



**HAL**  
open science

# Mesure et dangerosité des métaux nobles pour les photodétecteurs à avalanche à photon unique

Marie Devita

► **To cite this version:**

Marie Devita. Mesure et dangerosité des métaux nobles pour les photodétecteurs à avalanche à photon unique. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université de Strasbourg, 2016. Français. NNT : 2016STRAD029 . tel-01545414

**HAL Id: tel-01545414**

**<https://theses.hal.science/tel-01545414>**

Submitted on 22 Jun 2017

**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.

*ÉCOLE DOCTORALE  
MATHÉMATIQUES, SCIENCES DE L'INFORMATION ET DE L'INGÉNIEUR*

UMR7357

# THÈSE

présentée par

**Mme. DEVITA Marie**

soutenue le : **15 Septembre 2016**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université de Strasbourg**

Discipline / Spécialité : **Électronique, Microélectronique et Photonique / Physique et  
Technologie des Composants**

## **Mesure et dangerosité des métaux nobles pour les photodétecteurs à avalanche à photon unique**

**THÈSE dirigée par :**

**M. MATHIOT Daniel**

Professeur, Université de Strasbourg/ICube - Strasbourg

**RAPPORTEURS :**

**M. GOGUEHEIM Didier**

Professeur, IM2NP - Toulon

**M. LEONARD Didier**

Professeur, ISA - Villeurbanne

---

**AUTRES MEMBRES DU JURY :**

**M. LE NORMAND François**

Directeur de recherches, CNRS/ICube - Strasbourg

**M. FONTAINE Hervé**

Docteur, CEA-LETI - Grenoble

**Mme. DROGUE Nathalie**

Docteur, STMicroelectronics - Crolles



Ces travaux s'inscrivent dans le cadre d'une thèse CIFRE. Elle est le fruit d'une collaboration entre l'entreprise STMicroelectronics de Crolles, le Laboratoire d'Electronique et de Technologie de l'Information, le LETI, du CEA de Grenoble et le laboratoire ICube unité mixte de recherche (UMR7357) sous la co-tutelle de l'Université de Strasbourg, du CNRS, de l'ENGEES et de l'INSA de Strasbourg.



# Remerciements

Le moment des remerciements est enfin venu ! Ces quelques lignes figurent en tout début de manuscrit parce que finalement c'est la partie la plus importante. Effectivement, les travaux de thèse ne sont pas simplement l'effort concentré de mon mono-neurone pendant trois années (presque 4 au final) mais bien le résultat d'une collaboration extraordinaire. Vous tous avez contribué à ce que Mémé puisse accrocher au mur ce fameux diplôme de « docteur ». Tout le monde a droit et est en droit d'exiger un petit mot de remerciement. Malgré ce, je ne vous remercierai jamais assez. Le souci est que j'ai une très mauvaise mémoire des prénoms et en plus de ça je suis légèrement atteinte du syndrome du « Carassius Auratus » autrement appelé syndrome du « Poisson Rouge ». Promis, je vais tâcher de faire un dernier effort !

Tout d'abord, mes plus vifs remerciements vont à mon directeur de thèse et mes deux encadrants. Daniel, Hervé et Nathalie merci infiniment pour la confiance que vous m'avez accordée pendant ces trois années ! Vous m'avez donné l'occasion de mener ces travaux avec une très grande liberté d'actions. J'ai pu pleinement profiter d'avoir enfin l'occasion de gérer mon propre projet tout en sachant que je pouvais compter sur vous ! Ta porte de bureau Hervé m'a toujours été grande ouverte et le téléphone n'était jamais sans réponse Nathalie. Daniel, malgré la distance et les responsabilités qui vous incombent, vous avez toujours été d'une très grande disponibilité ! Merci à vous trois, je suis très fière de notre équipe et d'avoir été votre padawan.

Je me tourne maintenant vers mon jury de thèse. Merci à M. Didier Gogueheim, Professeur à l'IM2NP de Toulon, à M. Didier Léonard, Professeur à l'ISA de Villeurbanne et à M. François Le Normand, Directeur de recherches au CNRS/ICube de Strasbourg de m'avoir fait l'honneur d'être les examinateurs de ces travaux de thèse. Je vous remercie encore de votre patience.

Cette thèse m'a amené à jongler entre deux sites, deux univers, deux équipes, deux ambiances. Ça a été pour moi une véritable source d'enrichissements aussi bien sur le plan professionnel que personnel. Côté CEA, je tiens à tout d'abord à remercier Cristel Deguet, remplacée ensuite par Véronique Carron à la tête du SSURF, qui m'ont accueilli dans le service et donné toutes les deux les moyens de réaliser cette thèse dans les meilleures conditions malgré tout ce qui est arrivé. Le SSURF est une grande famille. Vous êtes formidables, tous. On ne le dit pas assez ! Toujours quelqu'un pour répondre aux questions, faire une pause, décompresser, aider. . . Je tiens à mettre l'accent sur mon équipe de la "conta" qui m'a supporté pendant ces trois années : Claire A., Sylviane, Christelle, Virginie, Thierry et Daniel N. Merci de m'avoir laissé une petite place dans le labo de conta métal. Je tiens encore à vous le dire, vous avez été bien plus que de simples petites mains et sans vous mes travaux ne seraient pas ce qu'ils sont.

J'ai grandement apprécié travailler avec vous tous ! Aux futures stagiaires et thésards de la "conta", vous pouvez pleinement avoir confiance en eux. Vous avez là les meilleurs ! Merci aussi à Dominique qui a quitté l'équipe de conta, Gaëtan et les trois stagiaires : Guillaume, Benjamin ainsi qu'Emilie (ma stagiaire de 15 J). Je n'oublie pas les thésards et assimilés avec qui j'ai partagé de bons moments. Mentions spéciales à Damien - mon ancien co-bureau, Mickaël, Joris et Sylvain pour nos quelques parties de LOL et tous les cafés-discussions, Raphaël et Rafaël. Le titre de la meilleure co-bureau revient à Claire F. Je tiens également à remercier Sébastien K., Denis, Pascal Be. ainsi que toute l'équipe du "WET" pour le temps qu'ils ont pu m'accorder. Un grand merci à Pascal Bo. pour sa précieuse aide lors de l'après incendie ! Enfin, je tiens à remercier toutes les personnes de la maintenance notamment Yves, Maxime, Rolland. Je vous ai pourtant embêté mais c'est toujours avec le sourire que vous arriviez avec votre mallette et une solution en poche pour tout remettre d'aplomb. Un dernier merci aux personnes qui m'ont aidée à réaliser les mesures que je ne pouvais faire : Isabelle, Maryline, Marc, Eugénie et Nicolas. Côté ST, merci à mes  $n+x$  Jean-François Revel, Christophe Regnier et Olivier Doclos ensuite remplacé par Julien Cossalter. Merci de m'avoir accepté dans votre grande équipe. J'ai apprécié pouvoir échanger avec vous. La "Métro", vous m'avez vendu du rêve tout au long de ces 3 années. Malgré mes passages ponctuels en 1<sup>er</sup> et 2<sup>nd</sup> année, vous m'avez laissé faire ma place. Je tiens à remercier en particulier mon équipe de choc : Rodolphe, Kyoto, Karen, mes deux co-box (rôleurs) Romain et Stéphanie, Delphine D., Thibault, Magalie, Baptiste, Laurent, Aurèle, Rachel, Franscesco, Sandra, Florent et Delphine L. Je ne sais pas comment j'ai fait pour ne pas prendre plus de kilos avec tous les gâteaux et bonnes bouffes que l'on a pu se faire ! Merci également à Luc (tu as un remerciement juste pour toi, c'te classe ;) pour toutes les pauses cafés-déconnades et l'aide pour tout ce qui a causé d'implantation. Puis, c'est l'occasion aussi de remercier tous ceux que j'ai pu solliciter autour du projet SPAD. Sébastien J. merci pour ta confiance et de t'être autant impliqué. Je te suis redevable de beaucoup. Et puis moins professionnellement parlant merci pour les quelques sorties motos que nous avons pu faire avec Philippe et Julien B. J'espère pouvoir en compter encore de belles ! Je n'oublie pas Stéphane Z. pour le temps que tu as passé pour que ce CRB soit validé ainsi que Cristina. Je nommerai aussi Vincent, Siegfried et Stéphane R. Florian D. et Yannick, dont ces travaux sont un peu la suite, merci, vos manuscrits de thèse ont été mes livres de chevet quelques nuits.

Viens le tour des amis. Merci au INSARIENS et pièces rapportées ClemOO, Guygeek, Cuhe-cuhe, Fuxette, Nico, El Mexicano, Petit Machin, Yvan et Flo pour toutes les barres de rire sans limites si ce n'est la résilience de mes abdos. Merci à toute la troupe de Gre City avec une mention spéciale à Logan, Max et Loulou pour nos soirées JDR mémorables. Je n'oublie pas ceux qui sont loin dans le Sud pour autant : ma chère Nanette, Petit et Louis. Merci à Elo de son soutien. Je tenais également à remercier ma coloc Doc Deedee ainsi que Madame Abyse, le chat parleur. Ca a été une sacrée coloc. J'en garderai d'excellents souvenirs :) En espérant que tout se passe bien outre-atlantique, je te souhaite tout le meilleur !!

Puis, vient le tour de la famille et belle-famille. Merci d'avoir cru en moi, de m'avoir poussée et soutenue avec vos petits mots, vos petits plats, . . . A tonton, ça y est, je vais enfin accrocher mon cartable à la patère et ranger mes crayons de couleur. Niveau suivant : le découpage !

Last but not least, Jessie. C'est bon, promis, je ne cours plus à l'autre bout de la planète pour faire des trucs bizarres avec des électrons. C'était la dernière fois, sans toi. Merci de m'avoir laissé réaliser mon rêve et de toujours avoir été, quelque soit le nombre de kilomètres, là. "Only you...as we grow old"

Place aux choses sérieuses ou presque...





# Table des matières

<b>Remerciements</b>	<b>iii</b>
<b>Table des matières</b>	<b>xi</b>
<b>Abbréviations &amp; acronymes</b>	<b>xiii</b>
<b>Introduction générale</b>	<b>1</b>
Le contexte . . . . .	1
L'étude . . . . .	3
<b>1 Bibliographie</b>	<b>5</b>
1.1 Photodétecteur à avalanche à photon unique, le SPAD . . . . .	5
1.1.1 Introduction . . . . .	5
1.1.2 Fonctionnement du photodétecteur SPAD . . . . .	7
1.1.3 Taux de comptage en obscurité . . . . .	9
1.1.4 Contamination métallique noble . . . . .	12
1.1.5 Les SPAD sur le site de STMicroelectronics . . . . .	13
1.2 Etat de l'art de l'analyse des métaux nobles . . . . .	14
1.2.1 Généralités sur le suivi de la contamination métallique sur un site de production microélectronique . . . . .	14
1.2.2 Principe de fonctionnement des équipements utilisés . . . . .	17
1.2.2.1 Préparation des échantillons par VPD-DC . . . . .	17
1.2.2.2 Préparation des échantillons par LPD . . . . .	19
1.2.2.3 Analyse par TXRF . . . . .	19
1.2.2.4 Analyse par ICPMS . . . . .	22
1.3 Conclusion . . . . .	27
<b>2 Analyse des métaux nobles par VPD-DC-ICPMS</b>	<b>29</b>
2.1 Introduction . . . . .	29
2.2 Méthode expérimentale pour déterminer l'efficacité de la collecte par VPD-DC- ICPMS . . . . .	30
2.2.1 Définition de l'efficacité de collecte . . . . .	30
2.2.2 Techniques de contamination volontaire de plaques de Silicium . . . . .	30
2.2.2.1 Contamination par tournette . . . . .	30

## TABLE DES MATIÈRES

2.2.2.2	Contamination par pipette . . . . .	31
2.2.2.3	Contamination par dépôt métallique . . . . .	31
2.2.2.4	Contamination par bain . . . . .	33
2.2.2.5	Contamination par contact . . . . .	34
2.2.2.6	Récapitulatif des techniques possibles de contamination volontaire	34
2.2.3	Calculs de l'efficacité d'une collecte par VPD-DC-ICPMS . . . . .	36
2.2.3.1	Cas d'une contamination de concentration connue . . . . .	36
2.2.3.2	Concentration supérieure à $10^{12}$ at.cm <sup>-2</sup> . . . . .	37
2.2.3.3	Concentration comprise entre $10^{11}$ et $10^{12}$ at.cm <sup>-2</sup> . . . . .	37
2.2.3.4	Concentration inférieure à $10^{10}$ at.cm <sup>-2</sup> . . . . .	38
2.3	Choix et optimisation de la chimie de collecte . . . . .	39
2.3.1	Collecte des métaux nobles dans la littérature . . . . .	39
2.3.1.1	Particularité des métaux nobles par rapport aux métaux "standards"	39
2.3.1.2	Etat de l'art des solutions chimiques utilisées et leurs performances	40
2.3.1.3	Généralités sur l'Eau Régale . . . . .	45
2.3.2	Analyse par ICPMS des métaux nobles dans l'Eau Régale diluée . . . . .	46
2.3.2.1	Conditions et configuration de l'ICPMS utilisé . . . . .	46
2.3.2.2	Préparation des échantillons . . . . .	47
2.3.2.3	Résultats & discussion . . . . .	48
2.3.2.4	Conclusion . . . . .	49
2.3.3	Impact de la concentration en acides sur l'efficacité de collecte . . . . .	49
2.3.3.1	Protocole expérimental . . . . .	49
2.3.3.2	Impact de la concentration en HF . . . . .	50
2.3.3.3	Impact de la concentration en HCl . . . . .	50
2.3.3.4	Impact de la concentration en HNO <sub>3</sub> . . . . .	51
2.3.3.5	Discussions & Conclusion . . . . .	52
2.4	Impact des paramètres de la VPD-DC . . . . .	53
2.4.1	Temps de décomposition et séchage . . . . .	53
2.4.1.1	Protocole . . . . .	53
2.4.1.2	Contrôle de la décomposition de l'oxyde lors de l'étape de VPD	54
2.4.1.3	Evaluation de l'impact du temps de décomposition sur la collecte	55
2.4.2	Vitesse de collecte . . . . .	56
2.4.2.1	Protocole . . . . .	56
2.4.2.2	Résultats . . . . .	57
2.4.2.3	Discussion & Conclusions . . . . .	57
2.4.3	Conclusion . . . . .	58
2.5	Calcul des limites de détection de la VPD-DC-ICPMS . . . . .	59
2.5.1	Mode opératoire . . . . .	59
2.5.2	Résultats . . . . .	59
2.6	Mécanismes physico-chimiques mis en jeu . . . . .	61
2.6.1	Evolution de l'efficacité de collecte en fonction de la surface balayée . . .	61

2.6.2	Etude du re-dépôt de la contamination pendant la collecte . . . . .	63
2.6.3	Impact de la concentration en contaminants - cas d'une contamination par tournette . . . . .	65
2.6.3.1	Evaluation du taux de collecte en fonction de la concentration . . . . .	65
2.6.3.2	Suivi par ellipsométrie de l'évolution de l'épaisseur d'oxyde au cours de la collecte . . . . .	67
2.6.3.3	Observations de l'état de surface par AFM et MEB au cours de la collecte . . . . .	70
2.6.4	Impact de la concentration en contaminants - cas d'une contamination par bain . . . . .	73
2.6.4.1	Détermination de l'efficacité de collecte en fonction de la concen- tration . . . . .	73
2.6.4.2	Evolution de l'épaisseur d'oxyde au cours de la collecte . . . . .	74
2.6.4.3	Observations par AFM de la surface . . . . .	76
2.6.5	Impact de la nature de la contamination : tests complémentaires . . . . .	78
2.6.5.1	Contamination par pipette . . . . .	78
2.6.5.2	Contamination par impression par jets d'encre . . . . .	80
2.6.6	Détermination de la forme chimique de la contamination par mesures XPS au cours des étapes de la collecte . . . . .	80
2.6.6.1	Principe de l'analyse XPS . . . . .	81
2.6.6.2	Mode opératoire . . . . .	81
2.6.6.3	Résultats . . . . .	82
2.6.6.4	Récapitulatif des formes chimiques observées par XPS : . . . . .	90
2.6.7	Modèle illustrant la collecte des métaux nobles . . . . .	92
2.6.7.1	Cas d'une contamination par tournette . . . . .	92
2.6.7.2	Cas d'une contamination par bain . . . . .	94
2.7	Bilan des performances de la méthode d'analyse par VPD-DC-ICPMS développée	95
2.8	Exemples d'application de la VPD-DC-ICPMS . . . . .	98
2.8.1	Qualification de la procédure de décontamination par voie chimique des métaux nobles présents en surface de plaque de Si . . . . .	98
2.8.1.1	Contexte . . . . .	98
2.8.1.2	Préparation des échantillons . . . . .	98
2.8.1.3	Résultats des analyses . . . . .	99
2.8.1.4	Conclusion . . . . .	103
2.8.2	Résolution d'une crise liée à la contamination d'un bain d'IPA contaminé accidentellement en Ag . . . . .	104
2.8.2.1	Contexte . . . . .	104
2.8.2.2	Mise en évidence de la contamination . . . . .	104
<b>3</b>	<b>Dangerosité des métaux nobles</b>	<b>107</b>
3.1	Introduction . . . . .	107
3.2	Diffusion et solubilité dans le Silicium . . . . .	109

## TABLE DES MATIÈRES

3.2.1	Première et seconde Lois de Fick . . . . .	109
3.2.2	Diffusion des impuretés appliquée à deux cas d'intérêt . . . . .	110
3.2.2.1	Cas de la diffusion depuis une dose limitée en surface . . . . .	110
3.2.2.2	Cas de la diffusion suite à une implantation ionique . . . . .	111
3.2.3	Mécanismes diffusionnel . . . . .	112
3.2.3.1	Généralités : cas d'un cristal de Si . . . . .	112
3.2.3.2	Impacts de quelques paramètres technologiques sur la diffusion . . . . .	115
3.2.4	Solubilité des impuretés dans le Si . . . . .	119
3.2.5	Comportement de l'Ag, de l'Au et du Pt dans le Si . . . . .	120
3.2.5.1	Cas de l'Au . . . . .	120
3.2.5.2	Cas du Pt . . . . .	120
3.2.5.3	Cas de l'Ag . . . . .	121
3.2.5.4	Quelques données clefs . . . . .	121
3.3	Evaluation du comportement et de la dangerosité des métaux nobles à hautes températures . . . . .	122
3.3.1	Mode opératoire . . . . .	122
3.3.1.1	Contamination . . . . .	122
3.3.1.2	Traitement thermique . . . . .	123
3.3.1.3	Analyses . . . . .	124
3.3.2	Résultats & Discussions . . . . .	125
3.3.2.1	Plaques contaminées volontairement en Au . . . . .	126
3.3.2.2	Plaques contaminées volontairement en Pt . . . . .	135
3.3.2.3	Plaques contaminées volontairement Ag . . . . .	140
3.3.3	Conclusion sur le comportement et de la dangerosité des métaux nobles à hautes températures . . . . .	146
3.4	Impacts électriques de l'Au et du Pt sur le photodétecteur SPAD . . . . .	148
3.4.1	Production du lot de plaques SPAD volontairement contaminées . . . . .	148
3.4.2	Résultats des mesures de DCR . . . . .	152
3.4.2.1	Protocole expérimental . . . . .	152
3.4.2.2	Résultats & discussion . . . . .	153
3.4.3	Conclusion . . . . .	162
3.5	Conclusion sur la dangerosité des métaux nobles . . . . .	164
	<b>Conclusion générale</b>	<b>167</b>
	<b>Annexes</b>	<b>171</b>
	Caractéristiques de niveaux pièges induits par les métaux nobles dans un cristal de Si . . . . .	172
	Abaque de contamination . . . . .	174
	Impact de la concentration en HF . . . . .	177
	Taux de collecte de l'Ag déposé par tournette . . . . .	179
	Pression de vapeur saturante des métaux nobles . . . . .	180
	Détails des plaques SPAD pour les mesures DCR . . . . .	182

**Références**

**183**

## TABLE DES MATIÈRES

# Abbréviations & acronymes

AFM	Atomic Force Microscope
BdP	Bord de Plaque
BEOL	Back End Of Line
CMOS	Complementary Metal Oxide Semiconductor
CRC	Collision Reaction Cell
CZ	Czochralski
DCR	Dark Current Rate
DCS	Dark Current Spectroscopy
DLTS	Deep-Level Transient Spectroscopy
EC	Efficacité de collecte
EDI	Eau Dé-Ionisée
EDX	Energy-dispersive X-ray spectroscopy
ENH	Electrode Normale à H <sub>2</sub>
ER	Eau Régale
FAR	Face ARrière
FAV	Face AVant
FEOL	Front End Of Line
FOUP	Front Opening Universal Pod
FZ	Float Zone
IPA	Alcool isopropylique
IR	Infra-rouge
ITRS	International Technology Roadmap for Semiconductors
LDD	Limites De Détection
LPD - ICPMS	Liquid Phase Decomposition - Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
MS	Mass Spectrometer
N.E.	Non évalué(e)
NIST	National Institute of Standards and Technology
OCR	Octopole Collision Reaction
ORS	Octopole Reaction System
PMT	Photo Multiplier Tube
RBS	Rutherford Backscattering Spectroscopy
RCA	Radio Company of America
REE	Rare Earth Element
RF	Radio Fréquence



RMS	Root Mean Square
SACOX	SACrificial OXYde
SE	Secondary Electron
SPAD	Single Photon Avalanche Diode
SRA	Spreading Resistance Analysis
SRIM	Stopping and Range of Ions in Matter
ToF-SIMS	Time of Flight-Secondary Ion Mass Spectrometry
TXRF	Total X-ray Fluorescence Spectroscopy
ULSI	Ultra Large Scale Integrated
VCSEL	Vertical Cavity Surface Emitting Laser
VPD-DC-TXRF	Vapour Phase Decomposition - Droplet Collection - Total X-ray Fluorescence Spectroscopy
VPD-DC-ICPMS	Vapour Phase Decomposition - Droplet Collection - Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy

# Introduction générale

## Le contexte

Il est difficile de traiter d'un sujet de micro-électronique sans nommer G. Moore. Il a, en 1965, prédit l'évolution de la performance des circuits intégrés avec une précision assez remarquable pour l'époque. En effet, rappelons que le premier microprocesseur n'a vu le jour qu'en 1971. La prédiction de Moore répond au nom de "Loi de Moore". Elle annonce qu'à chaque nouvelle génération de produits, avec un rythme de commercialisation de tous les deux à trois ans, la densité d'intégration sera multipliée par un facteur 2. Ceci se traduit par un nombre croissant de fonctions réalisées et s'accompagne par une réduction de la taille des puces. Cependant, cette amélioration n'est rendue possible que par une évolution continue des procédés technologiques. Cependant, Moore n'avait pas prévu le besoin d'intégrer des fonctionnalités autres que numériques telles que la communication radio-fréquence, les contrôles de puissance, les composants passifs, ... La loi de Moore a alors été retravaillée, appelée alors "More Moore" puis a évolué vers la loi "More than Moore" définie par l'ITRS<sup>1</sup> afin de prédire l'évolution de la microélectronique en intégrant ces nouvelles fonctionnalités [1].

Pour réaliser un dispositif microélectronique, il faut maintenant plus d'un millier d'opérations différentes. Cela requiert des expertises dans des domaines très variés comme l'épitanie, le dépôt, la photolithographie, la gravure, l'implantation ionique, le traitement thermique, le polissage, le nettoyage. De plus, la course vers la miniaturisation des composants entraîne la diminution de l'épaisseur des couches des matériaux utilisés jusqu'à atteindre des empilements de l'ordre de quelques Å. L'enchaînement des étapes devient de plus en plus complexe et sensible à des défauts de plus en plus petits. Parmi les défauts, nous distinguons entre autre la contamination. Dans ce manuscrit, nous définissons les "défauts" toute forme d'imperfection du matériau. Sous ce terme, nous retrouvons les défauts de type ponctuel (tels que les lacunes, les atomes), les défauts linéaires (dislocations), les défauts surfaciques (tels que les joints de grains) et enfin les défauts volumiques (tels que les précipités).

La contamination peut-être décrite comme une espèce dont la présence est non contrôlée et non désirée, affectant les procédés technologiques ou/et entraînant la défaillance des dispositifs. Les contaminants peuvent être de type particulaire, métallique ou encore moléculaire. Un ensemble de précautions a été pris afin de réduire la source de la contamination dans les entreprises de la microélectroniques :

---

1. International Technology Roadmap for Semiconductors

- la production des composants est fait en salle blanche, salle dont l'air est filtré et contrôlé dans le but de réduire et limiter la concentration en particules. Le taux de particules présent en salle blanche répond à la norme ISO 14644-1. Cette norme définit la concentration maximale des particules (en particules par mètre cube d'air) admissible en suspension dont le diamètre est égal ou supérieur à la taille de  $0,1 \mu\text{m}$ . Il existe 9 niveaux, notés ISO 1 à 9, le meilleur étant le niveau ISO 1. Dans ce dernier cas, la concentration maximale est de 10 particules de diamètre de  $0,1 \mu\text{m}$  et 2 particules de diamètre de  $0,2 \mu\text{m}$ ,
- l'opérateur qui travaille en salle blanche porte un masque et une combinaison. Le personnel est en effet une source non négligeable de contaminants. Cet équipement limite les sources de contamination telles que les cheveux, les squames de la peau, les métaux alcalins,
- l'utilisation de mini-environnements, tels que les FOUP<sup>2</sup>, pour le stockage et transport des plaques permet d'une part d'avoir un environnement plus propre mais aussi à moindre coût compte tenu du volume d'air à traiter par rapport au reste de la salle blanche,
- les nettoyages chimiques qui doivent sans cesse évoluer pour adresser de plus en plus d'"éléments",
- ou encore, l'utilisation de matières premières toujours plus pures et de pièces d'équipement de très haute qualité.

L'enjeu économique est tel que le développement de l'industrie de la microélectronique ne peut se détacher d'un contrôle, d'une régulation et d'un suivi de la contamination [2].

La contamination métallique est réputée pour induire des niveaux pièges dans la bande interdite du Si [3]. Suivant la nature de ces éléments et la zone du dispositif où ils se trouvent, ils peuvent induire des effets divers. Entre autres, ils peuvent conduire à des tensions de claquage plus faibles qu'attendues [4]. La présence de Mo ou W entraîne des pixels blancs dans les photodétecteurs [5] ou la génération d'un courant d'obscurité non négligeable [6]. En présence de contaminants métalliques, par exemple, les cellules solaires voient leur rendement chuter [7]. Il est donc nécessaire de contrôler et de maîtriser la contamination métallique présente sur les lignes de production.

L'ITRS recommande des concentrations maximales à ne pas dépasser. Ces valeurs ne sont cependant pas spécifiques à un type de produit. Elles sont plutôt recommandées en fonction des nœuds technologiques. Il est alors nécessaire d'évaluer directement l'impact (électrique, morphologique, ...) sur les dispositifs électroniques pour affiner et ajuster ces recommandations. Ces niveaux peuvent également être reconsidérés à la suite de la mise en évidence de la détérioration d'un dispositif par une contamination involontaire en cours de production. Il en découle la définition de procédures de gestion de la contamination métallique en salle blanche. Elles listent, entre autre, les concentrations maximales autorisées pour chaque élément métallique en fonction des différentes étapes technologiques et des produits fabriqués.

Aujourd'hui, les recommandations ITRS indiquent que la contamination métallique noble doit être inférieure à  $5 \cdot 10^9 \text{ at.cm}^{-2}$ . Par contamination métallique noble, nous entendons les éléments

---

2. pour Front Opening Universal Pod : boîte de stockage et de transport pouvant contenir jusqu'à 25 plaques de 300 mm de diamètre

Ag, Au, Ir, Pd, Pt et Ru. Borde s'est intéressé à l'évaluation de l'impact et du comportement sur un empilement SiO<sub>2</sub>/Si de l'ensemble de ces éléments à des concentrations comprises entre 10<sup>10</sup> et 10<sup>12</sup> at.cm<sup>-2</sup> [8]. Domengie a étudié l'impact de la présence d'Au à des concentrations comprises entre 10<sup>10</sup> et 10<sup>12</sup> at.cm<sup>-2</sup> sur le propriété d'un capteur d'image de type CMOS<sup>3</sup> [9].

Ces dernières études datent respectivement de 2008 et 2011. Les matériaux utilisés, les procédés technologiques mis en place et les dispositifs produits ont depuis lors évolué. De plus, il n'existe à ce jour aucune technique de mesure qui permet de quantifier de manière robuste et industrielle une contamination métallique noble à des niveaux inférieurs à 10<sup>9</sup> at.cm<sup>-2</sup>, limite basse recommandée par l'ITRS, alors qu'ils sont déjà en partie présents en salle. En effet, l'Ag, l'Au et le Pt sont actuellement utilisés à différentes étapes du procédé de fabrication de dispositifs. L'Ag est retrouvé dans les plots de SnAg. L'Au permet la réalisation de contacts et le Pt a été ajouté au Si pour les contacts à base de siliciure de platine.

## L'étude

C'est dans ce contexte que s'inscrivent ces travaux de thèse. Nous avons travaillé au développement d'une technique de mesure de la contamination métallique noble. Elle doit permettre l'analyse de l'ensemble des éléments nobles à l'état d'ultra-traces et ce de manière automatisée pour répondre à un contexte industriel. Dans un second temps, nous avons souhaité également évaluer l'impact des métaux nobles sur les propriétés électriques d'un photodétecteur SPAD<sup>4</sup>. Ce dispositif est actuellement en production sur les lignes de fabrication de STMicroelectronics. De plus, ce dispositif est particulièrement sensible à la contamination métallique.

Dans un premier chapitre, nous trouverons le principe de fonctionnement du photodétecteur SPAD. Nous mettrons en évidence pourquoi les métaux nobles peuvent être nocifs pour un tel dispositif. Une seconde partie fera ensuite l'inventaire des techniques actuellement présentes pour la mesure de la contamination métallique en général. A partir de ce point de départ, nous avons évalué les avantages et inconvénients de chacune d'entre elles en vue de l'analyse de la contamination métallique noble.

Le second chapitre est consacré au développement de la mesure de la contamination métallique noble. Nous avons fait le choix d'utiliser la VPD-DC-ICPMS<sup>5</sup> qui consiste à collecter la contamination par voie chimique afin de l'analyser par spectrométrie de masse. Nous présenterons les expériences qui ont été mises en place afin de définir la composition de la chimie de collecte. Ensuite, nous aborderons l'optimisation des paramètres de l'équipement de mesure, développé il y a quelques années pour l'analyse des métaux dits standards (tels que le Fe, Ni, Al, . . .). Ceci a permis de mettre en avant l'existence de phénomènes physico-chimiques conditionnant la collecte de la contamination. Nous présenterons alors les résultats des diverses

---

3. pour Complementary Metal Oxide Semiconductor

4. pour Single Photon Avalanche Diode

5. pour Vapour Phase Decomposition - Droplet Collection - Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

caractérisations mises en place (AFM<sup>6</sup>, MEB<sup>7</sup>, XPS<sup>8</sup>, ellipsométrie) afin de les comprendre et de les modéliser. Ce chapitre se conclura par deux exemples concrets d'application de la technique développée.

Dans un dernier chapitre, nous aborderons le comportement des métaux nobles lors de traitements thermiques à hautes températures sur un empilement simple SiO<sub>2</sub>/Si. Ces expériences ont pour but d'évaluer la dangerosité que peuvent présenter une contamination métallique noble aussi bien pour les produits que pour les équipements de procédés technologiques. Elles permettent ainsi de compléter les travaux réalisés précédemment. La dangerosité des métaux nobles a été réévaluée en se plaçant dans des conditions de temps et de températures telles qu'utilisées sur les lignes de fabrication de STMicroelectronics est avec des concentrations en contaminants métalliques inférieures à 10<sup>12</sup> at.cm<sup>-2</sup>. Cette étude n'a pu se faire que grâce à la technique de caractérisation développée au cours de ces travaux. Dans un second temps, nous nous intéresserons à l'impact sur les propriétés électriques de la présence de contaminants métalliques nobles. Des mesures de DCR<sup>9</sup> ont alors été faites sur un photodétecteur SPAD volontairement contaminé.

---

6. pour Atomic Force Microscopy

7. pour Microscopie Electronique à Balayage

8. pour X-ray Photoelectron Spectroscopy

9. pour Dark Current Rate

# Chapitre 1

## Bibliographie

Ce chapitre traite dans un premier temps des photodétecteurs et plus particulièrement du photodétecteur à photon unique, ou SPAD. Nous nous intéressons à ce dispositif en particulier car il est sensible à la contamination métallique. De plus, c'est un composant qui est en développement et production sur les lignes de fabrication de STMicroelectronics. Ensuite, nous aborderons les techniques de mesure de la contamination métallique sur plaque de Si pour l'application de l'analyse de la contamination métallique noble à l'état de traces.

### 1.1 Photodétecteur à avalanche à photon unique, le SPAD

#### 1.1.1 Introduction

Les photodétecteurs ont été mis au point au début du siècle précédent. Ils permettent la conversion d'un signal optique en un signal électrique. En d'autres termes, un courant est produit à la suite d'un flux de photons incidents. Il en existe de plusieurs types.

Le premier à avoir vu le jour est le photomultiplicateur à tube, aussi appelé PMT<sup>1</sup>. Un photon est initialement absorbé dans un tube sous vide par une photo-cathode conduisant à l'émission d'électrons. Les électrons sont ensuite attirés vers une dynode fortement polarisée entraînant la multiplication des électrons. Ils sont ensuite attirés vers une seconde dynode et ainsi de suite. A chaque dynode, de nouveaux électrons sont générés. Suivant le nombre de dynodes, il est possible d'atteindre un gain jusqu'à  $10^9$ .

Nous retrouvons également la photodiode PIN<sup>2</sup>, le premier détecteur sur Si utilisé à grande échelle [10]. Des photons pénètrent dans le Si où ils sont absorbés s'ils ont une énergie suffisante. La jonction PIN polarisée permet de séparer les porteurs de charge créés. Un circuit électrique composé de plusieurs transistors et des algorithmes de lecture permettent ensuite de recomposer l'image initiale. C'est l'ancêtre, bien que non éteint, des photodétecteurs CMOS dont l'intérêt a cru en flèche ces dernières années pour l'application portable telle que la téléphonie ou les tablettes.

Il existe également les photodiodes à avalanche. Une jonction PN est conçue de telle manière

---

1. pour Photo Multiplier Tube

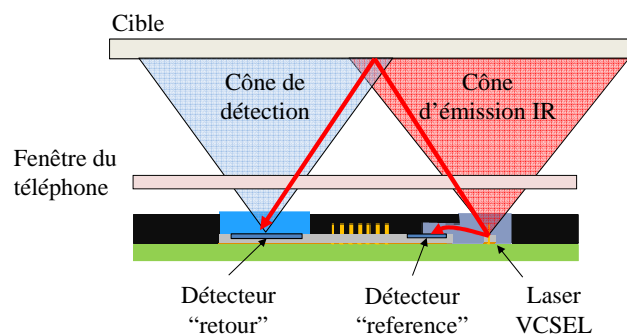
2. Jonction avec une zone intrinsèque intercalée entre les zones P et N

que le champ électrique qui y règne soit suffisant pour accélérer les électrons de sorte à ioniser les atomes du milieu et créer ainsi d'autres porteurs. Le signal de sortie possède ainsi un gain. Cependant, ces structures sont sujettes au bruit car sensibles aux changements de température et de polarisation.

Pour palier ce problème, il est possible de travailler avec une polarisation supérieure à la tension d'avalanche des jonctions PN. Dans ce cas, le moindre photon absorbé dans la jonction va déclencher la création d'une avalanche de porteurs. La diode à avalanche à photon unique, ou SPAD, inventée en 1965 par Heitz, permet alors de compter les photons avec une résolution d'un seul photon [11]. Un tel dispositif permet de détecter de très faibles signaux comme les fluctuations de signal s'étendant sur quelques ps seulement. Il est utilisé dans les domaines tels que le médical, le spatial, l'environnemental, l'ingénierie ou encore pour la mesure de relief. Dernièrement, son application s'est tournée vers la téléphonie mobile. Dans ce dernier cas, il sert à évaluer la distance qui le sépare d'une cible. Cela peut être utilisé pour contrôler la désactivation de l'écran d'un téléphone lors d'un appel par exemple. Le but est de trouver un dispositif qui remplace les composants IR<sup>3</sup> actuellement présents mais dont la fiabilité n'est pas de 100 %. Pour cela, deux détecteurs SPAD indépendants sont nécessaires :

- une référence
- un retour

Le schéma du fonctionnement pour la mesure de distance est illustré dans la figure 1.1. Un laser VCSEL<sup>4</sup>, laser à cavité verticale émet un rayonnement IR pulsé par la surface. Une partie est dirigée vers la cible qui le réfléchit vers le détecteur "retour" et une seconde partie vers le détecteur "référence". En première approximation, en faisant le différentiel de temps entre l'impulsion mesurée par le capteur "référence" et celle mesurée par le capteur "retour", il est alors possible de déterminer la distance qui sépare le dispositif de la cible.



**Figure 1.1** – Le photodétecteur SPAD appliqué à la mesure de distance

Dans un premier temps, le SPAD était de structure de type planaire avec une largeur de zone active de l'ordre de la dizaine voire de la centaine de microns. Avec l'amélioration des règles de dessin autorisées par des performances technologiques accrues, la largeur de la zone active des SPAD est passée de 0,8  $\mu\text{m}$  en 2001 à 65 nm en 2011. Cependant, la plupart des SPAD commercialisés aujourd'hui ont une zone active comprise entre 8 et 20  $\mu\text{m}$  de diamètre.

3. pour Infra Rouge

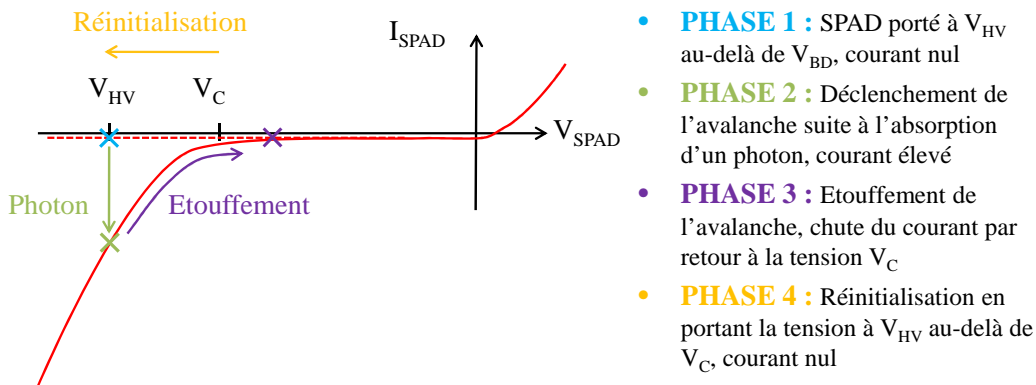
4. pour Vertical Cavity Surface Emitting Laser

## 1.1. Photodétecteur à avalanche à photon unique, le SPAD

Les SPAD peuvent être fabriqués à partir de Si ou encore de matériaux III-V tels qu'un empilement InGaAs/InP. L'avantage du premier est qu'il est issu d'une industrie mûre permettant une intégration facilitée avec un système CMOS à un coût de fabrication réduit. L'avantage du second est la largeur de la bande interdite du matériau. L'utilisation de matériau III-V permet l'absorption de photons présentant une longueur d'onde allant jusqu'à 1700 nm contre 1100 nm pour le Si [12–14]. Le Si reste tout de même un matériau de choix compte tenu de son abondance, de son faible coût, des propriétés de son oxyde et de la maîtrise des procédés technologiques.

### 1.1.2 Fonctionnement du photodétecteur SPAD

Le photodétecteur est une jonction P/N polarisée en inverse. Sa caractéristique I-V est présentée dans la figure 1.2.



**Figure 1.2** – Courbe I-V d'une diode pour l'application photodétecteur à photon unique [15]

Il est appliqué aux bornes du dispositif une tension,  $V_{HV}$ .  $V_{HV}$  est plus élevée que la tension de claquage,  $V_C$ , de la diode ("Phase 1", sur la figure). Cette dernière est définie arbitrairement comme la tension inverse à laquelle un courant de  $100\mu A$  est mesuré [16]. A cette tension, un champ électrique important règne dans la microstructure. Quand un photon pénètre dans le détecteur, si son énergie est supérieure à l'énergie de la bande interdite du matériau semi-conducteur utilisé, il va être absorbé. Cela va entraîner la création d'une paire électron-trou primaire. Dans le cas du Si, à température ambiante, la bande interdite présente une énergie de 1,12 eV. Les photons ne pourront être absorbés que s'ils présentent une longueur d'onde telle que :

$$\lambda (nm) \leq \frac{E_G(keV)}{1,24} \quad (1.1)$$

soit une longueur d'onde inférieure à 1100 nm. La paire électron-trou primaire va être séparée et accélérée par le champ électrique. Elle va ensuite traverser la zone de multiplication



## CHAPITRE 1. Bibliographie

qui, en première approximation, est équivalente à la zone de charge d'espace de la photodiode. Si les porteurs primaires acquièrent suffisamment d'énergie, ils vont conduire à l'ionisation par impact des atomes du cristal de Si. Des porteurs secondaires vont ainsi être créés. Ceci provoque alors une réaction en chaîne : le phénomène d'avalanche ("Phase 2").

La zone de charge d'espace dans la profondeur de la jonction est notée  $w$ . Elle est reliée à la concentration des dopants donneurs, notée  $N_d$  de la zone N dont la concentration est très supérieure à celle des dopants accepteurs. Elle dépend également de la tension appliquée aux bornes de la jonction, notée  $V_d$ . La relation entre ces deux paramètres est définie par l'équation 1.2.

$$w = \sqrt{\frac{2\epsilon_s(V_d - V_{HV})}{qN_d}} \quad (1.2)$$

où  $V_d$  est la tension de diffusion de la jonction,  $\epsilon_s$  est la permittivité du Si et  $q$  est la charge d'un électron. Une concentration en donneurs  $N_d$  élevée entraîne une probabilité plus grande d'ioniser le cristal. En effet, les dopants de type donneur augmentent la concentration en électrons libres dans la bande de conduction. Cependant, cela va réduire la profondeur de la zone de multiplication. En augmentant la polarisation  $V_{HV}$ , la zone de multiplication devient plus profonde et le champ électrique devient plus important. Toutefois, à partir de quelques volts au-delà de la tension  $V_C$ , nous sommes confrontés à un phénomène de saturation. Ceci est lié au fait que, lorsque le champ électrique croît, le taux d'ionisation des porteurs finit par atteindre un palier. Il faut donc trouver un compromis entre  $V_{HV}$  et  $N_d$  afin de maximiser les chances de provoquer une avalanche.

Le courant créé aux bornes du détecteur en régime d'avalanche est proportionnel au taux d'illumination. Il va pouvoir être amplifié et mesuré par un circuit externe. Le phénomène d'avalanche s'auto-entretient jusqu'à ce que la tension soit amenée en-deçà d'une tension seuil inférieure à  $V_C$  par étouffement électronique (phase 3). A ce stade, le champ électrique présent n'est plus suffisant pour permettre l'accélération des porteurs et conduire à une ionisation par impacts efficace avec les atomes du cristal. Le courant chute alors. L'étouffement peut être de type passif (utilisation d'une résistance) ou actif (utilisation d'un circuit CMOS). Dans le second cas, l'étouffement est plus rapide que dans le premier. Le mode actif permet également d'ajuster le temps mort afin d'optimiser les performances du dispositif. Mais le circuit de contrôle est d'une réalisation technologique plus complexe et présente un encombrement plus élevé. Enfin, la tension est à nouveau rapidement portée au-delà de la tension d'avalanche pour que le détecteur puisse à nouveau fonctionner ("Phase 4").

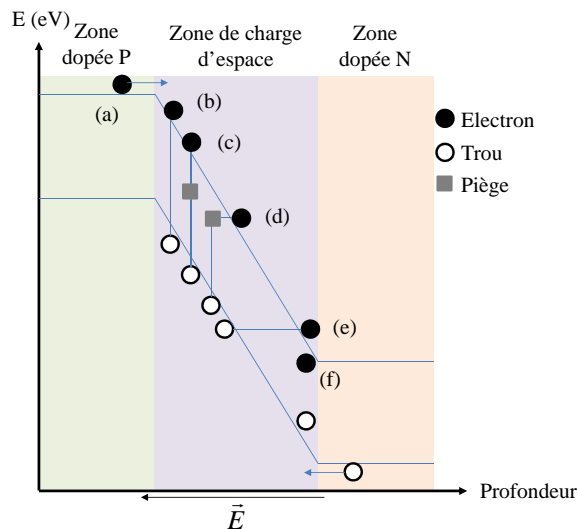
La performance d'un photodétecteur SPAD est évaluée à partir de plusieurs paramètres. Elle dépend de la probabilité de photo-détection. C'est la probabilité qu'un photon incident, par l'intermédiaire des porteurs primaires, provoque une avalanche conduisant à un courant mesurable. Ensuite, nous avons la résolution temporelle. Elle représente le temps qui s'écoule entre l'interaction du photon incident avec le cristal et la mesure du signal électrique aux bornes du photodétecteur. Il y a ensuite le DCR, le taux de comptage en obscurité, qui représente le

nombre d'événements conduisant à une avalanche alors qu'aucun photon n'a été absorbé par le cristal. La mesure de DCR étant le paramètre que nous allons évaluer au cours du chapitre 3, nous allons le présenter plus en détails.

### 1.1.3 Taux de comptage en obscurité

Idéalement, le phénomène d'avalanche est déclenché par l'absorption d'un photon dans la zone active du photodétecteur comme nous venons de le voir. Sous obscurité, un courant peut être toutefois mesuré. Il provient de la contribution des porteurs minoritaires présents dans la zone P, dans le cas des électrons et de la zone N, dans le cas des trous. Mais nous pouvons observer également des phénomènes d'avalanches. Ces dernières sont non désirées et peuvent être provoquées par des émissions radiatives suite à la recombinaison entre les électrons et les trous du cristal. Elles peuvent conduire à un courant non négligeable qui pollue le signal du photodétecteur. En effet, il va se superposer au signal électrique utile. Ce sont ces avalanches, ou événements, qui sont appelées taux de comptage en obscurité (ou Dark Current Rate en anglais). L'unité assimilée est le Hz car c'est un nombre de coups par s qui est mesuré.

Les recombinaisons ont plusieurs sources possibles et sont représentées dans la figure 1.3. Il y est schématisé une jonction P/N simple. Les électrons sont représentés par des disques noirs et les trous par des cercles.



**Figure 1.3** – Recombinaisons existantes entre les électrons et les trous pouvant être à l'origine d'un comptage sous obscurité dans le cas d'une jonction P (à gauche) et N (à droite) induisant un champ électrique  $\vec{E}$

Avec l'agitation thermique, les porteurs de charge minoritaires, s'ils sont suffisamment proches de la zone de charge d'espace, vont être attirés par le champ électrique et rejoindre la zone où ils sont majoritaires, cas (a) dans la figure 1.3. Compte tenu des températures d'utilisation des SPAD, température inférieure à 60°C, ce type de recombinaison n'a pas un rôle prépondérant dans l'augmentation du DCR.

