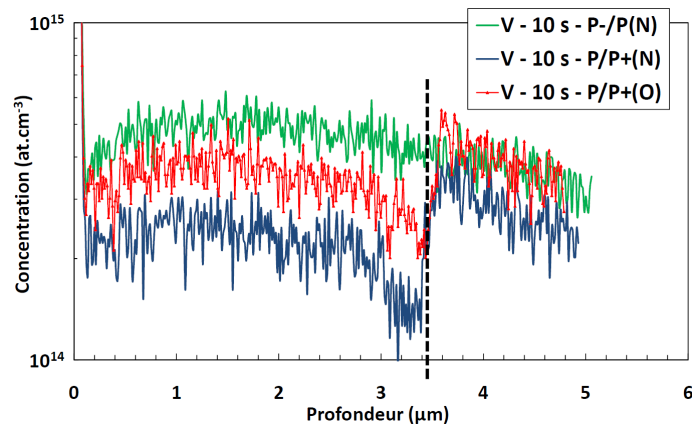


FIG. 5.11 – Comparaison des profils de concentration de V, après une diffusion à 1100°C pendant 10 secondes, pour les trois différents substrats. Le trait noir vertical en tirets matérialise l'interface épitaxie-substrat.

concentration SIMS du vanadium ont été simulés à partir du modèle de diffusion depuis une source limitée, explicité par l'Eq. A.7 en annexe. Un très bon accord entre les données expérimentales et les simulations est observé sur la Fig. 5.12. Plus le temps de diffusion augmente, plus le niveau de concentration du vanadium dans les premiers microns diminue. Ces résultats sont en très bon accord avec la valeur du coefficient de diffusion du vanadium à 1100°C :  $1,84.10^8 \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$  [39].

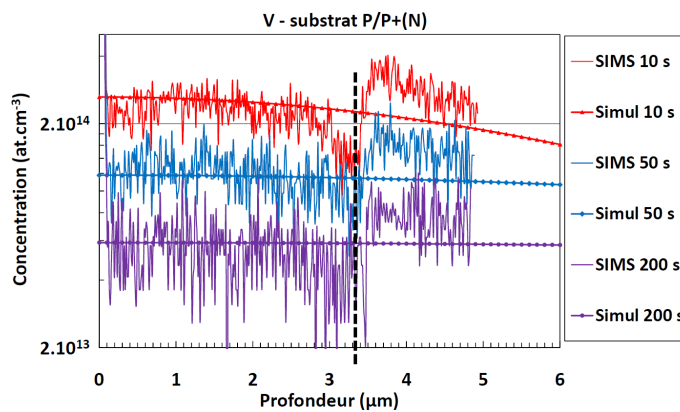


FIG. 5.12 – Comparaison des profils de concentration de V mesurés et simulés, après une diffusion à 1100°C pendant 10, 50 et 200 secondes. Il s'agit du substrat P/P+(N). Le trait noir vertical en tirets matérialise l'interface épitaxie-substrat.

Par ailleurs, la dose  $Q_{tot}$  estimée à partir de la simulation des profils de concentration par la diffusion d'une source limitée en surface,  $2,9.10^{11} \text{ at.cm}^{-2}$  (Eq. A.7) correspond à environ 1 % de la dose moyenne mesurée par TXRF après dépôt des gouttes de contamination,  $2,8.10^{13} \text{ at.cm}^{-2}$ . Ces expériences confirment que le vanadium reste à l'interface Si-SiO<sub>2</sub> et pénètre très peu dans le silicium [35].

## Le titane

Pour le titane, c'est le modèle de diffusion depuis une source infinie qui permet de simuler le plus fidèlement les profils de concentration mesurés (Eq. A.5 en annexe). Rappelons que cet élément diffuse plus lentement que le vanadium. Après une diffusion de 100 secondes à 1100°C sa longueur de diffusion est de 12 μm contre environ 27 μm pour le vanadium (Fig. 5.9). Avec l'augmentation du temps de diffusion on observe un plus grand effet « getter ». Pour un temps de 10 secondes, aucune ségrégation n'est observée. Par contre, l'effet apparaît pour des temps de diffusion plus importants et ne devient notable qu'après un recuit de 200 secondes (Fig. 5.13), même s'il est moins prononcé que dans le cas du vanadium. Le « saut » a lieu entre 2,5 et

2,7  $\mu\text{m}$  de la surface. C'est la calibration du SIMS qui est à l'origine de la différence de profondeur observée pour ce saut par rapport au cas précédent du vanadium. Le coefficient de diffusion utilisé,  $3,6 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , est celui de la littérature [39]. Comme pour le vanadium, l'effet de piégeage est observé uniquement pour les substrats de type P/P+ mais pas pour celui de type P/P-(N).

La dose moyenne mesurée par TXRF sur les gouttes de Ti déposées est équivalente à  $5,6 \cdot 10^{12} \text{ at} \cdot \text{cm}^{-2}$ , alors que celle estimée à partir des profils de concentration mesurés correspond à  $10^{12} \text{ at} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Ainsi, il semble que moins de 20 % de la dose de Ti déposée avant le recuit de diffusion ait pu pénétrer dans le volume du silicium.

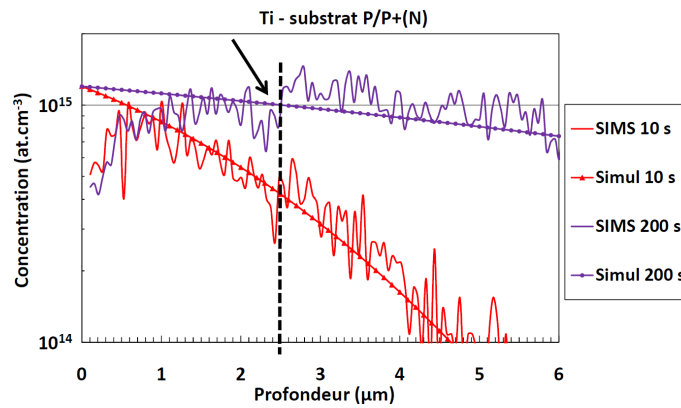


FIG. 5.13 – Comparaison des profils de concentration de Ti mesurés et simulés, après une diffusion à  $1100^\circ\text{C}$  pendant 10 et 200 secondes. Il s'agit du substrat P/P+(N). Le trait noir vertical en tirets matérialise l'interface épitaxie-substrat.

### Le molybdène

C'est le modèle de diffusion depuis une source limitée (Eq. A.7 en annexe) qui correspond le mieux à la description des profils de concentration obtenus pour le Mo. Aucune diminution de la concentration du côté de la couche épitaxiée par rapport à la concentration du côté du substrat piège n'est observée pour les différents temps de diffusion, et ce, pour chacun des trois différents substrats. La Fig. 5.14 montre les profils SIMS de Mo pour le substrat P/P+(N). Le coefficient de diffusion du Mo, égal à  $2,2 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  [90], permet de bien modéliser les profils de diffusion mesurés.

La dose  $Q_{tot}$  utilisée est égale à  $2,1 \cdot 10^{12} \text{ at} \cdot \text{cm}^{-2}$ . La dose moyenne mesurée par TXRF après dépôt des gouttes de contamination était de  $3,5 \cdot 10^{12} \text{ at} \cdot \text{cm}^{-2}$ . On peut donc considérer que plus de 60 % de la dose déposée a diffusé dans

le silicium. Cela confirme la facilité du Mo à diffuser dans le silicium à partir de l'oxyde thermique [35].

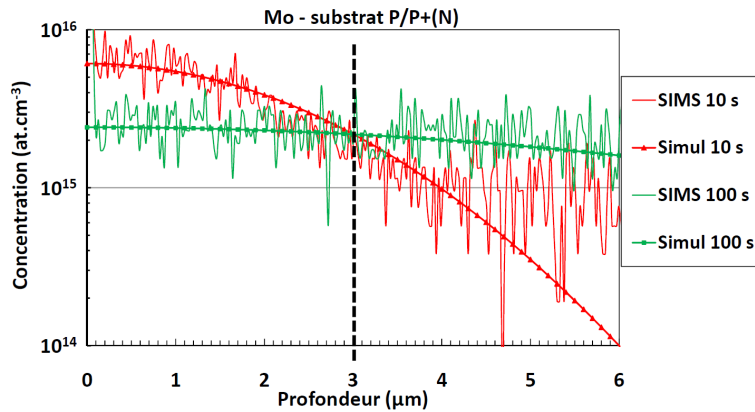


FIG. 5.14 – Comparaison des profils de concentration de Mo mesurés et simulés, après une diffusion à 1100°C pendant 10 et 100 secondes. Il s'agit du substrat P/P+(N). Le trait noir vertical en tirets matérialise l'interface épitaxie-substrat.

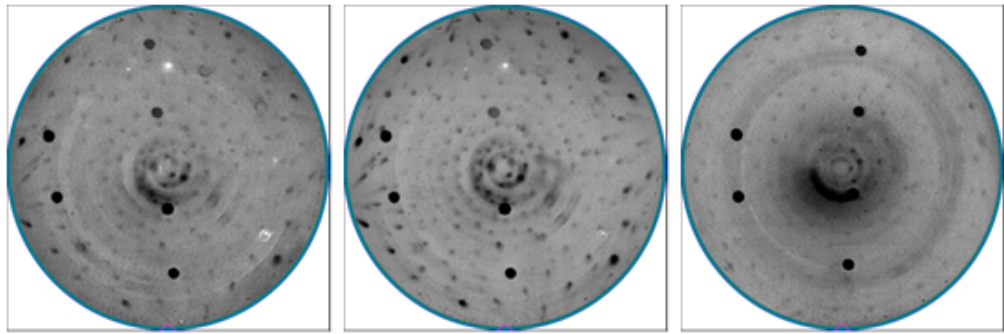
### Mesures de photoluminescence

Des mesures de photoluminescence effectuées sur ces mêmes plaques complètent ces résultats. Nous en proposons un traitement qualitatif. Ils corroborent certaines des observations précédentes.

Comme en SIMS, le cadmium n'est pas détecté. Cet élément ne semble pas avoir été incorporé dans le silicium. On suppose un problème expérimental lors du dépôt et du séchage des gouttes de la solution contenant le cadmium. Les trois autres contaminants, Mo, Ti et V, ont présenté une réponse de photoluminescence par rapport au niveau référence, comme on peut le voir sur la Fig. 5.15. Le laser rouge du dispositif expérimental a permis de sonder les quinze premiers microns, et le vert les trois premiers microns. Par conséquent, le faisceau vert est particulièrement adapté à la caractérisation des centres de recombinaison présents dans la zone épitaxiée. Rappelons que la diminution du signal photoluminescent est considérée comme étant liée à une augmentation du nombre de centres de recombinaison, c'est-à-dire de la concentration en élément métallique, et qu'une augmentation de la photoluminescence résulte d'une diminution de la concentration de ce contaminant.

Des exemples de niveau du signal en fonction du temps de recuit appliqué pour Ti, V et Mo, sur deux types de substrat, sont présentés sur les Figs. 5.16, 5.17 et 5.18. Les niveaux de photoluminescence confirment les hypothèses formulées précédemment concernant les modèles de diffusion limitée

### 5.3 Solutions pour le contrôle de la contamination métallique 173



(a) Laser vert, recuit 50 se- (b) Laser rouge, recuit 50 se- (c) Laser vert, recuit 200 se-  
condes. condés. Les deux contami- condés.  
nations Ti (en haut) appa-  
raissent plus claires.

FIG. 5.15 – Exemples de cartographies de photoluminescence sur les contaminations Mo, Ti, V et Cd du substrat P/P-(N). On voit la marque des gouttes de contaminations, sauf pour le Cd.

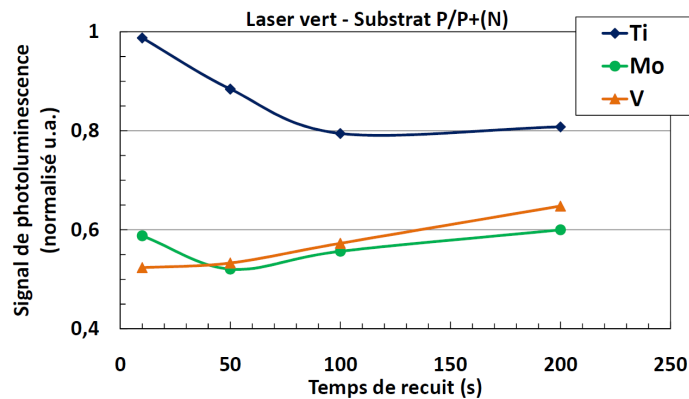


FIG. 5.16 – Photoluminescence mesurée sur le substrat P/P+(N) avec le laser vert, sur les contaminations Mo, Ti et V, en unité arbitraire normalisée à l'unité, en fonction du temps de recuit.

ou infinie. En effet, d'après la Fig. 5.16 (substrat P/P+(N)), le signal de photoluminescence issu du laser vert relatif au Ti diminue avec le temps de recuit de diffusion, car il est associé à une augmentation de la concentration de Ti sur les trois premiers microns (voir le profil SIMS de la Fig. 5.13). En revanche, il augmente pour le Mo et le V car la contamination se dilue sur une plus grande profondeur et diminue dans les trois premiers microns, comme l'ont montré les résultats SIMS des Figs. 5.12 et 5.14. Les résultats obtenus avec le laser rouge montrent, eux, une différence entre le premier substrat P-/P(N), inefficace pour le piégeage des impuretés métalliques, et

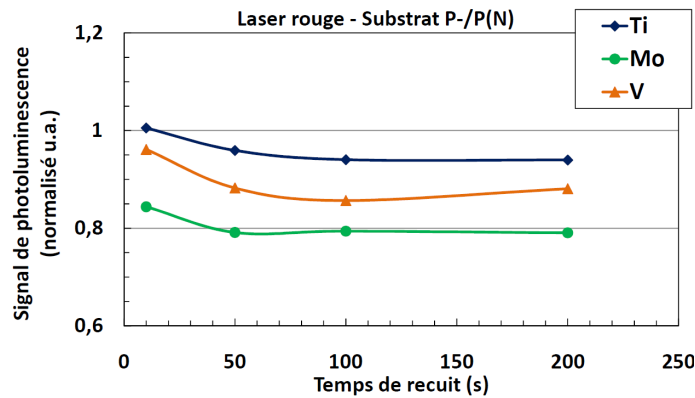


FIG. 5.17 – Photoluminescence mesurée sur le substrat P-/P(N) avec le laser rouge, sur les contaminations Mo, Ti et V, en unité arbitraire normalisée à l'unité, en fonction du temps de recuit.

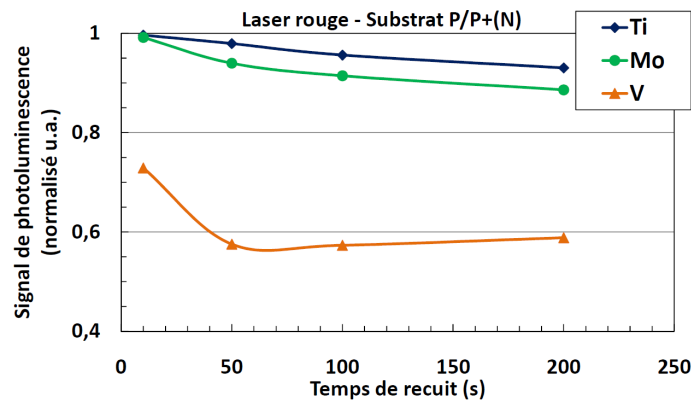


FIG. 5.18 – Photoluminescence mesurée avec le laser rouge sur les contaminations Mo, Ti et V, en unité arbitraire normalisée à l'unité, en fonction du temps de recuit en secondes. Il s'agit du substrat P/P+(N).

les deux substrats de type P/P+ (Figs. 5.17 et 5.18). Le signal correspondant au premier substrat diminue et se stabilise, montrant une augmentation globale de la concentration sur ces 15 microns avec le temps de recuit de diffusion pour les trois impuretés (Fig. 5.17). Pour les deux autres substrats, le signal relatif au Mo et au Ti révèle le même comportement. Mais pour V le signal diminue plus brusquement avant de se stabiliser (Fig. 5.18). Cela dénote un comportement différent pour le vanadium, diffuseur le plus rapide. On suppose qu'il est plus rapidement piégé et que sa concentration moyenne sur ces 15 microns se stabilise, à l'image du signal photoluminescent.

### Bilan de l'étude

Les profils SIMS du Mo, Ti et V obtenus sur les substrats P-/P(N) et P/P+(N) après une diffusion de 100 secondes sont comparés dans les Figs. 5.19 et 5.20, respectivement.

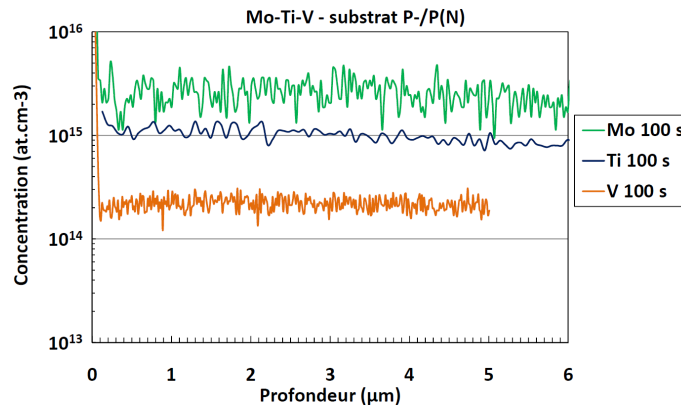


FIG. 5.19 – Profils de concentration de Mo, Ti et V, en  $\text{at.cm}^{-3}$ , après une diffusion à  $1100^\circ\text{C}$  pendant 100 secondes. Il s'agit du substrat P-/P(N).