Nous pouvons également être confrontés à une génération en inverse bande à bande, cas (b). Comme pour le point précédent, ce phénomène n'est pas favorisé en raison de la largeur de la bande interdite et du fait que le Si est un semi-conducteur à gap indirect. Toutefois, si des défauts sont présents dans le cristal de Si, ils peuvent générer des niveaux d'énergie dans la bande interdite, appelés niveaux piège [3]. Les défauts peuvent être de plusieurs natures. Nous dénombrons les défauts intrinsèques ponctuels (comme les lacunes dans la maille de Si) ou étendus (tels que les dislocations, les fautes d'empilements) [6, 9, 17] mais aussi des défauts extrinsèques. Nous nous attarderons sur ces derniers dans la partie 1.1.4. Ces défauts sont majoritairement liés aux procédés technologiques. Ils ont été introduits accidentellement lors de la réalisation du photodétecteur. Ceci peut alors entraîner la recombinaison bande à bande assistée par des niveaux pièges, cas (c), connue pour engendrer du courant d'obscurité. La théorie sur le phénomène de génération et de recombinaison a été développée par Shokley, Read et Hall [18]. Le taux de génération  $g$  est établi d'après le formalisme Shockley-Read-Hall et est donné par l'équation [19] :

$$g = \frac{e_n e_p}{e_n + e_p} = \frac{\sqrt{\sigma_n \sigma_p} \sqrt{\nu_{th,n} \nu_{th,p}} n_i}{2 \cosh\left(\frac{E_T - E_i}{kT} + \frac{1}{2} \ln\left(\frac{\sigma_n \nu_{th,n}}{\sigma_p \nu_{th,p}}\right)\right)} \quad (1.3)$$

où  $n_i$  est la concentration des porteurs intrinsèques,  $E_i$  est le niveau de Fermi intrinsèque,  $E_T$  est le niveau d'énergie induit par le contaminant métallique (ou impureté à plus large échelle) dans la bande interdite,  $\nu_{th,n}$  et  $\nu_{th,p}$  sont la vitesse thermique respectivement des électrons et des trous,  $k$  est la constante de Boltzmann,  $T$  est la température et  $e_n$  et  $e_p$  sont respectivement les taux d'émission des électrons et des trous définis par [20] :

$$e_n = \frac{1}{\tau_n} = \sigma_n \nu_{th,n} n_i \exp\left(\frac{E_T - E_i}{kT}\right) \quad (1.4)$$

$$e_p = \frac{1}{\tau_p} = \sigma_p \nu_{th,p} n_i \exp\left(\frac{E_i - E_T}{kT}\right) \quad (1.5)$$

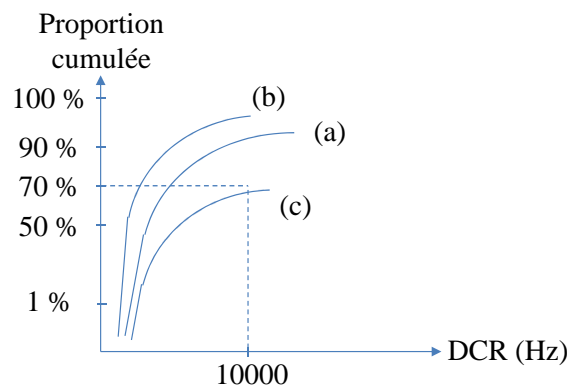
où  $\tau_n$  et  $\tau_p$  sont les constantes de temps d'émission. Pour avoir génération, il est nécessaire que le défaut conduise à l'émission d'un trou et d'un électron dans un même temps. La vitesse de génération est par ailleurs limitée par la plus lente des deux émissions  $e_n$  ou  $e_p$ . Les équations 1.4 et 1.5 montrent par ailleurs que le niveau piège est d'autant plus dangereux que celui-ci présente une énergie proche du milieu ou située au milieu de la bande interdite. En effet, quand  $E_T \approx E_i$ , le taux de génération augmente. Ensuite, en raison d'un très fort champ électrique, la recombinaison par effet tunnel est très favorable, cas (d). En cas d'un dopage élevé ou encore en présence de défauts extrinsèques, la recombinaison bande à bande pourra être assistée par effet tunnel, cas (e). Enfin, les avalanches provoquées selon les cas pré-cités ou suite à l'absorption d'un photon entraînent une concentration très forte de charges dans la zone de charge d'espace. Celles-ci peuvent y être piégées par les niveaux pièges comment induits par les dopants. Elles pourront ensuite être libérées à tout moment et initier une avalanche.

Pour résumer, l'augmentation du taux de comptage en obscurité dans les dispositifs est plus probablement du à de la recombinaison bande à bande assistée par pièges ou pas effet tunnel [21]. Dans le premier cas, c'est une limitation dite technologique car la présence de

## 1.1. Photodétecteur à avalanche à photon unique, le SPAD

défauts est liée aux différentes étapes du procédé technologique. Ce phénomène, par rapport au second, est par ailleurs prédominant quand la température augmente. La recombinaison par effet tunnel est une limitation d'ordre physique car elle dépend du champ électrique qui règne dans la jonction. Ce phénomène sera prédominant pour de faibles températures.

Les plaques produit comptent plusieurs motifs de matrices de structures SPAD. Au total, c'est plusieurs milliers de photodétecteurs SPAD qui sont fabriqués sur une même plaque. En traçant la distribution des mesures de DCR pour l'ensemble des structures d'une même plaque, nous obtenons un profil caractéristique, courbe (a) sur la figure 1.4. Nous attirons l'attention du lecteur sur l'échelle de l'axe des ordonnées : elle n'est pas linéaire.



**Figure 1.4** – Représentation d'un profil de mesures de DCR, (a) : cas de référence, (b) : impact positif d'un paramètre intrinsèque, (c) : impact néfaste d'un paramètre extrinsèque

Nous distinguons deux régimes :

- Le régime intrinsèque est la première partie linéaire de la distribution. Il est représentatif du DCR propre au dispositif. Il dépend de paramètres tels que la dose de dopants donneurs, la profondeur de la jonction, . . . En prenant comme cas initial la courbe (a), si un paramètre intrinsèque est modifié, cela se répercutera par une pente de la courbe plus faible s'il détériore, courbe (c), ou plus élevée s'il améliore les performances du photodétecteur, courbe (b).
- Le régime extrinsèque débute à la rupture de pente. Il est représentatif du DCR lié aux procédés technologiques. Si une des étapes entraîne l'apparition de défauts aussi bien extrinsèques qu'intrinsèques, le basculement de régime est présent plus tôt, illustré par la courbe (c) en comparant à la courbe (a).

Dans l'absolu, nous cherchons donc à ce que la pente de la courbe dans le régime intrinsèque soit la plus élevée possible et que le plateau du régime extrinsèque apparaisse le plus tard possible, cas illustré par la courbe (b). Les critères de performances définis par un des clients demandent, par exemple, à ce que 70% des photodétecteurs présentent un DCR inférieur à 10000 Hz dans le cas de mesures effectuées à 60°C. La plaque produit dont la distribution est

représentée par la courbe (c) ne satisfait alors pas ces conditions.

### 1.1.4 Contamination métallique noble

Parmi les défauts extrinsèques, nous comptons les impuretés métalliques. Elles peuvent être la conséquence d'une contamination suite à la réalisation d'une étape technologique. Si les impuretés sont électriquement actives, elles peuvent entraîner des niveaux pièges dans la bande interdite du Si [3]. Elles vont contribuer à la génération ou à la recombinaison des porteurs de charges par la capture et l'émission d'électrons ou de trous. Le défaut se comportera comme un centre de recombinaison si les porteurs de charges sont en excès et comme centre de génération, si, à l'inverse, les porteurs sont en défaut. Il existe des centres donneurs (d) ou double-donneurs (dd) qui sont soit neutres soit positivement chargés ainsi que des centres accepteurs (a) ou double-accepteurs (aa) qui sont soit neutres soit négativement chargés. Ils se caractérisent donc par leur énergie d'activation  $\Delta E_A$  (définie à partir de la bande d'énergie la plus proche) ainsi que leur section de capture  $\sigma_M$  qui représente la probabilité d'un piège à capturer un porteur libre.

En nous attardant sur les éléments d'intérêt de cette étude, les métaux nobles, les niveaux introduits dans la bande interdite du Si sont résumés dans le tableau 16 placé en annexe. Ces valeurs sont issues du travail de synthèse de Graff [3]. Il y a référencé, entre autre, pour une très large quantité d'éléments, l'énergie d'activation ainsi que la section de capture des niveaux pièges introduits dans le cristal de Si. Afin d'évaluer la dangerosité des éléments métalliques nobles, nous allons prendre comme point de comparaison l'élément Cu réputé comme étant un contaminant métallique nocif. Il conduit à un niveau piège donneur à une énergie de + 0,46 eV avec une section de capture de  $1,5 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2$ .

Les éléments nobles peuvent induire des niveaux profonds. Parmi eux, nous comptons l'Au dont l'énergie d'activation est de - 0,55 eV pour le piège accepteur avec une section de capture de  $1,4 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$  et de + 0,34 eV pour le piège donneur avec une section de capture de  $2,5 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2$ . Cette propriété est par ailleurs utilisée pour limiter la durée de vie des porteurs dans les transistors de puissance par exemple [22]. L'Ag également présente deux centres profonds à des niveaux très proches de ceux de l'Au, - 0,55 eV pour le piège accepteur et + 0,37 eV pour le piège donneur. Toutefois, les sections de capture sont de deux à trois fois plus petites. Il est également admis que l'Ir conduise à un niveau accepteur d'une énergie de - 0,24 eV et à un niveau donneur à une énergie de + 0,62 eV. Contrairement à l'Au, l'Ir présente une section de capture plus élevée, respectivement d'un facteur 2 et 4. L'Au, contrairement aux deux autres éléments, forme des complexes avec d'autres éléments métalliques tels que le Mn ou le Cu conduisant également à des niveaux pièges profonds, respectivement + 0,57 eV et + 0,42 eV. L'Ag forme quant à lui des complexes hydrogénés.

Les éléments comme le Pt, le Pd et le Ru induisent quant à eux des niveaux pièges moins profonds. Le Pt induit un niveau donneur à + 0,32 eV avec une section de capture de  $8,4 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2$  et un centre accepteur à - 0,23 eV avec une section de capture de  $2,9 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2$ . Le Pd présente comme le Pt des centres donneur et accepteur à des niveaux équivalents avec, respectivement des énergies d'activation de + 0,31 eV et de - 0,21 eV. Les sections de capture

## 1.1. Photodétecteur à avalanche à photon unique, le SPAD

sont par contre bien plus faibles. Enfin, le Ru induit un niveau piège à + 0,26 eV avec une section de capture de  $9,2 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ . Seul le Pt réagit avec l'H pour former un complexe hydrogéné entraînant un centre profond accepteur.

Si nous classons les éléments dangereux à partir des niveaux énergétiques induits et des sections de capture, l'Ir apparaîtrait, en première approximation, comme l'élément le plus tueur, puis l'Au et enfin l'Ag. Ensuite, nous retrouvons le Pt, le Pd et enfin le Ru.

### 1.1.5 Les SPAD sur le site de STMicroelectronics

Le photodétecteur SPAD est un composant produit actuellement par l'entreprise STMicroelectronics. Mais il peut encore être amélioré. Comme nous l'avons montré, ce dispositif est toutefois sensible aux procédés technologiques et notamment à la contamination métallique. Les métaux nobles entraînent des niveaux pièges profonds dans le cas de l'Au, Ag et Ir dans la bande interdite du Si. Ces pièges agissent comme des centres de recombinaisons ou générations contribuant potentiellement à une augmentation du DCR. Il apparaît donc nécessaire de pouvoir évaluer la concentration de la contamination métallique noble présente sur les lignes de fabrication afin de protéger ce type de dispositif.

Cependant, les métaux nobles ne sont aujourd'hui pas mesurables par une technique industrielle chez STMicroelectronics. Le développement d'une telle méthode est requise. La prochaine partie traite alors des techniques de mesure de la contamination métallique dans l'optique d'en définir une en vue d'être appliquée au suivi de la contamination métallique noble.

## 1.2 Etat de l'art de l'analyse de la contamination métallique noble

### 1.2.1 Généralités sur le suivi de la contamination métallique sur un site de production microélectronique

Le contrôle de la contamination métallique peut être réalisé sur plaque produit. Pour cela, des techniques de mesures de défektivité sont utilisées. La présence d'une contamination métallique peut, suite à des dépôts, des gravures par voie chimique, entraîner des défauts cristallins qui seront observables lors de ce type de mesure. Les mesures de défektivité ne suffisant pas, elles sont couplées à de l'analyse par EDX<sup>5</sup> pour permettre l'identification de la nature de la contamination métallique. Toutefois, la présence de la contamination, si elle conduit à la création de défauts cristallins notables, n'est mesurée que bien après l'incident. De plus, la sensibilité de l'EDX est faible et ne permet pas d'identifier une contamination qui aurait diffusé dans le volume. Afin d'éviter la contamination des plaques produit et de limiter au plus la probabilité d'une dissémination de la contamination au reste de la ligne de production, il est nécessaire d'identifier la contamination métallique au plus tôt, de manière qualitative et quantitative.

Pour cela, le suivi de la contamination métallique se fait en contrôlant directement les équipements. Des plaques témoin sont utilisées à cet effet. Ce sont des plaques propres et sans motifs car, aujourd'hui, aucune technique ne permet de le faire sur plaques produit. Les plaques témoin pour la mesure et le contrôle de la contamination métallique d'équipement doivent être réalisées avec le plus grand soin pour éviter les fausses détections. Ceci pourrait, en effet, entraîner l'arrêt d'un équipement et une intervention (changement de pièces, nettoyage d'une chambre, . . .) conduisant à des retards sur la production et engendrant une dépense financière.

Nous distinguons deux types de contrôle :

- Contrôle du système de transfert de plaques : nous cherchons dans ce cas à évaluer la contamination présente en bord de plaque ainsi qu'en face arrière. Les plaques témoin sont passées dans l'équipement pour forcer le transfert de la contamination depuis les systèmes de port de plaques vers la plaque témoin. La plaque est ensuite retournée pour présenter la face contaminée au "système" d'analyse. Le transfert de la contamination est représentative de ce qui pourrait se passer sur les plaques produit.
- Contrôle du procédé technologique : dans ce cas, nous cherchons à analyser la contamination qui pourrait se retrouver en face avant des plaques pour mettre en évidence la contamination apportée par le procédé technologique. Les plaques témoin vont alors suivre une étape technologique représentative de ce que pourrait subir une plaque de lot en temps normal.

Il existe plusieurs techniques pour mesurer la contamination métallique en extrême surface de plaques de Si. Leurs avantages et inconvénients sont présentés dans le tableau à partir d'équipements actuellement présents sur le site du CEA ou de STMicroelectronics 1.1.

---

5. Energy-Dispersive X-ray spectroscopy

**Tableau 1.1** – Liste des techniques permettant la mesure de la contamination métallique en extrême surface de plaque de Si

Avantages	Inconvénients
Diffusion de la lumière - SP1/2/3	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Analyse pleine plaque - pas d'exclusion de bord</li> <li>• Défaut détecté jusqu'à une taille de X nm</li> <li>• Analyse sur plaque produit ou témoin</li>   <li>• Cartographie de la zone analysée</li> <li>• Pas de préparation de surface</li> <li>• Interprétation rapide des résultats : histogramme</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Aucune information sur la nature chimique</li> <li>• Sensibilité à plusieurs types de défauts</li> <li>• Besoin d'une analyse complémentaire pour identifier la nature des défauts</li> </ul>
Fluorescence X en réflexion totale - TXRF	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Analyse pleine plaque</li> <li>• Interprétation des résultats : spectre</li> <li>• Nature et concentration de la contamination</li> <li>• Large spectre analysé (Na à U)</li> <li>• Couplage possible avec de la VPD-DC<sup>6</sup></li>   <li>• Pas de préparation de surface</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Limite de détection &gt; 10<sup>11</sup> at.cm<sup>-2</sup></li> <li>• Exclusion bord de plaque</li> <li>• Interférences entre certains éléments</li>   <li>• Analyse non possible sur plaque produit</li> <li>• Contamination surfacique sur les premiers 3-5 nm</li> </ul>
Spectrométrie de masse à ionisation secondaire couplée à un temps de vol - ToF SIMS	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Analyse qualitative et semi-quantitative si référence</li> <li>• Profil en profondeur</li> <li>• Couplage possible avec la VPD-DC</li> <li>• Tous les éléments</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Analyse directe sur plaque pas possible</li>   <li>• Interprétation des résultats</li> <li>• Destructive</li> <li>• Locale</li> <li>• Limite de détections &gt; 10<sup>10-12</sup> at.cm<sup>-2</sup> selon les éléments</li> <li>• Hors salle blanche</li> </ul>

6. Vapour Phase Decomposition - Droplet Collection, technique décrite plus en détails dans les paragraphes suivants.



**Tableau 1.1 – Suite - Liste des techniques permettant la mesure de la contamination métallique en surface de plaque de Si**

Avantages	Inconvénients
Spectrométrie de masse couplée à une torche plasma - ICPMS	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Analyse qualitative et quantitative</li> <li>• Large spectre analysé (Li à U)</li> <li>• Limite de détection <math>10^{8-9}</math> at.cm<sup>-2</sup></li>   <li>• Couplage avec la VPD-DC ou la LPD<sup>7</sup></li> <li>• Interférences polyatomiques résolues</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Analyse directe sur plaque pas possible</li> <li>• Destructive</li> <li>• Renseignement sur la zone initialement contaminée</li>   <li>• Besoin de dissoudre la contamination</li> </ul>
Spectrométrie de photo-électrons induits par rayons X - XPS	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Nature chimique des éléments et de leur état chimique</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Limite de détection 0,01 % atomique dans un cristal de Si à partir d'abaque</li> <li>• Analyse directe sur plaque pas possible</li> <li>• Interprétation des résultats</li> <li>• Analyse locale</li> <li>• Plusieurs heures d'analyses par élément</li> <li>• Interférence possible entre plusieurs éléments</li> </ul>

Afin de répondre à la problématique de la mesure de la contamination métallique à l'état de traces en extrême surface de plaques de Si de manière totalement automatisé, les techniques telles que la VPD-DC-ICPMS ou encore le TXRF<sup>8</sup> apparaissent comme les plus pertinentes. Les contaminants métalliques de transition ou alcalin sont d'ailleurs, sur les lignes de production, mesurés par ces techniques. Elles sont toutes deux adaptées à la mesure de la face avant, de la face arrière et aussi du bord de plaques (dans le cas d'une mesure TXRF un couplage avec une préparation par VPD est toutefois nécessaire).

Cependant, ces mesures ne peuvent être directement appliquées au suivi de la contamination métallique noble pour répondre à notre problématique. Les limites de détection de la mesure par TXRF sont de l'ordre de  $10^{11}$  at.cm<sup>-2</sup> ou  $10^{10}$  at.cm<sup>-2</sup> dans le cas de la VPD-DC-TXRF, soit trois décades au-dessus des recommandations de l'ITRS. La VPD-DC-ICPMS avec des limites de détection potentielles de  $10^8$  at.cm<sup>-2</sup> apparaît être la plus intéressante. Toutefois, les solutions chimiques de collecte actuellement sur le marché ne sont pas efficaces pour la mesure de la contamination métallique noble. Nous rentrerons plus dans les détails par la suite. Seule la solution chimique utilisée par LPD-ICPMS<sup>9</sup>, qui est plus agressive que pour le cas d'application précédent, permet de dissoudre la contamination métallique noble. Par contre, cette technique est manuelle et non automatisée et présente également une limite de détection de  $10^{11}$  at.cm<sup>-2</sup>.

7. Liquid Phase Decomposition - est décrite plus en détails dans les paragraphes ci-après.

8. Total X-ray Fluorescence Spectroscopy

9. Liquid Phase Decomposition - Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

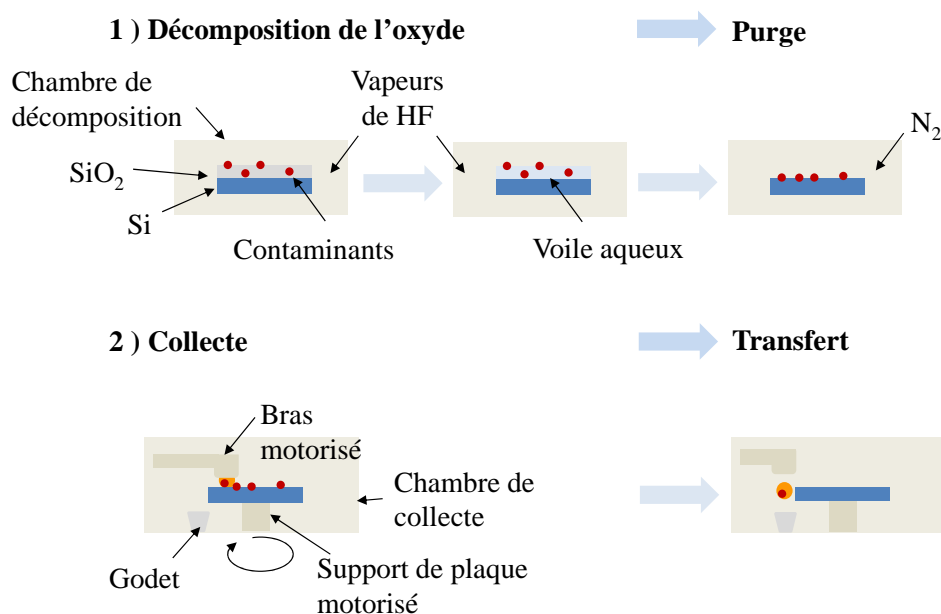
A ce jour, il n'existe pas de technique industrielle pour répondre à cette demande. Cette lacune est comblée par une gestion de la contamination métallique noble : ensemble de protocoles pour protéger les produits comme les installations. Des équipements sont dédiés, tout comme du matériel ou encore une zone de la salle blanche pour éviter toute contamination involontaire et non maîtrisée des produits. Pour les entreprises avec des volumes de production modestes, ces mesures sont contraignantes et coûteuses. Il est donc pertinent de travailler au développement d'une technique de caractérisation de la contamination métallique noble de type industrielle.

Nous allons maintenant présenter les principales techniques de mesures plus en détails pour ensuite développer une chimie de collecte spécifique à la contamination métallique noble.

## 1.2.2 Principe de fonctionnement des équipements utilisés pour le suivi de la contamination métallique noble au cours de ces travaux

### 1.2.2.1 Préparation des échantillons par voie chimique avec décomposition de l'oxyde en phase gazeuse - La VPD-DC

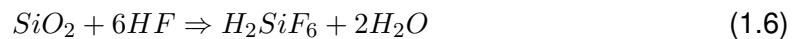
La préparation d'échantillons par VPD-DC peut se faire de manière automatique à l'aide d'un équipement VEE300 du fournisseur Rigaku ou Expert du fournisseur IAS ou encore de manière manuelle. Dans les deux cas, cela se déroule en plusieurs temps, figure 1.5 :



**Figure 1.5** – Schéma pour illustrer le déroulement d'une collecte de contaminants par VPD-DC

1. Décomposition de l'oxyde en phase vapeur : la plaquette de silicium est placée dans la chambre de décomposition en position verticale. Elle est ensuite exposée à des vapeurs d'acide fluorhydrique, HF, générées par bullage d'azote dans un flacon rempli d'une

solution de HF concentré. Les vapeurs gravent l'oxyde (natif, chimique ou thermique) présent en surface selon la réaction chimique suivante [23] :



Le temps d'exposition aux vapeurs de HF dépend de la nature de l'oxyde. Il faut en général un temps plus long pour des oxydes épais (supérieur à 10-15 min) et de nature chimique ou thermique par rapport à un oxyde natif (quelques min) [24]. Après décomposition du  $\text{SiO}_2$ , le silicium est mis à nu. Etant hydrophobe, l'eau forme en surface un voile de micro-gouttelettes contenant les impuretés métalliques tandis que le  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  se volatilise partiellement [25]. Pour des questions de sécurité, la chambre de l'équipement est ensuite purgée avec de l'azote pour ne plus avoir de HF lors de l'ouverture de celle-ci. Cependant, cette étape conduit au séchage de la surface de la plaque.

2. Collecte de la contamination : la plaque est ensuite transférée dans la chambre de collecte de la contamination. Un volume de 100 ou 1000  $\mu\text{L}$  (selon l'équipement utilisé) de chimie de collecte est déposé sur la plaque afin de récupérer toute la contamination présente en surface. L'ajout de HF dans la solution de collecte maintient la surface de Si hydrophobe. La chimie de collecte ne mouille alors pas la surface et, guidée par un robot, parcourt toute la zone à analyser. Elle est ensuite soit transférée dans un godet dont le contenu peut être analysé par ICPMS soit séchée sur la plaque grâce à une lampe infra-rouge pour être analysée par TXRF.

La VPD-DC dite manuelle repose sur le même principe que la VPD-DC réalisée de manière automatique. A l'issue de la décomposition par voie gazeuse, la plaque n'est pas séchée : un voile humide contenant la contamination métallique recouvre alors la totalité de la surface. La chimie de collecte est déposée à l'aide d'une pipette en bord de plaque. L'opérateur en inclinant la plaque de droite à gauche fait parcourir à la chimie de collecte toute la zone à analyser. Le voile disparaît au passage de la goutte, servant ainsi de repère.

Il existe plusieurs modes d'analyses possibles par VPD-DC. L'analyse peut être réalisée sur toute ou une partie de la surface. Dans le second cas, il est possible de collecter la contamination présente en bord de plaque ou dans des zones aux géométries variées : couronne aux rayons paramétrables, carré, quart de plaques. Dans le cas de ces travaux de thèse, la VPD-DC a essentiellement été faite en surface des plaques sur la totalité de la surface, en bord de plaque ou selon des couronnes.

L'efficacité de la technique repose sur la nature de la chimie de collecte. Il est nécessaire de la sélectionner de sorte à ce qu'elle démouille la surface de la plaque analysée. L'ajout de HF dans le cas d'une plaque de silicium est très souvent la solution. Il faut également qu'elle soit capable de dissoudre les contaminants tout en les maintenant en solution [24, 25]. A ce jour, les métaux de transitions et alcalins sont collectés grâce à une chimie à base de HF, de  $\text{H}_2\text{O}_2$  et/ou de  $\text{HNO}_3$ . Cependant l'efficacité de cette solution chimique ne permet pas de répondre aux demandes de suivi de la contamination métallique noble. En effet, elles présentent des rendements de collecte très faibles résumés dans le tableau 1.2 [26] dans le cas d'une collecte

VPD-DC réalisée automatiquement ou manuellement et actuellement, aucune solution chimique n'a été rendue publique pour répondre à cette demande particulière.

**Tableau 1.2** – Rendements de collecte des chimies  $\text{HNO}_3$  et  $\text{HF-H}_2\text{O}_2$  diluées pour l'analyse de métaux nobles - obtenus par VPD-DC-ICPMS [26]

Eléments	Au	Pt	Pd	Ag	Ru
$\text{HF-H}_2\text{O}_2$ <sup>1</sup>	< 5%	< 5%	< 5%	< 5%	4-40 %
$\text{HNO}_3$ <sup>2</sup>	< 10%	≈ 20%	< 5%	< 5%	

<sup>1</sup> : VPD-DC automatique sur Rigaku VEE300

<sup>2</sup> : VPD-DC manuelle

La préparation de surface avant la collecte de la contamination métallique peut également se dérouler en phase liquide, appelée LPD, que nous allons également présenter.

### 1.2.2.2 Préparation des échantillons par voie chimique avec décomposition de l'oxyde en phase liquide - la LPD

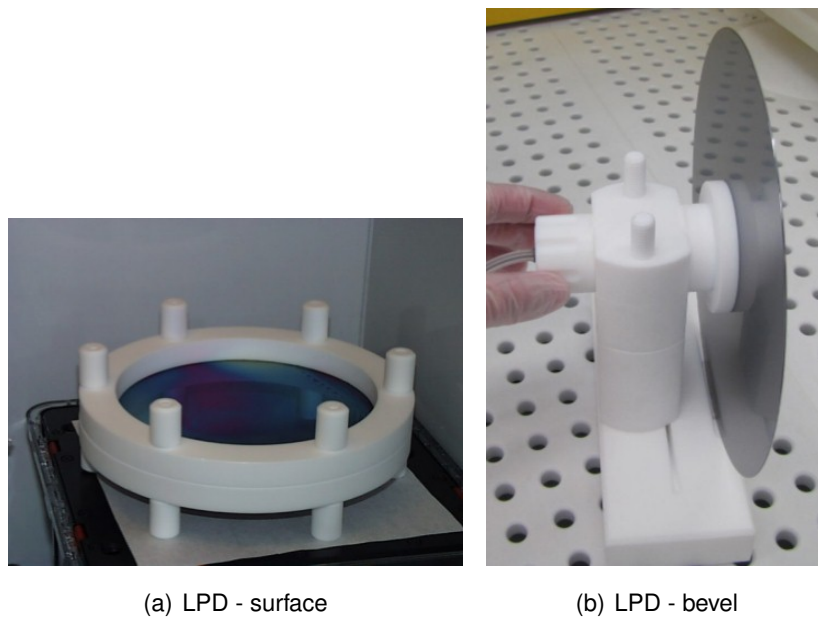
A la différence de la VPD-DC, la préparation de l'échantillon par LPD, pour Liquid Phase Decomposition, se fait en une seule et même étape. Nous utilisons les mêmes acides chimiques que lors d'une analyse par VPD-DC. Le HF sert cette fois à dissoudre l'oxyde présent en surface. Dans le cas d'une analyse de surface d'une plaque de 200 mm (figure 1.6(a)) la plaquette est coincée dans un moule en Téflon® sur laquelle est versée 20 mL de solution chimique. Pour l'analyse en bord de plaque, seule cette zone est plongée dans une fine rigole remplie d'un mL de la solution de collecte (figure 1.6(b)). La collecte de la contamination se fait donc en même temps sur la face arrière et sur la face avant de la plaque. Une partie de la solution est ensuite prélevée par pipette puis diluée dans de l'EDI <sup>10</sup> en vue de l'analyse par ICPMS.

La collecte par LPD est réalisée de manière manuelle et sur paillasse. L'activité humaine ainsi que l'atmosphère peuvent être source de contamination, comme c'est également le cas lors d'une préparation par VPD-DC manuelle. Ensuite, compte tenu du rapport volume de chimie de collecte/surface analysée élevé, les limites de détection sont plus hautes d'un facteur 100 par rapport à la VPD-DC. Cependant, son intérêt principal est son taux de collecte élevé, supérieur à 90 % pour l'ensemble des métaux nobles si l'exposition à la chimie de collecte est de 5 min [27].

### 1.2.2.3 Analyse par fluorescence X en réflexion totale - le TXRF

**Généralités** La technique d'analyse de fluorescence X est basée sur l'irradiation d'un échantillon par un rayonnement X primaire. Les atomes ainsi ionisés émettent un rayonnement X secondaire en revenant à leur état initial, appelé phénomène de fluorescence X. Ce dernier est la conséquence de la réorganisation des électrons : passage des électrons d'un niveau d'énergie à un niveau d'énergie inférieure selon les lois de la physique quantique. L'énergie du rayonnement secondaire est caractéristique de chaque atome. En la mesurant, il est donc

10. pour Eau Dé-Ionisée



**Figure 1.6** – Photographies de collectes LPD réalisées sur le bord de plaque et en surface

possible de remonter à la composition chimique de l'échantillon analysé [28]. Dans le cas du TXRF, l'angle d'incidence du rayonnement primaire est tel qu'il est inférieur à un angle critique  $\theta_c$  conduisant à sa réflexion totale en surface d'échantillon. La majorité du signal provient alors des premiers nanomètres.

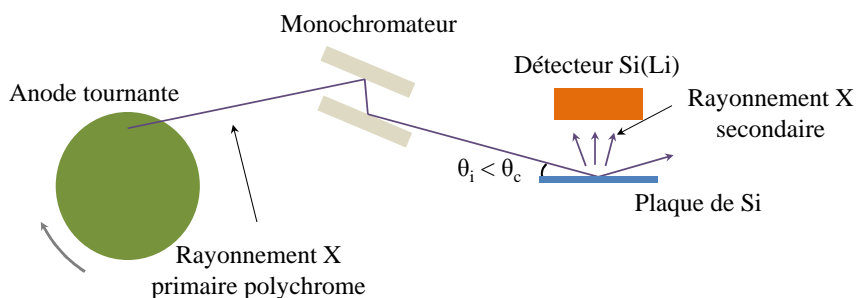
La première analyse par TXRF date de 1971 et a été mise au point par Yoneda et Horiuchi [29]. Cependant, son essor ne s'est fait qu'à partir des années 90 pour l'analyse de la contamination métallique [30, 31]. Cette technique permet d'analyser les éléments du sodium à l'uranium à l'état de traces présents sur des couches cristallines simples ou des empilements aussi bien que dans des films minces.

**Principe de fonctionnement** La figure 1.7 schématise le principe d'une analyse par TXRF sur une plaque de Si. Un filament de tungstène est chauffé par le passage du courant, cas des TXRF Rigaku VEE300 utilisés au CEA et à STMicroelectronics. Des électrons sont alors émis et redirigés vers une anode tournante refroidie, cible de métal pur. Le bombardement par les électrons provoque l'émission du rayonnement X primaire polychrome.

En utilisant un filtre de type optique multicouche [32], il est possible d'obtenir un rayonnement monochromatique de longueur d'onde  $\lambda$ . Pour cela, le principe de séparation des longueurs d'onde est basé sur la loi de Bragg donné par l'équation 1.7 : en ajustant l'angle d'incidence  $\theta$  du rayon, il est alors possible de contrôler la longueur d'onde  $\lambda$  (en nm) du faisceau émergent et donc son énergie  $E$  (en keV) selon l'équation 1.1 (donnée dans la partie 1.1).

$$2 d \sin(\theta) = n \lambda \quad (1.7)$$

Où  $d$  et  $n$  sont le paramètre de maille et l'ordre de diffraction.



**Figure 1.7** – Schéma du chemin optique lors d'une analyse par TXRF

Le faisceau X primaire est ensuite dirigé vers l'échantillon suivant un angle  $\theta_i$  inférieur à  $\theta_c$  afin de se placer dans les conditions de réflexion totale. Un ou plusieurs rayonnements X secondaires sont alors produits suite au réarrangement électronique interne de l'atome ionisé, dont les énergies sont propres à l'élément dont ils sont issus. Il est détecté à l'aide d'un détecteur en Si(Li). Lorsqu'un photon du rayonnement secondaire entre en contact avec le cristal, des paires électron-trou sont créées et induisent une charge aux bornes du détecteur Si(Li) [8]. Le nombre de paires électrons-trous est proportionnel à l'énergie du photon incident. L'intensité de la fluorescence varie avec l'angle incident et est fonction de la nature de l'échantillon à analyser : film, surface, particules [33]. Il est alors nécessaire de calibrer l'équipement avec des échantillons de même nature afin d'optimiser l'analyse (recherche du maximum d'intensité).

**Conditions d'analyses au CEA et à STMicroelectronics** Nous avons à disposition un équipement Rigaku VEE300 permettant de travailler à trois énergies d'excitation sélectionnées suivant les éléments à analyser comme résumé dans la figure 1.8. Le faisceau 1 présente une énergie de 1,78 keV pour l'analyse des éléments légers, le faisceau 2 une énergie de 9,67 keV pour l'analyse des éléments Si à Zn et Rh à Lu, dont Pd et Ag et le faisceau 3 d'énergie de 24 keV pour l'analyse de Ga à Ru et de Hf à U dont Au, Pt, Ir et Ru. Ce dernier faisceau n'est pas utilisé sur le site STMicroelectronics.

Le détecteur est calibré à partir de plaques de référence volontairement contaminées. Les plaques sont analysées par VPD-DC-ICPMS, technique de référence, afin de corréliser la concentration mesurée avec l'intensité TXRF. Comme il existe des relations entre les différentes intensités des éléments, il est ensuite possible de remonter à la nature et à la concentration de la contamination présente en surface des plaques pour l'ensemble des éléments analysables.

Compte tenu de l'angle d'incidence, le zone d'analyse est large et mesure 2 cm de diamètre et ne permet pas de venir directement sonder le bord de plaque (exclusion d'environ 2 cm). L'analyse peut être réalisée selon plusieurs modes :

- Mode pleine plaque : donne accès à une cartographie de la surface (plus d'une centaine de points pour une plaque de 300 mm de mesure) avec un temps d'intégration de quelques secondes par point,

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																		

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

**Figure 1.8** – Elements analysés par TXRF en fonction des faisceaux d'énergie

- Mode par points : nombre de points d'analyses réduits par rapport au mode "pleine plaque" mais avec un temps d'intégration de plusieurs centaines de secondes permettant de gagner en sensibilité par rapport au mode précédent,
- VPD : la contamination est collectée par VPD-DC puis séchée à l'aide d'une lampe IR directement sur la plaque. L'analyse TXRF est réalisée en un point sur le résidu sec avec un temps d'intégration de plusieurs centaines de secondes. Ceci permet d'augmenter la limite de détection d'une à deux décades selon les éléments [28], de réduire le temps de mesure et d'analyser la contamination en provenance du bord de plaque contrairement aux deux modes précédents. Par contre, l'information sur la localisation de la contamination est perdue et des phénomènes de dispersion du signal peuvent apparaître à cause des résidus secs.

Le détecteur Si(Li) présente une sensibilité en énergie de 0,18 keV déterminée à partir de la raie  $K_{\alpha}$  du Mg. Certains des éléments ont des réponses proches qui peuvent entraîner le chevauchement des pics. Ceci entraîne l'existence d'interférences non résolues. Par exemple, c'est le cas des éléments Cl et Ag, pouvant conduire à un calcul erroné de la concentration ou à une mauvaise interprétation des espèces présentes en surface de plaques témoin.

#### 1.2.2.4 Analyse par spectrométrie de masse couplée à une torche plasma - l'ICPMS

**Généralités** Les techniques d'analyse par spectrométrie de masses sont des analyses chimiques d'identification et de quantification d'éléments. L'ICPMS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) permet de déterminer la nature des éléments et d'en mesurer leur concen-

tration dans un échantillon. Pour cela, ils vont être ionisés par une torche plasma puis triés selon le rapport  $m/z$  (où  $m$  et  $z$  sont respectivement la masse et la charge de l'élément ionisé) pour ensuite être quantifiés. La technique automatisée est assez récente : le premier modèle pour l'analyse de laboratoire a été commercialisé en 1994 grâce à une coentreprise entre Hewlett-Packard et Yokogawa Electric.

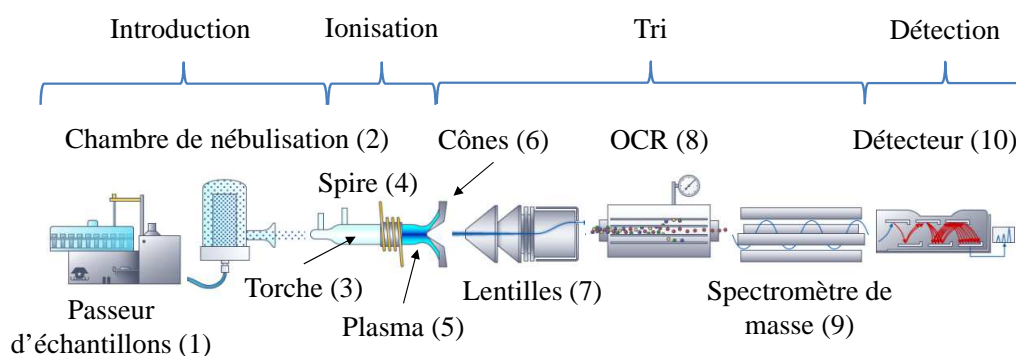
Pour un rapport  $m/z$  donné plusieurs contributions distinctes, appelées interférences spectroscopiques, peuvent exister. Si elles ne sont pas résolues, elles induisent une quantification erronée de l'espèce suivie. Les interférences sont de plusieurs natures :

- isobarique : deux éléments distincts ont des isotopes de même rapport  $m/z$  comme le  $^{115}\text{In}$  et le  $^{115}\text{Sn}$ ,
- double charge : un élément de masse importante ionisé deux fois interfère avec un élément plus léger ionisé une seule fois comme le  $^{138}\text{Ba}^{2+}$  et l'isotope du  $^{69}\text{Ga}^+$ ,
- oxyde : un élément ayant une forte affinité avec l'oxygène et s'associant avec ce dernier crée une interférence avec un élément de 16 u.a. plus lourd, par exemple  $^{157}\text{Gd}^{16}\text{O}$  et  $^{173}\text{Yb}$ ,
- polyatomique : comme pour l'oxyde mais avec un autre élément que l'O.

Un des défis majeurs de l'analyse par spectroscopie est la résolution de ces interférences. Toute une partie de la chaîne d'analyse de l'ICPMS est dédiée à leur suppression.

**Principe de l'analyse** Pour l'application semi-conducteur, l'analyse ICPMS doit forcément être précédée d'une étape de collecte des contaminants par voie chimique soit par LPD soit par VPD-DC. L'échantillon peut également se présenter sous forme liquide, par exemple, prélèvements effectués dans un bain de nettoyage par voie chimique.

Le schéma global du chemin de l'analyse d'un ICPMS 7500 Agilent, utilisé pendant ces travaux, est présenté dans la figure 1.9 et se découpe en quatre temps :



**Figure 1.9** – Schéma simplifié de l'ICPMS Agilent 7500

1. Introduction : l'échantillon liquide est placé dans un godet disposé sur le passeur d'échantillons (1, sur la figure). Il est introduit via un fin tube dans la chambre de nébulisation (2) où, interagissant avec un flux d'Ar, il forme de fines gouttelettes. La structure en double parois de la chambre permet de séparer les plus grosses, qui sont évacuées par un



- drain, des plus petites qui sont alors dirigées vers la torche plasma (3). Ce tri permet de maintenir le plasma le plus stable possible. La chambre est refroidie par un module Peltier et est maintenue à la même température. De la sorte, nous obtenons un signal stable et reproductible. De plus, les interférences dues aux oxydes sont réduites.
2. Ionisation : les fines gouttelettes sont introduites au moyen d'un injecteur en Pt placé au centre de la torche à plasma (3) en quartz. Le plasma d'Ar (5) est généré grâce à la présence d'une spire d'induction (4) se trouvant à son extrémité. 90 % des éléments du tableau de Mendeleïev sont ainsi ionisés à l'état I. Les lanthanides, le Ca, le Ba et le Sr, quant à eux, sont doublement ionisés, alors potentiellement à l'origine d'une interférence double charge. Toutefois, les éléments présentant une énergie d'ionisation supérieure ou proche de 15 eV ne pourront être analysés. Pour limiter au plus les collisions entre les particules et pour conserver la charge de l'ion afin d'optimiser son tri, les parties "tri" et "analyse" sont sous vide. Un jeu de deux cônes (6) sert d'interface entre les parties "Introduction" et "Ionisation" à pression atmosphérique et les parties sous vide. Ils présentent un fin orifice à leurs centres pour laisser passer le flux de particules issu du cœur du plasma.
  3. Tri et traitement des interférences : l'échantillon traverse un jeu de lentilles magnétiques (7) afin de le séparer des espèces neutres et des photons issus du plasma et ainsi de réduire grandement le bruit de fond de l'analyse. Les ions ou ions polyatomiques et interférents arrivent ensuite dans la cellule ORS <sup>11</sup>(8) ou OCR <sup>12</sup>. Son but consiste à modifier ou à détruire l'interférence par un mécanisme collisionnel ou réactionnel par l'utilisation de gaz. Le gaz de "réaction" (H<sub>2</sub>) réagit préférentiellement avec l'une des deux espèces qui ne présente alors plus le même rapport  $m/z$ . Quand aux gaz de "collision" (He), ils vont entrer en collision, et ainsi l'éjecter du chemin d'analyse, avec les ions polyatomiques présentant un encombrement stérique plus important qu'avec celui de l'ion à suivre [34]. Dans les deux cas, il devient donc possible de dissocier les deux populations d'ions. Le faisceau d'espèces pré-triées arrive enfin au spectromètre de masse quadripolaire (9). Pour une tension fixée appliquée à ses bornes, une seule espèce de rapport  $m/z$  donnée est stable et le traverse pour atteindre le détecteur (10) tandis que toutes les autres sont déviées. Chaque rapport  $m/z$  est balayé un à un entre 2 et 206 amu. L'utilisation conjointe du quadripole et de la cellule permet d'épurer au plus le faisceau et ainsi de résoudre les interférences en grande majorité avant qu'il n'arrive au détecteur.
  4. Analyse : Le détecteur utilisé est un multiplicateur d'électrons. Il présente un gain, nombre moyen d'électrons collectés en sortie de détecteur pour un impact en entrée, de l'ordre de 10<sup>4</sup> à 10<sup>8</sup>. Ceci justifie son utilisation pour la détection d'espèces présentes à l'état de traces [35]. Nous obtenons alors un spectre avec pour chaque rapport  $m/z$  un nombre de coups. Le nombre de coups est convertible en concentration. Pour cela, il faut étalonner au préalable l'équipement à partir de solutions d'étalonnages certifiées.

---

11. Octopole Reaction System

12. Octopole Collision Reaction

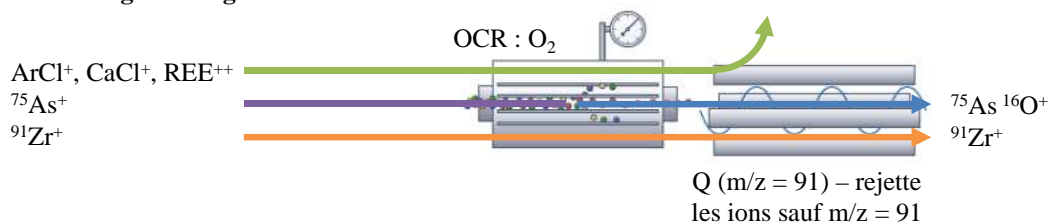
**Gestion des interférences et améliorations de la mesure par ICPMS** Comme indiqué un peu plus tôt, la principale difficulté de cette technique est la résolution des interférences. Depuis le début de la commercialisation des ICPMS par Agilent Technologie, des avancées techniques ont été faites afin de pouvoir les résoudre comme :

- l'ajout d'un écran, "shield plate", entre la spire et la torche en quartz pour réduire les interférences dues aux espèces réagissant avec le plasma,
- le mode plasma froid (recul de la torche plasma dans la chambre d'ionisation) pour éliminer les éléments réagissant avec le plasma ou réduire le bruit de fond de mesure lors d'analyses d'espèces légères,
- le CRC<sup>13</sup>, chambre de réaction-collision pour remplacer le plasma froid,
- l'OCR, ajout d'un octopole dans la chambre de réaction-collision,
- et dernièrement l'ajout d'un second spectromètre de masse avant l'OCR. Cette dernière génération d'ICPMS équipe la VPD-DC-ICPMS intégrée développée par IAS pour le site de STMicroelectronics.

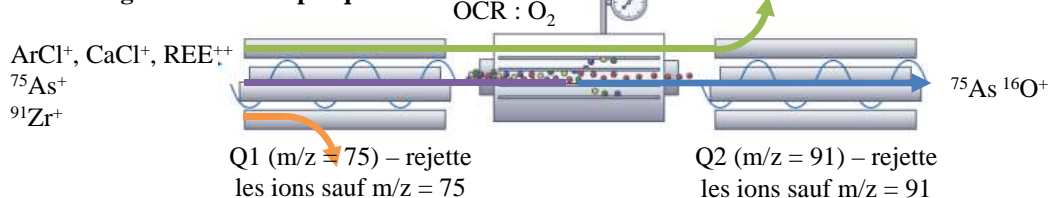
Avec l'ajout de ce second spectromètre de masse, il est possible de traiter plus finement les interférences polyatomiques et isobariques non résolues par l'utilisation de la cellule. Il existe plusieurs configurations possibles :

- "guide" d'ions : les deux spectromètres de masse sont configurés pour traiter le même rapport  $m/z$
- "filtre" d'ions ou MS/MS<sup>14</sup> : le premier spectromètre Q1 est fixé au rapport  $m/z$  de l'élément à analyser et le second spectromètre Q2 est fixé au rapport  $m'/z$  avec  $m'$  dépendant du comportement de l'espèce dans la chambre de collision-réaction. Un exemple est illustré dans la figure 1.10.

#### ICPMS Agilent de génération 7x00



#### ICPMS Agilent 8800 – triple quad



**Figure 1.10** – Utilisation de l'ICPMS en mode MS/MS pour réduire l'interférence sur As

Pour la génération d'équipement 7x00 qui ne possède qu'un seul spectromètre de masse,

13. Collision Reaction Cell

14. Mass Spectrometer

## CHAPITRE 1. Bibliographie

toutes les espèces ionisées extraites du plasma pénètrent dans la cellule. En utilisant le gaz de réaction  $O_2$ ,  $^{75}As^+$  réagit pour former  $^{75}As^{16}O^+$  présentant un rapport  $m/z$  de 91. Le spectromètre est alors fixé au rapport  $m/z$  égal à 91. Les espèces  $^{40}Ar^{35}Cl^+$ ,  $^{40}Ca^{35}Cl^+$  et les terres rares  $REE^{+15}$  ne sont pas stables dans le spectromètre et sont alors éjectées. Par contre,  $^{75}As^{16}O^+$  et  $^{91}Zr^+$  présentent le même rapport  $m/z$  et traversent tous deux le spectromètre. L'interférence n'est alors pas résolue.

Dans le cas de l'ICPMS 8800, de dernière génération, le premier spectromètre Q1 est fixé au rapport  $m/z$  75, permettant de rejeter l'espèce  $^{91}Zr^+$ . Seule l'espèce  $^{75}As^{16}O^+$  traverse Q2. L'interférence est alors résolue.

## 1.3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté le principe du photodétecteur à avalanche à photon unique, le SPAD. Il permet de compter les photons avec une résolution d'un seul photon. Toutefois, il est sensible à la présence de défauts dans la zone active du composant. En effet, les défauts tels que la contamination métallique sont réputés pour induire des niveaux pièges dans la bande interdite du Si. Le courant d'obscurité ainsi engendré nuit aux performances du dispositif. Nous cherchons à réduire le régime extrinsèque des photodétecteurs. Une des pistes serait la présence de contaminants métalliques nobles. Or ceux-ci ne sont pas contrôlés car nous ne disposons pas de technique capable de les mesurer. Nous ne pouvons donc évaluer la présence et le niveau de concentration de ces éléments sur les lignes de production. De plus, nous n'avons aucune notion de l'impact que ces métaux peuvent avoir pour ce type de dispositif.