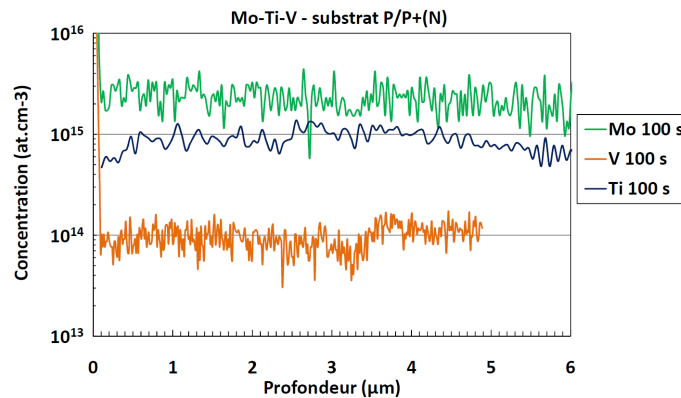


FIG. 5.20 – Profils de concentration de Mo, Ti et V, en  $\text{at.cm}^{-3}$ , après une diffusion à  $1100^\circ\text{C}$  pendant 100 secondes. Il s'agit du substrat P/P+(N).

Le piégeage des impuretés métalliques dans les substrats de type P/P+ augmente avec le temps de diffusion appliqué. Il devient aussi plus important avec l'augmentation du coefficient de diffusion : le vanadium est plus sensible au piégeage que le titane, lui-même davantage piégé que le molybdène, qui diffuse sans aucun piégeage. Le modèle de diffusion à partir d'une source limitée s'applique à la diffusion du vanadium, le diffuseur le plus rapide de ces éléments, ou du molybdène, qui diffuse plus lentement mais qui a une forte



propension à pénétrer dans le silicium. La diffusion du titane correspond à une situation de diffusion à partir d'une source infinie.

Le substrat P-/P(N) est totalement inefficace pour le piégeage des impuretés. Un fort dopage du substrat P+ permet le piégeage, qui semble légèrement plus prononcé pour un substrat de type P/P+(O) que pour P/P+(N) pour le vanadium. Le cadmium n'a pu être détecté ni par SIMS ni par photoluminescence, indiquant sûrement un problème lié à l'étape de contamination volontaire.

Le « getter » est une solution technologique bien connue pour les diffuseurs rapides. On peut citer l'exemple de Fe, Cu, Ni, qui sont piégés par les forts dopages de bore [128]. Cependant, certains éléments, par exemple les métaux nobles Au, Pt, Ir, ne sont pas aussi sensibles au piégeage par le bore. Ces trois éléments qui induisent des niveaux profonds en position substitutionnelle diffusent majoritairement dans le silicium et ne restent pas aux interfaces Si-SiO<sub>2</sub> [35]. Ils possèdent une affinité avec les défauts introduits par implantation, par exemple l'or et l'iridium avec les lacunes [91], [124]. Le piégeage de Au et Pt peut être obtenu grâce à une diffusion de phosphore [39]. En effet, de fortes concentrations de phosphore amplifient la solubilité de l'or substitutionnel [129]. Le « gettering » du platine par des cavités induites par l'implantation d'hélium dans le silicium a aussi été mis en évidence [130]. Pour les diffuseurs plus lents, il faudrait appliquer un recuit d'une durée plus longue pour obtenir des résultats expérimentaux significatifs. Dans le cas des diffuseurs modérés et lents, il faudrait envisager une solution de piégeage local. Même si sa réalisation pourrait être délicate, un exemple existe avec des diodes avalanches pour la détection de photon unique où chaque pixel est entouré d'un anneau de fort dopage en phosphore [131].

Le Mo n'est pas piégé par la zone de « getter » sur les substrats P/P+ [90], [132]. Au contraire, les atomes de Mo présentent une affinité avec les défauts d'implantation [90]. Cela explique aussi la dangerosité du Mo pour l'application des capteurs d'image dans laquelle de multiples implantations sont réalisées afin de fabriquer la photodiode P+/N/P. Ti et V semblent eux plus sensibles à ce pompage des impuretés par le substrat en dehors de la zone épitaxiée où seront fabriqués les pixels.

## 5.4 Conclusion

Bien que ne pouvant annoncer des valeurs précises de seuils de dangerosité de chacun des éléments testés pour des raisons de confidentialité, nous avons présenté au cours de ce chapitre une méthodologie d'étude des éléments permettant d'établir l'influence des différents contaminants métalliques et leur

comportement en termes de diffusion dans le silicium. Une discussion sur les seuils de détection des techniques de DLTS et DCS et une comparaison concernant la mesure de l'or et du tungstène par ces techniques sont proposées. La dangerosité des différents éléments est donc établie. Les possibilités de détection de certains d'entre eux ont été mises en évidence. Le traitement de tous ces métaux n'a pu être réalisé au cours de la thèse en raison du temps disponible, mais des caractérisations supplémentaires sont envisageables pour compléter toutes ces données. Enfin une solution de contrôle a été mise en place pour l'identification de contaminations accidentelles éventuelles sur certains équipements de production et la réalisation de contacts Schottky préalablement aux mesures DLTS qui pourraient identifier ces contaminants. Une solution au niveau matériau, le piégeage des impuretés métalliques, a pu être discutée.

Une synthèse comparative des techniques selon plusieurs critères est proposée dans la Tab. 5.4 : détection en volume ou en surface, sur plaque produit ou plaque vierge « témoin », possibilité de cartographie, limite de détection et possibilité d'identifier le contaminant. A noter que selon la technique, la limite de détection s'exprime avec différentes unités. Pour le TEM, bien que des différenciations d'atomes étrangers selon le contraste soit possible [87], la probabilité d'identifier un contaminant métallique reste très faible et il n'est pas approprié d'annoncer une limite de détection. Nous avons abordé ce point dans la section 3.5 pour le cas de Au et W. En ce qui concerne le CP, il est donc possible d'extraire des distributions énergétiques de pièges à l'interface (sous-section 2.1.3), mais l'identification précise d'un contaminant métallique n'a jamais été montrée.

Nous rappelons la Fig. 2.18 de la section 2.4 pour compléter cette vision (Fig. 5.21). Elle présente les profondeurs d'analyse des différentes techniques. La Tab 5.4 et la Fig. 5.21 sont indiquées ensemble sur la page suivante.

Technique	Volume/ Surface	Produit/ Témoin	Cartographie	Limite de détection	Identification
DCS	Volume	Produit	Non	$10^8-10^{10} a$	Oui
DLTS	Volume	Les 2	Non	$10^{11}-10^{12} a$	Oui
CP	Interface	Les 2	Non	$10^9 b$	-
$\mu$ PCD	Volume	Témoin	Oui	$10^9-10^{10} a$	Non
SIMS	Volume	Les 2	Non	$10^{14}-10^{15} a$	Oui
TEM	-	Les 2	Non	-	-
PL	Volume	Les 2	Oui	$10^9-10^{10} a$	Non
TXRF, VPD...	Surface	Témoin	Oui	$10^7-10^{11} c$	Oui

TAB. 5.4 – Synthèse comparative des différentes techniques évoquées au cours de ce travail.

<sup>a</sup> at.cm<sup>-3</sup>.  
<sup>b</sup> eV<sup>-1</sup>.cm<sup>-2</sup>.  
<sup>c</sup> at.cm<sup>-2</sup>.

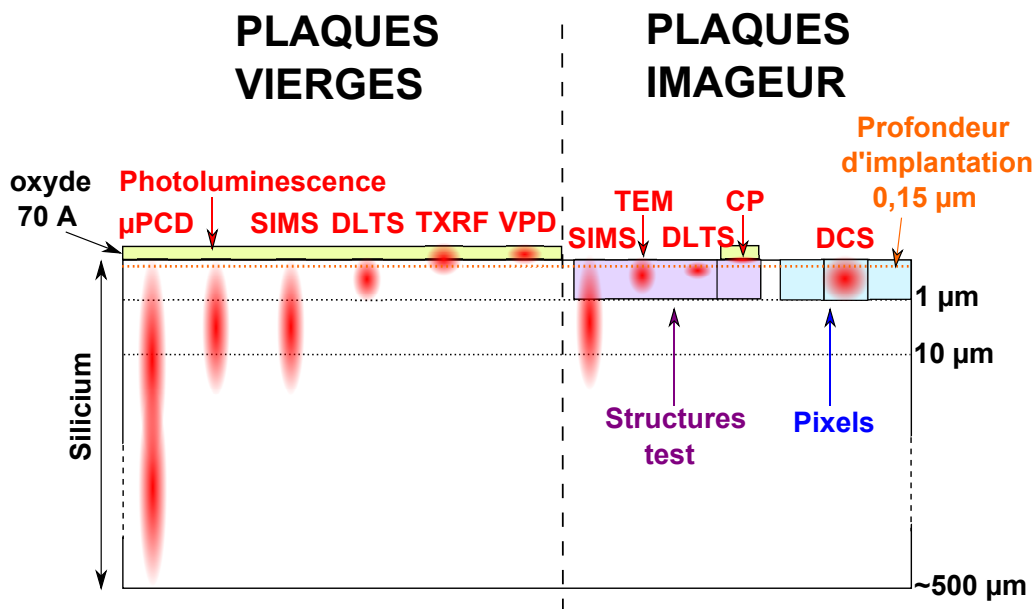


FIG. 5.21 – Zones d'analyse des différentes techniques, sur plaques vierges et sur plaques imageur (rappel de la Fig. 2.18).

## Conclusion générale

Notre travail a été particulièrement orienté vers l'étude de la contamination métallique dans les imageurs CMOS. Nous nous sommes donc focalisés sur le courant d'obscurité extrinsèque apporté par les métaux dissouts dans le volume du silicium. Cette problématique est restée d'actualité et a orienté le travail de thèse. La contamination métallique a été envisagée sous trois angles différents : impact, détection et contrôle.

Tout d'abord, l'impact de plus de 22 métaux sur les performances des imageurs CMOS en termes de courant d'obscurité et de pixels blancs est maintenant établi. Les doses seuils en  $\text{at.cm}^{-2}$  ont été extraites de nos expériences et sont utilisées directement à STMicroelectronics par la métrologie et la production en salle blanche pour le contrôle de la contamination métallique. Nous rappelons que les valeurs de ces seuils n'ont pu être détaillés pour des raisons de confidentialité. Ces données sont d'autant plus importantes que des éléments métalliques que l'on pensait très dangereux se sont au final révélés avoir peu d'influence sur les paramètres en comparaison avec d'autres, pour des raisons technologiques non correctement appréhendées auparavant. Une certaine logique se dégage de ces résultats et permet d'énoncer des critères de dangerosité : la faible diffusivité de l'élément, son activité électrique et sa difficulté de piégeage dans des régions du substrat en dehors des zones actives du pixel.

Le rôle précis de la contamination métallique sur le courant d'obscurité a été largement éclairci au cours de ce travail. La quantification du courant d'obscurité est exploitée avec la technique de spectroscopie de courant d'obscurité. Nous avons pu procéder à sa mise en place expérimentale et à l'obtention des histogrammes du nombre de pixels en fonction du courant d'obscurité. Cette quantification associée à la statistique sur plusieurs millions de pixels, qui se comportent comme de véritables microcapteurs des niveaux profonds, donne de la puissance à cette technique de DCS pour la détection et l'identification de la contamination métallique. Les effets de

l'amplification du champ électrique sur le taux de génération des niveaux profonds ont été vérifiés, avec les composantes Poole-Frenkel et tunnel assisté par phonons. Pour un atome métallique introduisant un niveau profond particulier dans la bande interdite du silicium, et connaissant des paramètres comme la température et le champ électrique auquel est soumis cet atome, nous avons déterminé le courant d'obscurité généré. Un résultat majeur est la modélisation précise des pics de courant quantifié induits par une contamination en or sur les pixels CMOS. En particulier, nous obtenons la position, l'amplitude et la largeur des pics à partir d'une simulation de Monte-Carlo appliquée au modèle de SRH.

La caractérisation de contaminations volontaires a notamment porté sur les implantations de Au, W et Mo, et dans une moindre mesure de Ti, V, Zr, Ta, et Nb. La DCS a pu être validée pour la détection de contaminants sur imageur CMOS par des mesures sur contaminations Au, Mo et W, et confirmée par l'identification d'agrégats de W qui avaient contaminé des capteurs de façon fortuite au cours d'un procédé d'implantation. La DLTS n'avait pas pu détecter cette contamination, mais a cependant permis d'identifier des contaminations accidentelles en Mo lors de deux crises. Les deux techniques apparaissent donc complémentaires pour l'étude et la détection des défauts introduisant un courant d'obscurité. Cette complémentarité a notamment été démontrée par la détection des deux niveaux profonds, donneur et accepteur, introduits par l'or et chacun détectés par une de ces deux techniques. De plus la DLTS a permis d'obtenir les énergies d'activation et sections efficaces de capture pour les trous d'un certain nombre de niveaux profonds dans les conditions de nos échantillons et de nos contaminations volontaires. Nous avons également validé l'utilisation des structures de type N+/P pour réaliser les mesures DLTS, structures embarquées aux côtés des capteurs d'image. Par ailleurs, la fabrication de contacts Schottky a été mise en place, permettant d'automatiser la réalisation de ces contacts sur des plaques issues du contrôle qualité des équipements et présentant une signature particulière. Il s'agit ici d'apporter une réponse rapide et d'anticiper une excursion de contamination qui pourrait plus tard être à l'origine d'une crise de rendement sur la technologie. Une série d'expériences complémentaires : mesure de durée de vie des porteurs minoritaires par  $\mu$ PCD, profils SIMS, pompage de charges, analyses TEM et mesures de photoluminescence, ont permis de consolider les résultats obtenus par DLTS et DCS et d'approfondir la discussion.

Avec la DCS, une limite de détection de l'ordre de  $10^8$  at.cm<sup>-3</sup> peut être atteinte pour certains métaux comme l'or. En densité, cela revient à détecter un atome d'or parmi 100 000 milliards d'atomes de silicium. Ce chiffre sur-

---

prenant ne peut être atteint par les autres techniques de détection en volume comme le SIMS, la DLTS, ou le NAA<sup>5</sup>. La limite de détection de la DLTS est bridée par le dopage de la structure de test et par conséquent limitée à des densités de  $10^{11}$  à  $10^{12}$  at.cm<sup>-3</sup> dans notre étude.

Le piégeage d'impuretés métalliques par les substrats fortement dopés en bore a été mis en évidence pour des contaminations en Ti et en V. En particulier nos résultats ont permis de préciser le comportement du Mo dans le silicium. Il s'est montré insensible au piégeage du substrat et pénétrant facilement dans le silicium à partir d'une contamination en surface (plus de 50 %). De plus, ce contaminant affecte la durée de vie des porteurs minoritaires et le courant d'obscurité des imageurs. Enfin, nous avons montré que le niveau donneur introduit par cet élément était aisément identifiable par DLTS.

Au travers de ce travail, les études ont concerné majoritairement la contamination métallique et non les défauts cristallins et défauts d'interface, mais le travail sur les techniques de détection, en particulier DLTS, DCS et TEM, pourrait être adapté à leur étude ultérieure. En particulier, les défauts intrinsèques au silicium et résiduels, issus notamment de la série d'implantations ioniques pour la conception de la photodiode P+/N/P, sont suspectés d'être responsables du courant d'obscurité intrinsèque des pixels. Cela pourrait faire l'objet d'une étude future.

Par sa grande sensibilité et la possibilité de statistique liée au grand nombre de pixels par matrice, on comprend aisément que d'autres expériences pourraient être menées avec la DCS en vue de l'étude de paramètres physiques. Nous pouvons imaginer par exemple des essais visant à mesurer précisément le coefficient de diffusion d'éléments par la comparaison d'histogrammes de courant d'obscurité sur des capteurs d'image ayant subi des traitements thermiques plus ou moins longs, avec la mesure précise des concentrations dans le volume du pixel. En effet, pour certains éléments comme Nb et La, la littérature ne propose pas encore de données précises. De plus, des discussions sur la physique des défauts peuvent être étayées par la comparaison des mesures DLTS et DCS, comme on l'a vu pour le cas de l'or. Les effets d'échelle des pixels de volume plus ou moins petits seraient aussi à discuter. En effet, on peut imaginer que le volume du pixel étant moins important, sa probabilité de contenir un atome métallique diminue et l'histogramme DCS

---

5. « Neutron Activation Analysis ». La limite de détection pour cette technique est de l'ordre de  $10^{12}$  à  $10^{13}$  at.cm<sup>-3</sup>.

résultant devrait le montrer. Finalement, la DCS est véritablement appropriée à notre problématique d'étude car elle s'applique directement sur l'effet à contrôler, le courant d'obscurité, mesuré au niveau même de chaque pixel. Il s'agit d'une auto-identification du contaminant et d'un auto-diagnostic du capteur. Le développement du modèle physique pour les histogrammes DCS, qui a montré sa validité pour le cas de l'or, pourrait être intégré au sein des outils de simulation TCAD. La simulation du courant d'obscurité et des effets d'amplification du champ en trois dimensions peut alors être envisagée à partir de toutes les données technologiques sur les dispositifs déjà incluses dans ces outils et d'autres paramètres physiques simulés par la méthode des éléments finis. L'application des principes de la DCS à d'autres structures comme les réseaux de transistors MOS [133], les cellules solaires, ou les mémoires constitue une piste très intéressante.