En effet, aujourd'hui, aucune technique commercialisée ne permet de mesurer les métaux nobles à l'état de traces, concentrations inférieures à quelques  $10^8 \text{ at.cm}^{-2}$ , et de manière automatisée pour l'application industrielle. Parmi les techniques les plus pertinentes pour l'application visée (contrôle de contamination en surface de plaque de Si) nous dénombrons la mesure par TXRF, VPD-DC ou LPD-ICPMS. Bien que l'équipement de mesures par TXRF ait la possibilité de mesurer automatiquement ces métaux, les limites de détection sont de l'ordre de  $10^{11} \text{ at.cm}^{-2}$  pour des temps d'intégration de 500 s. Ensuite, la mesure par LPD-ICPMS présente des taux de collecte très intéressants ( $> 90 \%$  pour un temps d'application de 5 min) mais les limites de détection sont de l'ordre de  $10^{10} \text{ at.cm}^{-2}$  et cette technique est manuelle. La VPD-DC-ICPMS, en venant concentrer les contaminants dans un petit volume par rapport à la LPD-ICPMS, permettrait d'atteindre des limites de détection de  $10^8 \text{ at.cm}^{-2}$ . Cependant la solution de collecte actuellement utilisée pour le suivi des métaux de transition n'est pas efficace pour la collecte des métaux nobles :  $< 20 \%$  pour la plupart des éléments nobles.

Le prochain chapitre traite de la mise au point de la technique pour l'analyse de la contamination métallique noble. Nous avons choisi de partir de la VPD-DC-ICPMS. Dans un premier temps, il a fallu définir la chimie de collecte la plus adaptée de sorte à dissoudre et à maintenir en solution les contaminants métalliques nobles. Dans un second temps, des techniques de caractérisation ont été mises en place afin de comprendre les mécanismes physico-chimiques qui ont lieu tout le long du processus de VPD-DC.

Le troisième chapitre abordera quant à lui la dangerosité que représente les métaux nobles pour les lignes de fabrication de l'industrie de la micro-électronique et également pour un photodétecteur SPAD. Pour cela, des plaques seront volontairement contaminées. De ces résultats, un plan de contrôle de la contamination pourra être établi pour minimiser au plus la dangerosité que peuvent représenter ces métaux pour les lignes de fabrication de produits semi-conducteurs.

## CHAPITRE 1. Bibliographie

## Chapitre 2

# Analyse des métaux nobles par VPD-DC-ICPMS

### 2.1 Introduction

La chimie de collecte et plus généralement la technique de VPD-DC-ICPMS appliquée à la mesure de métaux nobles doit répondre à plusieurs critères fixés par STMicroelectronics pour valider son intérêt et son industrialisation. Ainsi la technique doit répondre au cahier des charges suivant :

1. présenter une efficacité de collecte, notée EC, supérieure à 60 % (taux de collecte du Cu avec la solution de HF/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> par VPD-DC) pour l'ensemble des métaux nobles : Ag, Au, Ir, Pd, Pt et Ru,
2. convenir à toutes les formes chimiques de la contamination pour ne pas dépendre des procédés technologiques ; pour rappel l'analyse se fait sur plaque témoin (c.f. partie 1.2.1)
3. présenter une limite de détection de l'ordre de 10<sup>8</sup> at.cm<sup>-2</sup> en surface de plaque de Si,
4. être reproductible :  $3 \sigma \leq 20 \%$ ,
5. être juste : utilisation d'étalons certifiés pour l'analyse ICPMS, afin de répondre aux normes Qualité,
6. être compatible avec l'analyse des métaux standards : un seul équipement utilisé pour le suivi des éléments communs et nobles,
7. être compatible avec les contraintes de la production en ligne : temps opérationnel maximal et intervention humaine réduite.

L'objet de ce chapitre est de présenter le travail effectué pour sélectionner une solution chimique, pour ajuster les paramètres de l'équipement de VPD-DC et pour définir des conditions d'analyses ICPMS optimales afin de répondre à ce cahier des charges. Les diverses expériences ont été accompagnées de caractérisations physico-chimiques afin de mettre en avant les interactions existantes entre les contaminants, la chimie de collecte et le silicium pour mieux comprendre les phénomènes physico-chimiques mis en jeu. Ceci a permis de proposer un mécanisme de collecte.

Enfin les performance et deux applications concrètes de la mesure de la contamination métallique noble par VPD-DC-ICPMS seront présentées.

## **2.2 Méthode expérimentale pour la détermination de l'efficacité d'une collecte des métaux nobles par VPD-DC-ICPMS**

### **2.2.1 Définition de l'efficacité de collecte**

L'efficacité d'une collecte par VPD-DC est définie comme étant la capacité d'une solution ou d'un mélange de solutions chimiques à collecter les contaminants métalliques présents en surface de plaque de Si. Afin de l'évaluer, des plaques peuvent être volontairement contaminées à partir d'une dose connue et maîtrisée de contaminants. L'efficacité revient donc à évaluer ce qui a été collecté par rapport à ce qui a initialement été apporté.

### **2.2.2 Techniques de contamination volontaire de plaques de Silicium**

Il existe plusieurs techniques qui peuvent conduire à des natures chimiques différentes de contamination. Il est nécessaire d'étudier et de valider l'efficacité de collecte de la chimie sélectionnée sur plusieurs types de contaminants pour représenter au mieux les sources potentielles de contamination existant en salle blanche. Cette partie détaille les techniques qui pourraient être mises en place et les compare entre elles.

#### **2.2.2.1 Contamination par dépôt d'une solution contaminée et séchage par tournette - contamination par tournette**

Une solution de contamination est préparée à partir de solutions mono-élémentaires certifiées diluées dont la concentration initiale est connue. Elle est ensuite déposée sur une surface hydrophile. La solution de contamination est ensuite évacuée et la plaque séchée par centrifugation en utilisation une tournette.

Dans notre cas, les solutions mono-élémentaires sont diluées dans une solution de  $\text{HNO}_3$  1% de qualité ULSI<sup>1</sup>. Ces solutions présentent le plus souvent un pH acide avec un seul élément métallique sous forme oxydée  $M^{n+}$  d'une concentration de 1000 ppm. La solution mère est alors diluée plusieurs fois de sorte à obtenir des solutions filles d'une concentration de l'ordre du ppb. La solution fille finale est ensuite déposée pendant 1 min sur une plaque de Si avant d'être évacuée et séchée par rotation à 2000 tour/min pendant 3 min. Pour une plaque 200 mm, il faut compter 100 mL de solution de sorte à recouvrir toute la surface. Le caractère hydrophile est apportée par la présence d'un oxyde natif d'une épaisseur de 10-12 Å. Un abaque de contamination présenté dans la figure 28 et placé en annexe, a été créé en mesurant par LPD-ICPMS des plaques contaminées volontairement de la sorte. Suivant le volume introduit de

---

1. ULSI : Ultra Large Scale Integrated circuit, qualité de produit chimique présentant une concentration en éléments de contamination inférieure à 10 ppb jugée en adéquation pour un nœud technologique de 0,8 à 1,2  $\mu\text{m}$

## 2.2. Méthode expérimentale pour déterminer l'efficacité de la collecte par VPD-DC-ICPMS

solutions mono-élémentaires, il est possible d'obtenir un niveau de contamination en surface de quelques  $10^9$  à plusieurs  $10^{13}$  at.cm<sup>-2</sup>.

L'utilisation d'une solution de HNO<sub>3</sub> diluée permet de saturer une partie des sites Si-OH en surface des plaques de Silicium qui vont réagir avec les cations métalliques M<sup>n+</sup> contenus dans la solution de contamination [8]. De la sorte, la contamination est uniforme et reproductible. La présence de l'oxyde natif évite la réduction des cations métalliques nobles en surface comme ils présentent un potentiel d'oxydo-réduction plus élevé que celui du Si [36]. La contamination est adsorbée en surface.

Cette technique présente l'avantage de pouvoir être réalisée rapidement au laboratoire de contamination métallique du LETI. De plus, elle est reproductible, facile et peu coûteuse à mettre en œuvre. Elle présente aussi l'avantage de conduire à une contamination homogène en surface. Ensuite, cette technique est applicable à l'ensemble des métaux nobles.

### 2.2.2.2 Dépôt et séchage de gouttelette - contamination par pipette

Comme précédemment, une solution de contaminants est préparée à partir de solutions mono-élémentaires certifiées diluées dans une solution de HCl. A l'aide d'une pipette, un volume de solution est prélevé et déposé sur une plaque de silicium à nu ou oxydé. Le liquide est ensuite séché par convection thermique.

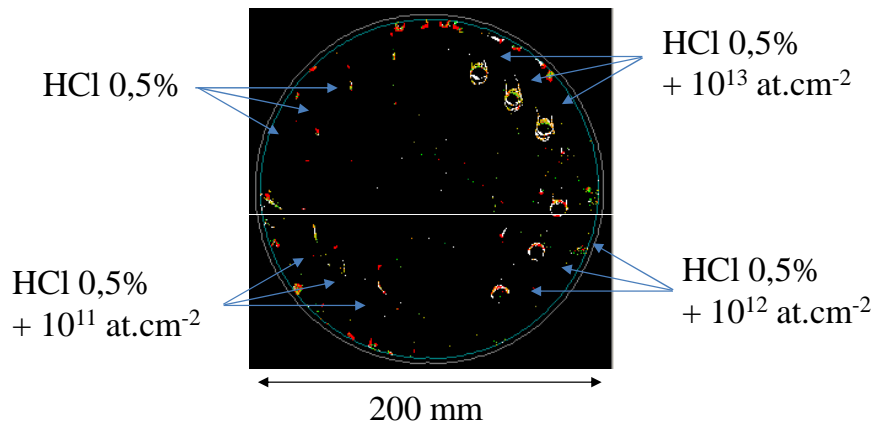
Une température de 50°C pour assécher le volume permet de rester en-dessous des points d'ébullition des sels métalliques [37]. La figure 2.1 présente une cartographie SP1 réalisée par diffusion de la lumière à l'aide d'un KLA Tencor à la suite d'une contamination par pipette à  $10^{11}$ ,  $10^{12}$  et  $10^{13}$  at.cm<sup>-2</sup> et d'une référence sans contamination. A l'issue de cette étape, nous obtenons alors une contamination locale dont nous connaissons exactement la concentration et la localisation sur la plaque. Un volume déposé de 10 µL laisse une empreinte circulaire de 1 cm de rayon. La plage de concentrations possibles est très large, elle couvre quelques  $10^9$  à plusieurs  $10^{15}$  at.cm<sup>-2</sup>.

Cette technique est intéressante car elle est moins coûteuse, plus rapide à mettre en place par rapport aux autres techniques possibles. Elle peut être appliquée à l'ensemble des métaux nobles (sauf le Pd initialement dilué dans du HNO<sub>3</sub>) Elle est reproductible et permet d'avoir une contamination sous la forme d'un résidu sec, très local, dont la concentration et la localisation sur la plaque sont parfaitement maîtrisées. De plus, elle est représentative d'une contamination pouvant avoir lieu lors d'un nettoyage chimique en bain : une fraction du liquide du bain tombant sur une plaque par exemple.

### 2.2.2.3 Contamination par dépôt métallique

- *Pulvérisation cathodique* : une cible constituée du matériau à déposer est bombardée par des particules énergétiques sous atmosphère raréfiée (pauvre en oxygène) [38]. Ces dernières, en général des ions, sont générées par l'application d'une différence de potentiel dans l'enceinte de la chambre de dépôt et dues à l'interaction des électrons





**Figure 2.1** – Cartographie SP1 d'une plaque contaminée par pipette à  $10^{11}$ ,  $10^{12}$  et  $10^{13}$   $\text{at.cm}^{-2}$  avec une référence sans contaminants

avec les atomes du gaz neutre présent. Cette technique est essentiellement utilisée pour déposer des couches de matériaux : les concentrations atteintes sont donc nettement supérieures à  $10^{14}$ - $10^{15}$   $\text{at.cm}^{-2}$ . Si des temps d'exposition les plus courts possibles sont appliqués, il est possible d'atteindre des niveaux inférieurs à  $10^{15}$   $\text{at.cm}^{-2}$ . Néanmoins, la contamination est inhomogène et non-reproductible.

L'obtention d'un dépôt non uniforme sur la plaque, la concentration élevée, le coût des cibles et le temps de mise en œuvre sont autant de freins à son utilisation dans notre étude. Cette technique ne sera alors pas retenue malgré l'intérêt d'obtenir d'une contamination sous forme métallique.

- *Impression par sérigraphie* : cette technique est utilisée notamment pour la réalisation des contacts en Ag des cellules photovoltaïques. Le principe consiste à étaler l'encre à l'aide d'une raclette à travers un masque fin afin de réaliser le motif de grille souhaité. La pâte est constituée de fritte de verre (généralement  $\text{SiO}_2$  et  $\text{PbO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  et  $\text{ZnO}$ ), du métal actif (Ag ou Ag et Al) et de liants (hydrocarbures) [39, 40]. Tous ces constituants peuvent être des sources de contamination aussi bien pour le laboratoire de contamination métallique du LETI que pour les fours de recuits nécessaires au séchage de la pâte (dans le cas de l'application photovoltaïque, le recuit est nécessaire à la formation du contact métallique). De plus, il est indispensable d'utiliser un masque pour ne contaminer qu'une partie de la surface afin d'atteindre des niveaux de contamination proches de notre sujet d'étude. Enfin, la nature des pâtes ne permet pas traiter tous les éléments de l'étude. Cette technique est alors lourde à mettre en place par rapport aux avantages qu'elle présente. Elle ne sera alors pas retenue.
- *Impression par jets d'encre* : Cette dernière technique permet grâce à une imprimante munie d'un ensemble de buses piézoélectriques de ne venir déposer qu'une dizaine de pL d'une solution contenant des nanoparticules d'Ag en surface de plaques de Si. Via le

## 2.2. Méthode expérimentale pour déterminer l'efficacité de la collecte par VPD-DC-ICPMS

logiciel et la présence d'une caméra, il est possible de parfaitement contrôler la taille et la localisation du dépôt sur la plaque.

Dans notre cas, nous avons utilisé une imprimante Dimatrix Materials Printer 2831 et de l'encre contenant de l'Ag. Après recuit de l'encre, le dépôt est de forme conique d'environ 75  $\mu\text{m}$  de diamètre contenant en moyenne  $1,1 \cdot 10^{13}$  atomes.

La contamination est parfaitement maîtrisée en terme de localisation et de concentration. En ajustant la quantité, il est possible de couvrir une large gamme de concentration supérieure à  $10^{12}$   $\text{at.cm}^{-2}$ . Par contre, elle est de type mono-élémentaire. Seules des encres à base de nanoparticules de Cu ou d'Ag sont disponibles commercialement.

### 2.2.2.4 Contamination par dépôt métallique par cémentation - contamination par bain

Les plaques sont plongées dans un bain de HF dans lequel ont été diluées des solutions mono-élémentaires en métaux nobles certifiées. Le HF vient graver l'oxyde de silicium natif mettant à nu le silicium. Les sels métalliques apportés par les solutions mono-élémentaires réagissent de manière spontanée avec le Si et se déposent en surface. Il existe trois mécanismes possibles lorsque des impuretés métalliques en solution contaminent une surface de Si [36, 41] : dépôt électro-chimique (ou cémentation), précipitation ou inclusion dans un film d'oxyde. Ceci dépend d'une part de la nature chimique du bain mais également du potentiel d'oxydo-réduction des espèces métalliques mises en jeu. Dans le premier cas, ceci conduit à l'obtention d'une forme métallique de la contamination. Les plaques sont ensuite rincées abondamment à l'EDI (Eau Dé-ionisée) pour éliminer toute trace de HF puis elles sont séchées sous un flux de  $\text{N}_2$ .

Dans notre cas, les plaques sont plongées dans un bain de 14 L de HF 1 % de qualité ULSI. Il y est ajouté de faibles volumes de solutions mono-élémentaires en métaux nobles (volume selon le niveau de contamination souhaité, inférieurs à 10 mL). Une fois le Silicium mis à nu par le HF contenu dans le bain, les cations métalliques  $M^{n+}$  viennent se réduire en surface [37]. La réaction globale est :



Où  $Si$  et  $M$  sont respectivement le substrat et le métal noble. Après quelques minutes d'attente, les plaques sont sorties du bain puis rincées dans un bain d'EDI à débordement et enfin séchées sous un flux  $\text{N}_2$ . Il est possible ainsi de contaminer de quelques  $10^9$  à plusieurs  $10^{13}$   $\text{at.cm}^{-2}$  et ce par lot de 25 plaques. La contamination est homogène en surface de plaque.

Les plaques sont placées dans des boîtes avec l'atmosphère de la salle. La surface finit alors par s'oxyder à l'air ambiant. Au bout de quelques jours, nous constatons l'apparition d'un nouvel oxyde natif de 10-12 Å. L'abaques de contamination par bain a été établi et a été placé en annexe, figure 29. Les quelques tests effectués montrent qu'il est cependant impossible de contaminer les plaques avec de l'Ir selon cette méthode : l'Ir ne se réduit pas en surface de Si. Les conditions de dépôt ne doivent pas être réunies : temps d'attente trop court ? Concentration dans le bain trop faible ?

Le volume du bain étant de 14 L, la consommation de solutions de contamination dans

le cas des niveaux élevés de contamination est plus importante que pour une contamination par tournette ou pipette. Cette technique est donc plus coûteuse que les deux autres mais elle reste simple et très rapide à mettre en œuvre. Cette méthode illustre parfaitement bien une contamination qui pourrait avoir lieu lors d'un nettoyage ou d'une gravure par bain de HF, procédure courante en salle blanche lors des étapes par exemple d'ouverture d'oxyde avant une implantation ou pour la définition des contacts métalliques. De plus, elle permet de conduire à une forme métallique de la contamination. Cette technique est alors retenue.

### **2.2.2.5 Contamination par transfert de contamination à partir d'une plaque initialement contaminée - contamination par contact**

Une dernière technique pour contaminer volontairement les plaquettes est de venir mettre en contact une plaque propre ou neuve contre une plaque déjà contaminée. La contamination ainsi transférée est généralement sous forme particulaire [8]. Néanmoins, les quelques tests effectués ainsi que les travaux de Borde montrent que le taux de transfert est assez faible  $< 5\%$  et pas reproductible [8]. Il faudrait donc partir d'une forte contamination initiale pour être sûr de pouvoir détecter des éléments par la suite.

Cette technique est très intéressante. Elle est représentative d'une dissémination de la contamination en salle blanche via les robots de transferts par exemple. Toutefois, à cause de la non-reproductibilité du transfert, nous avons préféré ne pas retenir cette méthode.

### **2.2.2.6 Récapitulatif des techniques possibles de contamination volontaire**

Le tableau 2.1 est un récapitulatif des techniques de contamination qui peuvent être mises en œuvre avec leurs avantages et leurs inconvénients. Il est également indiqué celles que nous avons retenues pour notre étude.

## 2.2. Méthode expérimentale pour déterminer l'efficacité de la collecte par VPD-DC-ICPMS

**Tableau 2.1** – *Caractéristiques de la contamination, avantages et inconvénients de la technique de contamination de plaques de Silicium en métaux nobles et si elle a été retenue pour la suite*

Caractéristiques	Avantage(s) et inconvénient(s)	Choisie ?
Tournette		OUI
Ions adsorbés, pleine surface, homogène	+ Reproductible, facile, peu coûteuse, concentration entre $10^9$ à $10^{14}$ at.cm <sup>-2</sup> , tout élément, représentative d'un nettoyage – Contamination plaque par plaque	
Pipette		OUI
Résidu sec, locale, inhomogène	+ Reproductible, facile, coût, concentration entre $10^{10}$ à $10^{15}$ at.cm <sup>-2</sup> , panel d'éléments, représentative d'un résidu – Contamination plaque par plaque, séchage	
Pulvérisation cathodique		NON
Métal, inhomogène, pleine surface	+ Représentative d'un dépôt, forme métal – Coût, concentration $\geq 10^{14}$ at.cm <sup>-2</sup> , non reproductible, large choix d'éléments	
Impression par sérigraphie		NON
Métal & résidus autres, locale, homogène	+ Coût  – Choix d'éléments, concentration $> 10^{15}$ at.cm <sup>-2</sup> , contamination additionnelle, recuit, pas représentative d'une contamination	
Impression par jets d'encre		OUI
Métal & résidus autres, locale (75 $\mu$ m)	+ Rapide, précision, reproductible, concentration $> 10^{12}$ at.cm <sup>-2</sup> – Coût, matériel, panel d'éléments	

**Tableau 2.1** – Suite - Caractéristiques de la contamination, avantages et inconvénients de la technique de contamination de plaques de Silicium en métaux nobles et si elle a été retenue pour la suite

Caractéristiques	Avantage(s) et inconvénient(s)	Choisie ?
Bain		OUI
Métal, homogène, pleine surface	+ 25 plaques, reproductible, facile, peu coûteuse, concentration entre $10^9$ à $10^{15}$ at.cm <sup>-2</sup> , large choix d'éléments, représentative d'une étape de nettoyage – Ir pas déposé, utilisation de HF	
Contact		NON
Particules, local, inhomogène	+ Facile, coût, panel d'éléments, représentative d'une contamination croisée – Non reproductible, faible concentration	

Nous avons présenté les différentes techniques pour contaminer les plaques. Nous allons maintenant aborder comment il est possible de calculer l'efficacité de la collecte par VPD-DC-ICPMS à partir de plaques volontairement contaminées.

### 2.2.3 Calculs de l'efficacité d'une collecte par VPD-DC-ICPMS

Nous avons défini l'efficacité de la collecte en introduction de ce chapitre comme étant le rapport entre la contamination collectée par VPD-DC-ICPMS sur la contamination initialement présente sur la plaque. Néanmoins, cela est possible directement si la concentration initiale de la contamination est supérieure aux limites de détection de l'analyse TXRF, soit à quelques  $10^{11}$  at.cm<sup>-2</sup>. Dans le cas contraire, l'efficacité de la collecte sera évaluée à partir de la contamination résiduelle après collecte par VPD-DC. Cette partie présente alors les différents calculs proposés pour évaluer l'efficacité de la collecte. Les équations serviront dans la suite du manuscrit.

#### 2.2.3.1 Cas d'une contamination de concentration connue

Premièrement, lorsque la concentration initiale de la contamination est connue, comme par exemple la contamination par pipette ou par impression par jets d'encre, l'EC est obtenue comme suit :

$$EC = \frac{C_{VPD}}{C_i} \times 100 \quad (2.2)$$

où  $C_{VPD}$  est la contamination déterminée par VPD-DC-ICPMS et  $C_i$  est la concentration de la contamination déposée sur la plaque.

## 2.2. Méthode expérimentale pour déterminer l'efficacité de la collecte par VPD-DC-ICPMS

### 2.2.3.2 Cas d'une contamination de concentration supposée supérieure à $10^{12}$ at.cm<sup>-2</sup>

Si maintenant, la concentration de la contamination présente en surface de la plaque n'est pas connue et qu'elle est supposée supérieure à  $10^{12}$  at.cm<sup>-2</sup>, il est possible de déterminer l'EC à partir de mesures TXRF tel que :

$$EC = \left(1 - \frac{C_f}{C_i}\right) \times 100 \quad (2.3)$$

où  $C_i$  est la concentration initiale de la plaquette avant collecte et  $C_f$  est celle après collecte déterminées toutes deux par TXRF. L'avantage de cette méthode est qu'il est possible de réaliser les mesures sur une même plaque grâce au caractère non destructeur de la technique de TXRF. Cependant, en raison des limites de détection de la mesure par TXRF, il est impossible de déterminer une efficacité de collecte pour des niveaux de contamination inférieurs à  $10^{12}$  at.cm<sup>-2</sup>. Ensuite, les incertitudes élevées de la mesure TXRF impliquent une EC qui fluctue de manière importante. Ceci réduit d'autant l'intérêt de cette méthode car pour rappel nous souhaitons étudier la collecte des contaminants à l'état de traces : quelques  $10^8$  at.cm<sup>-2</sup>.

### 2.2.3.3 Cas d'une contamination de concentration comprise entre $10^{11}$ et $10^{12}$ at.cm<sup>-2</sup>

Dans le cas d'une concentration en contaminants supposée être comprise entre  $10^{11}$  et  $10^{12}$  at.cm<sup>-2</sup>, une seconde méthode consiste à réaliser une plaque jumelle pour servir de référence. Deux plaques sont contaminées de manière analogue un même jour. La première plaque est analysée par VPD-DC-ICPMS tandis que sa jumelle est analysée par LPD-ICPMS. En effet, une collecte par LPD des éléments nobles avec à un mélange HF-HCl-HNO<sub>3</sub> présente un taux de collecte supérieur à 95% [26]. Le taux de collecte peut alors être déterminé de la manière suivante :

$$EC = \frac{C_{VPD}}{C_{LPD}} \times 100 \quad (2.4)$$

où  $C_{VPD}$  est la concentration déterminée par VPD-DC-ICPMS et  $C_{LPD}$  par LPD-ICPMS. Nous supposons donc que la contamination entre les deux plaques à partir d'une même solution mère est reproductible et donc que la concentration initiale en contaminants est identique sur les deux plaques. Compte tenu des limites de détection de la LPD-ICPMS, de l'ordre de quelques  $10^{10}$  at.cm<sup>-2</sup>, cette méthode n'est pas valable dans le cas de mesures de contamination inférieures à quelques  $10^{11}$  at.cm<sup>-2</sup> sous peine de surestimer les coefficients de collecte.

Une autre solution est possible en effectuant une LPD après la VPD-DC. En réalisant une VPD-DC puis une LPD, toute la contamination initialement présente sur les plaquettes est alors récupérée. Le taux de collecte est calculé de la sorte :

$$EC = \frac{C_{VPD}}{C_{VPD} + C_{LPD}} \times 100 \quad (2.5)$$

Comme précédemment, cette méthode atteint ses limites pour des concentrations initiales de plusieurs  $10^{10}$  at.cm<sup>-2</sup>. Par contre, elle nous permet de nous affranchir d'une mauvaise manipulation lors de l'étape de contamination.

### 2.2.3.4 Cas d'une contamination de concentration inférieure à $10^{10}$ at.cm<sup>-2</sup>

Si la concentration de la contamination est inférieure  $10^{10}$  at.cm<sup>-2</sup>, inférieure aux limites de détection de la LPD-ICPMS et du TXRF, la solution est de réaliser plusieurs collectes successives par VPD-DC. L'efficacité de collecte est calculé alors de la sorte :

$$EC = \frac{C_f}{C_i} = \frac{C_1}{\sum C_n} \times 100 \quad (2.6)$$

où  $C_1$  est la concentration déterminée lors de la première collecte par VPD-DC-ICPMS et  $C_n$  est celle de la  $n$ ième collecte, avec  $n \geq 3$ . Nous partons donc du principe que la contamination initiale  $C_i$  a été collectée en  $n$  analyses VPD-DC-ICPMS successives. Si pour une efficacité de collecte de 90%, ce calcul est pertinent compte tenu de la limite de détection de la VPD-DC-ICPMS, ce n'est plus si évident si la chimie de collecte présente une efficacité faible ou si elle varie entre les étapes  $n - 1$  et  $n$ .

Chaque méthode présente ses avantages et ses inconvénients. Il a donc été décidé que pour la majorité des expériences les plaques seraient contaminées à des concentrations supérieures à  $10^{11}$  at.cm<sup>-2</sup> afin de pouvoir contrôler la contamination initiale par TXRF si nécessaire et surtout par LPD-ICPMS selon l'équation 2.5. Comme nous cherchons également à vérifier l'efficacité de collecte à des niveaux d'ultra-traces, soit inférieurs à  $10^{10}$  at.cm<sup>-2</sup>, le taux de collecte pour ces quelques expériences aura alors été calculé grâce à l'équation 2.6. Nous veillerons à effectuer le bon nombre de collectes afin de nous assurer d'avoir collecté le plus possible de contaminants et ainsi de limiter la surestimation de la valeur du taux de collecte. Enfin, dans le cas d'une contamination par pipette, nous calculerons l'efficacité de collecte selon l'équation 2.2.

Maintenant que nous avons présenté les techniques de contamination et nos moyens de calcul pour évaluer l'efficacité de collecte, nous allons nous en servir pour choisir et optimiser une solution chimique de collecte par VPD-DC pour les métaux nobles.

## 2.3 Choix et optimisation de la chimie de collecte pour l'analyse des métaux nobles

### 2.3.1 Collecte des métaux nobles dans la littérature

#### 2.3.1.1 Particularité des métaux nobles par rapport aux métaux "standards"

Le Fe ou le Ni sont collectés par la chimie HF/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à plus de 95 %, tandis que le Cu n'est collecté qu'à 60 % et enfin l'Au, le Pt, le Pd et l'Ag le sont à moins de 5 % [26]. Si nous nous intéressons aux potentiels d'oxydo-réduction, nous remarquons que le couple SiO<sub>2</sub>/Si se situe à -0,857 V (/ENH<sup>2</sup>) (tableau 2.2). En milieu fluoré, nous avons existence du couple Si/SiF<sub>6</sub><sup>2-</sup> avec un potentiel de -0,110 V (/ENH). Les couples Fe<sup>2+</sup>/Fe et Ni<sup>2+</sup>/Ni présentent des potentiels négatifs et inférieurs à ceux du couple Si/SiF<sub>6</sub><sup>2-</sup>, respectivement de -0,44 et -0,25 V (/ENH). Les couples Au<sup>+</sup>/Au, Pd<sup>2+</sup>/Pd, Pt<sup>2+</sup>/Pt et Ag<sup>+</sup>/Ag quant à eux ont des potentiels très positifs, supérieurs à 0,7996 V (/ENH) et plus élevés que celui des couples SiO<sub>2</sub>/Si et Si/SiF<sub>6</sub><sup>2-</sup>. Ils sont donc plus nobles que le Si. D'après les lois de la thermodynamique, en présence de Si, ils auront alors tendance à se réduire en surface du Si pour former du SiO<sub>2</sub>.

Depuis déjà une vingtaine d'années, les chercheurs travaillent à trouver une solution chimique de nettoyage efficace [23, 32, 36, 42, 43]. Cependant, en raison des potentiels élevés d'oxydo-réduction que présentent les métaux nobles par rapport à celui du Si, ceci représente un enjeu de taille. La solution chimique doit être suffisamment oxydante et complexante [44] pour permettre de dissoudre et de maintenir sous forme ionique ces éléments dans la solution de collecte. Il faut également que la solution chimique soit fortement acide [36, 45] afin de nous retrouver dans les zones de corrosion des diagrammes potentiels-pH des éléments.

La partie suivante fait l'inventaire des solutions chimiques que nous pouvons trouver dans la littérature afin de répondre à cette problématique.

---

2. Electrode Normale à H<sub>2</sub>



**Tableau 2.2** – Liste des potentiels d'oxydo-réduction des éléments d'étude et de quelques métaux standards à 25°C à une pression de 1 atm par rapport à l'électrode normale à H<sub>2</sub> (ENH) [37]

1/2 réaction chimique	Potentiel E <sup>0</sup> /ENH (V)
$O_3 + 2 H^+ + 2 e \rightleftharpoons O_2 + H_2O$	2,076
$H_2O_2 + 2 H^+ + 2 e \rightleftharpoons 2 H_2O$	1,776
$Ce^{4+} + e \rightleftharpoons Ce^{3+}$	1,72
$Au^+ + e \rightleftharpoons Au$	1,692
$Au^{3+} + 3 e \rightleftharpoons Au$	1,498
$Cl_2 + 2 e \rightleftharpoons Cl^-$	1,358
$O_2 + 4 H^+ + 4 e \rightleftharpoons 2 H_2O$	1,229
$Ir^{3+} + 3 e \rightleftharpoons Ir$	1,156
$AuCl_2^- + e \rightleftharpoons Au + 2 Cl^-$	1,15
$Pt^{2+} + 2 e \rightleftharpoons Pt$	1,118
$Pd^{2+} + 2 e \rightleftharpoons Pd$	0,951
$AuCl_4^- + 3 e \rightleftharpoons Au + 4 Cl^-$	0,93
$IrCl_6^{4-} + 4 e \rightleftharpoons Ir + 6 Cl^-$	0,835
$Ag^+ + e \rightleftharpoons Ag$	0,7996
$PtCl_4^{2-} + 2 e \rightleftharpoons Pt + 4 Cl^-$	0,758
$PtCl_6^{2-} + 2 e \rightleftharpoons PtCl_4^{2-} + 2 Cl^-$	0,726
$PdCl_6^{4-} + 2 e \rightleftharpoons Pd + 6 Cl^-$	0,615
$Ru^{2+} + 2 e \rightleftharpoons Ru$	0,455
$Cu^{2+} + 2 e \rightleftharpoons Cu$	0,340
$AgCl + e \rightleftharpoons Ag + Cl^-$	0,222
$2 H^+ + 2 e \rightleftharpoons H_2$	0,0000
$Si + 6 F^- \rightleftharpoons SiF_6^{2-} + 4 e$	-0,110
$Ni^{2+} + 2 e \rightleftharpoons Ni$	-0,25
$Fe^{2+} + 2 e \rightleftharpoons Fe$	-0,44
$SiO_2 + 4 H^+ + 4 e \rightleftharpoons Si + 6 OH^-$	-0,857

### 2.3.1.2 Etat de l'art des solutions chimiques utilisées et leurs performances

Dans le cadre de notre application, plusieurs études portent d'une part sur la nature du mélange chimique pour collecter la contamination métallique noble. D'autres chercheurs se sont également intéressés à l'impact de la nature de la contamination sur la collecte. Les résultats de l'ensemble de ces travaux sont récapitulés dans le tableau 2.3.

**Tableau 2.3** – Efficacité de la technique de collecte des métaux nobles en fonction du mode et du niveau de contamination (en  $\text{at.cm}^{-2}$ ) en précisant la technique et la chimie de collecte et la méthode de calcul de l'efficacité - <sup>a</sup> taux au bout de 15 min d'application, <sup>b</sup> taux au bout de 60 min d'application, av/ap : avant/après

Mode	Niveau	Techn.	Chimie	CE	Calcul du CE	Ref.
<b>Ag</b>						
Tournette	$10^{13}$	LPD	$\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$	93% <sup>a</sup>	TXRF $\sum 2\text{LPD}$	av/ap, [27]
	$10^{12}$	VPD-DC	$\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ 1 : 69	< 5%	TXRF $\sum 2\text{LPD}$	av/ap, [26]
	$10^{12}$	VPD-DC	$\text{HF}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ 6 : 10 : 130	< 5%	TXRF $\sum 2\text{LPD}$	av/ap, [26]
	$10^{11}$	VPD-DC	$\text{HF}/\text{H}_2\text{O}_2$	< 0,1%	Eq. 2.5	[46]
Pipette	$10^{11}$	VPD-DC	$\text{HF}/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ 1 : 1 : 3 : 95	< 15%	2 VPD	[42]
	$10^9$	VPD-DC	$\text{HF}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	< 1%	$C_{\text{VPD-DC}}/C_0$	[47]
	$10^9$	VPD-DC	$\text{HF}/\text{HNO}_3/\text{HCl}$	83%	$C_{\text{VPD-DC}}/C_0$	[47]
	$10^{10-13}$	VPD-DC	$\text{HNO}_3/\text{HCl}$	80%	-	[24]
	$10^{10-13}$	VPD-DC	$\text{HF}/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$	1%	-	[24]
Dépôt	$10^{12-15}$	LPD	$\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$	96% <sup>a</sup>	TXRF $\sum 2\text{LPD}$	av/ap, [27]
<b>Au</b>						
Tournette	$10^{13}$	LPD	$\text{HNO}_3/\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$	99% <sup>b</sup>	TXRF $\sum 2\text{LPD}$	av/ap, [27]
	$10^{12}$	VPD-DC	$\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ 1 : 69	< 5%	TXRF $\sum 2\text{LPD}$	av/ap, [26]
	$10^{12}$	VPD-DC	$\text{HF}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ 6 : 10 : 130	< 10%	TXRF $\sum 2\text{LPD}$	av/ap, [26]
Pipette	$10^{11}$	VPD-DC	$\text{HF}/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ 1 : 1 : 3 : 95	< 10%	2 VPD	[42]
	$10^9$	VPD-DC	$\text{HF}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	5%	$C_{\text{VPD-DC}}/C_0$	[47]
	$10^9$	VPD-DC	$\text{HF}/\text{HNO}_3/\text{HCl}$	85%	$C_{\text{VPD-DC}}/C_0$	[47]
Dépôt	$10^{12}$	LPD	$\text{HNO}_3/\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$	90% <sup>b</sup>	TXRF $\sum 2\text{LPD}$	av/ap, [27]
pulv.					$\sum 2\text{LPD}$	
Bain	$10^{13}$	LPD	$\text{HNO}_3/\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$	2% <sup>b</sup>	TXRF $\sum 2\text{LPD}$	av/ap, [27]
	$10^{13}$	LPD	$\text{HF}/\text{HNO}_3/\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$	95% <sup>b</sup>	TXRF $\sum 2\text{LPD}$	av/ap, [27]

**Tableau 2.3** – Suite - Efficacité de la technique de collecte des métaux nobles en fonction du mode et du niveau de contamination (en  $\text{at.cm}^{-2}$ ) en précisant la technique et la chimie de collecte et la méthode de calcul de l'efficacité - <sup>a</sup> taux au bout de 15 min d'application, <sup>b</sup> taux au bout de 60 min d'application

Mode	Niveau	Techn.	Chimie	CE	Calcul du CE	Ref.
<b>Ir</b>						
Tournette	$10^{11}$	VPD-DC	HF/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O 1 : 3 : 96	90%	TXRF av/ap	[43]
	$10^{11}$	VPD-DC	HF/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 1 : 5	90%	TXRF av/ap	[43]
	$10^{11}$	VPD-DC	HF/HNO <sub>3</sub> /HCl/H <sub>2</sub> O 1 : 1 : 3 : 95	90%	TXRF av/ap	[43]
				85%	TXRF av/ap	[43]
<b>Pd</b>						
Tournette	$5.10^{11-13}$	VPD-DC	HF/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O 1 : 3 : 96	< 1%	TXRF av/ap	[32]
	$10^{11}$	VPD-DC	HNO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O 1 : 69	< 5%	TXRF av/ap, $\sum 2\text{LPD}$	[26]
	$10^{11}$	VPD-DC	HF/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O 6 : 10 : 130	< 5%	TXRF av/ap, $\sum 2\text{LPD}$	[26]
Pipette	$10^9$	VPD-DC	HF/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	6%	$C_{VPD-DC}/C_0$	[47]
	$10^9$	VPD-DC	HF/HNO <sub>3</sub> /HCl	82%	$C_{VPD-DC}/C_0$	[47]
<b>Pt</b>						
Tournette	$5.10^{11-13}$	VPD-DC	HF/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O 1 : 3 : 96	< 10%		[32]
	$10^{11}$	VPD-DC	HF/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O 1 : 3 : 96	70%	TXRF av/ap	[43]
	$10^{11}$	VPD-DC	HF/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 1 : 5	75%	TXRF av/ap	[43]
	$10^{11}$	VPD-DC	HF/HNO <sub>3</sub> /HCl/H <sub>2</sub> O 1 : 1 : 3 : 95	65%	TXRF av/ap	[43]
				90%	TXRF av/ap	[43]
	$10^{13}$	LPD	HNO <sub>3</sub> /HCl/H <sub>2</sub> O	99% <sup>b</sup>	TXRF av/ap, $\sum 2\text{LPD}$	[27]
	$10^{11}$	VPD-DC	HNO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O 1 : 69	≈ 20%	TXRF av/ap, $\sum 2\text{LPD}$	[26]
	$10^{11}$	VPD-DC	HF/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O 6 : 10 : 130	< 5%	TXRF av/ap, $\sum 2\text{LPD}$	[26]
Pipette	$10^9$	VPD-DC	HF/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	10%	$C_{VPD-DC}/C_0$	[47]
	$10^9$	VPD-DC	HF/HNO <sub>3</sub> /HCl	90%	$C_{VPD-DC}/C_0$	[47]

**Tableau 2.3** – Suite - Efficacité de la technique de collecte des métaux nobles en fonction du mode et du niveau de contamination (en  $\text{at.cm}^{-2}$ ) en précisant la technique et la chimie de collecte et la méthode de calcul de l'efficacité - <sup>a</sup> taux au bout de 15 min d'application, <sup>b</sup> taux au bout de 60 min d'application

Mode	Niveau	Techn.	Chimie	CE	Calcul du CE	Ref.
<b>Pt</b>						
Bain	10 <sup>11</sup>	VPD-DC	HF/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O 1 : 3 : 96	10%	TXRF av/ap	[43]
	10 <sup>11</sup>	VPD-DC	HF/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 1 : 5	< 10%	TXRF av/ap	[43]
	10 <sup>11</sup>	VPD-DC	HF/HNO <sub>3</sub> /HCl/H <sub>2</sub> O 1 : 1 : 3 : 95	30%	TXRF av/ap	[43]
				20%	TXRF av/ap	[43]
				3 : 9 : 27 : 61	20%	TXRF av/ap
Dépôt	10 <sup>13-15</sup>	LPD	HNO <sub>3</sub> /HCl/H <sub>2</sub> O	90% <sup>b</sup>	TXRF av/ap,	[27]
	10 <sup>14</sup>	LPD	HF/HNO <sub>3</sub> /HCl/H <sub>2</sub> O	94% <sup>b</sup>	$\sum$ 2LPD TXRF av/ap, $\sum$ 2LPD	[27]
<b>Ru</b>						
Tournette	5.10 <sup>11-13</sup>	VPD-DC	HF/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O 1 : 3 : 96	90%	TXRF av/ap	[43]
	10 <sup>9-11</sup>	VPD-DC	HF/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	5-49%	Eq. 2.5	[46]

Dans le cas de la collecte de l'**Ag**, une solution de HNO<sub>3</sub> diluée n'est efficace (> 90%) que si elle est en volume important associé à une durée de dissolution de 15 min. Pour rappel, la collecte par LPD met en jeu 20 mL de solution contre 100  $\mu\text{L}$  pour la VPD-DC. Le mélange HF/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dilué n'est pas efficace (< 5%) pour les deux types de contamination testés, tournette et dépôt. Pour une collecte par VPD-DC, seul le mélange à base de HNO<sub>3</sub>/HCl permet d'avoir un taux de collecte prometteur (> 80%). Le potentiel d'oxydo-réduction du couple AgCl/Ag à 0,222 V(/ENH) (figure 2.2), est bien inférieur à celui du couple Ag/Ag<sup>+</sup> à 0,7996 V(/ENH). La présence d'un milieu chloré serait alors bénéfique à sa collecte.

Pour l'**Au**, les acides et oxydants HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, seuls ou mélangés ne paraissent pas être suffisamment oxydants pour permettre une collecte efficace (< 10%). Aussi bien pour une forme métal que ionique, le mélange HCl/HNO<sub>3</sub> conduit à des efficacités de collecte bien plus intéressantes (> 85%). Les potentiels d'oxydo-réduction des couples AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup>/Au à 0,93 V(/ENH) et AuCl<sub>2</sub><sup>-</sup>/Au à 1,15 V(/ENH) sont plus faibles que celui du couple Au<sup>3+</sup>/Au à 1,498 V(/ENH). La présence de Cl serait alors également intéressante pour la collecte de l'Au. Nous noterons que la collecte par LPD est plus efficace que par VPD-DC, nous l'attribuons à la différence de volume de solution chimique utilisée. L'ajout de HF au mélange HCl/HNO<sub>3</sub> est nécessaire à l'amélioration de la collecte d'une contamination apportée par bain. Fontaine et al. a attribué ce phénomène à l'apparition d'un fin oxyde natif qui encapsulerait la contamination [27]. L'ajout de

HF permettrait de graver le  $\text{SiO}_2$  apparu après l'étape de contamination rendant ainsi possible l'attaque de la contamination par le mélange  $\text{HCl}/\text{HNO}_3$ .

La collecte de l'**Ir** est efficace ( $> 90\%$ ) aussi bien avec un mélange  $\text{HF}/\text{H}_2\text{O}_2$  qu'avec un mélange mélange  $\text{HCl}/\text{HNO}_3$ . Lide [37], d'après les travaux de Pourbaix, a annoncé également que l'**Ir** n'est pas dissous par un mélange  $\text{HCl}/\text{HNO}_3$ , observation réfutée par Walker [48]. L'**Ir** est le second élément le plus noble d'après les potentiels d'oxydo-réduction [37, 45], et pourtant, il semble être plus efficacement collecté que l'**Ag** qui présente lui un potentiel d'oxydo-réduction plus faible, et ce, même en milieu chloré.

Comme pour l'**Au** et l'**Ag**, le **Pd** n'est pas efficacement collecté par des mélanges à base de  $\text{HF}/\text{H}_2\text{O}_2$  ou  $\text{HNO}_3$  dilué ( $< 6\%$ ). Une solution à base du mélange  $\text{HCl}/\text{HNO}_3$  semblerait être plus intéressant (80%). Toutefois, seuls des résultats pour une contamination de type résidus ioniques ont été trouvés dans la littérature.

Ensuite, dans le cas du **Pt**, les taux de collecte sont assez controversés. Par exemple, pour un mélange  $\text{HF}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ , Hellin et al. ont proposé des taux de 10 ou 70 % selon ses travaux [32, 43] et Fontaine et al. une efficacité inférieure à 5 % [26]. Fontaine et al. ont utilisé un mélange de solutions plus diluées qu'Hellin et al. qui ont basé leurs résultats sur des mesures TXRF seules dont la sensibilité et la reproductibilité sont discutables à de tels niveaux. Hellin et al. ont d'ailleurs appelé le lecteur à être vigilant en signalant qu'il manquait une fraction de contaminants. Comme pour **Au**, **Ag** et **Pt**, la collecte du **Pt** serait plus efficace avec un mélange  $\text{HCl}/\text{HNO}_3$  qu'avec un mélange à base de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{HNO}_3$  ou mélange des deux et dépend fortement de la nature de la contamination. Ceci est conforté par les potentiels d'oxydo-réduction des couples  $\text{PtCl}_4^{2-}/\text{Pt}$  à 0,758 V(/ENH) et  $\text{PtCl}_6^{2-}/\text{PtCl}_4^{2-}$  à 0,726 V(/ENH) plus faibles que celui du couple  $\text{PtCl}_2^+/\text{Pt}$  à 1,118 V(/ENH). Une contamination apportée par pipette ou tournette, de type ionique ( $> 65\%$ ), est mieux collectée par le mélange  $\text{HCl}/\text{HNO}_3$  que si elle est déposée par bain, type métallique : 20-30%.

Enfin, les résultats de collecte du **Ru** sont également controversés. Son efficacité de collecte varie dans le cadre des études de Fontaine et al. entre 5 et 42% [46] tandis que pour Hellin et al. il serait très bien collecté à nouveau  $> 90\%$  [43]. De plus, une seule solution chimique est présentée dans la littérature ainsi qu'un seul type de contaminants.

Pour conclure, les résultats présentés dans la littérature montrent que l'élément **Ir** semblerait être le plus facile à collecter, contrairement aux prédictions faites à partir des diagrammes de Pourbaix [37]. Raisonner à partir de ces seuls diagrammes et des potentiels d'oxydo-réduction n'est pas parfaitement pertinent. En effet, les diagrammes représentent les zones d'immunité, de corrosion et de passivation en fonction du pH dans des conditions très particulières : les équilibres sont définis entre le métal, l'eau et les ions  $\text{H}^+$  et  $\text{OH}^-$  à 25°C. L'introduction des acides tels que le **HF**, le **HCl** et le **HNO<sub>3</sub>** peut entraîner l'apparition de sous-produits qui pourraient modifier les équilibres. Cela conduirait alors à un comportement différent des métaux. L'**Ir** et le **Ru** ont été peu étudiés et uniquement pour une contamination de type ionique. L'**Ag**, l'**Au**, le **Pd** et le **Pt** sont sensibles à la nature de la solution chimique utilisée. Un mélange à partir des acides **HCl** et **HNO<sub>3</sub>**, appelé Eau Régale, semblerait le plus intéressant pour l'application que

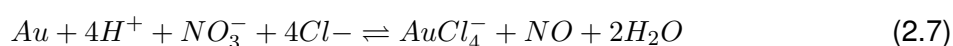
nous visons. L'ajout de HF, quand c'est le cas, se fait de manière très diluée : un volume de HF à trois volumes pour un volume total de 100.

Afin d'accroître encore le potentiel d'oxydo-réduction de la solution de collecte, l'utilisation de l'ozone pourrait être envisagée [36]. En effet, le potentiel du couple  $O_3/O_2$  est de 2,076 V(/ENH). Cependant, pour une application industrielle, il serait nécessaire d'intégrer un ozonateur afin d'avoir de l'ozone frais (composé instable dans l'eau avec un temps de demi-vie inférieur à l'heure) et ainsi de bénéficier au plus de son caractère oxydant.