---

## Bibliographie

- [1] P. Magnan, P. Burdinat, F. Corbière, P. Martin-Gonthier, P. Belliot, and J. Farré. Développement d'applications à base de capteurs d'images CMOS spécifiques. *Revue Scientifique et Technique de la Défense*, vol. 63, pp. 71-86, 2004.
- [2] J. Shen. Image sensor market to post record year in 2010, says IC Insights. *Digitimes*, 22 Juin 2010.
- [3] *International Technology Roadmap for Semiconductors*, Front-End Processes, p.23, 2009.
- [4] M. Cohen, F. Roy, D. Herault, Y. Cazaux, A. Gandolfi, J.P. Reynard, C. Cowache, E. Bruno, T. Girault, J. Vaillant, F. Barbier, Y. Sanchez, N. Hotellier, O. LeBorgne, C. Augier, A. Inard, T. Jagueneau, C. Zinck, J. Michailos, and E. Mazaleyrat. Fully optimized Cu based process with dedicated cavity etch for 1.75 $\mu$ m and 1.45 $\mu$ m pixel pitch CMOS image sensors. *IEDM Technical Digest*, pp. 127-130, 2006.
- [5] F. Berry. *Technologie des capteurs d'images couleurs*. Ecole d'hiver sur l'image numérique couleur EHINC'2005, Université de Lille, Janvier 2005.
- [6] A. El Gamal and H. Eltoukhy. CMOS image sensors. *IEEE Circuits and Devices Magazine*, vol. 21, no. 3, pp. 6-20, 2005.
- [7] W.S. Boyle and G.E. Smith. Charge coupled semiconductor devices. *Bell Systems Technical Journal*, vol. 49, pp. 587-593, 1970.
- [8] A. Hellemans. The 2009 Nobel Prize in Physics: Nobel committee rewards research in technology. *Europhysics News*, vol. 40, no. 6, pp. 8-9, 2009.
- [9] E.R. Fossum. CMOS image sensors: Electronic camera-on-a-chip. *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 44, no. 10, pp. 1689-1698, 1997.
- [10] P. Magnan. Detection of visible photons in CCD and CMOS: A comparative view. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, vol. 504, pp. 199-212, 2003.
- [11] J.C. Ahn, C.-R. Moon, B. Kim, M. Lim, W. Lee, H. Park, K. Lee, K. Moon, J. Yoo, Y.J. Lee, B.J. Park, S. Jung, J. Lee, T.-H. Lee,



- Y.K. Lee, J. Jung, J.-H. Kim, T.-C. Kim, H. Cho, D. Lee, and Y. Lee. Advanced image sensor technology for pixel scaling down toward 1.0 $\mu\text{m}$ . *IEDM Technical Digest*, pp. 1-4, 2008.
- [12] P.B. Catrysse and B.A. Wandell. Roadmap for CMOS image sensors: Moore meets Planck and Sommerfeld. *Proceedings of SPIE*, vol. 5678, pp. 1-13, 2005.
- [13] A.J.P. Theuwissen. CMOS image sensors: State-of-the-art. *Solid-State Electronics*, vol. 52, no. 6, pp. 1401-1406, 2008.
- [14] D.C. Ng, T. Furumiya, K. Yasuoka, A. Uehara, K. Kagawa, T. Tokuda, M. Nunoshita, and J. Ohta. Pulse frequency modulation based CMOS image sensor for subretinal stimulation. *IEEE Transactions on Circuits and Systems II*, vol. 53, pp. 487-491, 2006.
- [15] J. Ohta, T. Tokuda, K. Sasagawa, and T. Noda. Implantable CMOS biomedical devices. *Sensors 2009*, vol. 9, no. 11, pp. 9073-9093, 2009.
- [16] B.J. Park, J. Jung, C.-R. Moon, S.H. Hwang, Y.W. Lee, D.W. Kim, K.H. Paik, J.R. Yoo, D.H. Lee, and K. Kim. Deep trench isolation for crosstalk suppression in active pixel sensors with 1.70 $\mu\text{m}$  pixel pitch. *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 46, no. 4B, pp. 2454-2457, 2007.
- [17] P. Magnan. Capteurs d'image CCD et CMOS : comparaison des technologies et perspectives. *Jautomatise*, vol. 27, pp. 66-75, 2003.
- [18] A.J.P. Theuwissen. The 2009 Nobel Prize in Physics: W. Boyle and G. Smith for the CCD. *Europhysics News*, vol. 40, no. 6, pp. 12-13, 2009.
- [19] A. Elouardi, S. Bouaziz, A. Dupret, L. Lacassagne, J.O. Klein, and R. Reynaud. A smart sensor for image processing: Towards a system on chip. *Proceedings of the 2006 IEEE International Symposium on Industrial Electronics*, pp. 2857-2862, 2006.
- [20] A. Verdant, A. Dupret, H. Mathias, P. Villard, and L. Lacassagne. Low power motion detection with low spatial and temporal resolution for CMOS image sensor. *Proceedings of the 2006 IEEE International Workshop on Computer Architecture for Machine Perception and Sensing*, pp. 12-17, 2006.
- [21] X. Liu. *CMOS image sensors dynamic range and SNR enhancement via statistical signal processing*. Thèse de doctorat, Stanford University, 2002.
- [22] L. Jastrzebski, R. Soydan, H. Elabd, W. Henry, and E. Savoye. The effect of heavy metal contamination on defects in CCD imagers. *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 137, no. 1, pp. 242-249, 1990.

- 
- [23] S. Dannefaer, G. Suppes, and V. Avalos. Evidence for a vacancy-phosphorus-oxygen complex in silicon. *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 21, no. 1, pp. 1-6, 2009.
- [24] K. Graff and H. Pieper. The properties of iron in silicon. *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 128, no. 3, pp. 669-674, 1981.
- [25] S. Dubois. *Influence des interactions impureté-défaut et impureté-impureté sur le rendement de conversion des cellules photovoltaïques au silicium cristallin*. Thèse de doctorat, Université Paul Cézanne - Marseille III, 1997.
- [26] V. Kveder, W. Schröter, M. Seibt, and A. Sattler. Electrical activity of dislocations in Si decorated by Ni. *Solid State Phenomena*, vols. 82-84, pp. 361-366, 2002.
- [27] B.J. Baliga and E. Sun. Comparison of gold, platinum, and electron irradiation for controlling lifetime in power rectifiers. *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 24, pp. 685-688, 1977.
- [28] Y.S. Park, G.J. Kim, J.S. Bae, G.H. Kim, W.J. Park, J.E. Park, H.J. Kim, and T.S. Kim. The effects of nano-sized defects on dark current of high end CMOS image sensor. *213th ECS Meeting*, Abstract no. 664, 2008.
- [29] C. Tivarus and W.C. McColgin. Dark current spectroscopy of irradiated CCD image sensors. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, vol. 55, no. 3, pp. 1719-1724, 2008.
- [30] J. Bogaerts, B. Dierickx, and R. Mertens. Enhanced dark current generation in proton-irradiated CMOS active pixel sensors. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, vol. 49, no. 3, pp. 1513-1521, 2002.
- [31] S.-W. Han, S.-J. Kim, and E. Yoon. A low dark current CMOS image sensor pixel with a photodiode structure enclosed by P-well. *Journal of Semiconductor Technology and Science*, vol. 5, no. 2, pp. 106-102, 2005.
- [32] Y. Kunimi and B. Pain. Consideration of the dark current generation at the transfer channel region in the solid state image sensor. *Proceedings of the 2007 International Image Sensor Workshop*, pp. 66-69, 2007.
- [33] A. Rohatgi, R.H. Hopkins, J.R. Davis, R.B. Campbell, and H.C. Mollenkopf. The impact of molybdenum on silicon and solar cell performance. *Solid-State Electronics*, vol. 23, pp. 1185-1190, 1980.
- [34] R.H. Hopkins, J.R. Davis, A. Rohatgi, M.H. Hanes, and P. Rai-Choudhury. Effect of impurities and processing on silicon solar cells. *Silicon Materials Task of the Low Cost Solar Array Project*, Westinghouse R&D center, 1982.

- [35] Y. Borde. *Gestion de la contamination en microélectronique avancée*. Thèse de doctorat, Institut Polytechnique de Grenoble, 2008.
- [36] A.M. Hoff, S. Aravamudhan, A. Isti, and E.I. Oborina. Degradation of oxide properties caused by low-level metallic contamination. *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 154, no. 11, pp. H977-H982, 2007.
- [37] A. Shimazaki, H. Sakurai, M. Iwase, R. Yoshimura, and T. Tada. Metallic contamination control in leading-edge ULSI manufacturing. *Solid State Phenomena*, vols. 145-146, pp. 115-121, 2009.
- [38] H. Bourdon. *Développement et caractérisation de nouveaux procédés de dopage pour les technologies imageurs avancées*. Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur - Strasbourg I, 2007.
- [39] K. Graff. *Metal impurities in silicon-device fabrication*. Springer Series in Materials Science, Berlin, 2000.
- [40] N.V. Loukianova, H.O. Folkerts, J.P.V. Maas, D.W.E. Verbugt, A.J. Mierop, W. Hoekstra, E. Roks, and A.J.P. Theuwissen. Leakage current modeling of test structures for characterization of dark current in CMOS image sensors. *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 50, no. 1, pp. 77-82, 2003.
- [41] H.I. Kwon, I.M. Kang, B.-G. Park, J.D. Lee, and S.S. Park. The analysis of dark signals in the CMOS APS imagers from the characterization of test structures. *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 51, no. 2, pp. 178-184, 2004.
- [42] E. Colelli, A. Galbiati, D. Caputo, M.L. Polignano, V. Soncini, and G. Salva. Metal contamination monitoring in ion implantation technology. *Proceedings of the 8th International Symposium on Plasma and Process Induced Damage*, pp. 81-84, 2003.
- [43] D. Codegoni, M.L. Polignano, D. Caputo, A. Riva, E. Blot, D. Coulon, P. Maillot, and N. Pic. Molybdenum contamination in silicon: Detection and impact on device performances. *Solid State Phenomena*, vols. 145-146, pp. 123-126, 2009.
- [44] R.B. Liebert, G.C. Angel, and M. Kase. Tungsten contamination in BF<sub>2</sub> implants. *Proceedings of the 11th International Conference on Ion Implantation Technology*, pp. 135-138, 1996.
- [45] W.C. McColgin, J.P. Lavine, J. Kyan, D.N. Nichols, and C.V. Stancampiano. Dark current quantization in CCD image sensors. *IEDM Technical Digest*, pp. 113-116, 1992.
- [46] Y. Mori, K. Uemura, H. Kohno, M. Yamagami, and Y. Lizuka. Sweeping TXRF: A non-destructive technique for the entire surface characterization of metal contaminations on semiconductors wafers. *IEEE*