### 2.3.1.3 Généralités sur l'Eau Régale

L'Eau Régale, notée ER, en tant que mélange  $HNO_3$  - HCl, dont les proportions peuvent légèrement varier selon les applications visées, est réputée depuis des siècles pour dissoudre des éléments tels que l'Au ou le Pt. Lors de la Seconde Guerre Mondiale c'est en dissolvant dans ce mélange les médailles des Prix Nobels de Danes Max von Laue et de James Franck, opposants au régime Nazi, que le scientifique George de Hevesy de l'Université de Copenhague a évité que ces récompenses disparaissent et se retrouvent aux mains des Allemands. Les médailles ont après la Guerre été refabriquées en extrayant l'or des fioles du mélange d'acides. L'utilisation de l'Eau Régale est très largement répandue dans le domaine de la métallurgie ou de la géologie pour extraire les métaux nobles des minerais ou encore en bijouterie pour raffiner l'or, pour ne citer que ces exemples. Dans le domaine du semi-conducteur, l'Eau Régale est utilisée pour, par exemple, définir des contacts métalliques en Pt [49]. Elle est alors utilisée dans les proportions 1  $HNO_3$  : 3 HCl : 4 EDI<sup>3</sup> [50]. Il peut également être ajouté des ions Sulfate de Cérium IV, présentant un fort caractère oxydant en milieu acide (tableau 2.2). Ceci favorisait ainsi la gravure du Pt [51]. L'Eau Régale fait également partie des solutions chimiques acides utilisées pour nettoyer [52] et décontaminer les plaques de Silicium aussi bien en surface qu'en bord [53].

Le mélange entre les solutions de HCl et  $HNO_3$  concentrées conduit à la formation de  $Cl_2$  (g),  $H_2$  (g) et NOCl (g) qui donne la couleur caractéristique de l'Eau Régale : orangé roux. Ce sont ces produits de réaction qui permettent de dissoudre les métaux tels que le Pt ou l'Au [37] en abaissant leurs potentiels d'oxydo-réduction (tableau 2.2). Cependant, encore aujourd'hui, les réactions exactes mises en jeu ne sont pas clairement établies. En présence du mélange d'Eau Régale, le Pt formerait du  $PtCl_6^{2-}$  et l'Au du  $AuCl_4^-$  selon les réactions chimiques suivantes :



Notre choix s'est alors naturellement porté sur mélange à base d'un mélange de HCl et de  $HNO_3$  dilués. Compte tenu du caractère très oxydant de l'acide nitrique ainsi que des produits

---

3. pour Eau Dé-Ionisée

de réactions de l'Eau Régale comme le  $\text{Cl}_2$ , du HF a été ajouté pour graver l'oxyde formé. Ainsi le caractère hydrophobe du Silicium est maintenu et la chimie de collecte démouille continuellement la surface de la plaque au cours de la collecte. De plus, la chimie de collecte ne doit pas présenter un caractère trop agressif conduisant à une rugosification importante de la surface sous peine de perdre la chimie de collecte en cours d'analyse.

Maintenant que nous avons choisi la nature de la chimie de collecte, nous allons présenter les conditions d'analyses par ICPMS. Nous aborderons par la suite l'optimisation de la concentration des acides HF, HCl et  $\text{HNO}_3$  afin de favoriser la collecte de l'ensemble des éléments métalliques nobles.

### 2.3.2 Analyse par ICPMS des métaux nobles dans l'Eau Régale diluée

L'ICPMS compte le nombre d'espèces chargées qui atteignent le détecteur. Afin de convertir ce nombre de coups en concentration et donc de quantifier les éléments analysés, il est nécessaire de procéder à un étalonnage de l'appareil. Des solutions multi-élémentaires certifiées dont les concentrations connues sont utilisées pour réaliser une gamme d'étalonnage. Elles doivent être diluées et ce dans une solution chimique la plus proche possible de celle qui compose l'échantillon à analyser : nature et concentration des acides. De la sorte, le phénomène dit d'"effet matrice" est limité : sous- ou sur-estimation de la concentration en éléments analysés due à une différence de nature chimique entre étalon et échantillon.

L'utilisation d'étalons certifiés permet de répondre à la question de la justesse de la mesure, qui est un des prérequis pour l'industrialisation de cette technique.

La chimie de collecte est composée de HF dilué et de HCl et  $\text{HNO}_3$  concentrés. Elle est ensuite diluée avec de l'EDI jusqu'à 1 mL pour obtenir d'une part un volume d'analyse plus important mais également pour réduire la concentration des acides et donc l'endommagement de l'équipement. En effet, l'injecteur et les cônes sont constitués de Pt. Il faut également prendre en compte que la chimie de collecte dissout non seulement les éléments nobles mais également du Si. Pour limiter l'endommagement de l'équipement, nous avons souhaité retirer le HF de l'étalonnage.

Dans un premier temps, nous allons évaluer si l'absence de HF dans l'étalonnage a un impact sur la quantification des métaux analysés. Ensuite, nous estimerons l'effet de la présence de Si seulement dans les échantillons.

#### 2.3.2.1 Conditions et configuration de l'ICPMS utilisé

L'ensemble des mesures ICPMS, VPD-DC et LPD, présentées dans ce manuscrit ont été réalisées avec un ICPMS dont la configuration et les conditions de fonctionnement sont résumées dans le tableau 2.4.

**Tableau 2.4** – Configuration et conditions d'analyse VPD-DC et LPD des métaux nobles avec un Agilent ICPMS 7500 sc

ICPMS	Agilent 7500 sc
Nébuliseur	Microflow
Chambre de nébulisation	Double paroi
Puissance RF	1200 W
Nombre de répliques	3
Gaz de collision	He
Isotope suivi	$^{101}\text{Ru}$ , $^{107}\text{Ag}$ , $^{105}\text{Pd}$ , $^{193}\text{Ir}$ , $^{194}\text{Pt}$ , $^{197}\text{Au}$

### 2.3.2.2 Préparation des échantillons

La gamme d'étalonnage est préparée à partir d'Eau Régale diluée avec de l'EDI de sorte à obtenir les mêmes concentrations en HCl et HNO<sub>3</sub> présents dans les échantillons après leur dilution avec de l'EDI. Les solutions multi-élémentaires certifiées sont ensuite ajoutées pour avoir une gamme entre 0 et 10 ppb (0 ; 0,5 ; 1 ; 5 et 10 ppb).

Nous avons préparé deux types d'échantillons :

- Echantillon "HF" - pour évaluer l'impact de l'absence de HF dans l'étalonnage : préparation d'une solution HF-ER diluée de sorte à avoir les mêmes concentrations en HF, HCl et HNO<sub>3</sub> que pour des échantillons obtenus après une collecte et ajout volontaire de 5 ppb de solutions multi-élémentaire utilisées pour l'étalonnage. L'effet matrice dû à l'absence de HF,  $EM_{HF}$  est calculé de la sorte :

$$EM_{HF}(\%) = \left( \frac{[Echantillon HF]}{[Etalon 5 ppb]} - 1 \right) \times 100 \quad (2.9)$$

Où  $[Echantillon HF]$  est la concentration de l'échantillon contaminé volontairement à 5 ppb et  $[Etalon 5 ppb]$  est la concentration de l'étalon à 5 ppb. Si  $EM_{HF} < 0$ , la concentration mesurée est sous-estimée et dans le cas contraire, elle est sur-estimée.

- Echantillon "Si" - pour évaluer l'impact de la présence de Si dans l'échantillon : une plaque de 200 mm neuve et préalablement nettoyée est balayée par la chimie de collecte standard. Cette dernière est ensuite diluée avec de l'EDI. Il y est ajouté 5 ppb de solutions multi-élémentaire utilisées pour l'étalonnage. L'effet matrice dû à la présence de Si,  $EM_{Si}$  est calculé de la sorte :

$$EM_{Si}(\%) = \left( \frac{[Echantillon Si]}{[Etalon 5 ppb]} - 1 \right) \times 100 \quad (2.10)$$

Où  $[Echantillon Si]$  est la concentration de l'échantillon suite à une collecte par VPD-DC et contaminé volontairement à 5 ppb.

Trois échantillons "HF" et "Si" ont été préparés et analysés un même jour. L'opération a été répétée plus de trois fois à des jours différents pour évaluer la reproductibilité de l'effet matrice. Les variations dues à la mesure ICPMS ou encore à l'étape de dilution sont de l'ordre de 10 % dans le cas d'une analyse à 5 ppb.



### 2.3.2.3 Résultats & discussion

Le tableau 2.5 présente les résultats dans le cas de l'effet matrice relatif à l'absence de HF dans l'étalonnage. Les valeurs correspondent à la moyenne sur l'ensemble des données avec un écart-type de  $3\sigma$ .

**Tableau 2.5** – Moyenne et écart-type (en %) de l'effet matrice "HF" établi sur une population de trois mesures relatives à l'absence de HF dans l'étalonnage lors d'une analyse des métaux nobles par ICPMS d'échantillons VPD-DC contenant un mélange HF-Eau Régale

Elements	Ag	Au	Ir	Pd	Pt	Ru
Moyenne (%)	-5	-21	-6	-6	-10	-6
$3\sigma$ (%)	4	3	4	3	3	3

La différence entre les échantillons et l'étalonnage est supérieur à - 10 % sauf dans le cas de l'Au pour lequel nous calculons un effet matrice de - 21 %. De plus, la concentration de la contamination est toujours sous-estimée (signe négatif). La valeur de  $3\sigma$  est faible, de l'ordre de 3-4%, pour l'ensemble des éléments, témoignant de la reproductibilité de l'effet matrice.

Les "effet matrice" calculés restent faibles devant les erreurs de dilution ou encore les variations dues à la mesure ICPMS qui ont été évaluées à  $\pm 10\%$  dans le cas d'une analyse à 5 ppb. L'absence de HF dans l'étalonnage n'induit donc pas d'effet matrice significatif pour l'ensemble des éléments sauf pour Au. L'étalonnage à partir d'une solution d'Eau Régale diluée est alors validée. Toutefois, il faut en tenir compte s'il est question de quantifier la contamination métallique Au.

Le tableau 2.6 présente la différence de réponse  $\Delta EM$  entre un échantillon contenant du Si et un échantillon sans Si volontairement contaminé à 5 ppb.

**Tableau 2.6** – Différence de réponse ICPMS  $\Delta EM$  entre l'échantillon "Si" et un échantillon ne contenant pas de Si

Elements	Ag	Au	Ir	Pd	Pt	Ru
$\Delta EM$ (%)	3	2	3	3	2	2

Pour l'ensemble des éléments, une différence de réponse entre échantillon contenant ou non du Si est de l'ordre de 2-3 %. Cette différence n'est pas significative. Elle est attribuable aux erreurs de préparation d'échantillon, de mesures par ICPMS, ...

L'absence de Si dans l'étalonnage n'induit donc pas d'effet matrice ni une erreur de quantification significative. L'utilisation d'un étalonnage contenant seulement de l'ER est donc tout à fait possible dans ce contexte.

### 2.3.2.4 Conclusion

Nous venons de montrer que la présence de Si dans les échantillons ou l'absence de HF dans l'étalonnage lors d'une analyse ICPMS d'une solution de HF-ER ne conduisent pas à un effet matrice sauf dans le cas de Au.

Ces résultats ne remettent pas en question les calculs de taux de collecte de l'Au que nous allons faire tout au long de ce chapitre. En effet, ils ont été déterminés en faisant un rapport entre deux concentrations déterminées par ICPMS. Par contre, à partir du moment où il est nécessaire de quantifier sa concentration, une erreur va alors être commise : la concentration en Au sera sous-estimée d'environ 20 %.

### 2.3.3 Impact de la concentration en acides sur l'efficacité de collecte

#### 2.3.3.1 Protocole expérimental

Pour étudier l'impact de la concentration sur l'efficacité de collecte, nous avons fait varier la concentration des trois acides de manière indépendante : la concentration d'un des trois acides composant l'ER varie alors que celle des deux autres est maintenue constante. Pour des raisons de confidentialité, les concentrations exactes ne sont pas explicitées. Elles sont alors présentées comme étant égales à  $\Delta - x \%$ ,  $\Delta$  et  $\Delta + x \%$ . Ce qui doit être interprété, par exemple, comme : 42 % - 13 % (soit une concentration de 29 % en masse), 42 % et 42 % + 13 % (soit une concentration de 55 %).  $x$  est une variation significative de concentration en masse dans les trois cas d'étude.

L'impact de la concentration en acides a été évalué à partir de plaques contaminées par tournette. Des solutions de contaminations multi-élémentaires ont été préparées de sorte à atteindre une concentration en Au, Ir, Pd, Pt et Ru de quelques  $10^{11}$  at.cm<sup>-2</sup>. Compte tenu des interférences TXRF possibles entre le Cl présent dans les solutions mono-élémentaires de l'Au et Pt et l'Ag, l'Ag n'a pas été étudié ici. Une première collecte de la contamination par VPD-DC est effectuée. Le temps de désoxydation est fixé à 9 min suivi de 2 min de séchage sous flux de N<sub>2</sub>. La vitesse de collecte est paramétrée à 12 mm.s<sup>-1</sup>. Une seconde collecte par LPD avec une exposition pendant 5 min au mélange HF-ER a suivi. Comme justifié dans le paragraphe 2.2.3, l'efficacité de collecte est calculée selon l'équation 2.5.

Le mélange HF-ER dilué est préparé à partir :

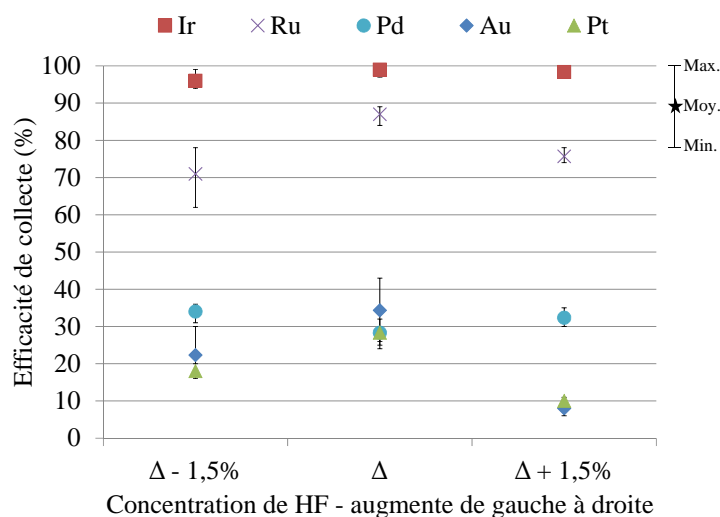
- de HF 49 % (ULSI)
- de HNO<sub>3</sub> 69,5 % (ULSI)
- de HCl 37 % (ULSI)
- d'EDI

Les mesures ont été effectuées sur au moins trois plaques jumelles, réalisées dans les mêmes conditions. Les résultats présentés correspondent donc à la moyenne des efficacités ainsi évaluées. Les "barres d'erreurs" renseignent sur les valeurs minimales et maximales obtenues.

Nous nous intéresserons d'abord à l'impact de la concentration de l'acide HF, puis celui du HNO<sub>3</sub> et enfin au HCl.

### 2.3.3.2 Impact de la concentration en HF

La figure 2.2 présente la variation de l'efficacité de collecte en fonction de la concentration en HF tandis que celles en HCl et HNO<sub>3</sub> sont maintenues constantes. Pour plus de clarté, seules les représentations graphiques seront présentées. Les données ont été placées en annexe dans le tableau 17.



**Figure 2.2** – Impacts de la variation de la concentration massique du HF sur la collecte des métaux nobles - les concentrations en HCl et HNO<sub>3</sub> étant maintenues constantes

Nous pouvons constater deux comportements distincts. Premier cas, l'Ir et le Pd ne semblent pas être impactés de manière significative par la variation de HF. Dans le second cas, les trois autres éléments apparaissent sensibles à la variation de concentration en HF. Plus la concentration augmente, les résultats pour le Ru et l'Au sont plus reproductibles, notamment. Quand la concentration est la plus élevée, les collectes de l'Au et du Pt chutent fortement.

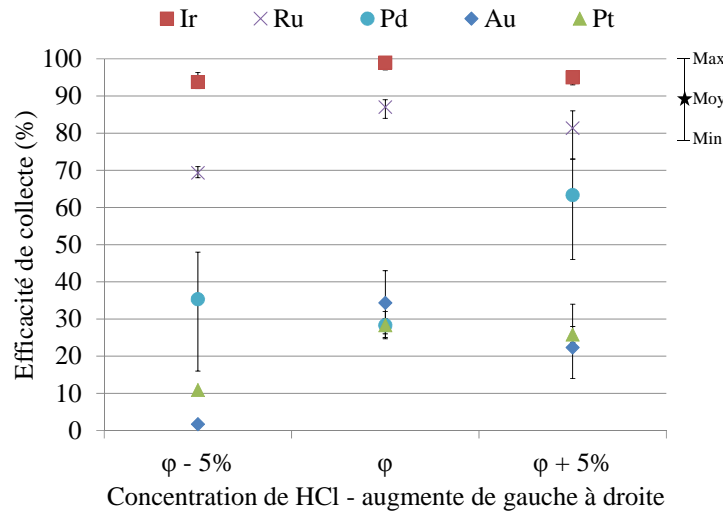
Une concentration en HF égale à Δ est donc un bon compromis entre efficacité et variabilité. Nous noterons que la variabilité est inférieure à la reproductibilité de 20 % fixée par le cahier des charges. Nous pouvons également constater que l'Ir est très bien collecté avec une EC supérieure à 95 %, le Ru est bien collecté avec un taux égal à 85 % et enfin l'Au, le Pt et le Pd présentent un taux de collecte peu satisfaisant aux alentours de 30 %. Pour ces trois derniers éléments, il est à noter que l'EC est inférieure aux 60 % préalablement définis dans le cahier des charges présenté au début de ce chapitre.

### 2.3.3.3 Impact de la concentration en HCl

La figure 2.3 montre maintenant l'influence de la concentration du HCl sur la collecte avec les concentrations en HF et en HNO<sub>3</sub> constantes. Les données ont été placées en annexe dans le tableau 18.

Comme précédemment, l'Ir n'est que peu impacté par la variation de concentration de l'acide. La collecte du Pd semblerait être favorisée par une concentration en HCl plus importante. Par ailleurs, sa reproductibilité présente un minimum à la concentration intermédiaire φ sinon elle

## 2.3. Choix et optimisation de la chimie de collecte



**Figure 2.3** – Impacts de la variation de la concentration massique de HCl sur la collecte des métaux nobles - les concentrations en HF et HNO<sub>3</sub> étant maintenues constantes

peut atteindre jusqu'à 30 % de variabilité pour  $\varphi + 5\%$ . Enfin, la collecte du Ru, de l'Au et du Pt atteint un optimum pour la concentration en HCl médiane.

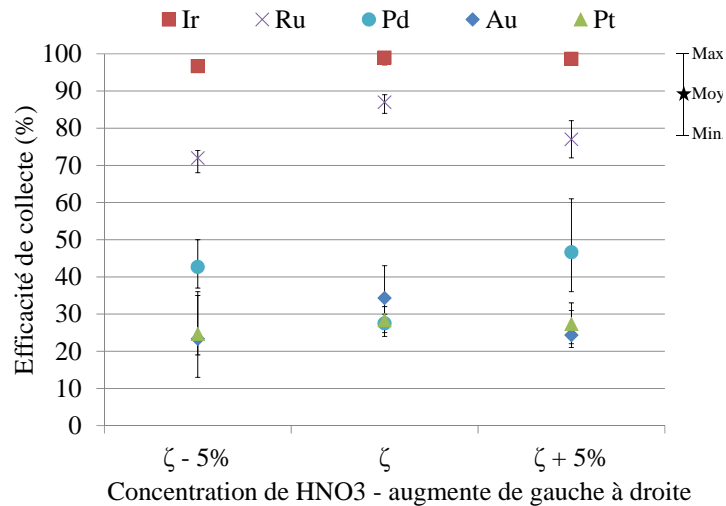
La concentration optimale observée est donc pour une valeur de  $\varphi$ . De la sorte, pour l'ensemble des éléments, le taux de collecte est maximisé. De plus, la variabilité de mesure répond ainsi au critère de reproductibilité. Dans le cas du Pd, nous préférons avoir une collecte reproductible plutôt qu'un taux de collecte élevé. Nous gagnons ainsi en justesse de mesure. Dans de telles conditions, les éléments peuvent être classés dans les mêmes trois groupes que précédemment : Ir très bien collecté (EC > 95 %), Ru bien collecté (EC > 85 %) et enfin les trois derniers éléments pauvrement collectés ( $\approx 30\%$ ). Leur taux de collecte est toujours inférieur aux spécifications définies dans le cahier des charges.

### 2.3.3.4 Impact de la concentration en HNO<sub>3</sub>

Enfin, nous nous intéressons à l'impact de la concentration massique en HNO<sub>3</sub> sur la collecte de la contamination métallique noble, illustré par la figure 2.4, les concentrations en HF et en HCl étant fixes. Les données ont été placées en annexe dans le tableau 19.

La collecte de l'Ir est toujours très peu impactée par la variation de concentrations et est toujours efficace. Celles de l'Au et du Pt n'évoluent pas significativement avec la variation de concentration en acide. Pour le Ru, nous observons la même tendance que dans le cas de l'étude sur la concentration en HCl : la collecte atteint un optimum pour la concentration intermédiaire  $\zeta$ . Enfin, le Pd a un comportement opposé à celui du Ru. Sa collecte atteint un minimum pour la concentration en HNO<sub>3</sub> médiane. La variabilité de collecte du Pd est également très large pour la concentration la plus élevée.

Nous avons préféré sélectionner une concentration en HNO<sub>3</sub> égale à  $\zeta$  pour plusieurs raisons. Même si la collecte du Pd est moins élevée, sa variabilité de mesure est meilleure de sorte



**Figure 2.4** – Impacts de la variation de la concentration massique de HNO<sub>3</sub> sur la collecte des métaux nobles - les concentrations en HF et HCl étant maintenues constantes

à répondre au critère de reproductibilité. Enfin, le Ru présente la meilleure collecte à cette concentration.

### 2.3.3.5 Discussions & Conclusion

Nous aurions pu nous attendre à ne constater qu'un impact modéré de la concentration de HF sur la collecte. En effet, le HF a été ajouté initialement pour permettre à la chimie de collecte de ne pas mouiller et de rouler sur la surface de Silicium. Fontaine et al., dans ses travaux sur la collecte par LPD-ICPMS des métaux nobles [26], avaient montré que l'ajout de HF permettait de collecter plus rapidement les éléments nobles présents en surface d'oxyde. Il était ainsi possible de réduire le temps d'exposition de 60 min à 5 min si une solution de HF diluée était ajoutée au mélange ER tout en atteignant un rendement de collecte supérieur à 95 % pour l'ensemble des éléments étudiés (Au, Ag, Pt, Ir et Pd). Le HF a donc un rôle non négligeable dans la cinétique de collecte et il permet de favoriser celle-ci. La contamination étant déposée en surface d'un oxyde, le HF génère un phénomène de décollement des métaux nobles en attaquant l'oxyde sous-jacent. Les contaminants seraient ensuite maintenus en solution sous forme oxydée par la présence des produits de réaction du mélange HNO<sub>3</sub> et HCl. En outre, la chimie de collecte étant très oxydante, le Si mis à nu par le HF est à nouveau oxydé (phénomène confirmé par des mesures par ellipsométrie qui seront présentées dans la partie 2.6.3.2). Un cycle d'oxydation-gravure aurait alors lieu. La formation d'un oxyde chimique défavoriserait le re-dépôt des ions métalliques par réduction avec le Si nu.

Dans le cas de la VPD-DC, nous observons une collecte optimale à une concentration Δ. Une concentration plus importante en HF dans la chimie de collecte favoriserait dans un premier temps le cycle de désoxydation-gravure et ainsi le décollement des contaminants. Au-delà d'une concentration en HF nous pouvons supposer que la ré-oxydation est limitée. Ceci serait favorisé

par le temps très bref de contact entre la contamination déposée en surface d'oxyde et la chimie de collecte. La contamination pourrait alors à nouveau se réduire sur le Si.

Dans le cas du HCl et du HNO<sub>3</sub>, nous remarquons que nos résultats sont cohérents avec la littérature. En effet, une solution d'ER plus concentrée en agents oxydant et complexant favorise la collecte des éléments métalliques nobles [43, 44]. L'Au, le Pt et le Pd sont les éléments les plus sensibles aux différences de concentration en acides. Pour ces mêmes éléments, les variabilités de taux de collecte sont également les plus élevées. Ces résultats mettent aussi en avant le fait que la concentration en HCl impacte plus fortement l'Au et le Pt. Cela signifierait qu'il est nécessaire d'avoir un milieu fortement complexant pour favoriser leur collecte. Pour le HNO<sub>3</sub>, il n'y a pas d'effet très marqué. Le milieu reste toujours très oxydant.

Cette étude montre que les variations de concentration en acide impactent d'une part les variabilités de collecte et d'autre part les taux de collecte de l'Au, Pt et Pd essentiellement. Ces expériences nous ont permis d'optimiser et de sélectionner un mélange ER avec les concentrations en HF, HCl et HNO<sub>3</sub> prises égales respectivement à  $\Delta$ ,  $\varphi$  et  $\zeta$ . Ce mélange permet à l'Ir (EC > 95%) et au Ru (EC > 85%) de répondre aux critères définis au début de ce chapitre. Dans le cas de l'Ir, ce résultat est en adéquation avec les travaux présentés dans le tableau 2.3. Toutefois, celui des trois autres éléments reste inférieur aux spécifications préalablement définies, taux de  $\approx 30\%$ . Une des pistes d'amélioration est de jouer sur les paramètres de l'équipement de VPD-DC.

## 2.4 Impact des paramètres de la VPD-DC

L'équipement VPD-DC Rigaku VEE300 permet de jouer sur des paramètres comme le temps d'exposition aux vapeurs de HF, la vitesse de collecte ou encore la surface balayée par la chimie pour optimiser la collecte des métaux nobles. Cette partie présente donc les expériences mises en place afin, d'une part, de définir quels paramètres jouent un rôle prépondérant dans la collecte et d'autre part de les optimiser. Elles permettront d'identifier les paramètres bloquants. En effet, si le développement de la technique de collecte est réalisé sur l'équipement VPD VEE300 de chez Rigaku, l'industrialisation de cette technique chez STMicroelectronics est prévue sur un tout autre équipement dont le cahier des charges a été rédigé en partie à partir de ces résultats.

Pour l'ensemble des expériences présentées ici, la chimie de collecte utilisée est celle justifiée dans la partie précédente, à savoir, les concentrations massiques en HF, HCl et HNO<sub>3</sub> sont prises égales respectivement à  $\Delta$ ,  $\varphi$  et  $\zeta$ .

### 2.4.1 Temps de décomposition et séchage

#### 2.4.1.1 Protocole

Les couples de temps de décomposition/séchage étudiés sont de 2/1, 5/2, 9/2 et 17/3 min. Les valeurs ont été choisies à partir de celles utilisées pour les métaux autres que nobles.

Dans un premier temps, nous allons contrôler que les temps de décomposition appliqués conduisent bien au retrait total d'oxyde. Pour cela, un premier lot de plaques témoin non contaminées a été utilisé. Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un ellipsomètre Nanometrics SE1280. Le programme de mesures permet l'obtention de cartographies de surface en 49 points avec une exclusion de bord de plaque de 6 mm. Le temps d'attente après l'étape de décomposition et avant la mesure par ellipsométrie est inférieur à 15 min pour limiter au plus la formation d'un nouvel oxyde natif.

L'impact du temps de décomposition sur le taux de collecte a ensuite été évalué sur des plaques contaminées. Des solutions de contaminations multi-élémentaires ont été préparées de sorte à atteindre une concentration en Au, Ir, Pd, Pt et Ru de quelques  $10^{11}$  at.cm<sup>-2</sup> en surface des plaques de 200 mm. La contamination a été réalisée par tournette. Une première collecte par VPD-DC est effectuée suivie d'une LPD. Le coefficient de collecte a alors été calculé selon l'équation 2.5 définie dans la section 2.2.3. Les mesures ont été faites sur trois plaques jumelles sauf pour une décomposition de 5 min pour laquelle une seule plaque a été traitée.

#### 2.4.1.2 Contrôle de la décomposition de l'oxyde lors de l'étape de VPD

Le tableau 2.7 résume les valeurs moyennes, minimales, maximales et l'écart-type  $\pm 3\sigma$  de l'épaisseur "e" d'oxyde mesurée avec les résultats du GOF<sup>4</sup> associés. Cette dernière valeur renseigne sur la qualité de la corrélation entre le modèle utilisé et la mesure effectuée. Elle doit se rapprocher au plus de 1. Expérimentalement, des valeurs supérieures à 0,7 valident l'adéquation du modèle utilisé pour la couche analysée. Une mesure sur une plaque non désoxydée a été ajoutée pour servir de référence.

**Tableau 2.7** – Valeurs minimales (en Å), maximales (en Å), moyennes (en Å), et écart-type  $3\sigma$  (en %) de l'épaisseur *e* et GOF associés pour contrôler la désoxydation des plaques non contaminées suite à une décomposition de 2, 9 ou 17 min et pour une plaque non désoxydée - référence

Résultats	Référence		2 min		9 min		17 min	
	e	GOF	e	GOF	e	GOF	e	GOF
Minimum (en Å)	9,39	0,79	2,37	0,79	3,31	0,80	3,60	0,78
Maximum (en Å)	10,24	0,81	4,84	0,81	4,48	0,81	6,77	0,81
Moyenne (en Å)	9,84		3,29		3,92		4,62	
$3\sigma$ (en %)	7,2		61,9		23,8		52,4	

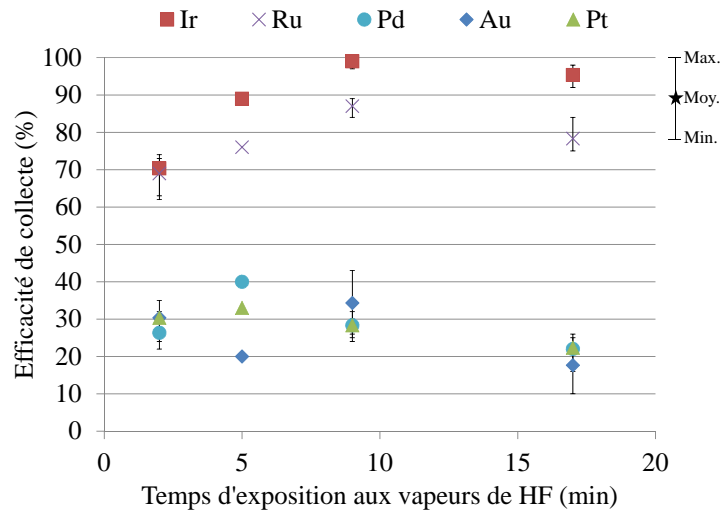
Suite à l'exposition aux vapeurs de HF, nous retrouvons des valeurs comparables pour les trois temps appliqués, autour de 3-4 Å contre 10 Å pour la plaque de référence. Les 3-4 Å mesurés sont dus aux limites de l'équipement en terme de modélisation et de mesure. Ils correspondent à une surface de silicium désoxydée. Pour le vérifier, nous avons versé de l'EDI

4. pour Goodness Of Fitness

sur les plaques. L'eau démouille immédiatement la surface. Ces résultats confirment bien que les plaques 200 mm avec un oxyde natif en surface sont désoxydées et ce, même après 2 min.

### 2.4.1.3 Evaluation de l'impact du temps de décomposition sur la collecte

Nous allons maintenant aborder les résultats des taux de collecte en fonction du temps de décomposition, présentés dans la figure 2.5.



**Figure 2.5** – Impact du temps d'exposition (en min) aux vapeurs de HF sur la collecte des métaux nobles sur plaques contaminées par tournette à  $10^{11}$  at.cm<sup>-2</sup> - valeurs moyennes, minimales et maximales sur une population de 3 échantillons pour 2, 9 et 17 min et valeur unique pour 5 min

Il apparaît ici clairement que le temps de décomposition impacte la collecte de l'Ir et du Ru. Entre 2 et 9 min, le taux de collecte augmente pour l'Ir et le Ru respectivement de 30 et 20 pourcents puis chute de quelques pourcents à 17 min. Dans le cas des trois autres éléments, entre 2 et 9 min, leurs taux de collecte n'évoluent pas significativement. A 5 min, nous n'avons pas assez de données pour pouvoir conclure. Par contre, comme pour le Ru et l'Ir, à 17 min le taux de collecte de l'Au, Pd et Pt chute également de quelques pourcents.

Les mesures par ellipsométrie montrent que quel que soit le temps d'exposition aux vapeurs de HF, le silicium est mis à nu. La collecte du Ru et de l'Ir est fortement impactée pour des temps de décomposition inférieurs à 9 min et celle de l'ensemble des éléments chute pour un temps de 17 min. Le HF agit donc d'une part sur l'oxyde en le décomposant mais également sur les contaminants ou encore l'état d'interface pour expliquer l'évolution du taux de collecte. Les vapeurs de HF pourraient avoir modifié l'environnement chimique de la contamination facilitant ainsi sa collecte.

Un temps de décomposition de 9 min présente le meilleur compromis entre le taux de



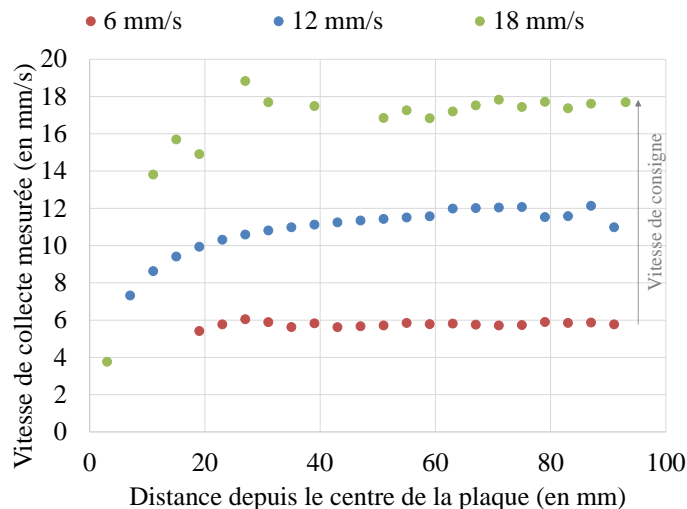
collecte et la durée de l'étape. Ce paramètre-ci sera alors appliqué pour les expériences à venir. Dans le cas des éléments comme l'Au, le Pd et le Pt, les taux de collecte ainsi obtenus restent toutefois inférieurs aux spécifications préalablement définies.

Nous allons maintenant traiter un deuxième paramètre important : le temps de réaction de la chimie de collecte, soit, dans notre cas, la vitesse de collecte.

## 2.4.2 Vitesse de collecte

### 2.4.2.1 Protocole

La vitesse de collecte est sélectionnable via le logiciel de l'équipement VEE300. Le support de plaque tournant permet de travailler à des vitesses comprises entre 5 à 50  $\text{mm.s}^{-1}$ . Le robot ne maintient cependant pas la vitesse de rotation constante entre le début (bord) et la fin (centre) de la collecte comme l'illustre la figure 2.6. Ce phénomène est d'autant plus marqué et apparaît d'autant plus tôt que la vitesse de consigne est élevée. Par exemple, pour une vitesse de consigne de 6  $\text{mm.s}^{-1}$ , la vitesse est quasi constante jusqu'à ce que le bras se trouve à 20 mm du centre de la plaque tandis que dans le cas d'une vitesse de 18  $\text{mm.s}^{-1}$ , la vitesse de collecte décroît à partir de 60 mm. Dans cette étude, seul le premier tiers de la plaque (entre 93 et 75 mm depuis le centre de la plaque) a alors été balayé pour s'affranchir d'un impact potentiel de ce paramètre.



**Figure 2.6** – Evolution de la vitesse de collecte mesurée en fonction de la distance du bras par rapport au centre d'une plaque de 200 mm - vitesse de consigne fixée à 6, 12 et 18  $\text{mm.s}^{-1}$

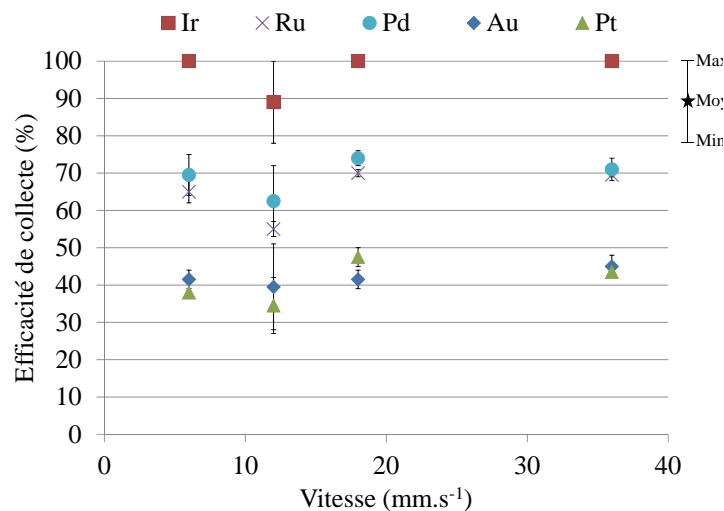
Des vitesses de 6, 12, 18 et 36  $\text{mm.s}^{-1}$  ont été sélectionnées afin d'avoir un large échantillonnage. Au-delà de 36  $\text{mm.s}^{-1}$ , la vitesse de rotation est telle que les forces de capillarité sont trop faibles pour permettre de maintenir la chimie de collecte au bout du bras robotisé : la chimie reste alors sur la plaque.

Des plaquettes jumelles ont été contaminées à  $10^{11} \text{at.cm}^{-2}$  à partir d'une même solution de contamination. Le temps de décomposition de l'oxyde a été fixé à 9 min. Comme seul le premier

tiers est balayé, une plaque supplémentaire a été contaminée puis analysée par LPD-ICPMS afin de servir de référence. Le taux de collecte a alors été calculé selon l'équation 2.4 définie dans la section 2.2.3.3. Pour chaque vitesse, trois plaques ont été analysées.

### 2.4.2.2 Résultats

La figure 2.7 présente l'efficacité de collecte en fonction des vitesses de collecte retenues. Les "barres d'erreur" présentent les valeurs minimales, maximales et le symbole la moyenne.



**Figure 2.7** – Impacts de la vitesse de balayage sur le taux de collecte des métaux nobles sur plaques contaminées par tournette à  $10^{11}$  at.cm<sup>-2</sup> - valeurs moyennes, minimales et maximales sur une population de 3 échantillons

Une chute du taux de collecte pour l'Ir et le Ru ainsi qu'une grande dispersion pour l'Ir sont observées pour une vitesse de 12 mm.s<sup>-1</sup>. Or l'Au et le Pt, qui présentent les plus faibles taux de collecte, ne semblent quant à eux pas autant impactés si ce n'est au niveau de la reproductibilité. Ces résultats tendraient donc à conclure qu'un incident a lieu au cours du test à 12 mm.s<sup>-1</sup> et donc ce point est à relativiser.

### 2.4.2.3 Discussion & Conclusions

En jouant sur la vitesse, nous nous attendions à obtenir une fluctuation de l'EC avec un optimum. En effet, à faible vitesse, le temps d'action de la chimie serait localement augmenté. La collecte devrait donc être favorisée. Cependant, le cycle de gravure/oxydation serait accentué. Cela entraînerait un appauvrissement prématuré en agents oxydants et gravants. Au cours de la collecte, son taux serait alors de moins en moins élevé avec potentiellement un re-dépôt des contaminants. A contrario, avec une forte vitesse de collecte, la chimie s'épuiserait moins vite mais l'action locale serait alors limitée. Contre toute attente, en tenant compte de la dispersion

des résultats, il ne semble pas se dégager de tendance franche. Soit la gamme de vitesse étudiée n'est pas assez large pour révéler une variation, soit les deux effets supposés se compensent, soit la vitesse n'est pas un facteur prépondérant dans l'EC.

Pour l'application industrielle, il serait donc très intéressant d'effectuer la collecte à  $36 \text{ mm.s}^{-1}$ . Cela permettrait une collecte en presque 5 min pour une plaque de 200 mm et presque 15 min pour une plaque 300 mm. Même si nous venons de démontrer que la vitesse ne semble pas impacter la collecte et qu'en terme d'industrialisation une vitesse de collecte rapide est plus intéressante, nous préférons retenir une vitesse de collecte plus faible de  $12 \text{ mm.s}^{-1}$ . Cette décision est essentiellement liée à la difficulté du robot du support de plaque à maintenir une vitesse constante entre le début et la fin de la collecte.

Nous constatons que les taux de collecte sont améliorés par rapport aux précédents tests (concentration en acides, temps de décomposition). En effet, en réduisant la surface de collecte à 30 % de la surface totale, les taux du Pd, de l'Au et du Pt augmentent de 10 à 20 %. Malgré cela, ils restent être inférieurs aux valeurs ciblées.

### 2.4.3 Conclusion

Nous venons d'étudier l'impact de deux paramètres de l'équipement de VPD-DC sur le taux de collecte.

- Dans le cas du temps de décomposition, le temps d'exposition aux vapeurs de 9 min a été retenu. De la sorte, le temps, le taux de collecte ainsi que la variabilité de collecte sont optimaux.
- Ensuite, la vitesse de collecte ne semble pas impacter le taux de collecte. Son étude a permis toutefois de mettre en avant que le robot permettant la rotation des plaques ne maintenait pas une vitesse constante au cours du balayage. Par ailleurs, le fait que la chimie de collecte soit maintenue par capillarité au bout du bras motorisé est problématique si nous cherchons à augmenter la vitesse de collecte. Une vitesse de  $12 \text{ mm.s}^{-1}$  a été sélectionnée.

Nous avons également dégagé un effet notable de la surface de collecte sur l'EC : en la réduisant, les taux de collecte de l'Au, Pd et Pt sont améliorés.

Dans la section suivante, une étude plus approfondie va nous permettre de proposer un mécanisme de collecte et de l'éprouver par des caractérisations physico-chimiques.

## 2.5 Calcul des limites de détection de la VPD-DC-ICPMS - surface et bord de plaque

### 2.5.1 Mode opératoire

Les limites de détection de la technique, notées LDD, sont la concentration minimale mesurable par l'équipement. Leurs déterminations sont réalisées à partir de plaques propres. Nous utilisons pour cela des plaques 200 mm de qualité MONITOR après leur nettoyage par un mélange de solutions chimiques HCl-O<sub>3</sub>.

Pour l'analyse en bord de plaque, la zone balayée comprend l'épaisseur et le pourtour de la plaque d'une largeur de 4 mm. Cette valeur a été déterminée en effectuant une collecte sur une plaque recouverte de Si amorphe. Suite au balayage par la chimie de collecte, le Si amorphe change de couleur, passage d'un gris opaque à un gris brillant, permettant facilement de repérer la zone analysée. Pour la surface, la partie considérée est comprise entre le centre et jusqu'à 7 mm du bord de la plaque. Les analyses en surface et en bord de plaque ne se chevauchent pas.

La VPD-DC a été réalisée dans des conditions optimisées justifiées dans la partie 2.3.3 pour la composition de la solution chimique de collecte et dans la partie 2.4 pour les conditions opératoires. Le temps de décomposition par les vapeurs de HF a été fixé à 9 min suivi de 2 min de séchage sous flux de N<sub>2</sub>. La vitesse de collecte a été prise égale à 12 mm.s<sup>-1</sup> aussi bien pour l'analyse du bord que de la surface des plaques. L'étalonnage de l'ICPMS a été réalisé entre 0,1 et 1 ppb. Les limites de détection de la VPD-DC-ICPMS ont été établies afin de traiter la répétabilité (même jour) et la reproductibilité (jour différent). L'échantillonnage a alors porté sur 12 plaques : trois plaques ont été analysées un même jour trois fois consécutivement et ceci a été reproduit trois fois supplémentaires à des jours différents, étalés sur plus d'un mois. Le panier de l'équipement de VPD-DC VEE300 Rigaku dans lequel elles ont été placées a également été changé pour chaque série d'analyses. La limite de détection est alors une valeur moyenne des mesures en prenant en compte un intervalle de confiance de "3  $\sigma$ ". De la sorte, nous souhaitons nous affranchir du bruit de fond de l'analyse et des fluctuations possibles liées à la propreté de l'ICPMS. Dans certains cas, la première analyse n'a pas été prise en compte, essentiellement dans le cas de l'Ag lors de l'analyse du bord de plaque, en cas de détection faible mais significative.

### 2.5.2 Résultats

Le tableau suivant 2.8 récapitule les limites de détection calculées selon la procédure précédemment définie pour le bord de plaque et la surface dans le cas d'une analyse sur plaques de 200 mm.

Les LDD pour le bord de plaque, de l'ordre de 10<sup>9</sup> at.cm<sup>-2</sup> sont plus élevées que celles de la surface, de l'ordre de 10<sup>8</sup> at.cm<sup>-2</sup>. Cette différence est due à la surface balayée qui est 10 fois plus importante dans le cas d'une analyse de surface que dans le cas d'une mesure en bord de la plaque de 200 mm.

Les LDD du Pt sont plus élevées que pour les autres éléments. En effet, les échantillons

**Tableau 2.8** – Limite de détection (en  $\text{at.cm}^{-2}$ ) de l'analyse par VPD-DC-ICPMS des métaux nobles en bord et surface de plaques de 200 mm

Élément ( $\text{at.cm}^{-2}$ )	Ag	Au	Ir	Pd	Pt	Ru
Surface ( $\times 10^8$ )	1	0,9	0,7	1	6	2
Bord de plaque ( $\times 10^8$ )	14	16	5	12	57	18

liquides sont introduits via un injecteur en Pt et le cône échantillonneur, premier cône de l'ICPMS après la torche plasma, est également en Pt. Ces deux composants de l'ICPMS sont alors partiellement attaqués par l'ER contenue à la fois dans les échantillons eux-mêmes, dans les solutions de rinçage de l'ICPMS et dans la solution d'étalonnage. Le bruit de fond de la mesure est alors plus élevé que pour les autres éléments compte tenu de la présence de Pt dans la chaîne d'analyse.

Ces sensibilités sont conformes aux attentes définies au début de ce chapitre. Pour les plaquettes de 300 mm, les LDD d'une analyse VPD-ICPMS de la surface et du bord de plaque sont obtenues en divisant respectivement par 2,4 et 1,6 celles mesurées pour les plaques de 200 mm. Ces facteurs correspondent aux rapports de surface respectifs de ces deux modes d'analyses.

## 2.6 Mécanismes physico-chimiques mis en jeu lors de la collecte

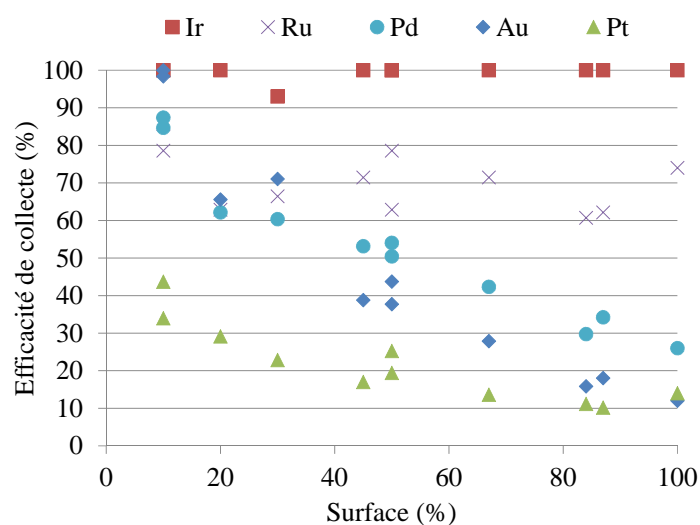
Dans cette partie, nous présentons les résultats des expériences mises en œuvre pour comprendre les mécanismes qui ont lieu pendant la collecte.

### 2.6.1 Evolution de l'efficacité de collecte en fonction de la surface balayée

Nous avons pu constater aussi bien dans la littérature qu'à partir de nos résultats expérimentaux que la concentration en acide que la solution chimique impacte fortement la collecte des éléments nobles. Nous avons alors voulu déterminer si la collecte était aussi efficace du début à la fin de celle-ci : nous avons alors considéré la proportion de surface de la plaque balayée lors de la collecte.

Pour cela, des plaques de 200 mm ont été contaminées à quelques  $10^{11}$   $\text{at.cm}^{-2}$  par tournette à partir d'une même solution de contamination. Une partie d'entre-elles a été analysée par VPD-DC dans les conditions optimisées : 9 min de décomposition en phase vapeur et vitesse de collecte de  $12 \text{ mm.s}^{-1}$ . Sur chaque plaque deux collectes ont été réalisées : une première, du bord de plaque à un rayon  $R$  et une seconde, du rayon  $R$  au centre de la plaque. Ainsi, en modulant la valeur de  $R$ , nous obtenons quatre couples de surface : 10 %/90 %, 20 %/80 %, 30 %/70 % et 50 %/50 %. La valeur du taux de collecte à 10 % est très intéressante. En effet, elle correspond à la surface balayée lors d'une analyse de bord de plaque de 200 mm. Elle a permis ainsi de déterminer l'efficacité de la collecte pour ce type d'analyse. Une seule plaque pour chaque couple a été balayée ainsi. Comme la contamination par tournette est homogène, nous avons utilisé une plaque jumelle analysée par LPD-ICPMS comme référence. Le taux de collecte a alors été calculé selon l'équation 2.4 définie dans la section 2.2.3.3.

La figure 2.8 présente les taux de collecte en fonction de la proportion de la surface balayée.



**Figure 2.8** – Impact de la surface balayée sur le taux de collecte des métaux nobles à partir de plaques contaminées par tournette à  $10^{11}$   $\text{at.cm}^{-2}$

## CHAPITRE 2. Analyse des métaux nobles par VPD-DC-ICPMS

Les collectes de l'Ir et du Ru ne sont pas influencées par la proportion de la surface balayée. Leurs taux de collecte se situent toujours aux alentours de, respectivement, 95 % et 80 %.

Pour les trois autres éléments, quand la proportion de surface balayée diminue, le taux de collecte augmente de manière monotone et significative. La collecte du Pd passe de 25 à 85 %, celle de l'Au de 15 à 95 % et enfin celle du Pt de 15 à 40 %. Nous pouvons en conclure qu'au début de la collecte, la chimie est efficace et permet la collecte d'environ 90 % de la contamination totale (tout élément confondu) présente sur la plaque. Cependant, en fin de collecte, nettement moins de 50 % de la contamination totale est récupérée. Nous pouvons faire donc deux hypothèses :

- soit la chimie de collecte perd de son efficacité au cours du balayage en raison d'une consommation de ses constituants par l'interaction constituants-Si et/ou constituants-contaminants.
- soit elle perd de sa capacité de dissolution en cours de collecte et les contaminants se re-déposent en surface et/ou ne sont plus collectés.

La première hypothèse vis à vis de l'interaction constituants-Si pourrait être en partie écartée. En effet, nous avons montré plus tôt que la vitesse de collecte n'influencait pas de manière notable l'efficacité de collecte. Nous pouvons par ailleurs écarter le phénomène de saturation de la chimie de collecte en contaminants. Effectivement, nous observons une évolution monotone décroissante quand la surface balayée augmente. En cas de phénomène de saturation, un décrochage dans l'évolution aurait dû être observé. De plus, des concentrations bien supérieures à  $10^{11}$  at.cm<sup>-2</sup> sont analysables par cette technique.

Il apparaît qu'en réduisant la proportion de surface balayée, il est possible d'atteindre des taux de collecte très prometteurs pour l'Au et le Pd permettant de répondre aux spécifications prédéfinies, en plus de l'Ir et le Ru. Le taux de collecte du Pt est également amélioré bien que toujours inférieur taux fixé dans le cahier des charges. Cependant, une collecte sur une fraction de la surface de la plaque présente des limites en terme d'applications industrielles. Si nous nous plaçons dans le cas le plus favorable en terme de taux de collecte soit 10 % de surface analysée ; cela doublerait le temps de collecte, conduirait à effectuer 10 analyses ICPMS pour couvrir toute la surface de la plaque et diminuerait d'une décade les limites de détection.

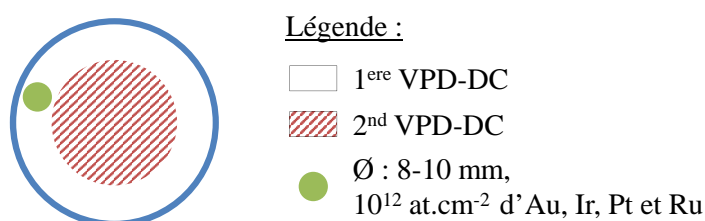
Pour compenser cette limitation, au lieu de réduire la proportion de surface balayée, nous pourrions augmenter le volume de la chimie de collecte. Ceci entraînerait des limites de détection plus hautes, mais conduirait à un taux de collecte plus important. L'équipement Rigaku VEE300 sur lequel les expériences ont été effectuées ne permet cependant pas de modifier le volume de la chimie de collecte. Il n'a donc pas été possible d'évaluer ce paramètre. Comme la surface de contact entre la chimie de collecte et le silicium serait plus importante, il serait possible de réduire le nombre de tours nécessaires pour balayer la surface de la plaque et ainsi de réduire le temps de collecte.

Nous venons de montrer que la chimie de collecte perdait de son pouvoir au cours du balayage. Différentes hypothèses ont été énoncées et nous allons chercher à les vérifier. Nous allons commencer par évaluer si un phénomène de re-dépôt de la contamination initialement

dissoute a lieu au cours de la collecte.

## 2.6.2 Etude du re-dépôt de la contamination pendant la collecte

Afin de démontrer l'existence ou non d'un phénomène de re-dépôt, nous avons utilisé la technique de contamination par pipette, décrite dans la partie 2.2.2.2. Pour pouvoir utiliser le TXRF comme moyen de contrôle, les concentrations en Au, Ir, Pt et Ru ont été choisies de sorte à obtenir une contamination surfacique de l'ordre de  $10^{12}$  at.cm<sup>-2</sup>. Un volume de 10  $\mu$ L, préparé à partir des solutions mono-élémentaires, est déposé sur une plaque de Si neuve puis a été analysé par TXRF à l'aide d'un Rigaku VEE300 et par diffusion de la lumière à l'aide d'un SP1 du fournisseur KLA Tencor. Ensuite, une première collecte par VPD-DC est réalisée sur la totalité de la surface (zone blanche et zone hachurée blanc et rouge sur la figure 2.9). Les contaminants sont alors collectés depuis la zone contaminée (disque plein sur la figure). Si un phénomène de re-dépôt existe, il a alors lieu entre la zone contaminée et le centre de la plaque. Une seconde analyse par TXRF et SP1 est effectuée pour contrôler que la première collecte par VPD-DC est bien effective. Enfin, une seconde collecte par VPD-DC est effectuée en excluant cette fois la couronne comprenant la partie contaminée, donc en collectant uniquement la zone hachurée sur la figure. Nous ne nous attarderons pas ici sur l'efficacité de collecte d'une telle contamination. Ce sujet sera abordé plus tard dans la partie 2.6.5.1.

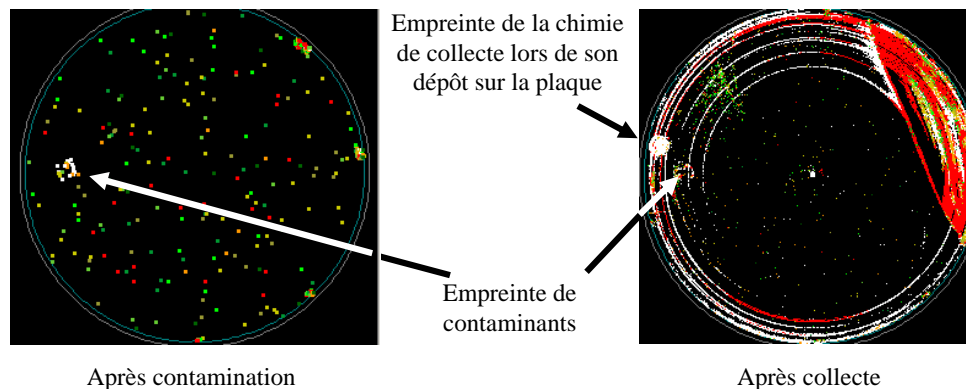


**Figure 2.9** – Schéma de la procédure utilisée pour révéler la présence de re-dépôt de la contamination pendant la collecte à partir d'une plaque contaminée par pipette

Après la première collecte par VPD-DC, l'analyse par SP1 ne détecte rien qui puisse s'apparenter à un re-dépôt comme nous pouvons le voir sur la figure 2.10. Nous pouvons ajouter que cette technique n'apparaît pas pertinente pour répondre à notre question. Les cartographies sont entachées de contributions diverses. Par exemple, les cercles blancs concentriques sont dus au passage de la chimie. En effet, ils sont présents dès le début de la collecte. La zone en haut à droite au niveau du bord de plaque après collecte a été attribuée à la pince utilisée pour transférer les plaques d'un panier à un autre. Toutefois, une empreinte nette de contaminants est toujours présente après collecte et met bien en évidence que la contamination n'est pas collectée en totalité.

Les analyses TXRF sont également aveugles. En effet, nous nous trouvons en-dessous des limites de détection de la technique. Les résultats des mesures ICPMS sont positifs. Ramenés à la surface, plusieurs  $10^{11}$  at.cm<sup>-2</sup> sont détectés pour les quatre éléments. La contamination





**Figure 2.10** – Cartographies SP1 réalisées sur une plaque contaminée par pipette après l'étape de contamination et après la collecte - code couleur en fonction de la taille des défauts comprise entre 0,120 et 0,418  $\mu\text{m}$

déposée par pipette a donc été en partie collectée ce qui est cohérent avec les cartographies SP1.

Suite à la seconde collecte VPD-DC, les mesures ICPMS ne montrent pas de contamination dans la zone hachurée, zone de la plaque où le re-dépôt devrait être favorisé suite à la diminution du pouvoir de collecte de la chimie.

Le re-dépôt dont l'hypothèse a été proposée dans la section 2.6.1, aurait été de l'ordre de quelques  $10^{11}$   $\text{at.cm}^{-2}$  pour l'Au et le Pt notamment. Il aurait donc dû être détecté aussi bien par mesures TXRF que par analyses ICPMS dans la zone hachurée. Les résultats de cette étude montrent alors que :

- soit le phénomène de re-dépôt est tel qu'il est inférieur à quelques  $10^8$   $\text{at.cm}^{-2}$ , limite de détection de l'analyse de VPD-DC-ICPMS, et donc négligeable par rapport à la contamination initiale,
- soit il est inexistant.

Quoi qu'il en soit, la perte d'efficacité de collecte n'est donc pas due à un phénomène de re-dépôt de la contamination au cours de la collecte.

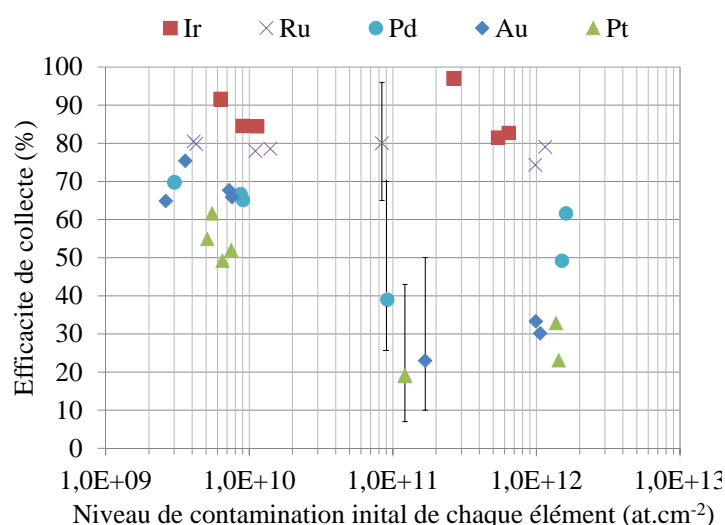
La perte d'efficacité de collecte au cours de celle-ci pourrait être liée à l'épuisement des constituants de la chimie dû à son interaction avec les contaminants. Nous allons maintenant nous intéresser à l'impact de la concentration en contaminants nobles sur le taux de collecte. Nous allons distinguer le cas d'une contamination par tournette, bain, par pipette et par jets d'encre pour également évaluer l'impact que peut avoir la nature de la contamination.

### 2.6.3 Impact de la concentration en contaminants - cas d'une contamination par tournette

#### 2.6.3.1 Evaluation du taux de collecte en fonction de la concentration

Des plaques ont été contaminées entre  $10^9$  et  $10^{12}$   $\text{at.cm}^{-2}$ , soit une décade au-dessus des limites de détection de la mesure VPD-DC-ICPMS, à partir des solutions mono-élémentaires en Ir, Ru, Pd, Au et Pt. Pour les concentrations comprises entre  $10^9$   $\text{at.cm}^{-2}$  et  $10^{10}$   $\text{at.cm}^{-2}$ , trois collectes successives par VPD-DC ont été effectuées et l'EC a été calculée selon l'équation 2.6 décrite à la section 2.2.3.4. Pour des contaminations supérieures à  $10^{11}$   $\text{at.cm}^{-2}$ , une collecte par LPD a suivi celle par VPD-DC. L'EC a alors été déterminée selon l'équation 2.4 définie dans la section 2.2.3.3. Les paramètres de collecte par VPD-DC sont ceux optimisés : 9 min pour la décomposition, 2 min de séchage, 12  $\text{mm.s}^{-1}$  pour la vitesse de collecte et toute la surface de plaque de 200 mm est analysée.

La figure 2.11 présente la variation de l'efficacité de collecte en fonction du niveau de contamination de chaque élément métallique. Dans le cas des valeurs à  $10^{11}$   $\text{at.cm}^{-2}$ , pour lesquelles nous avons un échantillonnage plus important ( $> 10$  plaques), les "barres d'erreurs" représentent les valeurs minimales et maximales obtenues dans de telles conditions de collecte. Dans le cas des autres concentrations, les mesures réalisées sont directement présentées.



**Figure 2.11** – Impact sur le taux de collecte de la concentration en contaminants métalliques nobles apportés par tournette de  $10^9$  à  $10^{11}$   $\text{at.cm}^{-2}$  - les "barres d'erreurs" représentent les valeurs minimales et maximales dans le cas d'une contamination à  $10^{11}$   $\text{at.cm}^{-2}$ , pour les autres concentrations toutes les données sont présentées

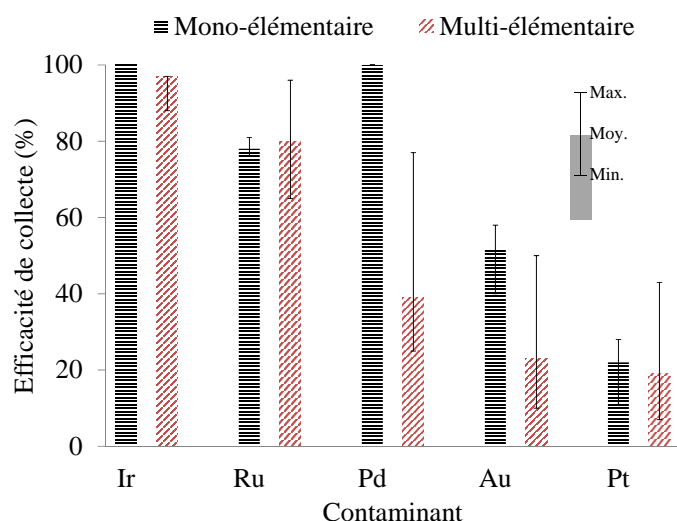
Nous observons toujours la même tendance : le Ru et l'Ir sont les éléments très bien collectés et présentent un taux supérieur à 80%. Nous remarquons également que le taux de collecte ne varie pas avec le niveau de la contamination. Pour les éléments plus sensibles, dans le cas du Pd, aucune tendance ne se dégage clairement. Toutefois, nous notons des taux de collecte

élevés (60-70 %) pour les plus faibles concentrations. Le taux de collecte de l'Au est amélioré de 40 %, celui du Pt de 30 % lorsque les niveaux de contamination atteints sont inférieurs à  $10^{10}$  at.cm<sup>-2</sup>.

La collecte des éléments difficiles à collecter est significativement meilleure lorsqu'ils sont moins concentrés. Cela illustre bien un appauvrissement du pouvoir de collecte à cause des contaminants.

Une autre façon de confirmer cette observation est d'évaluer l'EC pour des plaques contaminées avec un seul élément à la fois. Un nouveau lot de trois plaques a alors été contaminé par tournette avec  $10^{11}$  at.cm<sup>-2</sup> d'Au, de Pt, d'Ir ou de Ru. Les plaques ont été dans un premier temps analysées par VPD-DC selon les paramètres optimisés puis par LPD. L'EC a alors été calculée selon l'équation 2.5 définie dans la partie 2.2.3.3.

L'histogramme de la figure 2.12 compare les taux de collecte dans le cas de plaques contaminées de manière multi-élémentaires ou mono-élémentaires à  $10^{11}$  at.cm<sup>-2</sup>. Les "barres d'erreur" représentent les valeurs minimales et maximales recueillies au cours de toutes les mesures effectuées (plus de 10), étalées sur plusieurs semaines.



**Figure 2.12** – Valeurs moyenne, minimale et maximale des taux de collecte pour des plaques contaminées par tournette en métaux nobles avec un seul ou cinq éléments à  $10^{11}$  at.cm<sup>-2</sup> - population de plus de 10 échantillons

Tout d'abord, nous constatons que les éléments qui sont en temps normal très bien collectés, ne le sont pas mieux dans le cas d'une contamination mono-élémentaire. Par contre, dans le cas du Ru, la variabilité du taux de collecte est divisée par 5. Ensuite, la collecte du Pd augmente de près de 60 % pour atteindre un taux de 100 % et sa variabilité est très fortement réduite lorsqu'il est le seul contaminant présent sur la plaque. Dans le cas de l'Au, 30 % sur le taux de collecte sont gagnés par rapport à une plaque multi-élémentaire et sa variabilité est améliorée d'un facteur deux. Pour le Pt, le taux de collecte n'augmente pas de manière significative. Toutefois, les variabilité sont divisées par deux.

Dans le cas d'une contamination multi-élémentaire à  $10^{10}$  at.cm<sup>-2</sup> par éléments, la contamination totale présente sur la plaque avoisine  $10^{11}$  at.cm<sup>-2</sup>. Il est donc possible de comparer les rendements de collecte pour ce type de plaque présentés sur la figure 2.11 avec ceux obtenus dans le cas d'une contamination mono-élémentaire à  $10^{11}$  at.cm<sup>-2</sup> présentés dans la figure 2.12. L'ensemble des éléments présente des taux de collecte similaires mis à part le Pt. En effet, pour une contamination mono-élémentaire en Pt, l'EC est d'environ 25 % tandis que pour du multi-élémentaire à  $10^{10}$  at.cm<sup>-2</sup>, elle est d'au moins 50 %. Ceci signifie qu'il est plus difficile de collecter du Pt à  $10^{11}$  at.cm<sup>-2</sup> que 5 éléments dont du Pt à  $10^{10}$  at.cm<sup>-2</sup>.

Ces deux expériences montrent que la chimie de collecte perd de son efficacité avec la concentration des contaminants. Par ailleurs, ils prouvent qu'il y a consommation de la chimie par les constituants. Cette perte du pouvoir de collecte semble être fonction de la concentration totale en métaux nobles. Dans le cas du Pt, nous confirmons qu'il est plus difficile à collecter. Le taux de collecte apparaît être lié à sa propre concentration.

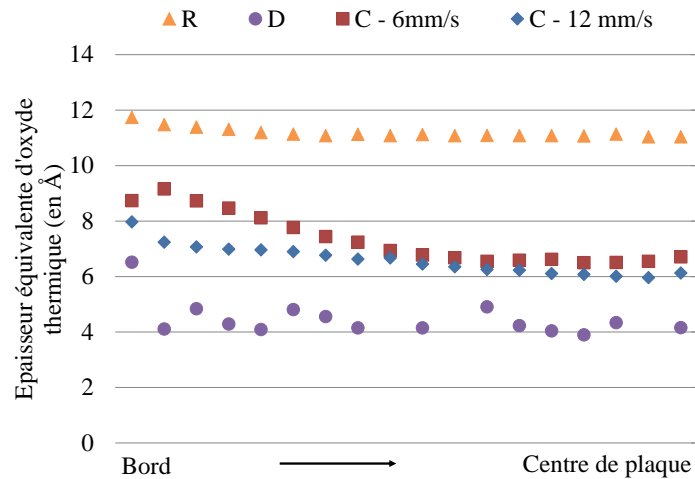
La perte d'efficacité de collecte pourrait également s'expliquer par l'interaction entre la chimie et le substrat. Cette hypothèse avait été partiellement réfutée par l'étude sur l'impact de la vitesse de collecte. Nous avons démontré que dans l'éventail de vitesses étudiées, l'efficacité de collecte n'était pas impactée de manière significative. Nous avons tout de même souhaité confirmer cette hypothèse. Pour cela, nous avons évalué l'état de surface du substrat et son évolution au cours de l'étape de collecte. Nous avons alors effectué des mesures par ellipsométrie par lesquelles nous allons commencer, des analyses AFM et des observations par MEB. Si la concentration d'un des produits de réaction, par exemple, varie au cours de la collecte, cela pourrait donc impacter l'oxyde formé et l'état de surface du Si.

### 2.6.3.2 Suivi par ellipsométrie de l'évolution de l'épaisseur d'oxyde au cours de la collecte

Les mesures ont été réalisées sur des plaques non contaminées afin d'évaluer l'impact de la chimie seule sur la formation de l'oxyde chimique et également sur plaques contaminées par tournette pour évaluer l'influence de la présence de contaminants. Dans ce second cas, un premier lot de plaques a été contaminé à  $10^{10}$  at.cm<sup>-2</sup> et  $10^{11}$  at.cm<sup>-2</sup> avec les 5 éléments d'étude. Un second lot de plaques n'a été contaminé qu'avec de l'Au ou de l'Ir à  $10^{11}$  at.cm<sup>-2</sup>, deux cas extrêmes, afin de comparer le comportement entre un élément facilement et un élément difficilement collecté.

Les analyses ont alors faites avant et après l'étape de contamination si contamination il y a, après décomposition et après collecte. Une mesure sur plaque neuve sans traitement chimique a également été ajoutée afin de servir de référence. Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un ellipsomètre Rudolph RUSS300A sur le diamètre des plaques en 49 points avec une exclusion de 6 mm en bord. Seule la moitié est présentée car symétrique par rapport au centre de la plaque.

**Cas de plaques non contaminées :** La figure 2.13 compare l'épaisseur d'oxyde d'une plaque non contaminée après décomposition - nommé "D", après collecte avec une vitesse de collecte de 6 - "C - 6 mm/s"- et 12  $\text{mm.s}^{-1}$  - "C - 12 mm/s". Une plaque de référence neuve et n'ayant pas subi de traitement chimique - R - a été ajoutée afin d'évaluer la désoxydation et réoxydation.



**Figure 2.13** – Mesure d'épaisseur d'oxyde par ellipsométrie sur des plaques non contaminées, sur une plaque de référence sans traitement chimique - R, sur des plaques après décomposition - D - et après collecte à  $6 \text{ mm.s}^{-1}$  - C - 6 mm/s - ou  $12 \text{ mm.s}^{-1}$  - C - 12 mm/s

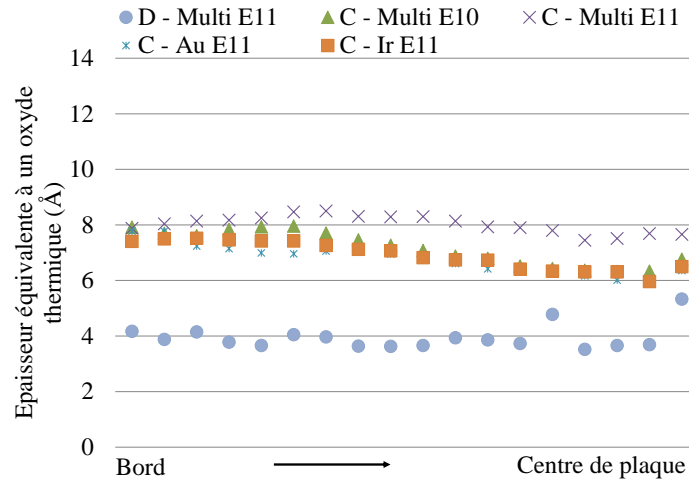
La phase de désoxydation conduit bien au retrait total de l'oxyde natif présent caractérisé par le chute de l'épaisseur de 11 (plaque de référence sans traitement chimique appliqué) à 4 Å. Suite au passage de la chimie de collecte, nous observons une épaisseur d'oxyde supérieure à 4 Å. Pour rappel (c.f. partie 2.4.1.2), une épaisseur d'oxyde de 4 Å correspond à la réponse ellipsométrique sur une plaque de Silicium désoxydée. La chimie de collecte entraîne alors une re-oxydation du Si. Celle-ci est plus importante au bord de la plaque, soit au début, qu'au centre, soit à la fin de la collecte. Elle est également favorisée par une vitesse de collecte plus lente.

Ces deux observations illustrent parfaitement bien la réduction du pouvoir oxydant de la goutte. En effet, si nous étions en présence d'une diminution du pouvoir gravant, nous aurions eu une augmentation d'épaisseur et non une diminution. Cependant, même en fin de balayage, la chimie continue à oxyder le Si car nous n'atteignons jamais les 4 Å, témoin de la présence de Si nu.

Il est possible d'interpréter différemment ces variations. L'oxyde formé en bord et centre de plaque pourrait ne pas présenter les mêmes caractéristiques chimiques. Ceci se traduirait par une réponse du signal ellipsométrique différente entre le centre et le bord de la plaque. Cependant, en considérant que le taux de collecte diminue avec la surface balayée, nous pensons plutôt à un appauvrissement du pouvoir de collecte au cours du procédé VPD-DC.

**Cas de plaques contaminées :** Nous nous intéressons dans cette partie à l'évolution de l'épaisseur de l'oxyde dans le cas des plaques contaminées par tournette. Les résultats sont

présentés dans la figure 2.14. Nous comparons ici la réponse ellipsométrique de plaques contaminées avec les cinq éléments à  $10^{11}$  at.cm<sup>-2</sup> et décomposées - nommé "D - Multi E11" - à des plaques balayées à  $6\text{mm.s}^{-1}$  par la chimie et contaminées avec les cinq éléments à  $10^{10}$  at.cm<sup>-2</sup> - "C - Multi E10" - ou à  $10^{11}$  at.cm<sup>-2</sup> - "C - Multi E11" - ou avec seulement de l'Au à  $10^{11}$  at.cm<sup>-2</sup> - "C - Au E11" - ou enfin avec seulement de l'Ir à  $10^{11}$  at.cm<sup>-2</sup> - "C - Ir E11".



**Figure 2.14** – Mesure d'épaisseur d'oxyde par ellipsométrie sur plaques contaminées par tournette à  $10^{11}$  at.cm<sup>-2</sup> après décomposition - nommé "D - Multi E11", sur des plaques après collecte à  $6\text{mm.s}^{-1}$  et contaminées avec les cinq éléments à  $10^{10}$  at.cm<sup>-2</sup> - "C - Multi E10" - ou à  $10^{11}$  at.cm<sup>-2</sup> - "C - Multi E11" - avec de l'Au à  $10^{11}$  at.cm<sup>-2</sup> - "C - Au E11" - et avec de l'Ir à  $10^{11}$  at.cm<sup>-2</sup> - "C - Ir E11"

La plaque désoxydée "D - Multi E11" présente une épaisseur résiduelle de 4 Å, épaisseur mesurée dans le cas de plaque non contaminée illustrée dans la figure 2.13. Comme nous sommes dans le cas de la plaque la plus contaminée, nous considérons qu'il en est de même pour les autres plaques : suite à la décomposition, l'ensemble des plaques contaminées ont été désoxydées.

Après collecte, nous mesurons en bord de plaque un oxyde de 8 Å. L'épaisseur décroît pour atteindre en fin de collecte une épaisseur de 6 Å dans le cas des plaques "C - Multi E10", "C - Ir E11" et "C - Au E11". Ces trois plaques présentent une contamination totale équivalente. Pour la plaque "C - Multi E11", l'épaisseur croît légèrement (1 Å) à mi-collecte avant de diminuer et de se stabiliser à 8 Å.

La présence de la contamination en surface de plaque favorise le phénomène de ré-oxydation. Ce phénomène est d'autant plus fort que la concentration est importante. Par contre, la réoxydation ne semble pas être liée à un élément en particulier.

Afin d'évaluer l'impact de la présence de la contamination métallique noble sur le signal ellipsométrique, nous avons simulé les contaminants par une hausse de la rugosité en surface. Les résultats de la simulation (non représentés) montrent que la contamination métallique est trop peu concentrée pour altérer de manière significative le signal ellipsométrique. La différence d'épaisseur entre plaques contaminées et non-contaminées n'est alors pas due à un impact de

la présence de la contamination sur le signal.

L'oxydation supplémentaire (par rapport à l'oxydation provoquée par la solution chimique) peut alors être expliquée de la manière suivante. Pendant la collecte, les contaminants métalliques réagiraient avec le Si mis à nu pendant la phase de décomposition [54]. Ceci conduirait à la formation d'un oxyde additionnel selon la réaction d'oxydo-réduction entre l'ion métallique et le Si, réaction présentée dans la partie 2.2.2.4 pour la contamination par bain. A des contaminations totales inférieures à  $10^{11}$  at.cm<sup>-2</sup>, l'oxydation du Si aurait également lieu. Compte tenu de la faible concentration, une différence n'est tout simplement pas significative et mesurable par ellipsométrie. Nous obtenons alors une épaisseur similaire à celle d'une plaque non contaminée. Nous observons une diminution d'épaisseur d'oxyde entre le bord et le centre de la plaque ou variation des indices ellipsométriques due à une altération chimique de l'oxyde formé et non à la présence de la contamination métallique, phénomènes similaires sur plaque non contaminée.

Ces résultats montrent que la contamination tout aussi bien que la chimie de collecte conduisent à la re-oxydation du Si. Alors que la collecte se déroule, un cycle d'oxydation/gravure se met en place et qui se dégrade peu à peu. Les produits actifs de la chimie de collecte sont consommés au fur et à mesure. Ceci contribue alors à la chute du pouvoir de collecte et pourrait expliquer la tendance observée sur la figure 2.8 relative à la perte d'efficacité de collecte en fonction de la surface balayée.

### 2.6.3.3 Observations de l'état de surface par AFM et MEB au cours de la collecte

Des mesures AFM 3D et 2D à l'aide d'un Digital Instrument (maintenant Brücker) D500 ont été réalisées à différentes étapes clés sur des plaques de référence ou contaminées multi-élémentaires entre 1 et  $2 \cdot 10^{12}$  at.cm<sup>-2</sup> pour chaque élément (figure 2.15), soit une contamination totale en surface de plaque de  $1 \cdot 10^{13}$  at.cm<sup>-2</sup>. Les rugosités RMS<sup>5</sup> sont calculées sur la totalité de la surface analysée ( $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ ). L'analyse a été réalisée en mode "tapping".

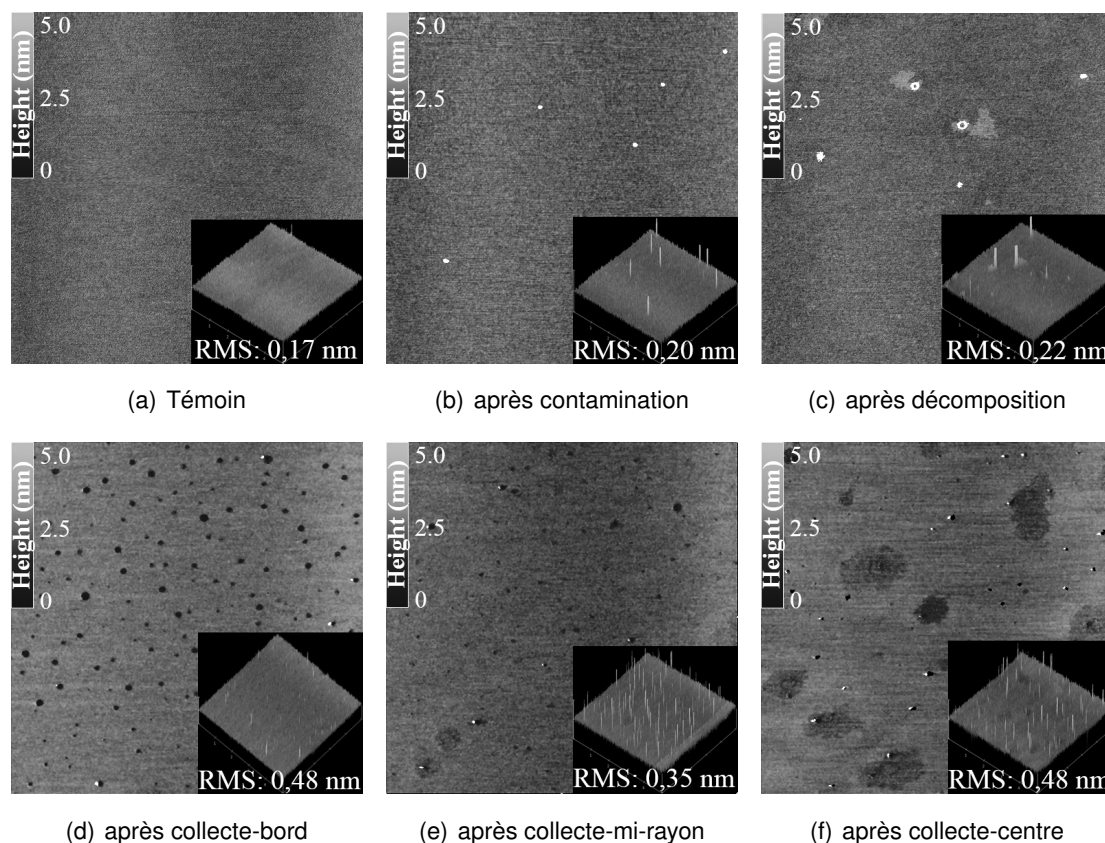
A partir de l'étape de contamination (figure 2.15(b)), des aiguilles sur les images 3D ou des points blancs en 2D apparaissent. Les observations MEB en mode SE<sup>6</sup>, obtenues à partir des mêmes plaques avec un microscope électronique à balayage S5500, permettent de distinguer plusieurs formes différentes. Après décomposition, la contamination aurait la forme d'un résidu plat et allongé (figure 2.16(a)) tandis qu'après collecte les particules seraient sphériques (figure 2.16(c)).

En faisant l'hypothèse qu'elles forment des sphères de 80 à 100 nm de diamètre, comme observé sur les images MEB (figure 2.16(c)) et d'après la concentration des aiguilles sur les clichés AFM, nous pouvons remonter à une concentration en éléments métalliques de ces particules de l'ordre de  $10^{13}$  at.cm<sup>-2</sup> à  $10^{14}$  at.cm<sup>-2</sup>. La contamination initiale présente en surface des plaques analysées est de quelques  $10^{13}$  at.cm<sup>-2</sup> - cinq éléments à  $10^{12}$  at.cm<sup>-2</sup> chacun. Les concentrations théorique et calculée à partir des particules visibles sur les clichés AFM et MEB sont donc cohérentes. Le contraste entre les particules et le substrat de Silicium

---

5. pour Root Mean Square

6. pour Secondary Electron



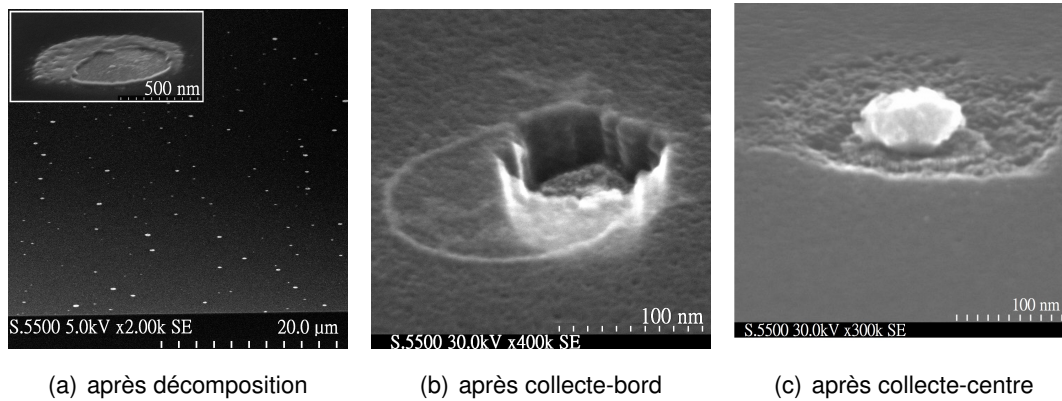
**Figure 2.15** – Images AFM de  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$  en mode "tapping" sur une plaque témoin non contaminée (a), sur une plaque contaminée multi-élémentaire à plusieurs  $10^{12}$   $\text{at.cm}^{-2}$  après contamination (b), après décomposition (c) et après collecte au bord (d), à mi-rayon (e) et au centre de la plaque (f)

sur les clichés MEB révèlent que les particules sont constituées d'éléments de masses plus lourdes que celle du Si.

Ces deux observations permettent de confirmer que nous sommes en présence d'une contamination métallique et non d'une contamination organique, par exemple, en provenance des boîtes d'échantillons. Ces aiguilles pourraient être attribuées à des agglomérats de contaminants métalliques tels que des sels compte tenu de la technique utilisée pour contaminer les échantillons.

Les rugosités RMS pour chacune des trois plaques (plaque témoin, après contamination et après décomposition) sont assez similaires. Elles sont d'ailleurs caractéristiques d'une plaque de Si. Ceci indique que les étapes de contamination et de décomposition n'altèrent pas de manière significative la surface. Nous pouvons également ajouter que les contaminants ne semblent pas réagir avec le Si pendant l'étape de décomposition selon la réaction 2.1 définie dans la partie 2.2.2.4. Auquel cas, en présence des vapeurs de HF, des trous dans le matériau seraient formés par la gravure de l'oxyde ainsi formé. La collecte de la contamination pourrait alors être due à une dissolution de la contamination par la chimie ou également provoquée par un décollement de celle-ci lors de la gravure de l'oxyde par le HF [55, 56].





**Figure 2.16** – Clichés MEB en mode SE de particules métalliques en surface de plaques contaminées multi-élémentaires par tournette à plusieurs  $10^{12}$  at.cm<sup>-2</sup> a) après décomposition, après collecte b) en bord et c) centre de plaque

Par contre, l'étape de collecte entraîne une augmentation significative de la rugosité. Une rugosité RMS de 0,22 nm est mesurée après décomposition. Après collecte, la rugosité RMS augmente et atteint 0,35 nm. Ceci est corrélé avec l'apparition de points noirs et de tâches sombres plus étendues (figure 2.15(d) à 2.15(f)). D'après les clichés MEB (figure 2.16(b)), les points noirs observés par AFM sont des trous de 60 à 160 nm de profondeur. Les résultats des mesures ellipsométriques sur plaques contaminées et balayées par la chimie avaient mis en avant la formation d'un oxyde induit par la contamination métallique. Ces trous résultent de la gravure par le HF contenu dans la chimie de collecte de cet oxyde induit.

Entre les clichés en bord (figure 2.15(d)) et en centre (figure 2.15(f)) de plaque, nous observons que la concentration des trous diminue au centre. Dans le même temps, l'effet inverse pour la concentration en aiguilles est relevé. Ces observations sont en adéquation avec la perte du pouvoir de collecte au cours du balayage de la plaque par la chimie. La chimie peut dissoudre et collecter de moins en moins de contaminants lors de la collecte, laissant de plus en plus de contaminants en surface de Si. Les aiguilles et les trous coexistent à la fin de la collecte témoignant de la perte du pouvoir de collecte et non d'une saturation de la goutte ou d'un re-dépôt de la contamination. Ceci corrobore les tendances observées par ellipsométrie.

Les mesures d'épaisseur d'oxyde par ellipsométrie et l'analyse de l'état de surface par AFM et MEB montrent et confirment qu'il y a :

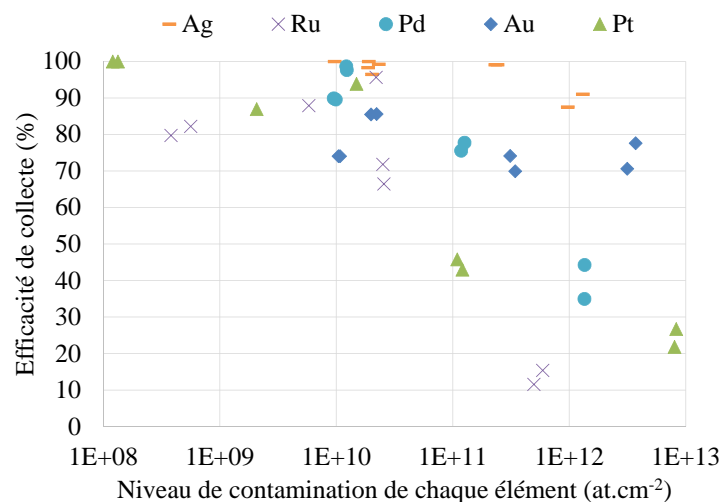
- une interaction entre la chimie et le Si,
- la contamination par tournette à une concentration de  $10^{12}$  at.cm<sup>-2</sup> entraîne la formation d'agrégat de taille nanométrique,
- que la contamination est plus efficacement collectée par la chimie en début qu'à la fin,
- et enfin, l'efficacité de la collecte n'est pas simplement due à la dissolution de la contamination par la chimie mais elle est également aidée par le phénomène de décollement grâce à la présence de HF dans la goutte de collecte qui grave l'oxyde induit par la contamination comme l'ont proposé Fontaine et al. [27].

### 2.6.4 Impact de la concentration en contaminants - cas d'une contamination par bain

Dans les parties précédentes, nous avons essentiellement étudié la contamination déposée sur un fin oxyde natif par tournette. Les métaux étant adsorbés en surface de  $\text{SiO}_2$ , cela conduirait à une forme ionique des métaux nobles tels que des sels métalliques [43]. Nous avons alors cherché à déterminer quel impact pouvait avoir une autre forme de la contamination sur le taux de collecte. Parmi les techniques possibles à mettre en œuvre, nous nous sommes tournés vers la contamination sur Si nu par bain. Dans ce cas, les ions métalliques dissous seraient en contact avec le Si nu et devraient donc se réduire. Ceci peut être représentatif d'une contamination ayant lieu pendant une étape de nettoyage humide.

#### 2.6.4.1 Détermination de l'efficacité de collecte en fonction de la concentration

Les plaques sont plongées dans un bain contenant du HF dilué. Le bain est contaminé à partir des solutions mono-élémentaires d'Ag, Au, Pd, Pt et Ru de sorte à avoir une concentration en métaux nobles de quelques  $10^8$  à  $10^{13}$   $\text{at.cm}^{-2}$ . Le HF permet de retirer l'oxyde natif présent en surface. Les plaques sont ensuite rincées à l'EDI puis séchées sous une flux de  $\text{N}_2$ . Elles sont ensuite analysées de manière standard par VPD-DC. Pour des concentrations en métaux nobles supérieures à  $10^{11}$   $\text{at.cm}^{-2}$ , le taux de collecte est calculé selon l'équation 2.5 présentée dans la section 2.4 et pour des niveaux inférieurs à  $10^{11}$   $\text{at.cm}^{-2}$  selon l'équation 2.6 définie dans la section 2.2.3.4. Les résultats sont présentés dans la figure 2.17.



**Figure 2.17** – Taux de collecte des métaux nobles dans le cas d'une contamination multi-élémentaire réalisée en bain de HF dilué pour des niveaux de  $10^8$   $\text{at.cm}^{-2}$  à  $10^{12}$   $\text{at.cm}^{-2}$  - collecte effectuée sur toute la surface à  $12 \text{ mm.s}^{-1}$

L'Ag est très bien collecté :  $> 90\%$ , nous observons une légère augmentation du taux de collecte quand la concentration en contaminants diminue. Ceci montre que même s'il est très bien collecté, il est sensible à la concentration de contaminants. L'Au présente une EC de  $80\%$  et ce quelque soit le niveau de contamination initiale de la plaque. Le Ru, le Pd et le Pt sont for-

tement impactés par le niveau de contamination. Leur taux de collecte augmente d'environ 20 % pour une contamination de  $10^{12}$  at.cm<sup>-2</sup> à plus de 70 % pour une concentration de  $10^{10}$  at.cm<sup>-2</sup>.

Les taux de collecte de l'Au sont ici différents. En effet, d'une part, ils n'atteignaient un tel taux de collecte de 80 % sur plaque contaminée par tournette que pour une contamination de  $10^9$  at.cm<sup>-2</sup>. D'autre part, sa collecte sur plaque contaminée par bain n'est pas fonction de la concentration en contaminants.

Ensuite, le comportement du Ru est également différent. Dans le cas d'une contamination par bain, l'efficacité de la collecte dépend de la concentration en contaminants alors que pour une contamination par tournette le taux de collecte est de 75-80 % quelque soit la concentration.

Pour le Pt et le Pd, l'évolution du taux de collecte entre une contamination par bain et une contamination par tournette est similaire.

Enfin, à niveau de contamination équivalent, de manière globale, les taux de collecte mesurés pour une contamination par bain sont supérieurs à ceux obtenus pour une contamination par tournette.

Afin de tenter d'expliquer ces différences, des mesures par AFM et ellipsométrie ont été réalisées. Nous allons commencer par étudier le comportement de l'oxyde de surface par ellipsométrie en traitant le cas de plaques non contaminées puis volontairement contaminées.

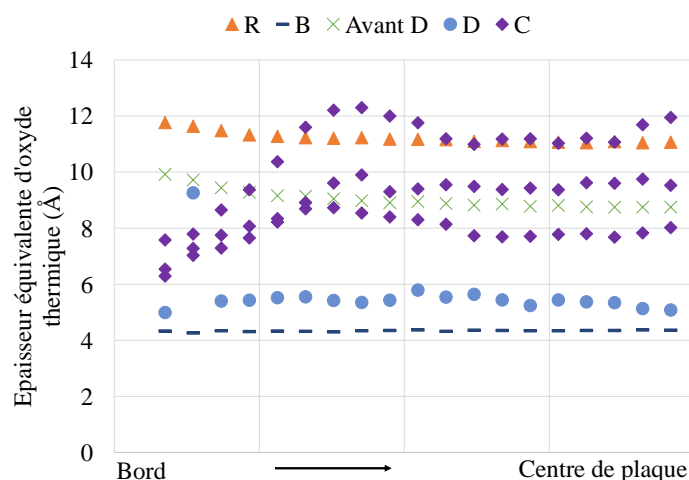
### 2.6.4.2 Evolution de l'épaisseur d'oxyde formé par la chimie de collecte sur des plaques plongées dans un bain de HF dilué

**Cas de plaques non contaminées :** Les mesures d'épaisseur sont faites sur des plaques non contaminées à l'aide d'un Rudolph RUSS300A selon la même méthode que pour les plaques non contaminées par tournette (c.f. partie 2.6.3.2). Les plaques ont été plongées pendant 5 min dans un bain de HF 1 %. Entre les étapes de contamination en bain HF et de décomposition, plusieurs jours (> 2 jours) se sont écoulés, permettant ainsi d'avoir à nouveau un oxyde fin et ainsi de contrôler l'étape de décomposition par les vapeurs de HF lors de la VPD. Les plaques sont ensuite balayées par la chimie de collecte selon les paramètres optimisés. L'expérience a été réalisée trois fois.

La figure 2.18 présente les résultats des mesures effectuées sur :

- une plaque neuve, nommée "R", servant de référence,
- une plaque trempée dans le bain de HF dilué, appelée "B",
- puis vieillie à l'air ambiant pour favoriser la re-croissance d'un oxyde natif et mesurée juste avant l'étape de décomposition, notée "avant D"
- décomposée par les vapeurs de HF, nommée "D"
- et enfin balayée par la chimie de collecte "C"

L'épaisseur mesurée sur la plaque de référence de 11 Å correspond à un oxyde natif du Silicium. L'étape dans le bain de HF conduit bien à la désoxydation de la plaque : nous retrouvons les mêmes 4-5 Å observés après décomposition sur les plaques non contaminées de



**Figure 2.18** – Mesures d'épaisseur d'oxyde par ellipsométrie réalisées sur des plaques non contaminées neuve "R", plongée dans un bain de HF "B", avant et après l'étape de désoxydation par les vapeurs de HF, respectivement "avant D" et "D", après collecte selon les conditions optimisées "C"

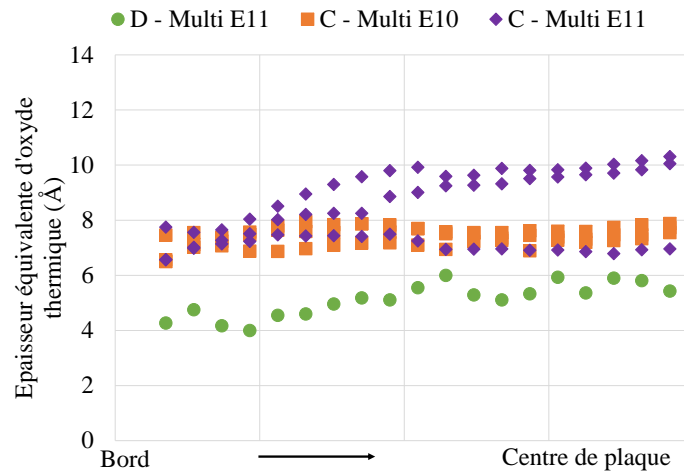
la figure 2.13. La période de deux jours d'attente, ensuite, entraîne un croissance de quelques Å. L'oxyde mesure 9-10 Å. Après désoxydation par les vapeurs de HF, la réponse ellipsométrique chute mais est légèrement plus élevée qu'après le passage dans le bain : environ 5 Å contre 4 Å. Elle est également moins homogène traduisant un état de surface différent.