- Transactions on Semiconductors Manufacturing*, vol. 18, no. 4, pp. 569-574, 2005.
- [47] W. Shockley and W.T. Read. Statistics of the recombinations of holes and electrons. *Physical Review*, vol. 87, pp. 835-842, 1952.
- [48] D.K. Schroder. Carrier lifetimes in silicon. *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 44, no. 1, pp. 160-170, 1997.
- [49] D.K. Schroder. The concept of generation and recombination lifetimes in semiconductors. *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 29, no. 8, pp. 1336-1338, 1982.
- [50] D.K. Schroder. *Semiconductor material and device characterization*. John Wiley and Sons, New York, 1998.
- [51] C.B. Collins, R.O. Carlson, and C.J. Gallagher. Properties of gold-doped silicon. *Physical Review*, vol. 105, no. 4, pp. 1168-1173, 1957.
- [52] D.V. Lang, H.G. Grimmeiss, E. Meijer, and M. Jaros. Complex nature of gold-related deep levels in silicon. *Physical review B*, vol. 22, no. 7, pp. 3917-3934, 1980.
- [53] T. Ando, S. Isomae, and C. Munakata. Deep-level transient spectroscopy on p-type silicon crystals containing tungsten impurities. *Journal of Applied Physics*, vol. 70, no. 10, pp. 5401-5403, 1991.
- [54] D.V. Lang. Deep-level transient spectroscopy: A new method to characterize traps in semiconductors. *Journal of Applied Physics*, vol. 45, no. 7, pp. 3023-3032, 1974.
- [55] A. Ali, M. Shafi, and A. Majid. Electron capture cross-section of Au-Fe complex in silicon. *Physica Scripta*, vol. 74, pp. 450-451, 2006.
- [56] D. Bauza, C. Mallardeau, and G. Pananakakis. Study of reactive ion etching processes for Schottky barrier diode formation. *Physica Status Solidi*, vol. 137, pp. 115-124, 1993.
- [57] J. Senawiratne, J.S. Cites, J.G. Couillard, J. Moll, C.A. Kosik-Williams, and P.G. Whiting. Investigation of ion implantation induced electrically active defects in p-type silicon. *Proceedings of the 2009 IEEE International SOI Conference*, pp. 1-2, 2009.
- [58] N. Krause, H. Soltau, D. Hauff, J. Kemmer, D. Stötter, L. Strüder, and J. Weber. Metal contaminants analysis of the epitaxial starting material for scientific CCDs. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A*, vol. 439, no. 2-3, pp. 228-238, 2000.
- [59] W. Schröter, K. Kveder, M. Seibt, H. Ewe, H. Hedemann, F. Riedel, and A. Sattler. Atomic structure and electronic states of nickel and copper silicides in silicon. *Materials Science and Engineering B*, vol. 72, pp. 80-86, 2000.

- [60] K. Yamasaki, M. Yoshida, and T. Sugano. Deep level transient spectroscopy of bulk traps and interface states in Si MOS diodes. *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 18, no. 1, pp. 113-122, 1979.
- [61] D. Bauza, P. Morfouli, and G. Pananakakis. Detection of interface and volume traps in very thin oxide MOS structures using DLTS, quasi-static and conductance measurements. *Solid-State Electronics*, vol. 34, no. 9, pp. 933-936, 1991.
- [62] D. Bauza and G. Ghibaudo. New model for the characterization of bulk traps by current deep level transient spectroscopy in metal-oxide-semiconductor transistors. *Journal of Applied Physics*, vol. 70, no. 6, pp. 3333-3337, 1991.
- [63] H. Lefèvre and M. Schulz. Double correlation technique (DDLTS) for the analysis of deep level profiles in semiconductors. *Applied Physics*, vol. 12, pp. 45-53, 1977.
- [64] A. Blondeel and P. Clauws. Deep defects in n-type high-purity germanium: quantification of optical variants of deep level transient spectroscopy. *Physica B: Condensed Matter*, vols. 273-274, pp. 584-588, 1999.
- [65] L. Rubaldo. *Une nouvelle génération d'étude spectroscopique des défauts électroniques dans le silicium: la Laplace DLTS*. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier - Grenoble I, 2001.
- [66] A. Broniatowski, A. Blossé, P.C. Srivastava, and J.C. Bourgoin. Transient capacitance measurements on resistive samples. *Journal of Applied Physics*, vol. 54, no. 6, pp. 2907-2910, 1982.
- [67] R.D. McGrath, J. Doty, G. Lupino, G. Ricker, and J. Vallergera. Counting of deep-level traps using a charge-coupled device. *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 34, no. 12, pp. 2555-2557, 1987.
- [68] W.C. McColgin, J.P. Lavine, J. Kyan, D.N. Nichols, J.B. Russell, and C.V. Stancampiano. Effect of deliberate metal contamination on CCD imagers. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, vol. 262, pp. 769-774, 1992.
- [69] W.C. McColgin, J.P. Lavine, and C.V. Stancampiano. Probing metal defects in CCD image sensors. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, vol. 378, pp. 713-724, 1995.
- [70] W.C. McColgin, J.P. Lavine, and C.V. Stancampiano. Dark current spectroscopy of metals in silicon. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, vol. 442, pp. 187-192, 1997.
- [71] W.C. McColgin, J.P. Lavine, C.V. Stancampiano, and J.B. Russell. Deep-level traps in CCD image sensors. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, vol. 510, pp. 475-480, 1998.

- [72] E.A.G. Webster, R.L. Nicol, L. Grant, and D. Renshaw. Per-pixel dark current spectroscopy measurement and analysis in CMOS image sensors. *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 57, no. 9, pp. 2176-2182, 2010.
- [73] J.R. Janesick. *Scientific Charge-Coupled Devices*. SPIE Press, Bellingham, 2001.
- [74] J.P. Lavine. Electric field enhancement of dark current generation in detectors. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, vol. 829, pp. 81-86, 2005.
- [75] J.S. Brugler and P.A.G. Jespers. Charge pumping in MOS devices. *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 16, no. 3, pp. 297-302, 1969.
- [76] G. Groeseneken, H.E. Maes, N. Beltrán, and R.F. De Keersmaecker. A reliable approach to charge-pumping measurements in MOS measurements. *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 31, no. 1, pp. 42-53, 1984.
- [77] Y. Manégli. *Analyse en profondeur des défauts de l'interface Si/SiO<sub>2</sub> par la technique du pompage de charges*. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, 1998.
- [78] D. Bauza. Rigorous analysis of two-level charge pumping: Application to the extraction of interface trap concentration versus energy profiles in metal-oxide-semiconductor transistors. *Journal of Applied Physics*, vol. 94, no. 5, pp. 3239-3248, 2003.
- [79] D. Bauza, S. Bayon, and O. Ghobar. Further advances in the electrical characterization of silicon-insulator interface traps using charge pumping. *ECS Transactions*, vol. 6, no. 3, pp. 3-25, 2007.
- [80] Y. Manégli, F. Rahmoune, and D. Bauza. On the Si-SiO<sub>2</sub> interface trap time constant distribution in metal-oxide-semiconductor transistors. *Journal of Applied Physics*, vol. 97, no. 1, pp. 014502-014502-8, 2005.
- [81] D. Bauza. A general and reliable model for charge pumping - Part II: Application to the study of traps in SiO<sub>2</sub> or in high- $\kappa$  gate stacks. *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 56, no. 1, pp. 78-84, 2009.
- [82] T.H. Gfroerer. Photoluminescence in analysis of surfaces and interfaces. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, John Wiley and Sons, Chichester, 2000.
- [83] M.L. Polignano, C. Bresolin, G. Pavia, V. Soncini, F. Zanderigo, G. Queirolo, and M. Di Dio. Molybdenum contamination in silicon 1. Molybdenum detection by lifetime techniques. *Materials Science and Engineering B*, vol. 53, pp. 300-309, 1998.