La présence de résidus tels des silicates pourraient être à l'origine de l'altération du signal. Ensuite, après l'étape de collecte, nous pouvons remarquer que la chimie conduit à l'apparition d'une couche d'épaisseur variable entre le bord et le centre de la plaque. Toutefois, nous ne retrouvons pas, comme dans le cas des plaques neuves (sans bain de HF) une épaisseur d'oxyde décroissante entre bord et centre (c.f. figure 2.13). En effet, elle augmente sur le premier quart de rayon avant de se stabiliser à 9-10 Å. De plus, nous constatons que les mesures ne sont pas reproductibles d'une plaque à l'autre. Des différences significatives (3-4 Å) sont observables. Cette nouvelle couche d'oxyde a, par ailleurs, été attribuée à la formation d'un oxyde chimique : réaction entre les agents oxydant de la chimie de collecte et le Si nu. Cependant, la qualité de celui-ci ainsi que la rugosité peuvent varier au cours du balayage ou encore une diminution du pouvoir oxydant de la chimie conduiraient à une réponse ellipsométrique différente entre le début et la fin de la collecte.

**Cas de plaques contaminées :** Les plaques de Si ont été plongées pendant 5 min dans un bain de HF 1 % contaminé en Au, Ag, Pt, Pd et Ru. Comme pour l'étude réalisée dans le cas d'une contamination par tournette, les concentrations choisies sont  $10^{10}$  ou  $10^{11}$  at.cm<sup>-2</sup> pour se replacer dans des conditions similaires. Entre les étapes de contamination en bain HF et de décomposition par VPD, quelques jours se sont écoulés, permettant ainsi de refaire croître un oxyde fin afin de contrôler l'étape de décomposition.

La figure 2.19 présente les résultats des mesures effectuées sur les plaques contaminées.

Elles ont toutes initialement été contaminées par bain de HF dilué. La plaque "D" avec une contamination initiale de  $10^{11}$  at.cm<sup>-2</sup> a été décomposée. Les plaques "C - Multi E10" et "C - Multi E11" respectivement contaminées à  $10^{10}$  et  $10^{11}$  at.cm<sup>-2</sup> ont été décomposées puis collectées selon les conditions optimisées.



**Figure 2.19** – Mesures d'épaisseur d'oxyde par ellipsométrie réalisées sur des plaques contaminées par bain de HF dilué, plaque "D - multi E11" contaminée initialement à  $10^{11}$  at.cm<sup>-2</sup> puis décomposée, plaques "C - Multi E10" et "C - Multi E11" respectivement contaminées à  $10^{10}$  et  $10^{11}$  at.cm<sup>-2</sup> puis collectées dans les conditions optimisées

Nous observons toujours les 4-6 Å suite à l'étape de décomposition par VPD. Par contre, l'état de surface a dû être altéré car la réponse ellipsométrique varie alors que dans le cas d'une contamination par tournette, la réponse était stable autour de 4-5 Å. Ensuite, après l'étape de collecte le comportement n'est pas reproductible et dans un cas, il n'est pas cohérent. Pour les plaques contaminées à  $10^{11}$  at.cm<sup>-2</sup>, l'épaisseur d'oxyde mesurée est soit similaire à celle pour des plaques contaminées à  $10^{10}$  at.cm<sup>-2</sup>, donc équivalente à celle des plaques non contaminées. Enfin, les épaisseurs d'oxyde mesurées après le passage de la chimie de collecte sont du même ordre de grandeur que dans le cas des plaques contaminées par tournette.

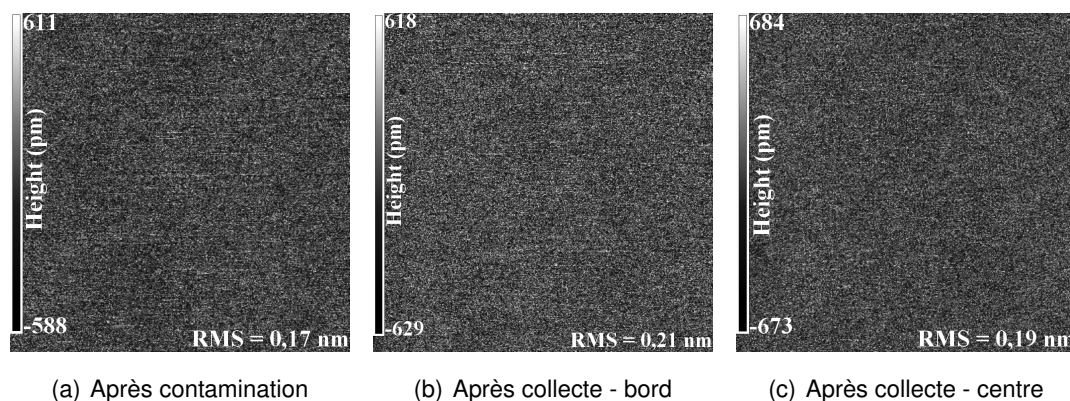
Les résultats des indicateurs GOF (pas présentés ici) indiquent que le modèle utilisé est en adéquation avec la mesure d'épaisseur. Ces résultats indiquent que l'état de surface des plaques n'est pas reproductible aussi bien sur plaques non contaminées que contaminées. Elles semblent avoir été affectées par un paramètre non identifié et ne pas donner une mesure pertinente de l'oxyde. Ensuite, les résultats ont mis en avant des différences entre les plaques contaminées par bain et par tournette. Les plaques ont alors été analysées par AFM afin de caractériser l'état de surface et évaluer son incidence.

### 2.6.4.3 Observations par AFM de la surface

Les micrographies de  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$  ont été obtenues avec un AFM Bruker modèle Dimension Icon couplée à une boîte à gants MBraun. Les analyses ont été faites en mode "tapping". Les

observations ont été réalisées sur les mêmes plaques que celles utilisées pour les mesures ellipsométriques. La contamination en surface est donc de  $10^{12}$  at.cm<sup>-2</sup> en Ag, Au, Pd et Ru.

Les clichés de la figure 2.20 ont été pris après l'étape de contamination en bain de HF, figure 2.20(a) et en début (bord de plaque), figure 2.20(b) et fin de collecte (centre de plaque), figure 2.20(c).



**Figure 2.20** – Images AFM de  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$  en mode "tapping" de plaques contaminées par bain avec Ag, Au, Pd, Pt et Ru à  $10^{12}$  at.cm<sup>-2</sup> après contamination (a), après collecte en bord de plaque (b) et en centre de plaque (c)

Nous constatons que la rugosité n'évolue pas de manière significative. D'une part, nous n'observons pas de différences entre l'étape de contamination et une surface de silicium standard dont la rugosité est de 0,15-16 nm. Le bain de HF dilué ne conduit pas à une hausse de la rugosité de la surface. Nous aurions pu nous attendre au phénomène inverse compte tenu de la coexistence des métaux nobles et du HF dans le bain de contamination. En effet, les contaminants auraient dû être réduits en surface et conduire à la formation d'oxyde. Ce dernier aurait été gravé par le HF présent dans le bain et remplacé par des trous, comme ceux observés dans le cas de plaques contaminées par tournette ou ceux rapportés dans la bibliographie [8, 36, 41].

D'autre part, la rugosité de la plaque après collecte reste stable entre le bord et le centre de la plaque, soit entre le début et la fin de l'analyse. De plus, elle est du même ordre de grandeur que pour une plaque neuve. Des différences d'état de surface n'expliquent donc pas la variation d'épaisseur d'oxyde mesurée par ellipsométrie. La variation est alors due soit à une réelle augmentation de l'épaisseur soit à une altération des propriétés de l'oxyde sans altérer son état de surface.

Enfin, en comparant ces résultats à ceux obtenus dans le cas de plaques contaminées par tournette, aussi bien les analyses AFM et qu'ellipsométriques montrent que nous sommes en présence d'un comportement physico-chimique différent.

En conclusion, l'évaluation des taux de collecte pour une contamination en bain HF montre que la chimie de collecte reste efficace pour une contamination de type métallique. Les coefficients de collecte sont toutefois différents d'une contamination par tournette, notamment pour le

Ru (taux de collecte qui évolue avec la concentration en métaux) et l’Au (stable et à 80 %).

## 2.6.5 Impact de la nature de la contamination : tests complémentaires

Dans les deux cas étudiés ci-avant, la contamination est homogène sur toute la surface de la plaque. Nous allons aborder ici le cas d’une contamination localement très concentrée. Ceci peut être représentatif d’une contamination ponctuelle. Pour cela, nous avons choisi de contaminer les plaques par pipette, contamination de type ionique ou métallique et par jet d’encre, contamination de type métallique.

### 2.6.5.1 Contamination par pipette

**Protocole expérimental :** La solution de contamination a été déposée soit :

- sur plaques préalablement désoxydées dans le réacteur de décomposition de la Rigaku VEE300 afin d’obtenir une contamination de type métallique est attendue,
- directement sur l’oxyde natif afin d’obtenir une contamination de type ionique.

Un volume de 10  $\mu$  L de HCl dilué de concentration  $C_0$  en Au, Ir, Pt et Ru est déposé en bord de plaque. Ensuite le processus optimisé de collecte de contamination est appliqué. Le coefficient de collecte est alors calculé selon l’équation 2.2 définie à la section 2.2.3.1. Les plaques ont été contaminées avec des solutions à 3 ou 30 ppb, qui, rapportées à la surface de la plaque de 200 mm, sont équivalentes à une contamination respectivement de  $10^{11}$  ou de  $10^{12}$   $\text{at.cm}^{-2}$ . L’expérience a été réalisée sur deux plaques. Les valeurs présentées sont la moyenne de ces deux résultats.

**Taux de collecte sur plaques oxydées :** Le tableau 2.9 présente les coefficients de collecte obtenus dans le cas d’une contamination sur oxyde.

**Tableau 2.9** – Taux de collecte des métaux nobles dans le cas d’une contamination par pipette sur oxyde natif à des niveaux de  $10^{11}$   $\text{at.cm}^{-2}$  et  $10^{12}$   $\text{at.cm}^{-2}$  rapportés à toute la surface

Element	Au	Ir	Pt	Ru
$10^{11}$ $\text{at.cm}^{-2}$	50 %	67 %	29 %	42 %
$10^{12}$ $\text{at.cm}^{-2}$	16 %	66 %	37 %	55 %

L’efficacité de collecte des différents éléments est comprise entre 29 et 67 % pour une concentration en contaminants de  $10^{11}$   $\text{at.cm}^{-2}$  et entre 16 et 66 % pour une concentration de  $10^{12}$   $\text{at.cm}^{-2}$ . L’Ir est moyennement bien collecté à 66 % dans les deux cas. L’Au est mieux collecté (50 %) si sa concentration est de  $10^{11}$   $\text{at.cm}^{-2}$  tandis qu’elle est de 16 % si concentré à  $10^{12}$   $\text{at.cm}^{-2}$ . Pour le Pt, une différence de taux de collecte de 10 % entre les deux niveaux de concentration est observée. Ensuite, la collecte serait meilleure (37 % contre 29 %) quand le Pt est plus concentré. Les mêmes tendances sont relevées pour le Ru. Ses taux de collecte

varient entre 42 % (si contamination à  $10^{11}$  at.cm<sup>-2</sup>) et 55 % (si contamination à  $10^{12}$  at.cm<sup>-2</sup>).

La solution de contamination, une fois déposée sur la plaque, est séchée par convection thermique. La température est évaluée à 50°C maximum. Les points d'ébullition des sels de chlorure sont de 60°C pour le Pt sous forme H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>-H<sub>2</sub>O, de 170°C pour l'AuCl. Les autres composés, RuCl<sub>3</sub>, IrCl<sub>x</sub>, présentent des températures d'ébullition supérieures à 500°C [37]. Au vu de la température de séchage, nous ne concevons pas que les éléments puissent diffuser. La fraction manquante de contaminants métalliques n'est alors pas dû à un phénomène d'évaporation mais à leur collecte partielle.

En comparant ces résultats avec ceux obtenus pour une contamination par tournette, contamination de type ionique, nous constatons que l'Ir est moins bien collecté : son taux chute d'environ 25 %. Il en est de même pour le Ru. Cette chute pourrait être attribué au fait que la contamination est localement très concentrée. Les taux de collecte dans le cas de l'Au et du Pt sont, par contre, équivalents aux valeurs maximales obtenues pour une contamination par tournette. Le fait que la contamination soit localement très concentrées n'impacterait donc pas leur collecte. La collecte de l'Au et du Pt reste sensible à la concentration totale : moins élevée elle est, plus la collecte est favorable.

**Taux de collecte sur plaques désoxydées :** Les coefficients de collecte obtenus dans le cas d'une contamination sur Si nu sont présentés dans le tableau 2.10.

**Tableau 2.10** – Taux de collecte des métaux nobles dans le cas d'une contamination par pipette sur plaque de Si nu à des niveaux rapportés à toute la surface de  $10^{11}$  at.cm<sup>-2</sup> et  $10^{12}$  at.cm<sup>-2</sup>

Element	Au	Ir	Pt	Ru
$10^{11}$ at.cm <sup>-2</sup>	48 %	69 %	54 %	49 %
$10^{12}$ at.cm <sup>-2</sup>	71 %	87 %	40 %	73 %

L'efficacité de collecte est comprise entre 48 et 69 % pour une concentration en contaminants de  $10^{11}$  at.cm<sup>-2</sup> et entre 40 et 87 % pour une concentration de  $10^{12}$  at.cm<sup>-2</sup>. Les taux de collecte sont en moyenne plus élevés dans le cas d'une contamination plus concentrée. Les taux de collecte sont améliorés de 20 % si la contamination plus concentrée sauf dans le cas du Pt. L'Ir est l'élément le mieux collecté puis le Ru et l'Au et enfin le Pt.

En comparant ces résultats avec ceux obtenus pour une contaminations par bain, contaminants de forme métalliques également, les taux de collecte sont cohérents pour l'Au si concentré à  $10^{12}$  at.cm<sup>-2</sup>, le Pt et le Ru si ils sont concentrés à  $10^{11}$  at.cm<sup>-2</sup>.

Suite aux résultats de l'étude de l'impact de la concentration en contaminants sur le taux de collecte, partie 2.6.3 et partie 2.6.4, nous nous attendons à avoir un meilleur taux de collecte dans le cas d'une contamination la moins concentrée. Or ce n'est pas ce que nous constatons ici pour l'Au, l'Ir et le Ru. Ce type de contamination aurait pu entraîner la formation d'aggrégats



d'autant plus volumineux que la contamination est élevée. Ils auraient été donc plus facilement collectés car les éléments nobles ne sont pas tous entrés en contact avec le Si. Cependant, un taux de collecte à une troisième concentration aurait permis de confirmer cette tendance.

Les plaques ne peuvent être contaminées en Ir par bain. Ces résultats permettent ainsi de connaître le taux de collecte de l'Ir sous forme métallique évalué à 69 % et à 87 %, respectivement pour des concentrations de  $10^{11}$  et  $10^{12}$  at.cm<sup>-2</sup>.

### **2.6.5.2 Contamination par impression par jets d'encre**

Les plaques ont été contaminées selon la procédure décrite dans la partie 2.2.2.3. Plusieurs zones de la plaque ont été contaminées avec  $1,1 \cdot 10^{13}$  atomes d'Ag. Sur ces zones, 100  $\mu$ L de chimie de collecte HF-ER ont été déposés par pipette pendant quelques secondes avant d'être prélevées pour être analysés par ICPMS ensuite. Comme les plaques avaient été découpées en échantillons pour permettre des analyses complémentaires sur petits échantillons telles que des analyses de surface par MEB ou AFM, une analyse par VPD-DC sur l'équipement VEE300 Rigaku n'était alors pas possible. Le taux de collecte a donc été défini à partir de l'équation 2.2 définie dans la section 2.2.3.1.

Sur les trois essais réalisés, la quantité d'Ag ainsi collectée était comprise entre 1,05 et  $1,25 \cdot 10^{13}$  atomes d'Ag. Le taux de collecte de l'Ag déposé par jet d'encre par la chimie est donc supérieure à 95 %. L'Ag est donc très bien collecté lorsque déposé par jet d'encre et présentant alors une forme métallique très localisée d'un diamètre de 75  $\mu$ m et concentrée.

### **2.6.6 Détermination de la forme chimique de la contamination par mesures XPS au cours des étapes de la collecte**

Les trois dernières parties ont mis en évidence que les taux de collecte dépendent d'une part de la concentration de la contamination d'autre part de sa forme chimique. Par ailleurs, il semblerait que les contaminations par bain et tournette ne conduisent pas systématiquement, et contre toute attente à une forme, respectivement, métallique et ionique. Les mesures par AFM et ellipsométrie appuient ces différences entre plaques contaminées par tournette et en bain de HF.

Afin de tenter de les expliquer, des caractérisations complémentaires ont alors été réalisées. Nous nous sommes intéressés à la spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X qui est sensible à l'environnement chimique des éléments étudiés.

Cette partie s'intéresse donc à définir la forme chimique de la contamination par XPS au cours du processus. De la sorte, nous pourrons relier coefficients de collecte et forme chimique afin de justifier les différences que nous avons rencontrées. Nous allons notamment traiter la contamination apportée par bain et celle apportée par tournette.

### 2.6.6.1 Principe de l'analyse XPS

L'analyse par XPS, pour "X-ray Photoelectron Spectrometry" ou spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X, permet de définir l'environnement chimique des atomes en mesurant les variations d'énergie des électrons émis suite à un bombardement X primaire monochromatique. Les électrons éjectés proviennent du cœur de l'atome sondé. Suivant l'environnement, les liaisons mises en jeu changent. Ceci impacte alors l'énergie de liaison des électrons. Cette variation est quantifiable et à partir de bases de données comme celles du NIST<sup>7</sup>, il est possible de définir l'environnement de l'élément étudié. Cette technique est donc pertinente pour déterminer les différences qui peuvent exister entre les deux modes de contamination mais également définir l'évolution de la contamination aux différentes étapes clés de la collecte des métaux nobles.

### 2.6.6.2 Mode opératoire

Des échantillons ont alors été préparés avec des niveaux de contamination de plusieurs  $10^{13}$  at.cm<sup>-2</sup> à quelques  $10^{14}$  at.cm<sup>-2</sup> car l'XPS est sensible à 0,1 % atomique. Un jeu de plaques a été contaminé en Au, Ir et Pd et un second avec Ag, Pt et Ru de sorte à réduire les interférences entre les différents éléments et gagner en temps de mesure. La contamination a été apportée soit par tournette soit par bain. Les analyses ont été réalisées après contamination (référence), après étape de décomposition et de collecte. Les échantillons après contamination n'ont pu être analysés par XPS que deux ou trois jours après leur préparation tandis que ceux après décomposition et collecte ont été mesurés le jour même ou le lendemain.

Les analyses XPS sont effectuées en utilisant un PHI VersaProbe II Scanning XPS Microprobe muni d'une source X monochromatique (Al-K<sub>α</sub> à 1486,6 eV) avec une résolution en énergie de 0,7 eV. Les photo-électrons sont collectés à 90° par rapport à la surface de l'échantillon. L'épaisseur sondée est supposée de l'ordre de 7 nm. La position des pics a été calibrée à partir de la raie C 1s (248,8 eV) et les données ont été traitées grâce au logiciel CasaXPS 2.3.16. Le bruit de fond est pris de type Shirley, recommandé pour les métaux et les fonctions appliquées sont de type Voigt<sup>8</sup>. Le paramètre Auger n'a pas été suivi au cours de ces mesures.

Les métaux nobles ont été analysés aux énergies de liaison les plus intenses : Ag3d, Au4f, Ir4f, Pd3d, Pt4f et Ru3d. La plage d'énergie balayée pour l'Au, l'Ir, le Pd et le Pt est telle que nous avons les deux doublets des pics : 7/2 et 5/2 dans le cas de l'Au, Ir et Pt et 5/2 et 3/2 dans le cas du Pd. Le tableau 2.11 résume les conditions appliquées pour le traitement de données. L'aire du pic est définie comme étant l'aire comprise entre la courbe du bruit de fond et le pic en lui-même. L'aire des doublets 5/2 vaut 75 % de celle du doublet 7/2, tandis que l'aire du 3/2 vaut 66 % du 5/2. ΔE est l'énergie séparant les doublets pour un même élément (cas de l'Au, de l'Ir, du Pd et du Pt). Les largeurs à mi-hauteur sont prises égales pour les deux doublets d'un même

7. National Institute of Standards and Technology, <http://srdata.nist.gov/xps/Default.aspx>

8. CasaXPS Manual 2.3.15 Rev. 1.2

élément. L'Ag n'a été analysé que sur la plage d'énergies autour du pic  $Ag3d_{5/2}$  pour gagner en résolution. Enfin, le Ru ne peut malheureusement pas être détecté dans de telles conditions. La raie Ru3d est confondue avec celle du carbone C1s, très abondant en surface d'échantillon, de l'ordre de 7 % atomique. Quant à la raie Ru3p, elle n'est pas assez intense et ne sort pas du bruit de fond.

**Tableau 2.11** – Conditions de l'aire et de la largeur à mi-hauteur des pics et l'énergie séparant les doublets appliquées pour traiter les résultats XPS avec le logiciel CasaXPS

	Au4f		Ir4f		Pd3d		Pt4f	
	7/2	5/2	7/2	5/2	5/2	3/2	7/2	5/2
Aire du pic	A	A×0,75	B	B×0,75	C	C×0,66	D	D×0,75
ΔE (eV)	3,7		3		5,3		3,27	

Les pics C1s, O1s et Si2p ont été suivis et l'évaluation du pourcentage atomique en Si, C, O, Cl et F faite. Toutefois, ils ne sont pas présentés dans ce manuscrit car aucune information pertinente n'a pu en être extraits de sorte à mieux interpréter à nos résultats.

### 2.6.6.3 Résultats

Les spectres hautes résolutions sont triés élément par élément en distinguant à chaque fois la technique employée pour contaminer les échantillons : en bain ou par tournette ; et les différentes étapes auxquelles ont été faites les analyses : après contamination, après décomposition et après collecte. Les données brutes, le bruit de fond ainsi que la déconvolution des pics sont représentés systématiquement. Par convention, l'axe des abscisses est tracé selon des valeurs décroissantes en énergie (eV). Le pourcentage atomique de l'élément étudié est indiquée dans l'angle inférieur droit. Les principales contributions définies à partir des données du NIST, du site de ThermoScientificXPS<sup>9</sup> et de nos conditions expérimentales sont également présentées dans les figures.

**Analyse de l'Ag :** Dans le cas d'une contamination par tournette, l'énergie de l'Ag3d se situe à 367,2 eV après contamination (figure 2.21(a)) et augmenterait de 1,2 eV après décomposition (figure 2.21(b)). Après collecte, l'Ag n'est plus détecté.

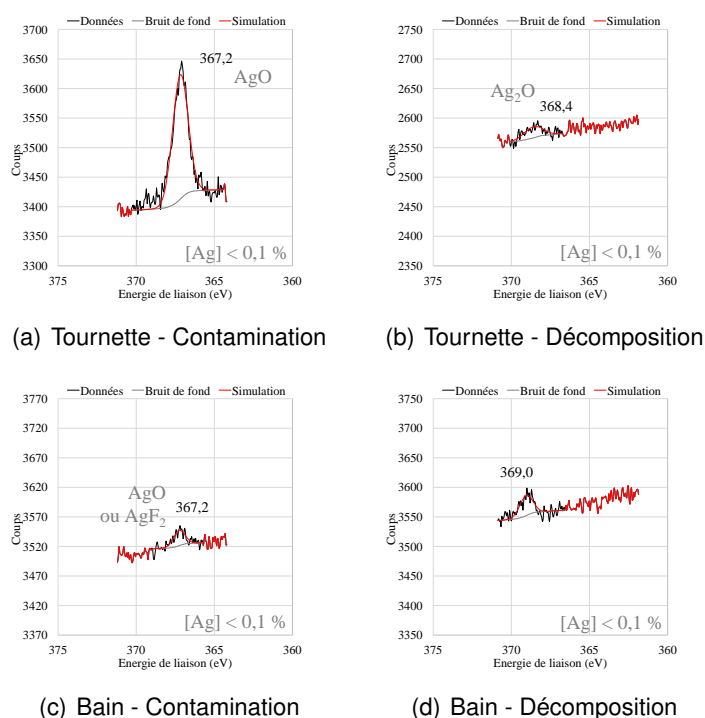
Dans le cas de la contamination par bain, le pic Ag3d après contamination est à 367,2 eV (figure 2.21(c)) comme pour la contamination par tournette et augmente de 1,8 eV pour atteindre 369,0 eV après décomposition (figure 2.21(d)). L'Ag n'est plus détecté après collecte.

La forme métal de l'Ag pour la raie étudiée se situe à 368,2 eV.

A la suite de la contamination aussi bien en bain que par tournette, l'Ag présente une forme oxydée :  $AgF_2$  ou AgO. Dans le cas d'une contamination par bain, les deux formes sont possibles compte tenu de la nature du bain. Ce résultat est contraire à la littérature cependant. Kim et

9. <http://xpssimplified.com/elements/>

## 2.6. Mécanismes physico-chimiques mis en jeu



**Figure 2.21** – Spectres XPS hautes énergies de l'Ag3d<sub>5/2</sub> dans le cas d'une contamination réalisée par tournette ou par bain à 10<sup>13</sup> at.cm<sup>-2</sup> sur plaque de Si après l'étape de contamination ou de décomposition. Les spectres sont constitués des données expérimentales, du bruit de fond et de la simulation

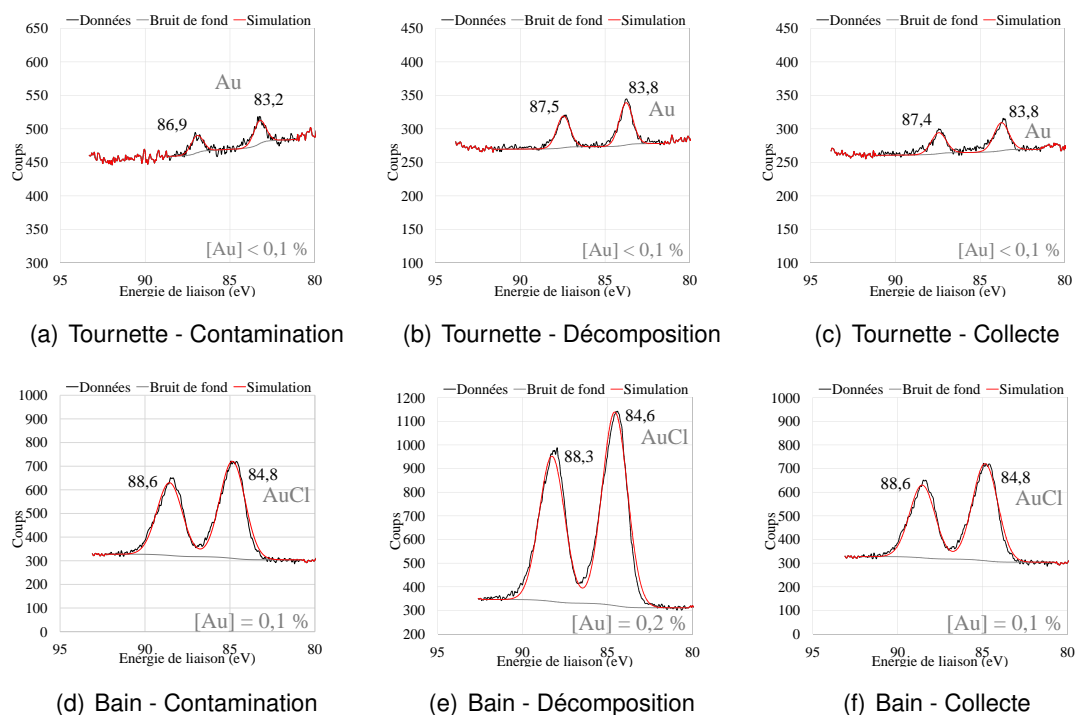
al. ont proposé dans ses travaux [41] que l'Ag est sous forme métal suite à une contamination par bain (HF dilué). En effet, le bain vient retirer l'oxyde autorisant ainsi la réduction de l'Argent en surface de Si nu. Dans le cas d'une contamination par tournette, la forme AgO est plus probablement due à la présence de l'oxyde natif en surface des plaques, également suggéré par Hellin et al. [43].

La décomposition conduit bien à une modification significative de l'état d'oxydation de l'Ag. En effet, nous constatons que les pics sont décalés vers les hautes énergies par rapport à l'étape de contamination. Ce phénomène est normalement attribuable à la présence d'un élément plus électronégatif dans le voisinage de l'élément étudié. Dans le cas de la contamination par tournette, la littérature attribue le pic à la forme d'Ag<sub>2</sub>O. Or cette forme a un environnement moins électronégatif que la forme AgO à cause de la présence de deux atomes de Ag. Toutefois, cette interprétation peut être remise en question à cause de la faiblesse du signal XPS. Pour la contamination par bain, la forme obtenue est indéterminée : un pic à 369 eV n'a pas d'attribution pertinente au vue de nos conditions expérimentales dans la base de données du NIST.

En conclusion, avant et après VPD et quelle que soit le mode de contamination utilisée, l'Ag se présente une forme oxydée qui est très bien collectée par la chimie Eau Régale.

**Analyse de l’Au :** l’énergie de liaison de l’Au $4f_{7/2}$ , dans le cas d’une contamination par tournette, est de 83,2 eV après contamination (figure 2.22(a)) et augmente jusqu’à 83,8 eV après décomposition (figure 2.22(b)) et collecte (figure 2.22(c)).

Suite à une contamination par bain, le pic Au $4f_{7/2}$  se trouve à des énergies très proches dans les trois cas étudiés. Après contamination, il se situe à 84,9 eV (figure 2.22(d)) à 84,6 eV après décomposition (figure 2.22(e)) et enfin à 84,8 eV après collecte (figure 2.22(f)).



**Figure 2.22** – Spectres XPS hautes énergie du doublet de l’Au $4f_{7/2}$  et Au $4f_{5/2}$  dans le cas d’une contamination réalisée par bain ou par tournette à  $10^{13}$  at.cm $^{-2}$  sur plaque de Si après l’étape de contamination, décomposition ou collecte. Les spectres sont constitués des données expérimentales, du bruit de fond et de la simulation

La forme de l’élément Au après contamination par tournette devrait être de forme oxydée car des sels sont déposés sur un oxyde natif. Or, l’énergie mesurée de 83,2 eV est inférieure à celle de la forme métal, localisée autour de 84,0 eV selon la base de données du NIST, et n’a par ailleurs pas d’attribution. Nous pourrions supposer que l’Au se trouve préférentiellement sous forme réduite. Nous faisons alors l’hypothèse que l’Au diffuse au travers de l’oxyde natif. En atteignant le Silicium, il se réduirait. Après l’étape de décomposition et de collecte, l’énergie relevée est très proche de celle d’une forme métal de l’Au. L’étape de décomposition a retiré toute trace d’oxyde natif. L’Au se retrouve donc en contact avec le Si et se réduit s’il ne l’était pas déjà. Les mesures ellipsométriques confirment que les plaques sont désoxydées à cette étape. L’oxyde généré par la réduction de l’Au sur le Si après l’étape de décomposition entraînerait donc la formation de SiO $_2$  très localement et en faible concentration. Le passage de la goutte de collecte ne perturbe pas l’environnement chimique de l’Au qui n’a pas été que partiellement collecté. Ce dernier reste sous forme métal.

Pour la contamination par bain, l'Au serait sous forme oxydée AuCl tout au long du processus de collecte. Nous sommes alors en présence d'une réduction : le degré d'oxydation de l'Au passe de III à I. Cette forme chimique va dans le sens opposé aux lois dictées par la thermodynamique [36, 41](c.f. tableau 2.2). En effet, le bain de HF retire l'oxyde natif. L'Au en contact avec le Si devrait s'y réduire et se retrouver sous forme métal. Dans la solution de contamination, l'Au est sous forme de  $\text{AuCl}_4^-$ . Le contaminant se serait alors adsorbé en surface.

Les formes de l'Au aussi bien après contamination par tournette que par bain étant contraires à nos attentes et aux résultats de la littérature [32, 36], de nouveaux échantillons ont été réalisés. Le nouveau jeu a été contaminé seulement avec de l'Au pour s'affranchir de tout autre impact. Les nouvelles mesures confirment bien les précédentes.

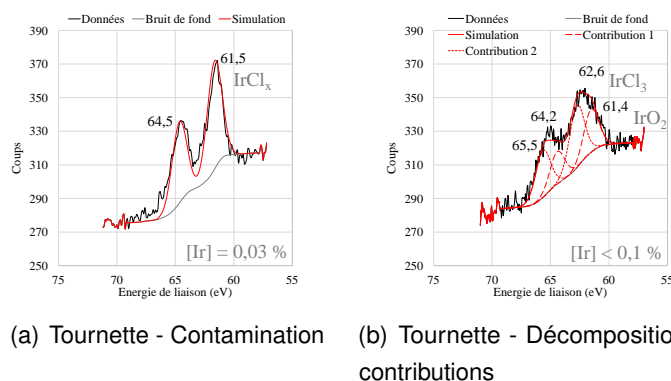
Pour rappel, l'Au déposé par tournette est moins facilement collecté que l'Au déposé par bain : < 60 % dans le premier cas contre 80 % dans le second. La différence de taux de collecte entre ces deux modes de contamination pourrait donc être attribuée à la forme chimique de la contamination et donc à l'énergie que le système doit fournir pour solubiliser le contaminant. Une forme oxydée serait mieux collectée que sa forme métal. Rompre une liaison chimique dans le cas de la forme métal réduite sur le Si demande plus d'énergie que de dissoudre un dépôt adsorbé en surface. En effet, une liaison chimique a une énergie de  $100 \text{ kJ.mol}^{-1}$  tandis qu'une liaison mise en jeu dans le cas d'une physi-sorption est 5 à 10 fois plus faible. Les résultats des taux de collecte et des mesures XPS sont alors cohérents.

**Analyse de l'Ir :** L'énergie de liaison de l'Ir $4f_{7/2}$  déposé par tournette se situe à 61,5 eV après contamination (figure 2.23(a)). Après décomposition, le pic s'élargit et la vallée entre le doublet Ir $4f_{7/2}$  et Ir $4f_{5/2}$  est moins marquée. La simulation à partir de deux contributions est correcte pour le pic Ir $4f_{7/2}$  mais pas optimale pour le pic Ir $4f_{5/2}$  comme nous pouvons le voir sur la figure 2.23(b). Une première contribution indique une énergie à 61,4 eV et la seconde à 62,6 eV pour la raie Ir $4f_{7/2}$ . Enfin, suite à la collecte l'Ir n'est plus détecté.

Pour rappel, l'Ir ne peut être déposé par bain sur les plaques de Si. Il n'y donc aucune données correspondant à ce cas..

La forme métal de l'Ir se trouve à une énergie 60,9 eV dans le cas du pic Ir $4f_{7/2}$ .

Les résultats XPS montrent que suite à l'étape de contamination, l'Ir existerait sous forme oxydée, probablement IrCl $_x$  ou IrO $_2$ . Comme la solution de contamination de l'Ir est à base de HCl concentré, nous pourrions nous attendre à ce qu'il soit plus favorablement sous forme IrCl $_x$  et adsorbé en surface d'oxyde. Ce résultat est cohérent avec les lois de la thermodynamique et la littérature [43]. Après l'étape de décomposition, nous sommes en présence de deux formes oxydées : IrO $_2$  et IrCl $_3$ . IrCl $_3$  a un environnement plus électronégatif que IrO $_2$ . La contribution présentant la plus faible énergie serait IrO $_2$  (61,4 eV) et la seconde serait IrCl $_3$  (62,6 eV). Les vapeurs de HF aurait un impact indirect sur la forme chimique de l'Ir. L'intensité du pic associé à IrCl $_x$  après contamination diminue au profit de l'apparition d'une nouvelle espèce : IrO $_2$ , en plus de IrCl $_3$ .



**Figure 2.23** – Spectres XPS hautes énergies du doublet  $Ir4f_{7/2}$  et  $Ir4f_{5/2}$  dans le cas d'une contamination réalisée par tournette à  $10^{13}$   $at.cm^{-2}$  sur plaque de Si après contamination ou décomposition. Les spectres sont constitués des données expérimentales, du bruit de fond et de la simulation

Nous nous retrouvons avec une forme oxydée de l'Ir aussi bien après contamination par tournette qu'après décomposition. Les formes oxydées  $IrO_2$  et  $IrCl_3$  sont très bien collectées par l'eau régale.

**Analyse du Pd :** Premièrement, après contamination par tournette, le signal XPS n'est pas suffisant pour pouvoir l'interpréter (figure 2.24(a)). Après décomposition, le pic  $Pd3d_{5/2}$  présente une énergie de 336,5 eV (figure 2.24(b)). Le pic  $Pd3d_{3/2}$  est plus large qu'attendu. Par contre, il est centré sur l'énergie attendue pour respecter un  $\Delta E$  de 5,3 eV entre les deux doublets. Enfin, pour l'étape de collecte, aucun signal XPS n'est détecté.

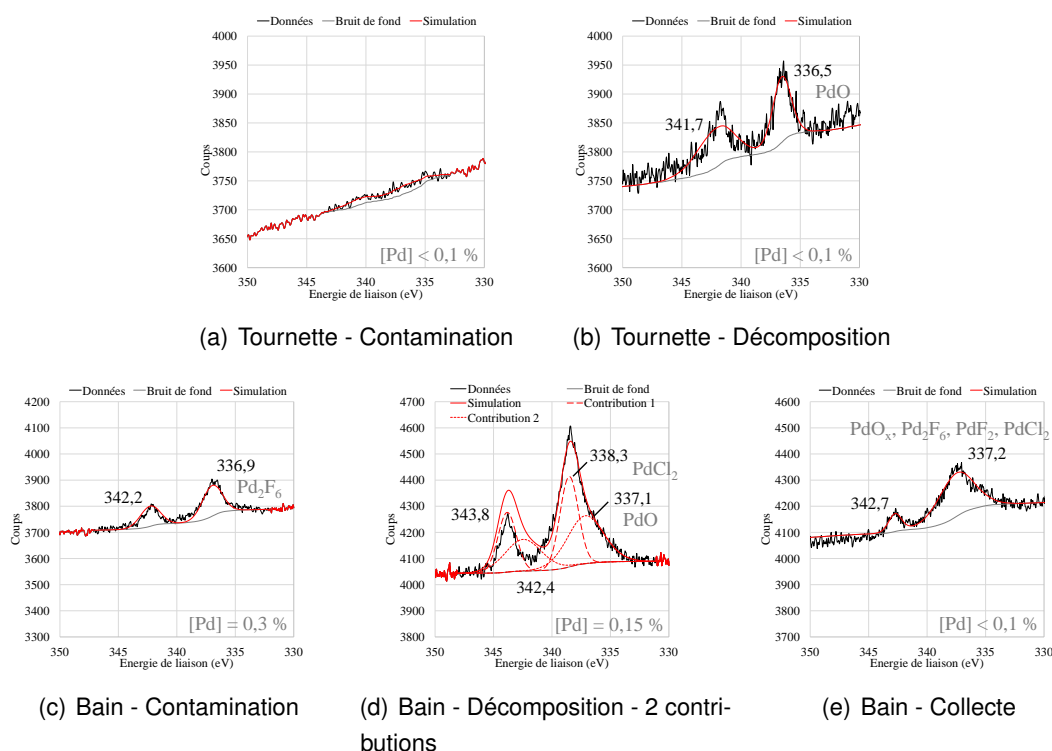
Suite à une contamination par bain, le pic  $Pd3d_{5/2}$  se situe à 336,9 eV (figure 2.24(c)). Après décomposition, l'épaule observé vers les faibles énergies pourrait être assimilé à l'existence d'une seconde contribution (figure 2.24(d)). Cependant, en l'ajoutant et en respectant le  $\Delta E$  de 5,3 eV entre les deux doublets, la simulation et les données ne sont pas en parfaite adéquation pour le pic  $Pd3d_{3/2}$ . Dans tous les cas, un pic est présent à environ 338 eV. Si une seconde contribution existe, son énergie serait alors plus faible et située aux alentours de 337 eV. Après collecte, une seule contribution est présente. Le pic  $Pd3d_{5/2}$  a une énergie de 337,2 eV (figure 2.24(e)).

La forme métal du Pd se situe à une énergie 335 eV pour le pic  $Pd3d_{5/2}$ .

Dans un premier temps, nous allons nous intéresser à la contamination par tournette. Nous ne pouvons pas conclure quant à la forme obtenue après contamination. Comme il est déposé en surface d'un oxyde mince, les lois de la thermodynamique tendraient à indiquer qu'une forme oxydée soit la plus favorable. Après décomposition, le Pd serait soit sous forme oxydée  $PdO$  ou sous forme  $Pd_2Si$ . Or il est nécessaire d'appliquer un traitement thermique afin de siliciurer le Pd [57, 58]. La forme la plus favorable serait alors  $PdO$ . Cependant, les vapeurs de HF viennent retirer l'oxyde natif présent en surface. Nous nous attendions donc à voir le Pd réagir avec le Si pour atteindre une forme métal.

Dans le cas d'une contamination réalisée par bain, après contamination le Pd aurait une

## 2.6. Mécanismes physico-chimiques mis en jeu



**Figure 2.24** – Spectres XPS hautes énergies du doublet  $Pd3d_{5/2}$  et  $Pd3d_{3/2}$  dans le cas d'une contamination réalisée par bain ou par tournette à  $10^{13} \text{ at.cm}^{-2}$  sur plaque de Si suite aux étapes de contamination, décomposition ou collecte. Les spectres sont constitués des données expérimentales, du bruit de fond et de la simulation

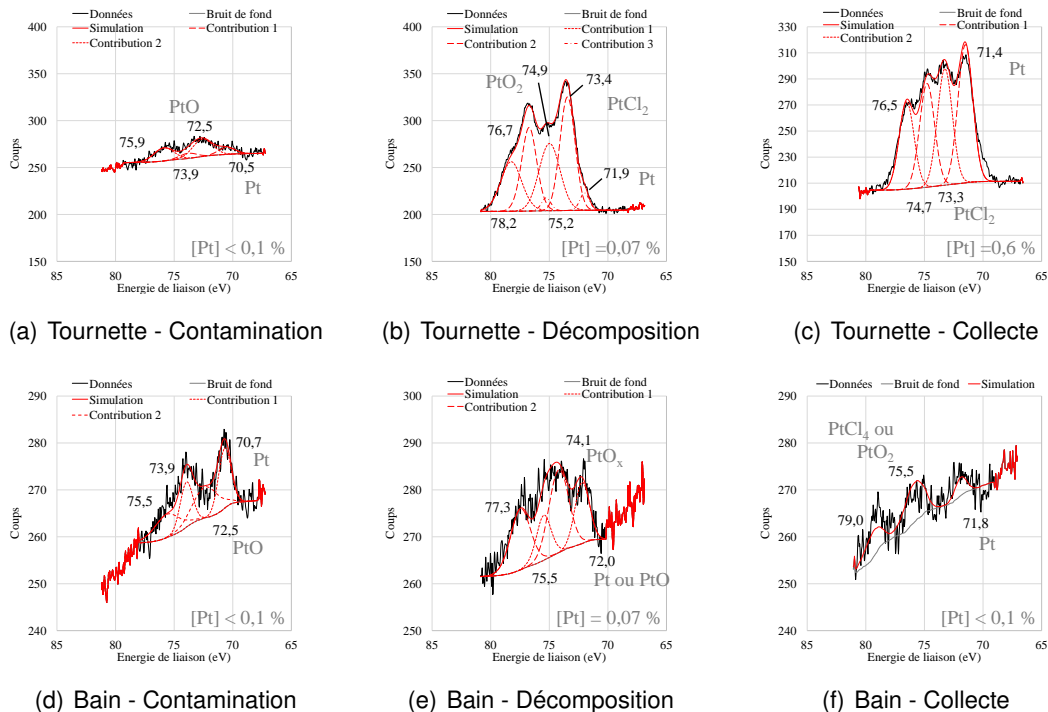
forme oxydée  $Pd_2F_6$ ,  $PdO_x$  avec  $x$  valant 1 ou 3, ou enfin  $Pd_2Si$ . Cette dernière forme ne peut exister dans de telles conditions comme expliqué plus tôt. La contamination se fait dans un bain de HF, la forme oxydée  $Pd_2F_6$  serait alors la plus favorable. Suite à l'étape de décomposition, simulation et données expérimentales ne corrélient que si deux contributions coexistent. Dans ce cas-ci, le Pd existerait sous une forme chlorée  $PdCl_2$  (à 338 eV). Le Cl pourrait avoir été apporté par la solution de contamination de l'Au. La seconde forme serait une forme oxydée  $PdO$  (à 337 eV). Ces deux contributions évoluent après collecte vers une seule forme oxydée soit  $PdO_x$  où  $x$  vaut 1 ou 2, soit  $Pd_2F_6$  ou  $PdF_2$  ou encore  $PdCl_2$ . Des mesures complémentaires seraient nécessaires pour distinguer l'une de l'autre des formes. Quoiqu'il en soit, les formes obtenues ne sont pas métalliques malgré une contamination par bain : le Pd ne se réduirait pas en surface de Si.

Après contamination par tournette et par bain et juste avant la collecte, le Pd se trouve sous forme oxydée :  $PdO$ . Pour rappel, nous avons constaté que les taux de collecte de cet élément lorsqu'il était apporté par tournette (c.f. figure 2.11) étaient différents de ceux par bain (c.f. figure 2.17). La seconde forme oxydée du Pd pourrait alors être plus facilement collectée que le  $PdO$  pour expliquer un meilleur taux de collecte dans le cas d'une contamination par bain par rapport à une contamination par tournette.



**Analyse du Pt :** Après contamination par tournette, le spectre est composé de 3 pics déconvolués en deux contributions (figure 2.25(a)). La première voit le pic  $Pt4f_{7/2}$  présenter une énergie de 70,5 eV, tandis que la seconde contribution est à une énergie plus élevée : 72,5 eV. Après décomposition, il y aurait une troisième contribution qui apparaîtrait (figure 2.25(b)). La première présente une énergie de 71,9 eV, la seconde 73,4 et enfin la troisième se situe à 74,9 eV. Après collecte, il y aurait à nouveau deux contributions (figure 2.25(b)). Toutefois, nous constatons que la simulation et les données expérimentales ne sont pas cohérentes au niveau du premier pic à 71,4 eV. L'épaule pourrait être expliquée par la présence d'une troisième contribution. La simulation (pas présentée ici) n'est pas adéquate non plus. Si nous supposons deux contributions, la première aurait une énergie de 71,4 eV et la seconde 73,3 eV.

Pour une contamination par bain, il est à noter que le Pt a faiblement été détecté. Après contamination, deux contributions dont les pics principaux sont localisés à une énergie de 70,7 et 72,5 eV (figure 2.25(d)) coexisteraient. Après décomposition, il y a toujours deux contributions (figure 2.25(e)) en raison de la présence de trois pics : la première forme est aux alentours de 72 eV et la seconde vers 74,1 eV. Après collecte, il y aurait également coexistence de deux contributions (figure 2.25(e)) mais il n'est cependant pas possible de parfaitement les décorréliser. Le pic principal de la première contribution serait localisé aux alentours de 71,8 eV. La superposition du pic  $Pt4f_{7/2}$  de la seconde ainsi que le pic  $Pt4f_{5/2}$  de la première engendrait le pic d'énergie à 75,5 eV.



**Figure 2.25** – Spectres XPS hautes énergies du doublet  $Pt4f_{7/2}$  et  $Pt4f_{5/2}$  dans le cas d'une contamination réalisée par bain ou tournette à  $10^{13}$   $at.cm^{-2}$  sur plaque de Si suite aux étapes de contamination, décomposition ou collecte. Les spectres sont constitués des données expérimentales, du bruit de fond et de la simulation

La forme métal du Pt pour le pic Pt4f<sub>7/2</sub> présente une énergie de 71,0 eV.

Après contamination par tournette, la première contribution peut être attribuée à la forme métal du Pt et la seconde à un siliciure de Pt, PtSi ou Pt<sub>2</sub>Si, ou une forme oxydée PtO. Afin d'obtenir un siliciure de Pt, il est nécessaire d'avoir un traitement thermique qui n'est pas le cas ici. La seconde forme serait alors une forme oxydée PtO. Une partie du Pt aurait pu diffuser au travers de la fine couche d'oxyde et atteindre l'interface où il s'y serait réduit en présence du Si. Ceci peut être expliqué par sa forte affinité pour le Si. Après décomposition, trois contributions coexistent. Pour la première contribution (pris dans l'ordre des énergies croissantes), le Pt existerait sous la forme oxydée PtO ou métallique Pt, les formes PtSi et Pt<sub>2</sub>Si étant exclues car aucun traitement thermique n'est appliqué. Comme il y a désoxydation, la forme Pt serait à privilégier. La seconde forme serait oxydée : PtO ou PtCl<sub>2</sub>. La matrice de contamination étant à base de HCl concentré, la forme PtCl<sub>2</sub> pourrait être la plus favorable. Enfin, la dernière se présenterait sous une forme oxydée mais dans un environnement plus électro-négatif que pour le précédent cas : PtO<sub>2</sub>. Une forme métal suite à sa réduction est attendue ici car l'oxyde est retiré. Ces résultats montrent qu'il y a bien une forme métallique mais une forme oxydée cohabite également. Enfin, après collecte, les deux contributions coexistantes sont assimilables à une forme métallique pour la première (à 71,4 eV) et oxydée PtCl<sub>2</sub> (à 73,3 eV) pour la seconde. En tenant compte de l'intensité des pics, la proportion de Pt métallique par rapport aux formes oxydées est plus importante après collecte qu'après décomposition. Comme après la collecte il y a moins de Pt, cela tendrait à dire que le Pt oxydé serait plus favorablement collecté que la part métallique.

Suite à la contamination par bain, la première contribution indique que le Pt (à 70,7 eV) se trouve sous forme métallique. Ce résultat est cohérent avec la bibliographie et la thermodynamique. La seconde contribution serait imputable à une forme oxydée PtO (à 72,4 eV), en l'absence de traitement thermique les siliciures n'ont pas lieu d'exister. Après décomposition, la première contribution (à 72 eV) serait une forme oxydée PtO ou métallique Pt et la seconde une forme oxydée PtO<sub>x</sub> dont il est difficile de définir le degré d'oxydation. Nous nous attendions ici à n'avoir qu'une forme métal à cause du retrait de l'oxyde par les vapeurs de HF. Or, aucun trou n'est observé sur les clichés AFM, trou attribué à la gravure de l'oxyde induit par la réaction entre le métal noble et le Si. Soit le Pt n'existe que sous une forme oxydée soit les trous sont alors trop petits pour être observés. Après collecte, nous sommes toujours en présence d'une forme métal du Pt et également d'une forme oxydée, supposée être du PtCl<sub>4</sub> ou PtO<sub>2</sub>.

Nous nous attendions à avoir une meilleure collecte dans le cas d'une contamination par tournette que par bain. En effet, nous pensions obtenir une forme oxydée par tournette qui aurait été plus facilement collectée que la forme réduite de la contamination par bain. Comme, aussi bien dans l'un que dans l'autre des cas, nous observons la coexistence des formes oxyde et métal, ceci pourrait donc expliquer que les coefficients de collecte du Pt soient similaires.

**2.6.6.4 Récapitulatif des formes chimiques observées par XPS :**

La tableau 2.12 résume la forme possible de la contamination pour chaque élément étudié selon la technique employée pour contaminer les plaques ainsi que l'étape du procédé de collecte considéré.

**Tableau 2.12** – Formes chimiques possibles définies à partir des mesures XPS et des conditions expérimentales des contaminants Ag, Au, Ir, Pd et Pt selon les différentes étapes de la collecte et en fonction de la méthode utilisée pour contaminer - N.D. : non détecté, HE et BE : énergie de liaison XPS respectivement plus élevée ou moins élevée que celle de la forme métal

Etape	Ag	Au	Ir	Pd	Pt
Plaques initialement contaminées par tounette sur oxyde natif					
Contamination	AgO	B.E. - réduite	IrCl <sub>x</sub>	Oxydée	1) Pt, 2) PtO
Décomposition	Ag <sub>2</sub> O	Au	1) IrO <sub>2</sub> , 2) IrCl <sub>3</sub>	PdO	1) Pt, 2) PtCl <sub>2</sub> , 3) PtO <sub>2</sub>
Collecte	N.D.	Au	N.D.	N.D.	1) Pt, 2) PtCl <sub>2</sub>
Plaques initialement contaminées par bain sur Si nu					
Contamination	AgO ou AgF <sub>2</sub>	AuCl	-	Pd <sub>2</sub> F <sub>6</sub>	1) Pt 2) PtO
Décomposition	H.E.	AuCl	-	1) PdCl <sub>2</sub> , 2) PdO	1) Pt ou PtO, 2) PtO <sub>x</sub>
Collecte	N.D.	AuCl	-	PdCl <sub>2</sub> , PdO <sub>x</sub> , Pd <sub>2</sub> F <sub>6</sub> ou PdF <sub>2</sub>	1) Pt, 2) PtO <sub>2</sub> ou PtCl <sub>4</sub>

Les mesures XPS mettent en avant que le dépôt par tournette ne conduit pas forcément à l'obtention d'une forme oxyde de la contamination (Au, Pt) et par bain à une forme métal (Ag, Au, Pd et Pt). Les contaminants peuvent aussi exister sous plusieurs formes chimiques. Elles montrent également que lors de l'enchaînement des trois étapes du processus de VPD-DC, la forme de la contamination évolue : l'étape de décomposition aussi bien que la solution de collecte impactent la nature chimique des contaminants. Enfin, la différence des taux de collecte entre contamination par bain et par tournette peut être expliquée dans le cas de l'Au par la forme de la contamination. Il est plus difficile de solubiliser une forme métallique qu'une forme chlorée. Ceci serait alors la cause d'une mauvaise collecte de l'Au et du Pt par rapport aux autres éléments. En extrapolant cette remarque, nous pourrions alors suggérer que l'Ag, Ir et Ru (contamination par tournette) existent préférentiellement sous une forme oxydée car ces derniers sont très bien collectés par rapport à l'Au et le Pt.

### 2.6.7 Modèle illustrant la collecte des métaux nobles par l'ER lors du procédé de VPD-DC

#### 2.6.7.1 Cas d'une contamination par tournette

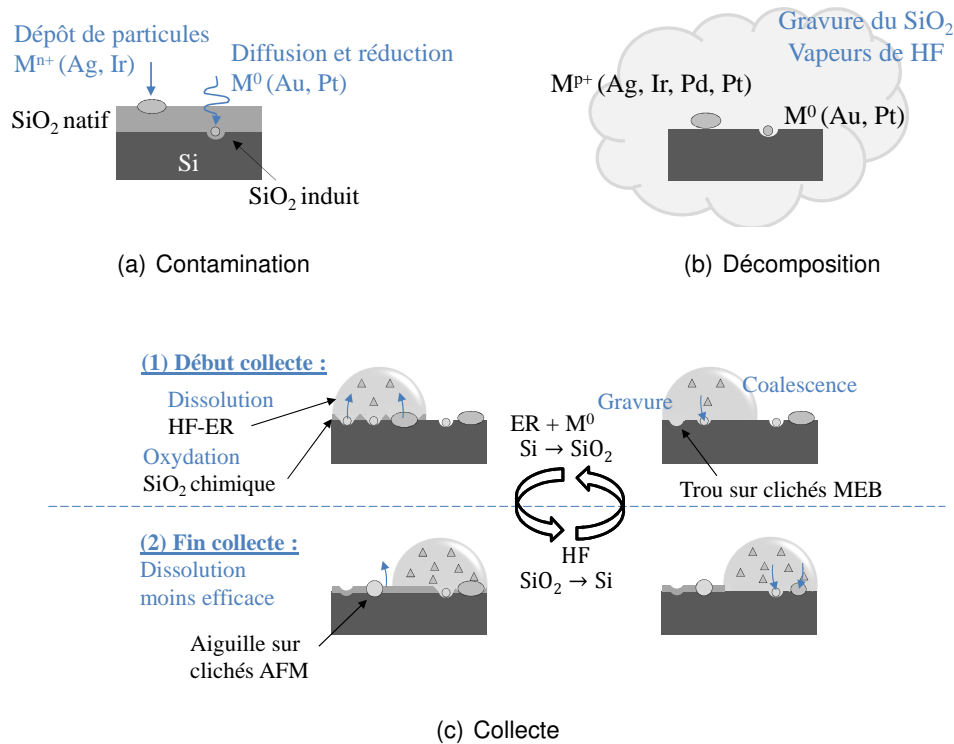
Basé sur l'ensemble des résultats expérimentaux (MEB, AFM, ellipsométrie, XPS, mesures de taux de collecte), nous proposons le modèle de collecte suivant pour une contamination réalisée par tournette comme illustré dans la figure 2.26.

- A la suite de l'étape de **contamination**, nous avons deux cas distincts, figure 2.26(a) :
  1. Les métaux nobles comme l'Ag, l'Ir et une fraction du Pt se trouvent en surface d'oxyde natif de Silicium sous forme d'oxyde  $M^{n+}$  où  $n+$  est la charge d'après les résultats des mesures XPS et seraient sous forme d'agrégats comme le montrent les micrographies MEB et AFM.
  2. Les métaux nobles tels que l'Au et une seconde part du Pt se trouvent sous forme métal  $M^0$ , toujours d'après les analyses XPS et déduits des taux de collecte. Ils auraient alors diffusé au travers du fin oxyde natif pour se réduire à l'interface oxyde-silicium avec le Si. Ceci aurait entraîné la formation d'un oxyde très local à une échelle "atomique", appelé oxyde "induit". En effet, compte tenu des niveaux en éléments nobles ( $\leq 10^{12}$  at.cm<sup>-2</sup>), de la nature initiale des contaminants - des ions probablement adsorbés - il est supposé que cet oxyde induit ait une épaisseur très limitée qui n'est pas quantifiable par ellipsométrie.

Pour le Pd et le Ru, il n'est pas possible de les classer dans un de ces groupes.

- Au cours de l'étape de **décomposition**, les vapeurs de HF gravent l'oxyde, aussi bien l'oxyde natif que l'oxyde induit, figure 2.26(b). Ceci est confirmé par les mesures ellipsométriques qui montrent que le Si est mis à nu. La rugosité de la surface déterminée par AFM n'est pas altérée. Donc, d'une part, les métaux initialement déposés en surface d'oxyde natif ne se réduisent pas avec le Si mis à nu. Ceci est appuyé par les analyses XPS : Ag, Ir et Pd sont sous forme oxydée. D'autre part, l'oxyde induit suite à la réduction

## 2.6. Mécanismes physico-chimiques mis en jeu



**Figure 2.26** – Modèle proposé pour expliquer les interactions chimiques se déroulant lors de la collecte par VPD-DC de la contamination métallique noble déposée par tournette en surface de plaque de Si par une chimie HF-ER diluée

des métaux (Au et Pt) en surface de Si est très peu étendu. Ceci tendrait à indiquer que l’Au et le Pt aurait diffusé sous forme atomique et non sous forme d’agrégat. Les vapeurs de HF ont cependant modifié l’environnement chimique du Pt car il existe également sous forme oxydée d’après les résultats XPS.

Les clichés MEB montrent la présence de particules en surface de Silicium que nous avons associées à de la contamination métallique noble. Elles sont de forme ovale d’un diamètre de l’ordre de la centaine de nm et peu épaisses, par rapport à la longueur.

- Enfin, suite à la **collecte** avec la chimie ER, les clichés AFM et MEB mettent en avant une plus forte présence de contaminants en centre qu’en bord de plaque, soit en fin qu’en début de collecte. Les calculs de taux de collecte ont montré qu’elle était plus efficace sur des faibles surfaces balayées, lorsque les contaminants sont moins concentrés ou moins nombreux. Nous n’avons également pas observé de phénomène de re-dépôt sur la plaque ou de saturation en élément noble de la chimie de collecte. Les mesures ellipsométriques illustrent qu’au cours de la collecte l’épaisseur d’oxyde formé par l’interaction entre l’ER et le Si diminue. Nous avons alors proposé que le pouvoir de collecte diminuait au cours de la collecte : entre le bord (début) - et le centre des plaques (fin de la collecte). Un cycle gravure (par le HF)-oxydation (par les produits oxydants) pourrait avoir lieu contribuant ainsi à l’épuisement de la chimie. La dissolution des contaminants consomme également les produits oxydants.

Les clichés AFM et MEB montrent également que les particules sont remplacées par des trous de dimension du même ordre de grandeur. Leur densité surfacique est plus forte en bord de plaque, là où il y a moins de contaminants et plus faible en centre de plaque, là où il y a plus de particules. Les contaminants seraient dissous par la chimie de collecte. Ensuite, les cations métalliques pourraient, à partir de la contamination initiale présente en surface, coalescer [36] provoquant ainsi la croissance des germes initiaux en agrégats. Cela entraînerait d'une part la formation et l'apparition de particules de tailles significatives, observées par MEB après la collecte. De plus, leur caractère "métal" est confirmé par les résultats XPS. Par ailleurs, suite à l'action du HF contenu dans la chimie de collecte, il y aurait gravure de l'oxyde induit et apparition des trous dans le Si, constatées aussi bien lors des analyses MEB que par AFM. En début de collecte, le phénomène de croissance de particules serait présent. Toutefois, la chimie de collecte est suffisamment fraîche pour permettre la dissolution de celles-ci, figure 2.26(c)-(1). En fin de collecte, le pouvoir de la collecte a diminué du fait de la consommation de la chimie par l'interaction avec le silicium (cycle continu de gravure et d'oxydation) et avec les contaminants. Les particules sont donc plus nombreuses et les trous moins concentrés, figure 2.26(c)-(2). Au vu des taux de collecte, les éléments analysables seraient alors l'Au, le Pt ainsi que le Pd.

### 2.6.7.2 Cas d'une contamination par bain

Dans le cas d'une contamination réalisée dans un bain de HF dilué, le modèle précédent ne s'applique pas. Les mesures ellipsométriques et AFM montrent des états de surface différents du cas d'une contamination par tournette : moins rugueux, pas de trous ou de tâches sombres. De plus, la contamination n'est jamais observable aussi bien par AFM que par MEB.

Dans le modèle pour une contamination déposée par tournette, nous avons attribué la présence des trous à la gravure de l'oxyde induit formé lors de la réduction de l'Au et du Pt sur le Si. Or, les résultats XPS ont montré que seul le Pt se trouve sous forme métal. La concentration en oxyde est peut-être trop faible pour entraîner la formation de trous par la suite.

Il est nécessaire d'effectuer des mesures et analyses complémentaires afin d'expliquer ces différences et ensuite pouvoir proposer un modèle pour ce mode de contamination. Par exemple, il pourrait être intéressant d'évaluer si en augmentant la concentration initiale de contaminants, l'apparition de trous est ainsi favorisée.

## 2.7 Bilan des performances de la méthode d'analyse par VPD-DC-ICPMS développée

Dans ce chapitre, nous avons étudié les différents paramètres importants pour la mise en place de la technique aussi bien chimique que propre à la machine utilisée. Nous avons pu les classer en deux groupes : ceux qui impactent ou non la collecte. Ils sont résumés dans le tableau 2.13.

**Tableau 2.13** – Récapitulatif des paramètres de collecte et de machine influençant l'efficacité de la collecte - <sup>1</sup> : intensité faible, <sup>2</sup> : intensité moyenne et <sup>3</sup> : intensité forte,

Paramètre	Impact	Pas d'impact
[HF]	Au <sup>3</sup> , Pt <sup>3</sup> et Ru <sup>3</sup>	Ir et Pd
[HCl]	Au <sup>3</sup> , Pd <sup>3</sup> , Pt <sup>2</sup> et Ru <sup>2</sup>	Ir
[HNO <sub>3</sub> ]	Au <sup>2</sup> , Pd <sup>3</sup> , Pt <sup>1</sup> et Ru <sup>2</sup>	Ir
Durée décomposition	Au <sup>1</sup> , Ir <sup>3</sup> , Pd <sup>2</sup> , Pt <sup>1</sup> et Ru <sup>3</sup>	
Vitesse de collecte		tous
Surface balayée	Au <sup>3</sup> , Pt <sup>2</sup> , Pd <sup>3</sup>	Ag, Ir et Ru
Nature de la contamination	Au <sup>3</sup> , Pd <sup>3</sup> , Pt <sup>1</sup> , Ru <sup>3</sup>	Ag, Ir

Nous avons alors défini les meilleures conditions de collecte. La chimie de collecte doit présenter une concentration respectivement en HF, HCl et HNO<sub>3</sub> prise égale à  $\Delta$ ,  $\varphi$  et  $\zeta$ . Le temps de décomposition est fixé à 9 min suivi d'un séchage de 2 min. La vitesse de collecte n'a pas d'impact sur la collecte mais a été fixée à 12 mm.s<sup>-1</sup> pour minimiser les irrégularités du robot. La surface balayée est un paramètre influant. Dans le cas d'une analyse sur une plaque de 200 mm, la collecte sera réalisée sur la totalité de la surface mais il est possible de la fractionner pour améliorer le taux de collecte. Pour une plaque de 300 mm, il est nécessaire de réaliser la collecte en plusieurs fois. Le nombre de couronnes a été fixée à 3. Dans ces conditions, les taux de collecte sont les mêmes que pour une analyse pleine plaque de 200 mm. L'augmentation du volume de la chimie de collecte apparaît comme être une solution potentielle pour palier le problème de perte d'efficacité de collecte. Nous avons démontré qu'au cours du processus le pouvoir de collecte diminuait à cause des interactions entre la chimie, le silicium et les contaminants métalliques.

Dans de telles conditions, la technique de collecte par VPD-DC-ICPMS présente des taux de collecte prometteurs. Ils sont résumés dans le tableau 2.14 ainsi que les limites de détection de la technique. Les résultats de l'évaluation du taux de collecte dans le cas de l'Ag déposée par tournette sont placés en annexe pour compléter le tableau.

La mesure de la contamination métallique noble en surface de plaque de Si en utilisant l'équipement Rigaku VEE300 ne répond cependant pas à toutes les exigences définies dans le cahier des charges présenté au début de ce chapitre. Nous avons classé les points en accomplis, non accomplis et enfin non évalués suivant leur statut à l'issue de ces travaux de thèse :

- Accomplis : l'ensemble des métaux nobles peut être collecté par la chimie sélectionnée.



**Tableau 2.14** – Taux de collecte des métaux nobles par VPD-DC-ICPMS par la chimie HF-ER diluée dans le cas d'une contamination multi-élémentaire réalisée sur plaques de Si 200 mm par tournette, bain, pipette ou jet d'encre à un niveau de  $10^9$  et  $10^{11}$  at.cm<sup>-2</sup> ainsi que les limites de détection associées

Element	Ag	Au	Ir	Pd	Pt	Ru
Taux de collecte à $10^{11}$ at.cm <sup>-2</sup>						
Tournette - Surface	> 95 %	30 %	> 95 %	40 %	20 %	80 %
Tournette - BdP	> 95 %	70 %	> 95 %	70 %	45 %	80 %
Bain	> 95 %	75 %	-	75 %	45 %	50 %
Jet d'encre	> 95 %	-	-	-	-	-
Pipette - sur oxyde	-	50 %	70 %	-	30 %	40 %
Pipette - sur Si nu	-	50 %	70 %	-	55 %	50 %
Taux de collecte à $10^9$ at.cm <sup>-2</sup>						
Tournette - Surface	> 95 %	> 70 %	> 95 %	> 70 %	> 60 %	80 %
Bain	> 95 %	> 75 %	-	> 95 %	> 95 %	80 %
Limite de détection (en $1.10^8$ at.cm <sup>-2</sup> )						
Bord de plaque	14	16	5	12	57	18
Surface	1	0,9	0,7	1	6	2

Pour une contamination initiale inférieure à  $10^{10}$  at.cm<sup>-2</sup>, la collecte est reproductible (variations inférieures à 10 % pour l'Ir, l'Ag, le Ru et le Pd et inférieure à 15 % dans le cas de l'Au et du Pt) et présente un taux de collecte supérieur à 55 %. Ce dernier ne dépend pas de la nature et de la concentration de la contamination pour l'Ag et l'Ir. La collecte est fiable à faibles concentrations, inférieures à  $1.10^{10}$  at.cm<sup>-2</sup>. Elle reste toutefois détectable à plus hautes concentrations, inférieures à  $5.10^{10}$  at.cm<sup>-2</sup> avec au pire une sous-estimation d'un facteur 2-3. Nous pouvons également ajouter que le temps d'analyse par VPD-DC-ICPMS est réduit d'un facteur 2 et 3 pour respectivement une analyse sur plaque 200 et 300 mm par rapport à une analyse TXRF. Ensuite, l'utilisation de la spectrométrie de masse avec des étalons certifiés permet d'avoir une mesure juste. Enfin, les limites de détection atteintes par la technique sont bien de l'ordre de  $10^8$  at.cm<sup>-2</sup> pour de l'analyse de surface.

- Non accomplis : le taux de collecte de certains éléments, notamment l'Au, le Pd et le Pt, n'atteint les 60 % que dans certains cas. Il est sensible à la concentration et nature de la contamination.
- Non évalués : l'industrialisation doit se faire sur un équipement totalement différent du Rigaku VEE300 et n'a pas encore été faite à la date de rédaction du manuscrit. Il est prévu qu'elle le soit afin d'avoir ce moyen de mesure disponible de manière quotidienne avec besoin d'une intervention humaine le plus rare possible.

Ces travaux ont permis toutefois de proposer une technique pour détecter la contamination

## 2.7. Bilan des performances de la méthode d'analyse par VPD-DC-ICPMS développée

métallique noble aussi bien en bord de plaque qu'en surface de plaque de Si. Ceci constitue une avancée importante.

Les caractérisations par analyses AFM, MEB, XPS, ellipsométrie ainsi que les résultats de collecte ont permis de proposer un modèle de collecte et de mettre en avant les différences de comportement en fonction de la nature de la contamination métallique noble.

## **2.8 Exemples d'application de la mesure par VPD-DC-ICPMS en milieu industriel**

Dans cette partie, nous allons présenter deux cas d'application de la technique de VPD-DC-ICPMS pour la mesure de la contamination métallique noble.

Le premier traite de la réévaluation des niveaux de contamination résiduels en métaux nobles suite à une décontamination par voie chimique. En effet, jusqu'alors, ils étaient déterminés par TXRF avec des limites de détection 1000 fois inférieures à celles de la VPD-DC-ICPMS. Le deuxième sujet présente le cas d'une contamination involontaire en Ag d'un bain de rinçage. Nous avons cherché à savoir si les plaques qui y avaient été plongées avaient alors été contaminées et à quelle concentration.

### **2.8.1 Qualification de la procédure de décontamination par voie chimique des métaux nobles présents en surface de plaque de Si**

#### **2.8.1.1 Contexte**

La qualification des procédures de nettoyage mises en place au CEA-Leti pour le retrait des métaux nobles présents en bord et en surface de plaques de Si est actuellement réalisée par LPD-ICPMS (bord) ou par TXRF (surface). La technique de VPD-DC-ICPMS développée au cours de ces travaux de thèse présente l'avantage d'avoir des limites de détection meilleures. Nous avons alors profité de cette avancée pour réévaluer les niveaux de décontamination atteints.

La procédure de nettoyage initiale consiste à appliquer dans un premier temps une solution d'Eau Régale diluée chauffée puis un mélange de HF-HNO<sub>3</sub>. L'utilisation de l'Eau Régale est réputée pour décontaminer des plaques fortement contaminées. Lorsqu'il ne reste plus que des traces, le mélange HF-HNO<sub>3</sub> permet de consommer l'oxyde natif présent et ainsi de provoquer le retrait des métaux résiduels [53]. Si l'épaisseur d'oxyde est plus importante qu'un simple oxyde natif, le temps de cette étape est alors prolongé de sorte à consommer suffisamment d'oxyde.

#### **2.8.1.2 Préparation des échantillons**

Quatre plaques de 300 mm ont été volontairement contaminées par tournette sur l'oxyde natif en Ag d'une part et en Au ou Pt d'autre part à un niveau de quelques 10<sup>12</sup> at.cm<sup>-2</sup> à partir des solutions mono-élémentaires. Suite à cette étape, les plaques ont été dans un premier temps mesurées par TXRF pour évaluer le niveau de contamination initial. Les plaques ont été distinctement contaminées Ag ou Au et Pt pour éviter les interférences TXRF entre l'Ag et le Cl contenu dans les solutions de contamination des deux autres éléments. Ensuite, les plaques ont été décontaminées selon la procédure à qualifier. Pour des raisons de confidentialité, le temps et la température de traitement ainsi que les concentrations en acide des solutions chimiques utilisées ne sont pas précisés dans ce manuscrit.

## 2.8. Exemples d'application de la VPD-DC-ICPMS

Le procédé consiste à distribuer les solutions chimiques tout le long du diamètre des plaques. Ces dernières sont mises en rotation grâce à un robot qui les maintient à partir de leur bord. Une alternance des points de contact du robot sur la plaque permet alors de traiter la totalité de la zone. Les plaques ont été analysées par TXRF juste après les étapes de décontamination puis par VPD-DC-ICPMS. Les analyses VPD-DC-ICPMS ont été réalisées en bord de plaque ainsi qu'en surface, découpée selon trois couronnes :

- $C_1$  : rayons entre 143 et 117 mm depuis le centre
- $C_2$  : rayons entre 117 et 83 mm depuis le centre
- $C_3$  : rayons entre 83 mm et le centre

Les rayons ont été définis de sorte à avoir des couronnes de surface équivalente.

### 2.8.1.3 Résultats des analyses

Les résultats des mesures après contamination (TXRF) et après la décontamination ER - HF-HNO<sub>3</sub> (TXRF et VPD-DC-ICPMS) sont présentés en commençant par l'Ag, puis l'Au et enfin le Pt. Les données VPD-DC-ICPMS sont brutes : elles n'ont pas été corrigées du coefficient de collecte. Les concentrations en Au et Pt communiquées sont donc sous-estimées (c.f. figure 2.11).

**Cas de la décontamination de l'Ag :** Le tableau 2.15 présente les résultats des mesures par TXRF et VPD-ICPMS réalisées sur des plaques contaminées initialement en Ag à quelques  $10^{12}$  at.cm<sup>-2</sup>.

Suite à la décontamination, l'Ag n'est plus détecté en surface des plaques aussi bien par TXRF que par VPD-DC-ICPMS. Par contre, sur la plaque la plus contaminée initialement, le bord présente une contamination résiduelle de  $1,2 \cdot 10^{10}$  at.cm<sup>-2</sup>.

Si, toutefois, il reste des traces d'Ag en surface, elles sont inférieures à la LDD de la VPD-DC-ICPMS, soit inférieures à  $1,8 \cdot 10^8$  at.cm<sup>-2</sup>. La décontamination de l'Ag en surface est alors bien efficace : cette procédure permet de réduire la contamination d'au moins cinq ordres de grandeur à partir d'une contamination initiale de  $10^{13}$  at.cm<sup>-2</sup>.

Il est difficile de définir la contamination initiale en bord de plaque. Le TXRF ne permet pas de faire une telle mesure. Ensuite, l'expérience a montré que la contamination par tournette n'est pas aussi bien maîtrisée qu'en surface : elle peut être 10 fois plus concentrée qu'en surface. Cette procédure de décontamination permettrait toutefois de réduire d'au moins trois ordres de grandeur la contamination présente en bord de plaque. Ce résultat est conforme aux attentes. En effet, il n'y a pas de distribution de solution chimique dédiée au bord de la plaque avec l'équipement utilisé. C'est l'exclusion des solutions par la rotation de la plaque qui les amène en bord. La solution chimique n'est donc plus aussi efficace qu'ailleurs sur la plaque car elle a déjà été réagi avec le reste de la surface. Ceci expliquerait donc cette différence d'efficacité entre bord et surface de plaque.

**Tableau 2.15** – Résultats des mesures effectuées sur les plaques volontairement contaminées Ag par tournette à quelques  $10^{12}$  at.cm<sup>-2</sup> après contamination par TXRF, après la décontamination ER/HF-HNO<sub>3</sub> par TXRF et par VPD-DC-ICPMS en bord de plaque (BdP) et en surface (Surface) selon trois couronnes C<sub>1</sub> - ext., C<sub>2</sub> - mil. et C<sub>3</sub> - int.

		Etape Technique	Contamination TXRF	Décontamination	
				TXRF	VPD-DC-ICPMS
Plaque 1	Surface	LDD	$9.10^{10}$	$9.10^{10}$	$1,8.10^8$
		C <sub>1</sub> - ext.	-	-	< LDD
		C <sub>2</sub> - mil.	$1,5.10^{13}$	< LDD	< LDD
		C <sub>3</sub> - int.			< LDD
	BdP	LDD	-	-	$9,6.10^8$
		Mesure	-	-	$1,2.10^{10}$
Plaque 2	Surface	LDD	$9.10^{10}$	$9.10^{10}$	$1,8.10^8$
		C <sub>1</sub> - ext.	-	-	< LDD
		C <sub>2</sub> - mil.	$2,4.10^{12}$	< LDD	< LDD
		C <sub>3</sub> - int.			< LDD
	BdP	LDD	-	-	$9,6.10^8$
		Mesure	-	-	< LDD

La manipulation des plaques peut être réalisée par le bord de celles-ci. La contamination résiduelle de cette zone est un enjeu majeur pour contrôler les phénomènes de contamination croisée. Or, nous venons de démontrer que la procédure actuellement en place ne permet pas de nettoyer totalement, pour des niveaux initiaux de  $10^{12}$  à  $10^{13}$  at.cm<sup>-2</sup>, ces zones critiques. Mais elles assurent des niveaux diminués d'un facteur 1000. De plus, les mesures VPD-DC-ICPMS réalisées en surface attestent que l'étape de décontamination est presque 500 fois plus efficace qu'annoncée par une analyse TXRF.

**Cas de la décontamination de l'Au :** Le tableau 2.16 présente les résultats dans le cas des plaques initialement contaminées avec de l'Au à environ  $10^{12}$  at.cm<sup>-2</sup>.

L'analyse par TXRF permet de confirmer que l'Au est présent en surface aux alentours de  $1.10^{12}$  at.cm<sup>-2</sup> pour les deux plaques après contamination.

A la suite de la décontamination, les mesures TXRF ne révèlent aucune trace d'Au confirmant un gain connu de près de deux décades. Par contre, il est détecté sur la couronne externe C<sub>1</sub> et en bord des deux plaques par VPD-DC-ICPMS de manière significative. Sur la plaque 1, sur la couronne C<sub>1</sub> est mesuré  $6,6.10^8$  at.cm<sup>-2</sup> soit une concentration trois fois moins importante que celle mesurée sur la plaque 2. Pour le bord de plaque, la concentration résiduelle est sensiblement du même ordre de grandeur pour les deux plaques, aux alentours de  $6.10^{10}$  at.cm<sup>-2</sup>.

Les mesures TXRF et VPD-ICPMS après l'étape de décontamination sont cohérentes. En

**Tableau 2.16** – Résultats des mesures effectuées sur les plaques volontairement contaminées Au par tournette à environ  $10^{12}$  at.cm<sup>-2</sup> après contamination par TXRF, après la décontamination ER/HF-HNO<sub>3</sub> par TXRF et par VPD-DC-ICPMS en bord de plaque (BdP) et en surface (Surface) selon trois couronnes C<sub>1</sub> - ext., C<sub>2</sub> - mil. et C<sub>3</sub> - int.

		Etape Technique	Contamination TXRF	Décontamination	
				TXRF	VPD-ICPMS
Plaque 1	Surface	LDD	$4.10^{10}$	$4.10^{10}$	$1,0.10^8$
		C <sub>1</sub> - ext.	-	-	$6,6.10^8$
		C <sub>2</sub> - mil.	$1,3.10^{12}$	< LDD	< LDD
		C <sub>3</sub> - int.			< LDD
	BdP	LDD	-	-	$1,1.10^9$
		Mesure	-	-	$5,8.10^{10}$
Plaque 2	Surface	LDD	$4.10^{10}$	$4.10^{10}$	$1,0.10^8$
		C <sub>1</sub> - ext.	-	-	$1,8.10^9$
		C <sub>2</sub> - mil.	$9,8.10^{11}$	< LDD	< LDD
		C <sub>3</sub> - int.			< LDD
	BdP	LDD	-	-	$1,1.10^9$
		Mesure	-	-	$6,9.10^{10}$

effet, les concentrations mesurées par VPD-DC-ICPMS sont inférieures aux LDD de la mesure TXRF.

Sur les couronnes C<sub>2</sub> et C<sub>3</sub>, le traitement chimique par de l'ER - HF-HNO<sub>3</sub> permet de faire chuter la concentration d'au moins  $10^4$ . Il reste de l'Au sur la couronne C<sub>1</sub> après le traitement chimique mais de plus de trois ordres de grandeur inférieurs à la dose initiale. Les résidus d'Au sur la couronne C<sub>1</sub> sont justifiés par le moyen de distribution de la chimie de décontamination.

Comme pour les plaques contaminées en Ag, le bord de plaque reste significativement contaminé en Au (environ  $10^{10}$  at.cm<sup>-2</sup>). Les niveaux mesurés sont plus élevés que dans le cas des plaques contaminées Ag alors que la concentration en Au initiale est plus faible. La procédure de décontamination serait alors moins efficace pour l'Au que pour l'Ag. Cette observation rejoint nos résultats de taux de collecte. Nous avons, pour rappel, montré que l'Ag est mieux collecté par la chimie HF-ER que l'Au. Enfin, la décontamination par Eau Régale permet toutefois de diminuer la contamination Au en BdP d'environ un facteur 20.

Nous voyons encore ici l'intérêt de la méthode de mesures par VPD-DC-ICPMS. La concentration résiduelle en surface est finalement bien inférieure aux  $1.10^{11}$  at.cm<sup>-2</sup> initialement communiqués aux usagers de la salle blanche, elles sont en-deça de  $2.10^9$  at.cm<sup>-2</sup>. Par contre, le nettoyage par HF-ER n'est pas suffisamment efficace en bord de plaques.

**Cas de la décontamination du Pt :** Le tableau 2.17 présente les résultats des mesures par TXRF et VPD-ICPMS réalisées après les étapes de contamination avec du Pt à environ  $10^{12}$

at.cm<sup>-2</sup> et après l'étape de décontamination.

**Tableau 2.17** – Résultats des mesures effectuées sur les plaques volontairement contaminées en Pt par tournette à environ 10<sup>12</sup> at.cm<sup>-2</sup> après contamination par TXRF, après la décontamination ER/HF-HNO<sub>3</sub> par TXRF et par VPD-DC-ICPMS en bord de plaque (BdP) et en surface (Surface) selon trois couronnes C<sub>1</sub> - ext., C<sub>2</sub> - mil. et C<sub>3</sub> - int.

	Etape Technique	Contamination TXRF	Déconta I		
			TXRF	VPD-ICPMS	
Plaque 1	Surface	LDD	4.10 <sup>10</sup>	4.10 <sup>10</sup>	1,0.10 <sup>8</sup>
		C <sub>1</sub> - ext.	-	-	2,0.10 <sup>9</sup>
		C <sub>2</sub> - mil.	1,1.10 <sup>12</sup>	< LDD	4,1.10 <sup>9</sup>
		C <sub>3</sub> - int.			1,1.10 <sup>10</sup>
	BdP	LDD	-	-	4,0.10 <sup>9</sup>
		Mesure	-	-	9,5.10 <sup>10</sup>
Plaque 2	Surface	LDD	4.10 <sup>10</sup>	4.10 <sup>10</sup>	1,0.10 <sup>8</sup>
		C <sub>1</sub> - ext.	-	-	2,5.10 <sup>9</sup>
		C <sub>2</sub> - mil.	1,2.10 <sup>12</sup>	< LDD	< LDD
		C <sub>3</sub> - cen.			8,6.10 <sup>8</sup>
	BdP	LDD	-	-	4,0.10 <sup>9</sup>
		Mesure	-	-	6,9.10 <sup>10</sup>

L'analyse par TXRF après contamination permet de confirmer que le Pt est présent en surface aux alentours de 1.10<sup>12</sup> at.cm<sup>-2</sup> pour les deux plaques.

Après l'étape de décontamination, le TXRF ne détecte plus de Pt. Cependant, nous mesurons par VPD-DC-ICPMS sur les couronnes C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub> et C<sub>3</sub> de la première plaque respectivement 2, 4,1 et 11.10<sup>9</sup> at.cm<sup>-2</sup> de Pt et 2,5 et 0,9.10<sup>9</sup> at.cm<sup>-2</sup> pour C<sub>1</sub> et C<sub>3</sub> de la seconde. Pour les bords des plaques 1 et 2, la concentration en Pt est de 9,5 et 6,9.10<sup>10</sup> at.cm<sup>-2</sup>.

Dans le cas de la première plaque, la concentration diminue quand nous nous éloignons du centre de la plaque puis augmente fortement au niveau du bord de la plaque. Les concentrations évoluent entre 1,1.10<sup>10</sup> et 2.10<sup>9</sup> at.cm<sup>-2</sup>. Alors que pour la seconde plaque, la tendance est inversée. Au centre de la plaque 2, le Pt résiduel est en très faible concentration (C<sub>3</sub>) voire même pas détecté (C<sub>2</sub>). Il augmente en C<sub>1</sub> pour atteindre la même concentration que celle mesurée sur la plaque 1. En bord de plaque, les concentrations sont significatives et proches pour les deux plaques (environ 10<sup>10</sup> at.cm<sup>-2</sup>). Le nettoyage réalisé permet toutefois de diminuer les concentrations de plus d'une décade.

De telles différences de concentration des résidus entre les deux plaques ne sont pas imputables aux mesures VPD-DC-ICPMS. La contamination initiale des plaques est pourtant du même ordre de grandeur comme le montrent les mesures TXRF. Dans un premier cas, la décontamination permet de réduire la contamination d'au moins 100 fois et dans le second d'au moins 1000 fois plus. Ces résultats confirment la grande difficulté que nous avons à collecter le

Pt. En effet, même en utilisant de grands volumes de solution d'Eau Régale, nous retrouvons toujours des traces de Pt en surface de plaque.

Les analyses par VPD-DC-ICPMS ont montré des traces de contaminants en-deçà des limites de détection de l'analyse par TXRF. Cependant, la contamination résiduelle n'est pas uniforme et reproductible en surface. Comme pour les deux autres éléments étudiés, du Pt reste en concentration non négligeable en bord de plaques pouvant de la sorte entraîner une contamination-croisée.

### 2.8.1.4 Conclusion

D'après cette étude, les mesures par VPD-DC-ICPMS réalisées sur des plaques volontairement contaminées en Ag, Au et Pt à environ  $10^{12}$  at.cm<sup>-2</sup> par tournette puis décontaminées par la procédure développée (ER puis HF-HNO<sub>3</sub>) confirment bien les résultats précédemment obtenus par TXRF : la contamination résiduelle est en-deçà de  $10^{11}$  at.cm<sup>-2</sup>, limite de détection du TXRF. Les mesures par VPD-DC-ICPMS permettent de montrer que ce nettoyage permet d'avoir une concentration résiduelle en surface :

- d'Ag inférieure à  $10^8$  at.cm<sup>-2</sup> - gain  $> 10^5$  at.cm<sup>-2</sup> par rapport aux mesures TXRF
- d'Au inférieure à quelques  $10^9$  at.cm<sup>-2</sup> - gain  $> 10^3$  at.cm<sup>-2</sup> par rapport aux mesures TXRF
- de Pt inférieure à  $10^{10}$  at.cm<sup>-2</sup> - gain  $> 10^2$  at.cm<sup>-2</sup> par rapport aux mesures TXRF

En bord de plaque, nous mettons en avant que la procédure, et plus précisément la configuration de la machine, ne permet pas de retirer de manière efficace la contamination présente. Ceci est critique pour les lignes de production car le bord de plaque est une zone pouvant conduire à une contamination croisée. Ainsi, en bord de plaque les niveaux résiduels sont :

- en Ag d'environ  $10^{9-10}$  at.cm<sup>-2</sup> - gain  $> 10^3$  at.cm<sup>-2</sup> par rapport aux mesures TXRF
- en Au de l'ordre de  $6 \cdot 10^{10}$  at.cm<sup>-2</sup> - gain d'un facteur 20 par rapport aux mesures TXRF
- en Pt inférieure à  $10^{11}$  at.cm<sup>-2</sup> - gain  $> 10$  par rapport aux mesures TXRF

Ensuite, nous montrons également que la décontamination résiduelle n'est pas homogène en surface selon les éléments. Un plus grand échantillonnage serait intéressant pour confirmer cette tendance.

Enfin, l'étude n'adresse qu'une seule forme chimique de contaminants. Même si la contamination par tournette est une technique de contamination de référence, il serait pertinent d'évaluer à plus large échelle que cette décontamination est efficace. En effet, nous avons pu montrer que l'efficacité de la collecte variait selon la nature de la contamination, le taux de collecte pouvait sensiblement varier. Un comportement similaire peut être attendu pour un procédé de décontamination par voie chimique.



## **2.8.2 Résolution d'une crise liée à la contamination d'un bain d'IPA contaminé accidentellement en Ag**

### **2.8.2.1 Contexte**

Les plaques de lot sont plongées dans des bains de solution d'alcool isopropylique (IPA) à la suite de certains traitements chimiques pour permettre leur séchage avant de passer à l'étape suivante. Les sites de Crolles et de Rousset sont alimentés en IPA par un même fournisseur. Des contrôles réguliers de niveau de propreté en métaux réalisés par un sous-traitant sont faits en plus des contrôles effectués par les fournisseurs eux-mêmes sur l'IPA fourni. Or, de l'Ag a été mesuré (concentration inférieure au ppb) par les sous-traitants sur les lignes d'IPA du site de Rousset lors de ces suivis, également confirmé sur le site de Crolles. L'Ag est utilisé par le fournisseur comme catalyseur lors de la production de l'alcool. Il n'est pas alors étonnant de retrouver un tel élément. Cependant, jusqu'alors, il n'en a jamais été mesuré.

Nous avons alors cherché à savoir si les lots ayant subi les traitements en bain d'IPA avaient été contaminés, et si c'est le cas à quel niveau.

### **2.8.2.2 Mise en évidence de la contamination**

Pour ce faire, deux plaques ont été dans un premier temps nettoyées par un traitement chimique SC1/SC2. Ce nettoyage est mis au point par RCA (Radio Company of America) dans les années 60 [52] et est toujours utilisé. Il permet le retrait dans un premier temps des particules (organiques et particulaires) et des ions métalliques des groupes I et II par l'action jointe du  $\text{NH}_4\text{OH}$  et du  $\text{H}_2\text{O}_2$  [59]. Dans un second temps, un traitement chimique à partir d'un mélange de  $\text{HCl}$  et de  $\text{H}_2\text{O}_2$  contribue à la désorption des métaux lourds. A la fin de ce processus de nettoyage, les plaques sont alors vierges de toute contamination et présentent un fin oxyde chimique en surface. Une seule plaque a ensuite été plongée dans les bains d'IPA contaminés en Ag, la seconde a servi de témoin. Des analyses VPD-DC-ICPMS (deux collectes consécutives) ont alors suivi pour évaluer la contamination présente à leur surface.

Les résultats des mesures par VPD-DC-ICPMS révèlent une contamination de  $9 \cdot 10^{10} \text{ at.cm}^{-2}$  en surface sur la plaque plongée dans le bain. La plaque témoin ne présentait pas de traces d'Ag. Ces résultats mettent en évidence une contamination non négligeable des plaques de lots ayant été plongées dans un tel bain. Les tests électriques effectués par la suite sur les lots de plaques ne montrent pas que cette contamination ait impacté les performances des composants de manière significative.

En faisant le rapport entre la concentration mesurée lors de la première collecte sur la contamination totale (somme des deux collectes), nous avons évalué le taux de collecte à 95%. Ceci confirme alors que les taux de collecte de l'Ag que nous avons déterminés à partir de plaques volontairement contaminées par bain, tournette ou encore par impression par jet d'encre est cohérent.

## 2.8. Exemples d'application de la VPD-DC-ICPMS

Ces deux exemples montrent l'utilité d'avoir un moyen de contrôle des équipements sans avoir à attendre les résultats des mesures électriques des plaques produit. En effet, celles-ci sont réalisées en fin de production. En contrôlant les équipements, nous réduisons la dissémination d'une potentielle contamination au reste des lignes de production. Le dernier cas met en évidence le besoin de connaître le niveau de dangerosité des éléments nobles pour les plaques produit que nous allons maintenant étudier.



## Chapitre 3

# Dangerosité des métaux nobles en salle blanche

### 3.1 Introduction

Le second objectif de cette thèse est d'évaluer la dangerosité des métaux nobles pour les lignes de fabrication de composants micro-électroniques et pour les composants en eux-mêmes. Domengie [9] et Borde [8] avait déjà travaillé en partie sur le sujet. Dans le premier cas, Domengie avait évalué sur une structure imageur (capteur d'images CMOS) volontairement contaminée en Au, entre autres, l'impact de cet élément par mesures DLTS<sup>1</sup> et DCS<sup>2</sup>. Borde s'était intéressé à l'impact sur l'oxyde, sur le Si et l'interface SiO<sub>2</sub>/Si de la contamination métallique. Il avait étudié une grande partie des éléments du tableau de Mendeleïev.

Il est alors ici question de compléter leurs travaux. D'une part, par l'apport d'informations sur de nouveaux éléments, une nouvelle technologie mais aussi de réévaluer leur dangerosité. En effet, les composants produits ont évolué tant au niveau de la géométrie que par leurs procédés de fabrication (bilans thermiques, matériaux utilisés, ...). D'autre part, La VPD-DC-ICPMS appliquée à la mesure de la contamination métallique noble est un outil de mesure plus sensible que le TXRF utilisé par Borde et Domengie lors de leurs travaux de thèse.

Pour des questions de temps et de budget, nous avons préféré réduire notre étude à trois éléments. La bibliographie a montré que l'Ir, l'Au et l'Ag étaient les métaux nobles les plus dangereux en ne tenant compte que des niveaux profonds induits dans la bande interdite du Si et de leur section de capture [3]. Or le chapitre précédent a montré que l'Ir était difficilement déposé par bain de HF dilué sur plaque de Si. Comme les nettoyages par voie chimie avec retrait d'oxyde et mise à nu du Si représentent une large part des étapes de fabrication, l'intérêt de l'étude de l'Ir est moindre. Nous lui avons préféré le Pt. Il est actuellement utilisé pour la réalisation des siliciures qui est une étape technologique intervenant en début de procédé de fabrication. L'évaluation du danger que représente l'introduction volontaire du Pt est donc plus pertinente. Nous allons donc au cours de ce chapitre évaluer la dangerosité de l'Ag, de l'Au et du Pt.

---

1. pour Deep-Level Transient Spectroscopy

2. pour Dark Current Spectroscopy

### CHAPITRE 3. Dangerosité des métaux nobles

Le niveau de **dangerosité** de la contamination est ici défini de la manière suivante :

- l'existence d'un transfert depuis une plaque volontairement contaminée à un équipement
- l'existence d'un transfert depuis un équipement contaminé (à la suite d'un transfert depuis une plaque contaminée) à une plaque non contaminée
- le retour rapide et peu coûteux à un niveau acceptable en contaminants de l'équipement. Le niveau acceptable est défini comme étant inférieur aux spécifications définies par la cellule contamination en charge de la salle blanche. Un coût raisonnable est défini comme une intervention nécessitant moins de 10 plaques de Si pour évacuer les contaminants, sans nettoyage de la chambre ou ni changement de pièces,
- la dégradation des paramètres électriques d'un composant de type SPAD mesuré par DCR,
- coefficient de diffusion de l'impureté.

Dans un premier temps, nous proposons de faire quelques rappels sur les phénomènes de diffusion mis en jeu lors des étapes d'oxydation et de recuit thermiques. Ces notions ont été nécessaires à la compréhension et à l'interprétation de l'ensemble des résultats de cette étude.

Ensuite, nous évaluerons la dangerosité de ces trois éléments aussi bien pour des plaques sans motifs que pour les équipements dans deux cas : lors d'une oxydation et lors d'un recuit à haute température. L'oxydation simule la réalisation d'une oxydation thermique en début de production afin obtenir l'oxyde sacrificiel protégeant le Si lors des implantations ioniques définissant les zones actives. Le recuit thermique quant à lui simule l'ensemble des étapes thermiques d'une température supérieure à 900°C que peuvent subir les produits, en particulier les SPAD, lors de leur production.

Enfin, nous déterminerons l'impact que peuvent avoir les métaux nobles sur un produit SPAD correspondant à un nœud technologique de 175 nm. Contaminés en début de fabrication par tournette ou par implantation pour simuler une contamination apportée lors d'un traitement chimique ou une contamination volumique, des mesures de DCR seront ensuite réalisées. Celles-ci nous permettront de définir la dangerosité de tels éléments vis à vis de cette technologie.

## 3.2 Diffusion et solubilité dans le Silicium

Nous allons commencer par rappeler les lois qui posent les bases de la diffusion : les Lois de Fick. Nous aborderons également les divers mécanismes qui peuvent avoir lieu dans le cristal de Si. Ensuite, deux cas d'intérêt seront présentés : la redistribution des impuretés à partir d'une dose finie en surface ou dans le volume suite à un recuit thermique. En effet, ces deux cas représentent la diffusion des métaux nobles après l'étape de contamination par tournette ou par implantation ionique lors de traitements thermiques. Nous nous intéresserons également à la notion de solubilité solide qui impacte la redistribution des atomes. Nous terminerons par la spécificité de la diffusion des métaux nobles tel que l'Ag, l'Au et le Pt.

### 3.2.1 Première et seconde Lois de Fick

Les équations de diffusion ont été développées par Fick et sont analogues à celles de la conduction de la chaleur établies par Fourier. La première loi de Fick énonce que le flux de matière  $\vec{J}$  (en  $\text{at.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ) au travers d'une paroi est proportionnel au gradient de leur concentration en nombre d'atomes  $C$  (en  $\text{at.cm}^3$ ). Le coefficient de proportionnalité est appelé le coefficient de diffusion et noté  $D$  (en  $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ ) :

$$\vec{J} = -D\vec{\nabla}(C) \quad (3.1)$$

Le signe négatif illustre que les particules diffusent d'une zone où elles sont concentrées vers une zone où elles sont en moins grande quantité. En allant plus loin, nous pouvons ajouter que le flux est d'autant plus fort que les impuretés sont concentrées. Le coefficient  $D$  suit généralement la loi d'Arrhenius :

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right) \quad (3.2)$$

où  $E_a$  (en J) est l'énergie d'activation,  $k$  la constante de Boltzmann,  $T$  la température (en K) et  $D_0$  (en  $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ ) le terme pré-exponentiel.