- [84] A. Mandelis, M.E. Rodriguez, J.A. Garcia, V. Gorodokin, and Y. Raskin. Minority carrier lifetime and iron concentration measurements on p-Si wafers by infrared photothermal radiometry and microwave photoconductance decay. *Analytical Sciences*, vol. 17, no. 4, pp. 265-268, 2001.
- [85] J. Bouvier, G. Bremond, B. Vandelle, F. Brossard, and D. Dutartre. Photoluminescence of selectively grown epitaxial SiGe:C/Si layers. *ECS Transactions*, vol. 16, no. 10, pp. 917-921, 2008.
- [86] E. Darque-Ceretti, H.-N. Migeon, and M. Aucouturier. Émission ionique secondaire SIMS : Principes et appareillages. *Techniques de l'Ingénieur - Analyse et Caractérisation*, vol. P3, no. P2618, pp. 1-16, 1998.
- [87] C. Kisielowski and J.R. Jinschek. On the feasibility to investigate point defects by advanced electron microscopy. *Proceedings of the 4th Symposium On Non-Stoichiometric III-V Compounds*, pp. 1-8, 2002.
- [88] R. Sachdeva, A.A. Istratov, T. Radetic, X. Xu, P.N.K. Deenapanray, and E.R. Weber. Optical, electrical, and diffusion properties of hafnium and zirconium in single-crystal silicon. *Physica B: Condensed Matter*, vol. 376, pp. 420-423, 2006.
- [89] A.A. Arifov and D. Rakhimbaev. Characteristic diffusion constants of cadmium in silicon. *Russian Physics Journal*, vol. 27, no. 11, pp. 967-970, 1984.
- [90] J.L. Benton, D.C. Jacobson, B. Jackson, J.A. Johnson, T. Boone, D.J. Eaglesham, F.A. Stevie, and J. Becerro. Behavior of molybdenum in silicon evaluated for integrated circuit processing. *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 146, no. 5, pp. 1929-1933, 1999.
- [91] L. Lerner and N.A. Stolwijk. Vacancy concentrations in silicon determined by the indiffusion of iridium. *Applied Physics Letters*, vol. 86, no. 1, pp. 011901-011901-3, 2005.
- [92] D.L. Kendall and D.B. DeVries. *Semiconductor Silicon*. Electrochemical Society, New York, 1969.
- [93] B. Vermeire, V.S. Pandit, H.G. Parks, S. Raghavan, K. Ramkumar, and J. Jeon. Hafnium or zirconium high- $\kappa$  fab cross-contamination issues. *IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing*, vol. 17, no. 4, pp. 582-589, 2004.
- [94] M.A. Quevedo-Lopez, M. El-Bouanani, B.E. Gnade, L. Colombo, M. Bevan, M. Douglas, M. Visokay, and R.M. Wallace. Interfacial diffusion studies of Hf and Zr into Si from thermally annealed Hf and Zr silicates. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, vol. 686, pp. 223-228, 2002.

- [95] M.L. Polignano, D. Codegoni, G. Borionetti, F. Bonoli, J. Brivio, S. Greco, A. Marino, and P. Monge. Niobium contamination in silicon. *218th ECS Meeting*, Abstract no. 1566, 2010.
- [96] C.T. Sah. *Fundamentals of Solid-State Electronics*. Chapitre 2, Section 252. World Scientific Publishing Company, 1991.
- [97] U. Sudjadi. Dans base de données Phystech. University of Kassel, 1994.
- [98] K. Miyata and C.T. Sah. Thermal emission rates and activation energies of electrons at tantalum centers in silicon. *Solid-State Electronics*, vol. 19, pp. 611-613, 1976.
- [99] D. Mathiot and S. Hocine. Titanium-related deep levels in silicon: A reexamination. *Journal of Applied Physics*, vol. 66, pp. 5862-5867, 1989.
- [100] G. Reimbold, B. Marchand, and D. Blachier. Charge pumping characterization of transistors with common gate, source and bulk pads. *Microelectronic Engineering*, vol. 36, pp. 47-50, 1997.
- [101] B. Boittiaux. *De l'atome au circuit intégré*. Cours en ligne: <http://www.polytech-lille.fr/cours-atome-circuit-integre/sc00a.htm>, 2005.
- [102] M. Tadel. *Silicon parameters*. Cours en ligne: <http://www-f9.ijs.si/~matevz/silikon/Semicond/Si/index.html>, 2001.
- [103] O.K.B. Lui and P. Migliorato. A new generation-recombination model for device simulation including the Poole-Frenkel effect and phonon-assisted tunneling. *Solid-State Electronics*, vol. 41, no. 4, pp. 575-583, 1997.
- [104] W.J. Toren. *The characterization of dark current generation centers in CCD frame transfer image sensors*. Thèse de doctorat, Twente University, 1997.
- [105] S. Diez, S. Rein, and S.W. Glunz. Analysing defects in silicon by temperature -and injection- dependent lifetime spectroscopy (T-IDLS). *Proceedings of the 20th European photovoltaic solar energy conference*, pp. 1216-1219, 2005.
- [106] B.B. Paudyal, K.R. McIntosh, D.H. Macdonald, and G. Coletti. Temperature dependent electron and hole capture cross-sections of the molybdenum defect in silicon. *Proceedings of the 24th European photovoltaic solar energy conversion*, pp. 981-984, 2009.
- [107] A.F. Tasch, Jr. and C.T. Sah. Recombination-generation and optical properties of gold acceptor in silicon. *Physical Review B*, vol. 1, pp. 800-809, 1970.
- [108] F. Domengie, J.L. Regolini, and D. Bauza. Study of metal contamination in CMOS image sensors by dark current and deep level transient



- spectroscopies. *Journal of Electronic Materials*, vol. 39, no. 6, pp. 625-629, 2010.
- [109] F. Domengie, J.L. Regolini, D. Bauza, and P. Morin. Impact on device performance and monitoring of a low dose of tungsten contamination by dark current spectroscopy. *Proceedings of the 2010 IEEE International Reliability Physics Symposium*, pp. 259-264, 2010.
- [110] O.I. Luksha and O.Yu. Tsybin. Emission of atomic particles from the surface of the thermionic cathode of an electron gun. *Soviet Physics - Technical Physics*, vol. 37, no. 10, pp. 1041-1043, 1992.
- [111] J. Frenkel. On pre-breakdown phenomena in insulators and electronic semi-conductors. *Physical Review*, vol. 54, pp. 647-648, 1938.
- [112] G. Vincent, A. Chantre, and D. Bois. Electric field effect on the thermal emission of traps in semiconductor junctions. *Journal of Applied Physics*, vol. 50, no. 8, pp. 5484-5487, 1979.
- [113] G.A.M. Hurkx, D.B.M. Klaassen, and M.P.G. Knuvers. A new recombination model for device simulation including tunneling. *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 39, no. 2, pp. 331-338, 1992.
- [114] J.E. Park, J. Shields, and D.K. Schroder. Nonvolatile memory disturbs due to gate and junction leakage currents. *Solid-State Electronics*, vol. 47, pp. 855-864, 2003.
- [115] T. Nowozin, A. Marent, M. Geller, D. Bimberg, N. Akçay, and N. Öncan. Temperature and electric field dependence of the carrier emission processes in a quantum dot-based memory structure. *Applied Physics Letters*, vol. 94, no. 4, pp. 042108-042108-3, 2009.
- [116] E. Simoen, F. De Stefano, G. Eneman, B. De Jaeger, C. Claeys, and F. Crupi. On the temperature and field dependence of trap-assisted tunneling current in Ge p+n junctions. *IEEE Electron Device Letters*, vol. 30, no. 5, pp. 562-564, 2009.
- [117] J. Furlan, Z. Gorup, A. Levstek, and S. Amon. Thermally assisted tunneling and the Poole-Frenkel effect in homogenous a-Si. *Journal of Applied Physics*, vol. 94, no. 12, pp. 7604-7610, 2003.
- [118] R.L. Baer. A model for dark current characterization and simulation. *Proceedings of SPIE*, vol. 6068, pp. 37-48, 2006.
- [119] V. Kalyanaraman and V. Kumar. Properties of the gold related acceptor level in silicon. *Physica Status Solidi A*, vol. 70, no. 1, pp. 317-323, 1982.
- [120] T. Bearda, G. Catana, D. Hellin, and R. Vos. Implementation of a system for metal contamination control based on classification criteria. *Solid State Phenomena*, vol. 134, pp. 259-262, 2008.

- [121] G. Catana, T. Bearda, D. Hellin, and R. Vos. Wonderful materials or new killers? New metrics for metal contamination assessment. *Proceedings of the 2006 IEEE International Symposium on Semiconductor Manufacturing*, pp. 175-178, 2006.
- [122] S.J. Pearton and A.J. Tavendale. Hydrogen passivation of gold-related deep levels in silicon. *Physical review B*, vol. 26, no. 12, pp. 7105-7108, 1982.
- [123] M. Schulz, A. Goetzberger, I. Fränz, and W. Langheinrich. Controlled gold doping of silicon by using ion implantation. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, vol. 3, no. 4, pp. 273-280, 1974.
- [124] R. Kalyanaraman, T.E. Haynes, V.C. Venezia, D.C. Jacobson, H-J. Gossmann, and C.S. Rafferty. Calibration of the Au labeling technique for measuring vacancy concentrations from high-energy ion implantation in Si. *Applied Physics Letters*, vol. 76, pp. 3379-3381, 2000.
- [125] W.J. Toren and J. Bisschop. Metal contamination characterization in CCD image sensors. *IEDM Technical Digest*, pp. 163-166, 1995.
- [126] J-P. Joly. Metallic contamination assessment of silicon wafers. *Microelectronic Engineering*, vol. 40, pp. 285-294, 1998.
- [127] D. Maloney, K. Ip, D. Sowell, C. Yang, J. Hawthorne, B. Steele, and R. Bryant. Inspecting wafers using a potential difference imaging sensor method. *MICRO Magazine*, pp. 53-59, Janvier-Février 2005.
- [128] L. Rubin, R. Pech, D. Huber, and J. Brunner. Gettering of Fe, Cu, and Ni by high dose boron buried layer. *Proceedings of the 1998 International Conference on Ion Implantation Technology*, vol. 2, pp. 1014-1017, 1998.
- [129] E.O. Sveinbjornsson, O. Engstrom, and U. Sodervall. Phosphorus diffusion gettering of gold in silicon: The reversibility of the gettering process. *Journal of Applied Physics*, vol. 73, no. 11, pp. 7311-7321, 1993.
- [130] V. Raineri, P.G. Fallica, G. Percolla, A. Battaglia, M. Barbagallo, and S.U. Campisano. Gettering of metals by voids in silicon. *Journal of Applied Physics*, vol. 78, no. 6, pp. 3727-3735, 1995.
- [131] S. Privitera, S. Tudisco, L. Lanzanò, F. Musumeci, A. Pluchino, A. Scordino, A. Campisi, L. Cosentino, P. Finocchiaro, G. Condorelli, M. Mazzillo, S. Lombardo, and E. Sciacca. Single photon avalanche diodes: Towards the large bidimensional arrays. *Sensors 2008*, vol. 8, pp. 4636-4655, 2008.
- [132] M. Aoki, T. Itakura, and N. Sasaki. Mo contamination in p/p+ epitaxial silicon wafers. *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 34, no. 2B, pp. 712-714, 1995.

- [133] K. Abe, T. Fujisawa, H. Suzuki, S. Watabe, R. Kuroda, and S. Sugawa. Statistical evaluation of dynamic junction leakage current fluctuation using a simple arrayed capacitors circuit. *Proceedings of the 2010 IEEE International Reliability Physics Symposium*, pp. 683-688, 2010.
- [134] J. Crank. *The mathematics of diffusion*. Oxford Science Publications, Oxford, 1980.
- [135] D. Mathiot. *Dopage et diffusion dans le silicium*. Cours en ligne : <http://www-iness.c-strasbourg.fr/~mathiot/Enseignement.html>, 2006.

# Annexe A

## Diffusion

A partir des lois de Fick sur la diffusion, nous distinguons trois mécanismes différents pour la diffusion des impuretés métalliques dans le silicium, chacune associée à une expression analytique simple.  $D$  est le coefficient de diffusion en  $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ ,  $t$  est le temps de diffusion en s et  $x$  est la profondeur en cm. Les développements sont issus des références [134] et [135].

### A.1 Diffusion après une implantation

Il s'agit du cas de la redistribution d'une gaussienne enterrée. Cette considération est valable pour la diffusion des dopants après leur implantation, ainsi que de tout contaminant qui aurait été introduit de façon volontaire ou accidentelle par implantation. Avec  $C(max,0)$  la concentration maximale à la profondeur correspondant au parcours projeté moyen  $R$  de l'espèce implantée, et  $\Delta R(0)$  l'écart-type de la gaussienne, le profil initial après implantation peut s'écrire :

$$C(x,0) = C(max,0) \exp\left(-\frac{(x-R)^2}{2\Delta R(0)^2}\right). \quad (\text{A.1})$$

En faisant l'hypothèse que le coefficient de diffusion est constant pendant le temps  $t$  et en négligeant l'interaction du profil de l'impureté avec la surface, le profil après diffusion sera aussi une gaussienne centrée sur la même profondeur  $R$  mais avec un maximum  $C(max,t)$  plus faible et un écart-type  $\Delta R(t)$  plus important :

$$C(x,t) = C(max,t) \exp\left(-\frac{(x-R)^2}{2\Delta R(t)^2}\right). \quad (\text{A.2})$$

$C(max,t)$  et  $\Delta R(t)$  s'expriment ainsi :

$$C(max,t) = C(max,0) \frac{\Delta R(0)}{\Delta R(t)}, \quad (A.3)$$

$$\Delta R(t)^2 = \Delta R(0) + 2Dt. \quad (A.4)$$

## A.2 Diffusion depuis une dose constante de contamination en surface

Si la concentration en surface de l'impureté est maintenue constante à une valeur de  $C_0$  (en  $\text{at.cm}^{-3}$ ), c'est la fonction *erfc* qui intervient pour définir le profil  $C(x,t)$  de concentration de l'impureté métallique :

$$C(x,t) = C_0 \operatorname{erfc} \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right). \quad (A.5)$$

Dans cette situation on parle souvent de « source infinie ». La longueur de diffusion  $L_{diff}$  correspond dans ce cas à la profondeur à laquelle 90 % de la dose de l'espèce a diffusé et est égale à :

$$L_{diff} = 2\sqrt{Dt} \quad (A.6)$$

## A.3 Diffusion depuis une dose limitée de contamination en surface

On parle aussi, dans ce cas, de diffusion à partir d'une couche mince ou d'une « source limitée ». On considère l'épaisseur de cette couche mince comme un « film » d'épaisseur très faible devant l'épaisseur de diffusion de l'impureté. Le profil  $C(x,t)$  s'exprime donc ainsi :

$$C(x,t) = \frac{Q_{tot}}{\sqrt{\pi Dt}} \exp \left( -\frac{x^2}{4Dt} \right). \quad (A.7)$$

$Q_{tot}$  est la dose totale de contamination (en  $\text{at.cm}^{-2}$ ) et est égale à l'intégrale de la concentration de l'impureté sur la profondeur.



## Etude des défauts électriquement actifs dans les matériaux des capteurs d'image CMOS

**Résumé :** La taille des pixels des capteurs d'image CMOS approche aujourd'hui le micron. Dans ce contexte, le courant d'obscurité reste un paramètre critique. Il se superpose au courant photogénéré en affectant la qualité de l'image par l'apparition de pixels blancs. La contamination métallique introduite au cours du procédé de fabrication joue un rôle prépondérant dans la création des défauts à l'origine de ce courant d'obscurité. Cette étude a permis d'établir les seuils de dangerosité de différents éléments métalliques sur la technologie imageur. L'origine de contaminations accidentelles a été identifiée lors de crises de rendement. Pour cela, un travail sur les techniques de détection a été mené par  $\mu$ PCD, DLTS, pompage de charge, SIMS, TEM et photoluminescence. La spectroscopie de courant d'obscurité (DCS), particulièrement efficace dans ce contexte, a été développée pour l'identification de contaminations en or, tungstène et molybdène, avec des limites de détection qui atteignent  $10^8$  à  $10^{10}$  at.cm<sup>-3</sup>. Nous observons la quantification du courant d'obscurité et étudions l'amplification du champ électrique sur le taux de génération afin de modéliser les pics de courant d'obscurité obtenus. Le comportement de certains métaux dans le silicium est précisé par ces expériences, et nous évaluons l'efficacité de piégeage de plusieurs substrats imageur. Ce travail conduit à la mise en place de protocoles de contrôle de la contamination métallique en salle blanche.

**Mots-clé :** capteurs d'image, courant d'obscurité, pixels blancs, contamination métallique, défauts, niveau profond.

---

### Study of electrically active defects in CMOS image sensors

**Abstract :** Pixels size of CMOS image sensors is now decreasing towards one micron. In that context, dark current is a critical parameter. It superimposes with the current generated by photons and affects the image quality with white pixels. The metallic contamination introduced during the fabrication process plays an important role in the generation of defects that induce this dark current. This study has allowed to determine dangerousness thresholds of several metals on the imager technology. The origin of some accidental contaminations has been identified during yield crisis. Some work with detection techniques has been performed with  $\mu$ PCD, DLTS, charge pumping, SIMS, TEM and photoluminescence. Dark current spectroscopy (DCS), particularly adapted to this situation, has been developed for the identification of gold, tungsten and molybdenum contaminations, with detection limits that reach  $10^8$  to  $10^{10}$  at.cm<sup>-3</sup>. We have observed the dark current quantization and studied the electric field enhancement of generation rate to model the dark current peaks obtained. The behavior of some metals in silicon is confirmed by these experiments and we have evaluated the getter efficiency of different substrates for image sensors. This work has lead to the application of protocols for the metallic contamination control in clean room.

**Keywords :** image sensors, dark current, white pixels, metallic contamination, defects, deep level.