Dans le cas d'une diffusion dans du Silicium, nous pouvons simplifier l'expression. Le Si est un matériau à structure cubique et donc isotrope. L'étude peut se réduire à l'axe  $x$ . La loi de Fick s'écrit alors :

$$J = -D\frac{\partial}{\partial x}C(x,t) \quad (3.3)$$

où  $t$  est le temps (en s).

En considérant maintenant qu'il y a conservation de la matière : aucune particule n'est ni créée ni détruite ; nous pouvons établir la relation suivante entre l'évolution de la concentration dans le temps et le flux :

$$\frac{\partial}{\partial t}C(x,t) = -\frac{\partial}{\partial x}J \quad (3.4)$$

En combinant les équations 3.3 et 3.4, nous obtenons alors la seconde Loi de Fick publiée en 1855, en supposant le coefficient de diffusion  $D$  constant :

$$\frac{\partial}{\partial t}C(x, t) = D \frac{\partial^2}{\partial x^2}C(x, t) \quad (3.5)$$

Jusqu'à maintenant, nous avons considéré que les particules qui diffusent ne sont soumises qu'à leur gradient de concentration. Dans le cas où les particules seraient également sous l'influence d'une autre force motrice qui induirait une vitesse moyenne  $u$ , nous pouvons écrire que :

$$J_u = u \cdot C \quad (3.6)$$

et donc le flux d'impuretés serait sous forme :

$$J = -D \frac{\partial}{\partial x}C(x, t) + u \cdot C \quad (3.7)$$

Dans le cas d'une particule chargée, en présence d'un champ électrique  $E$  (en  $V.cm^{-1}$ ) la vitesse d'entraînement  $u$  s'écrit :

$$u = \pm \mu E \quad (3.8)$$

où  $\mu$  est la mobilité électrique (en  $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ ). Le signe de l'équation dépend de celui de la charge portée par l'impureté. Le flux s'exprime sous la forme suivante :

$$J = -D \frac{\partial}{\partial x}C(x, t) \pm \mu EC \quad (3.9)$$

### 3.2.2 Diffusion des impuretés appliquée à deux cas d'intérêt

En général, la résolution de la loi de Fick n'est pas possible analytiquement. Cela requiert une résolution numérique assistée par ordinateur. Cependant, en se plaçant dans des cas particuliers ou cas limites généralement imposés par les conditions expérimentales, il est possible de simplifier sa résolution.

Nous allons aborder ici deux cas qui nous intéresseront dans la partie suivante :

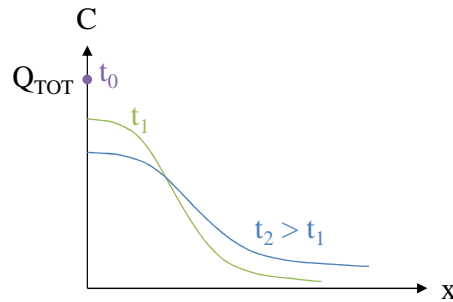
- la diffusion à partir d'une dose limitée en surface : cas de la contamination en surface
- et la redistribution d'une gaussienne enterrée : cas d'une contamination en volume.

Dans les deux applications, nous supposons que les coefficients de diffusion sont constants. En se reportant à d'autres ouvrages, il est possible de compléter cette brève description [60, 61].

#### 3.2.2.1 Cas de la diffusion depuis une dose limitée en surface

Nous considérons ici que la surface de la plaque présente une contamination finie et homogène contenue dans un film supposé très faible devant l'épaisseur de la diffusion. Le profil de concentration s'exprime alors de la manière suivante :

$$C(x, t) = \frac{Q_{TOT}}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(\frac{-x^2}{4Dt}\right) \quad (3.10)$$



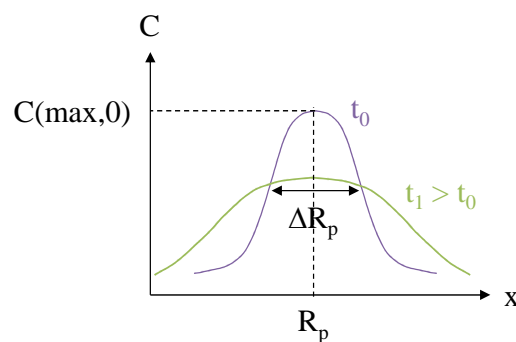
**Figure 3.1** – Illustration de la redistribution d'impuretés en profondeur ( $x$ ) lors d'un traitement thermique dans le cas d'une dose limitée en surface à l'état initial  $t_0$  et aux temps  $t_1$  et  $t_2$  tels que  $t_0 < t_1 < t_2$

$Q_{TOT}$  est la dose initiale de contamination volontaire (en  $\text{at.cm}^{-2}$ ) et est égale à l'intégrale de la concentration de l'impureté sur la profondeur  $x$ .

Suite au traitement thermique, l'impureté diffuse dans le volume depuis la surface. Son profil de concentration a la forme d'une demi-gaussienne comme illustré dans la figure 3.1. Plus le traitement thermique est long, plus la Gaussienne s'aplanit tout en conservant la même aire sous la courbe. En effet, s'il n'y a pas d'évaporation ni d'exodiffusion et la concentration en contaminants (aire sous la courbe) reste identique.

### 3.2.2.2 Cas de la diffusion suite à une implantation ionique

L'implantation ionique introduit les impuretés à une profondeur choisie. Cependant, la répartition des impuretés n'est pas ponctuelle (dans le cas d'une représentation à deux dimensions) mais suit le profil d'une gaussienne comme l'illustre la figure 3.2.



**Figure 3.2** – Illustration de la redistribution d'impuretés en profondeur ( $x$ ) dans le cas d'une dose limitée en volume à l'état initial  $t_0$  et aux temps  $t_1$  tel que  $t_0 < t_1$

En première approximation<sup>3</sup>, le profil de concentration après à l'implantation, à  $t = 0$ , s'exprime selon la formule suivante :

3. vérifiée dans le cas d'un matériau amorphe



$$C(x, 0) = C(max, 0) \exp\left(\frac{-(x - R_p)^2}{2(\Delta R_p)^2}\right) \quad (3.11)$$

où  $C(x, 0)$  est la concentration maximale introduite à la profondeur correspondant au parcours projeté moyen  $R_p$  et  $\Delta R_p$  est l'écart-type de la gaussienne. Suite à un traitement thermique, la diffusion des espèces volontairement apportées entraîne la redistribution de la Gaussienne enterrée et se traduit comme suit :

$$C(x, t) = C(max, t) \exp\left(\frac{-(x - R_p)^2}{2(\Delta R_p)^2(t)}\right) \quad (3.12)$$

où  $C(max, t)$  et  $\Delta R_p^2(t)$  s'expriment respectivement ainsi :

$$C(max, t) = C(max, 0) \frac{\Delta R_p(0)}{\Delta R_p(t)} \quad (3.13)$$

et

$$\Delta R_p^2(t) = \Delta R_p^2(0) + 2Dt \quad (3.14)$$

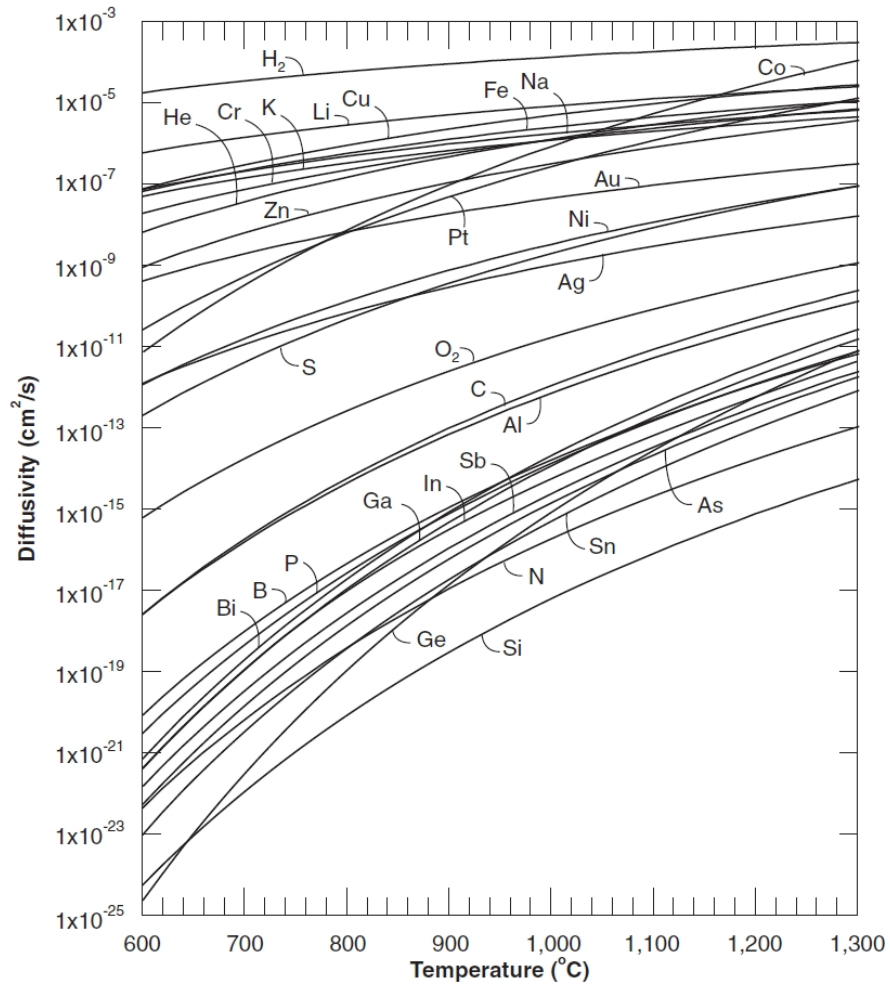
Les aires sous les courbes à  $t_0$  et à  $t_1$  représentées dans la figure 3.2, s'il n'y a pas de phénomène d'évaporation ou d'exodiffusion sont égales. Avec le traitement thermique, la concentration maximale initialement introduite diminue et la gaussienne s'élargit.

Après avoir abordé les principes de la diffusion ainsi que quelques cas concrets, nous allons nous intéresser aux divers mécanismes diffusionnels qui peuvent exister.

### 3.2.3 Mécanismes diffusionnel

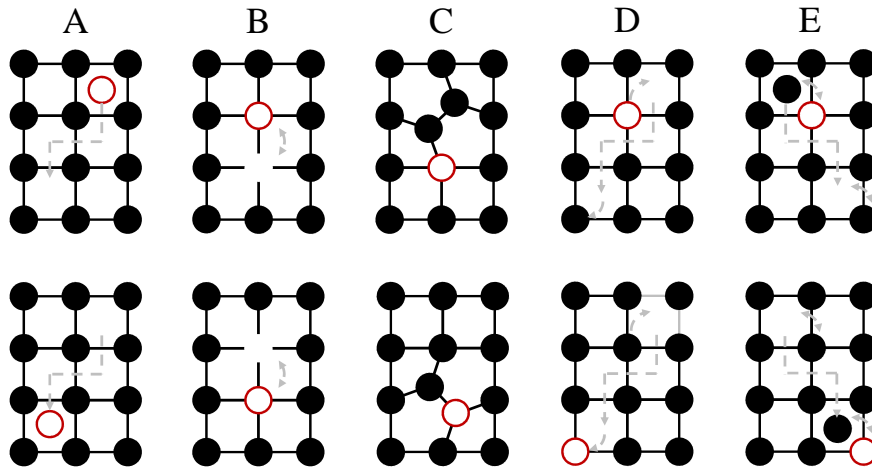
#### 3.2.3.1 Généralités : cas d'un cristal de Si

La figure 3.3 présente les coefficients de diffusion expérimentaux déterminés pour différentes impuretés dans le Silicium [61]. Un large éventail de valeurs existe de quelques  $10^{-17} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  pour les coefficients les plus faibles (par exemple, l'As utilisé comme dopant du Si) à des coefficients bien plus élevés de quelques  $10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  (par exemple, pour le Lithium) dans le cas d'une température de  $900^\circ\text{C}$ . Dans le premier cas, nous parlerons de diffuseurs lents et dans le second de diffuseurs rapides. Entre ces deux groupes, nous retrouvons l'Au et le Pt considérés comme des diffuseurs hybrides [62, 63]. Cette diversité de coefficients peut être expliquée par l'existence de non pas un mais plusieurs types de mécanismes diffusionnels différents. Cela est lié, par exemple, à la structure cristalline, à la présence de défauts et également à la nature de la position d'équilibre : interstitielle ou substitutionnelle, de l'impureté diffusante dans le Silicium.



**Figure 3.3** – Coefficients de diffusion des principales impuretés du silicium en fonction de la température [61]

La diffusion des **impuretés interstitielles** est le mécanisme le plus simple que peuvent suivre les métaux de transition de la 4<sup>e</sup> ligne du tableau périodique (Ti, V, ...) ou encore les éléments légers (H, He, ...) dans un cristal de Silicium, figure 3.4.A. L'impureté se trouve intercalée dans le réseau et saute de site en site. C'est un mécanisme qui lui permet de parcourir une grande distance dans le matériau.



**Figure 3.4** – Schéma des mécanismes de diffusion dans un cristal de Silicium : interstitiel (A), substitutionnel en présence de lacunes (B), substitutionnel dans le cas d'auto-interstitiel (C), Frank-Turnbull (D) et Kick-out (E) - les disques pleins représentent les atomes de Silicium, les vides les impuretés, les flèches droites illustrent une diffusion et les courbes un changement de site

La diffusion des **impuretés en site substitutionnel**, cas des dopants comme le B ou le P, n'a lieu que s'il y a des défauts dans le réseau cristallin. Ils peuvent être des lacunes notées V (pour *Vacancy*) ou des auto-interstitiels notés I. Ces derniers sont des atomes de Silicium en surnombre se trouvant en site interstitiel et non plus en site substitutionnel. Dans le cas du *mécanisme lacunaire*, figure 3.4.B : la diffusion de l'impureté ne peut avoir lieu que si une lacune est suffisamment proche pour qu'il y ait échange. La lacune peut ensuite s'éloigner de l'impureté. Il faudra que l'impureté attende une nouvelle lacune pour pouvoir changer de site.

Dans le cas d'une forte affinité entre lacune et impureté, elles peuvent aussi évoluer par paire. Pour le *mécanisme de diffusion assisté par les auto-interstitiels*, figure 3.4.C, l'atome de Silicium en site interstitiel est lié aux autres atomes. A proximité d'une impureté en site substitutionnel, l'auto-interstitiel le plus proche peut se lier avec l'impureté. Nous avons alors formation d'un interstitiel mixte. Cette paire impureté / auto-interstitiel peut évoluer par saut très rapidement dans le cristal avant qu'elle ne se dissocie.

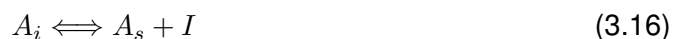
Enfin, il existe le mécanisme dit **dissociatif**. Dans le cas d'impuretés stables en site substitutionnel mais qui ont une probabilité de se trouver également en site interstitiels :

- si le défaut ponctuel impliqué dans la diffusion est de type lacunaire (V), nous parlerons de mécanisme de "*Frank-Turnbull*" illustré par la figure 3.4.D qui peut s'écrire :



où  $A_i$  et  $A_s$  sont respectivement l'atome A en site interstitiel et substitutionnel. La diffusion d'impuretés suivant ce mécanisme est donc proportionnel à la concentration de défauts lacunaires.

- si le défaut ponctuel est un auto-interstitiel (I) de Silicium, le mécanisme est appelé "*kick-out*" et présenté dans la figure 3.4.E. Dans ce dernier cas, le mécanisme peut se traduire de la manière suivante :



Ce type de transport peut-être découpé en trois étapes distinctes [64] : (1) diffusion de l'atome  $A_i$  depuis la source d'impuretés de A, (2) l'atome  $A_i$  diffuse dans le matériau puis occupe un site substitutionnel. Il y a alors échange avec un atome de Si initialement en site substitutionnel qui lui devient un auto-interstitiel selon l'équation 3.16. Enfin, (3) l'auto-interstitiel diffuse à son tour dans le matériau jusqu'à des défauts, comme des lacunes par exemple, où il est éliminé. Dans le cas d'une plaque de Si sans défauts ("dislocation-free substrate"), la dernière étape est l'étape limitante de mécanisme de diffusion en raison de cette absence de défauts étendus qui permettent d'annihiler les auto-interstitiels.

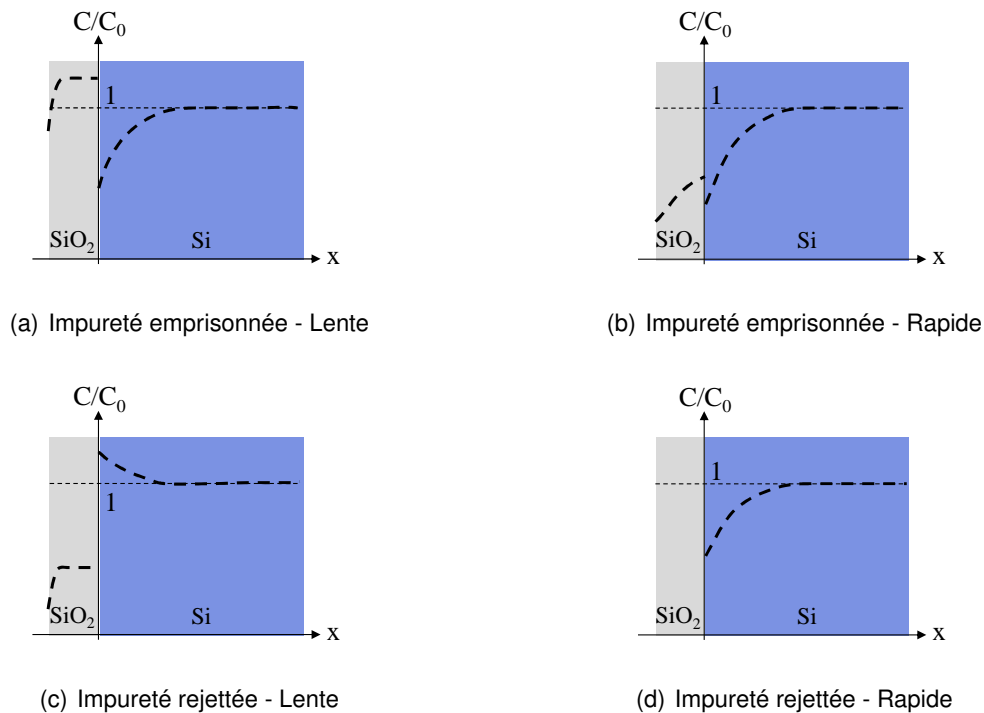
### 3.2.3.2 Impacts de quelques paramètres technologiques sur la diffusion

Lors d'une étape d'oxydation en température, les molécules d' $O_2$  vont diffuser au travers de la couche d'oxyde natif pour atteindre le Si sous-jacent. La réaction avec le Si est partielle et se traduit par l'apparition d'auto-interstitiels proches de l'interface  $SiO_2/Si$  [61]. Sans entrer dans les détails, la diffusion des espèces dont la diffusion est assistée par les auto-interstitiels sera favorisée. A l'inverse, les mécanismes dépendant de la présence de lacunes seront alors altérés [60]. Cependant, l'influence de l'atmosphère oxydante dépend de l'orientation du substrat de Si, de la nature des espèces diffusantes, de la nature de l'atmosphère oxydante humide ou sèche, du temps et de la température d'oxydation.

Dans le cas où les impuretés sont initialement présentes en surface de Si lors d'une oxydation, elles vont alors se redistribuer dans la zone proche de l'oxyde en croissance aussi bien du côté oxyde que du côté Si [65]. Leur profil de redistribution va dépendre de plusieurs facteurs [61]. D'une part, un premier facteur est leur coefficient de diffusion dans le  $SiO_2$ . Un deuxième facteur est le coefficient de ségrégation qui est défini comme étant le rapport entre la concentration de l'impureté à l'équilibre dans l'oxyde et celle dans le Si. Elle aura tendance à "fuir" dans le Si tandis que dans le cas contraire elle sera plutôt "piégée" dans l'oxyde nouvellement formé. Et enfin, il faut également tenir compte de la vitesse d'oxydation et donc de la mobilité de l'interface  $SiO_2/Si$ . La concentration de l'impureté aura tendance à diminuer dans l'oxyde quand celui-ci croît même dans le cas d'un coefficient de ségrégation égal à 1. Quatre cas sont illustrés dans

### CHAPITRE 3. Dangerosité des métaux nobles

la figure 3.5 avec  $C_0$  la concentration de l'impureté présente initialement et supposée homogène dans tout le volume de Si et  $C$  est la concentration de l'impureté introduite [66].

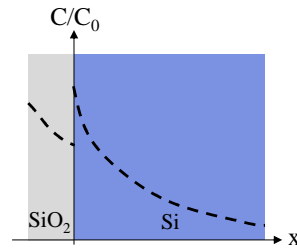


**Figure 3.5** – Profils de concentration suite à la redistribution d'espèces diffusantes déjà présentes en surface de Si lors d'une oxydation thermique dans le cas d'une impureté emprisonnée par l'oxyde avec une diffusion plus lente dans l'oxyde (a), plus rapide (b) ou dans le cas d'une impureté rejetée par l'oxyde avec une diffusion plus lente dans l'oxyde (c), plus rapide (d) -  $C_0$  : concentration de l'impureté présente initialement et supposée homogène dans tout le volume de Si,  $C$  : concentration de l'impureté introduite

Nous distinguons :

1. Dans le premier cas, figure 3.5(a), l'oxyde garde l'impureté et sa diffusion dans celui-ci est plus lente que dans le Si,
2. dans le second cas, figure 3.5(b), l'oxyde garde l'impureté et sa diffusion dans celui-ci est plus rapide que dans le Si,
3. dans le troisième cas, figure 3.5(c), l'oxyde rejette l'impureté et sa diffusion dans celui-ci est plus lente que dans le Si,
4. enfin, dans le dernier cas, figure 3.5(d), l'oxyde rejette l'impureté et sa diffusion dans celui-ci est plus rapide que dans le Si.

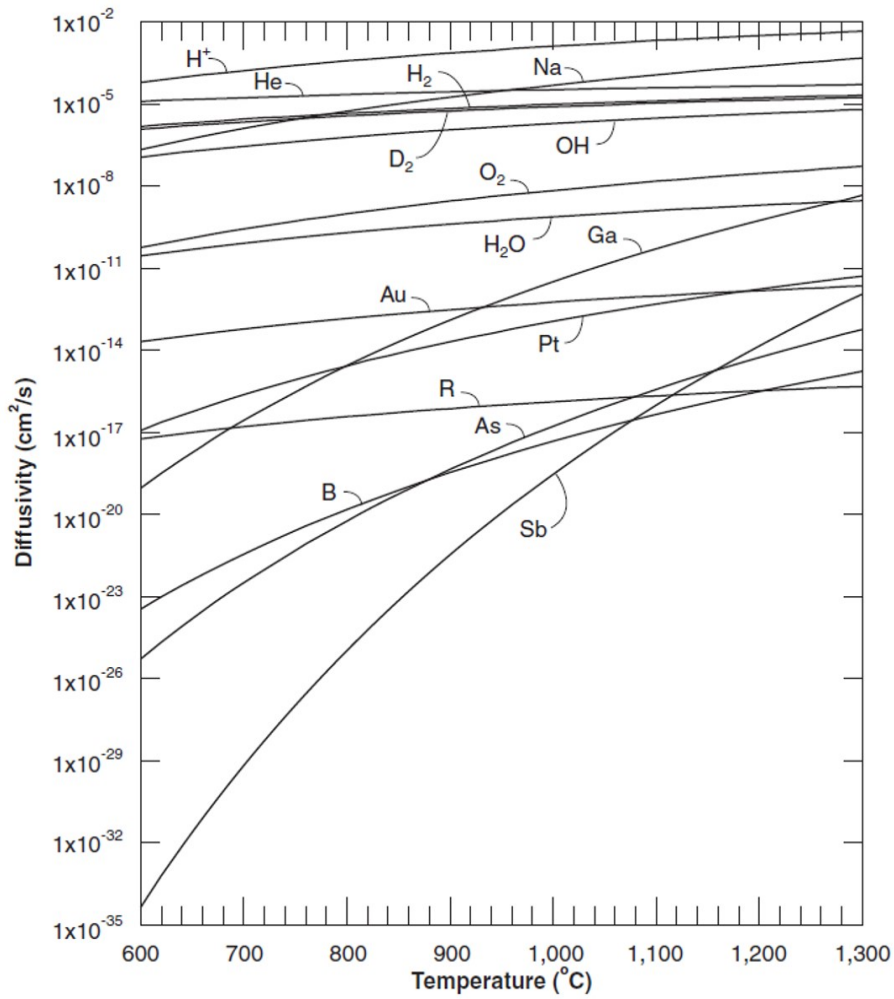
Dans le cas où les impuretés sont présentes sur l'oxyde thermique et le traitement thermique n'entraîne pas une croissance de l'épaisseur d'oxyde, les impuretés vont pouvoir traverser l'oxyde et leur profil de diffusion a l'allure présentée sur la figure 3.6 avec  $C_i$  la concentration initiale d'impuretés en surface d'oxyde.



**Figure 3.6** – Diffusion d'impuretés de concentration depuis la surface d'un oxyde

La concentration en impuretés diminue entre la surface de l'oxyde et l'interface et diminue depuis l'interface jusqu'à profondément dans le volume de Si. Suivant les coefficients de ségrégation, de diffusion dans les deux matériaux et la solubilité des éléments (paramètre détaillé dans la prochaine section), le profil de concentration dans le Si peut ensuite revêtir plusieurs allures.

Les coefficients de diffusion des impuretés dans l'oxyde de Si en fonction de la température du traitement thermique appliqué sont résumés dans la figure 3.7.

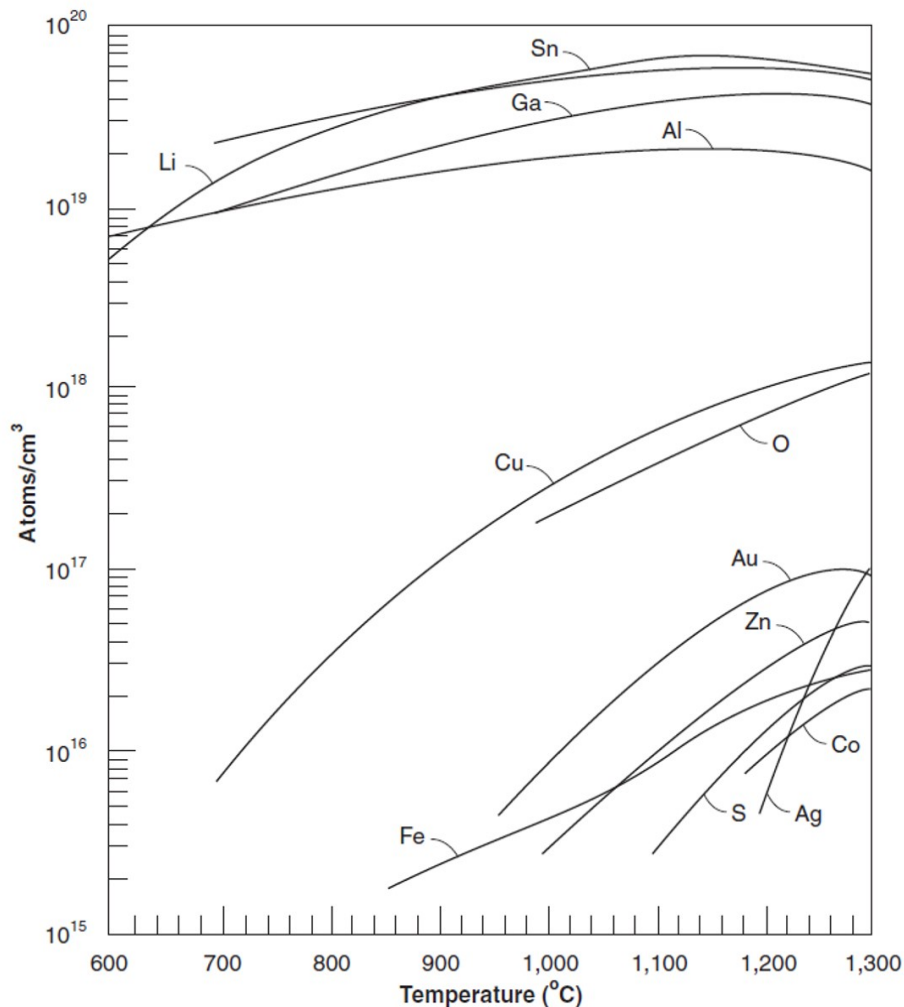


**Figure 3.7** – Coefficients de diffusion des principales impuretés dans l'oxyde de silicium en fonction de la température [61]

### 3.2.4 Solubilité des impuretés dans le Si

La solubilité solide est définie comme étant la concentration maximale pouvant être dissoute dans un échantillon solide à une température donnée. Dans notre cas, l'échantillon est le cristal de Si. Au-delà d'une certaine concentration, solubilité limite, les impuretés vont alors précipiter, former des agrégats dans le Si. Ces derniers peuvent former des défauts dans le cristal qui, suivant où ils se situent, peuvent impacter les performances du composants électroniques : ils peuvent agir comme des pièges.

Quelques solubilités sont présentées dans la figure 3.8. En général, la solubilité des métaux dans le Si est définie à partir de Si intrinsèque, peu dopé et de type CZ<sup>4</sup> [3]. Or elle dépend d'une part des propriétés du cristal, de la proportion d'impuretés en site interstitiels ou substitutionnels et d'autre part du niveau de contamination. A titre indicatif, en cas de dopage fort en élément tels que le B, P ou As, principaux dopants du Si, la solubilité des métaux de transitions 3d peut être augmentée. C'est notamment le cas du Cu [67].



**Figure 3.8** – Solubilité solide d'impuretés du Si [68]

4. pour Czochralski



### 3.2.5 Comportement de l'Ag, de l'Au et du Pt dans le Si

#### 3.2.5.1 Cas de l'Au

Dans les années 1960, les chercheurs pensaient que l'auto-diffusion du Silicium se faisait via les lacunes [69–71] et non via les auto-interstitiels de Silicium [72]. Les atomes d'Au dans le Si peuvent occuper aussi bien les sites interstitiels ( $Au_i$ ) que les sites substitutionnels ( $Au_s$ ) [69, 73], avec une solubilité plus importante pour l' $Au_s$  que pour l' $Au_i$  [74]. Ils ont alors proposé dans un premier temps que la diffusion de l'Au suive le modèle proposé par Frank et Turnbull [63, 75]. Dans ce modèle, les atomes  $Au_i$  interagiraient donc avec les lacunes de Si pour devenir des atomes  $Au_s$ . Cependant, il ne permettait pas d'expliquer que la concentration de l'Au à mi-épaisseur d'une plaque de Si "augmentait proportionnellement avec la racine carrée du temps de diffusion" [73, 75]. Il a fallu attendre 1980 que Gösele et al. proposent le mécanisme "kick-out", illustré par la figure 3.4(E) dans la section 3.4 pour expliquer un tel profil de diffusion pour une gamme de températures comprises entre 800 et 1100 °C [72, 76]. Cela a ensuite été confirmé quelques années plus tard par Coffa et al. grâce au couplage de mesures par RBS<sup>5</sup> et par SRA<sup>6</sup> [77]. Jusqu'alors, le profil de l'Au avait été établi par application numérique ou radio-traçage de l'isotope <sup>198</sup>Au ou/et <sup>199</sup>Au [69, 78]. D'autre part, Huntley et Willoughby ont conclu d'après leurs travaux sur l'Au que pour un même type de plaque (FZ<sup>7</sup> en l'occurrence), la diffusion est favorisée quand les dislocations sont plus concentrées [71].

En-deçà de 800°C, la solubilité de l'Au en site substitutionnel diminue. La génération de lacunes de Si est suffisante et permettrait à l'Au de diffuser dans le Si selon le mécanisme "Frank-Turnbull" [79]. Toutefois, une modélisation fine au voisinage des interfaces requiert la prise en compte des deux mécanismes Frank et Turnbull et "kick-out" comme l'a démontré Mathiot [80].

Dans le cas d'une source infinie d'impuretés, l'Au traverse totalement l'épaisseur de Silicium pour atteindre la face opposée si le temps de diffusion est suffisamment long [78]. La concentration diminue quand nous nous éloignons de la face contaminée, elle atteint ensuite un minimum puis elle augmente à nouveau fortement proche de la face opposée. La concentration en lacunes est plus importante au niveau des interfaces que plus loin dans le volume de Si. L'Au y est alors plus concentré. Avec le temps, la concentration minimale à mi-épaisseur de plaque augmente. Les profils en profondeur de l'Au ont alors une forme particulière : une forme de U.

#### 3.2.5.2 Cas du Pt

Au début, il a été proposé que le Pt suive le même modèle que l'Au pour la diffusion, soit par "kick-out" [81, 82].

Zimmerman et Ryssel ont montré que dans le cas d'un Silicium obtenu par la méthode FZ [83–85], le Pt présenterait une diffusion selon le modèle de "Frank-Turnbull" pour des températures inférieures à 850°C et selon le modèle "kick-out" au-delà de 900°C. De son côté,

5. pour Rutherford Backscattering Spectrometry

6. pour Spreading Resistance Analysis

7. pour Float Zone

Jacob et al. ont démontré que pour du Si de type CZ, la diffusion du Pt suivrait le modèle "kick-out" dès 780°C [86]. Badr et al. ont montré qu'aussi bien dans un cristal FZ que dans un cristal CZ à 830°C la diffusion présente un profil en forme de  $U$ , caractéristique du mécanisme "kick-out" [87].

Pour résumer, la diffusion du Pt est fonction des lacunes dans le cristal. Elle sera d'autant plus favorable qu'il y aura de dislocations dans le cristal. Sa diffusion est selon le mécanisme de "Frank-Turnbull" pour des températures inférieures à 780°C et selon le mécanisme "kick-out" au-delà.

La solubilité du Pt est plus importante quand il est en site substitutionnel que lorsqu'il est en site interstitiel.

### 3.2.5.3 Cas de l'Ag

Si la diffusion de l'Au et celle du Pt ont intéressé de nombreux chercheurs comme nous avons pu le noter, les études portant sur celle de l'Ag sont moins nombreuses. Dans un premier temps, les chercheurs pensaient pouvoir extrapoler le mécanisme de diffusion de l'Ag à partir de ceux de l'Au et du Cu. L'Ag se situe dans le tableau périodique dans la colonne IB entre le Cu et l'Au. Or ces deux éléments ne suivent pas le même mécanisme diffusionnel. En effet, le Cu diffuse selon le mécanisme interstitiel [62] et l'Au suit un mécanisme "kick-out".

La grande mobilité de l'Ag rend difficile l'estimation de son coefficient de diffusion dans le Si [88]. L'Ag se situe préférentiellement en sites interstitiels dans le Si [88] mais se retrouve aussi en sites substitutionnels [89] bien qu'en moindre proportion car il y est moins soluble [90]. La littérature montre que l'Ag diffuse selon un mode interstitiel mais à une diffusion plus faible cependant que le Cu. Ceci pourrait être éventuellement attribué au fait que l'Ag présente un rayon atomique plus important que dans le cas du Cu [90].

### 3.2.5.4 Quelques données clefs

Le tableau 3.1 précise quelques paramètres clefs comme la solubilité et le coefficient de diffusion pour les éléments d'intérêt.

**Tableau 3.1** – Coefficients de solubilité  $S$  (en  $\text{at.cm}^{-3}$ ) et de diffusion  $D$  (en  $\text{cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ) de l'Au, Ag et Pt dans le Si et son oxyde à 900 et 1000°C [61]

Matériau	Element	$S$ ( $\text{at.cm}^{-3}$ )		$D$ ( $\text{cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ )	
		900°C	1050°C	900°C	1050°C
Si	Au	$< 4.10^{15}$	$2.10^{16}$	$2.10^{-8}$	$8.10^{-8}$
	Ag	$\ll 5.10^{15}$	$< 5.10^{15}$	$5.10^{-10}$	$1.10^{-9}$
	Pt	$< 2.10^{16}$	$< 2.10^{16}$	$3.10^{-8}$	$6.10^{-7}$
SiO <sub>2</sub>	Au	-	-	$2.10^{-13}$	$9.10^{-13}$
	Ag	$10^{20}$	$2.10^{20}$	-	-
	Pt	-	-	$1.10^{-13}$	$2.10^{-13}$

### 3.3 Evaluation du comportement et de la dangerosité des métaux nobles à hautes températures

Après avoir abordé la théorie sur les phénomènes de diffusion propres aux éléments métalliques nobles, nous allons évaluer leur dangerosité et leur comportement lors d'un traitement thermique aussi bien pour le four de recuit qu'au niveau des plaques.

Aujourd'hui, seuls l'Ag, l'Au et le Pt sont utilisés lors de certaines étapes technologiques afin d'améliorer les performances électriques de certains composants produits sur les lignes de STMicroelectronics. Nous avons fait le choix de ne intéresser qu'à ces trois éléments en particulier. Nous avons également cherché à définir si la nature de l'atmosphère favorise ou non la diffusion des impuretés. Des tests ont alors été réalisés sous atmosphère oxydante ou neutre. Enfin, nous avons de plus souhaité déterminer le comportement des métaux nobles selon leur origine de la contamination. Des plaques ont alors été contaminées par tournette pour simuler une contamination de surface ou par implantation ionique pour simuler une contamination de volume.

#### 3.3.1 Mode opératoire

##### 3.3.1.1 Contamination

Nous avons utilisé des plaques de 300 mm d'orientation (100) dopées P (Bore). Le tirage CZ utilisé par SunEdison Semiconducteur pour fabriquer les plaques de Silicium est fait en régime sans dislocations. De plus, il n'a pas été fait de traitements thermiques agressifs à même de générer des dislocations. La contamination est de type mono-élémentaire et au maximum de  $1.10^{12}$  at.cm<sup>-2</sup>. Nous avons réalisé deux jeux de plaques :

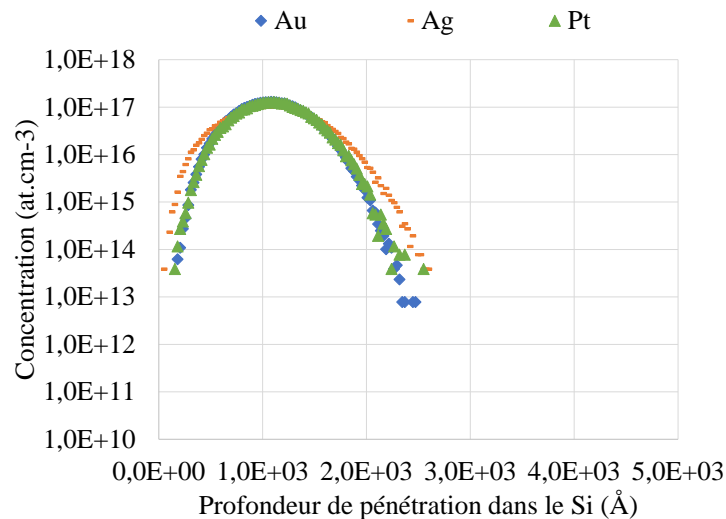
- un premier lot de plaques a été contaminé par tournette au CEA-Leti, comme expliqué dans la partie 2.2.2.1 dont le niveau a été contrôlé par TXRF (mesure non destructive),
- et un second par implantation ionique au laboratoire Ion Beam Center de l'Université de Surrey. L'implantation a été faite avec un équipement Danfysik 1090 au travers d'un oxyde natif de 10-12 Å. L'Au et le Pt ont été implantés en double charge à 380 keV et l'Ag en simple charge à 225 keV pour atteindre un  $R_p$  de 100 nm environ. La simulation par Monte Carlo grâce au logiciel SRIM<sup>8</sup> présenté dans la figure 3.9 montre que les profils d'implantation sont bien dans le volume de Si et similaires pour les trois éléments. La zone implantée est de 100 mm de diamètre.

Les plaques sont ensuite décontaminées selon la procédure décrite dans la partie 2.8.1 en bord de plaque et face arrière suite à cette étape afin de limiter la contamination du four lors des traitements thermiques.

---

8. pour Stopping and Range of Ions in Matter

### 3.3. Evaluation du comportement et de la dangerosité des métaux nobles à hautes températures



**Figure 3.9** – Profils de concentration (en  $\text{at.cm}^{-3}$ ) de l'Or (380 eV), Argent (225 eV) et Platine (380 eV) simulés à l'aide du logiciel SRIM dans le cas de la contamination par implantation ionique au travers d'un oxyde natif de 10-12 Å avec une dose initiale de  $10^{12} \text{ at.cm}^{-2}$

#### 3.3.1.2 Traitement thermique

Dans un premier temps, les plaques de chaque lot ont été oxydées à 1050°C pendant 70 s sous une atmosphère oxydante 100 %  $\text{O}_2$  à pression atmosphérique. Nous avons utilisé pour cela un four LEVITOR 4300 de LEVITECH. Cette étape permet d'étudier la diffusion des contaminants lors de l'étape de formation d'un oxyde sacrificiel de 75 Å, appelé SACOX, utilisé pour protéger le Si lors des étapes d'implantation. Ensuite, une moitié des plaques a subi, en plus de l'étape d'oxydation, un recuit à 1050°C pendant 5 min sous atmosphère neutre 100 %  $\text{N}_2$ . Ce recuit a pour but de simuler l'ensemble des étapes réalisées à de fortes températures (> 900°C) sur les dispositifs actuellement produits à STMicroelectronics sur le site de Crolles. Le jeu 1 est constitué des plaques oxydées et le jeu 2 des plaques oxydées puis recuites.

Nous nous sommes également intéressés à l'impact d'une oxydation à des températures inférieures à 1050°C pour l'Or et l'Argent. Les détails de ces expériences seront explicités par la suite.

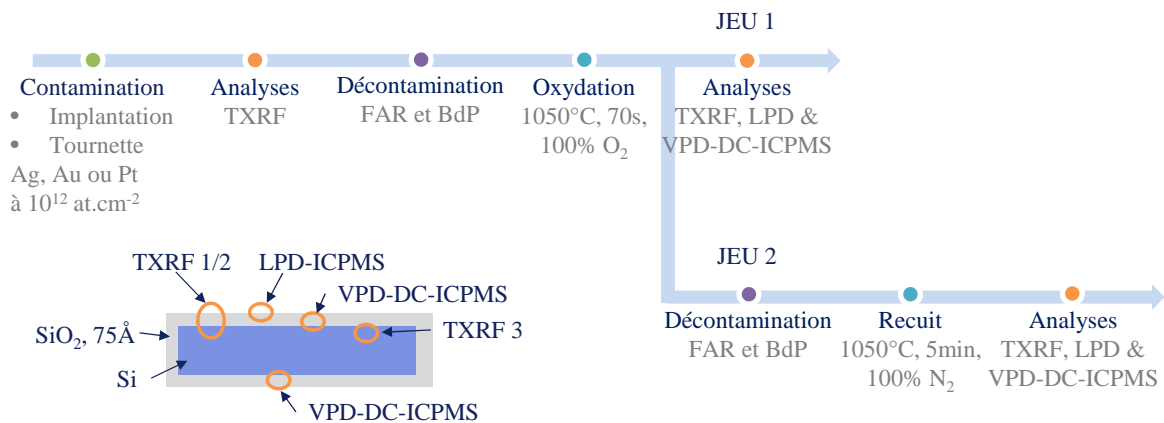
Un autre aspect important était d'évaluer la présence de contamination croisée suite au passage des plaques contaminées. Ceci concernait aussi bien une contamination de l'équipement que des plaques suivantes. Afin de mettre en évidence une contamination croisée potentielle, des plaques de contrôle ont été passées avant et après le passage des plaques contaminées volontairement. Elles ont subi le même traitement thermique pour se placer dans des conditions expérimentales similaires.

### 3.3.1.3 Analyses

Nous avons procédé à des analyses par TXRF, VPD-DC ou LPD-ICPMS afin de déterminer la présence de la contamination en bord, face arrière et face avant des deux jeux de plaques. Tout de suite après l'étape de contamination, une analyse TXRF est réalisée afin de confirmer que les plaques ont été correctement contaminées. Ensuite, de nouvelles analyses sont faites après les étapes de traitements thermiques. La figure 3.10 résume l'enchaînement des différentes étapes ainsi que les différentes zones mises en évidence par les analyses réalisées.

L'enchaînement des analyses en **face avant** s'est déroulé de la manière suivante :

1. TXRF 1 : non destructive et sondant la surface sur 3-5 nm de profondeur, permet de détecter la contamination sur et dans le film d'oxyde,
2. LPD-ICPMS avec de l'Eau Régale : non destructive car il n'y a pas de gravure, permet de détecter la contamination présente en extrême surface du film d'oxyde,
3. TXRF 2 : permet de détecter la contamination dans le film d'oxyde seul car la LPD-ICPMS a récolté la contamination présente en surface du film,
4. VPD-DC-ICPMS : destructive et d'extrême surface, permet de détecter la contamination incluse dans le film d'oxyde et à l'interface oxyde-Si,
5. TXRF 3 : permet de détecter la contamination dans les premiers 3-5 nm du Si.



**Figure 3.10** – Résumé de l'enchaînement des étapes afin de quantifier la contamination Ag, Au et Pt initialement déposée par tournette ou introduite par implantation ionique à  $10^{12} \text{ at.cm}^{-2}$  à la suite de l'étape d'oxydation à  $1050^\circ\text{C}$  pendant 70 s (jeu 1 et jeu 2) et du recuit à  $1050^\circ\text{C}$  pendant 5 min (jeu 2) et schéma des profondeurs sondées par les différentes analyses

Nous avons souhaité distinguer la contamination incluse dans l'oxyde de celle présente en surface du film d'oxyde. Une contamination en extrême surface sera plus dangereuse car potentiellement transférable (aux bains de nettoyage, pas contact, . . .) qu'une contamination incluse dans l'oxyde qui est prise au piège. Les deuxième et troisième mesures par TXRF

### 3.3. Evaluation du comportement et de la dangerosité des métaux nobles à hautes températures

permettent quant à elles de vérifier que la contamination a bien été collectée par LPD et VPD-DC. Si ce n'était le cas, cela pourrait indiquer que la contamination a réagi avec le Si environnant lors du traitement thermique pour former un Siliciure par exemple. Nous nous attendons à un tel phénomène notamment pour le Pt dont le Siliciure n'est pas dissous par l'Eau Régale<sup>9</sup>.

Pour les analyses en **bord de plaque** et **face arrière**, seules des mesures par VPD-DC-ICPMS ont été réalisées. La contamination mesurée regroupe alors la contamination présente sur l'oxyde mais également celle dans l'oxyde et à l'interface SiO<sub>2</sub>/Si. Suite à l'étape de recuit, afin de s'assurer que la contamination mesurée en face arrière ou en bord de plaque est bien issue de la diffusion des contaminants pendant cette étape, ces zones ont été préalablement décontaminées (pour rappel : le nettoyage consomme le l'oxyde de Si).

Les analyses par VPD-DC-ICPMS en face avant et face arrière ont été faites selon trois couronnes de surface équivalente :

- C<sub>1</sub> - ext. : entre 143 et 117 mm - couronne extérieure (pas analysée par TXRF),
- C<sub>2</sub> - mil. : entre 117 et 83 mm depuis le centre - couronne du milieu,
- C<sub>3</sub> - int. : entre 83 mm et le centre de la plaque - couronne intérieure.

Un tel découpage lors de la collecte permet de nous placer dans les meilleures conditions d'analyses (c.f. partie 2.7). Nous obtenons également une information géographique de la contamination par rapport à une analyse sur pleine plaque afin de mettre en évidence les phénomènes de diffusion et de contamination croisée. Pour les plaques contaminées par implantation ionique, nous pouvons noter que les couronnes C<sub>1</sub> et C<sub>2</sub> correspondent aux zones non-implantées et la couronne C<sub>3</sub> s'étend au-dessus de la zone contaminée.

L'analyse par le faisceau 3 du TXRF, faisceau utilisé par l'analyse des métaux nobles (c.f. figure 1.8), ne permet de ne sonder qu'une surface de 125 mm de rayon compte tenu de l'angle d'incidence et de la taille et géométrie de la zone analysée sur la plaque.

Aucune technique d'analyse de volume telle que la DLTS ou pour établir un profil de surface tel que le ToF-SIMS<sup>10</sup>) n'a été réalisée. Des analyses ToF-SIMS avaient été tentées sur une plaque contaminée multi-élémentaire à plusieurs 10<sup>11</sup> at.cm<sup>-2</sup> et n'avaient pas donné de résultats fiables. L'élément utilisé pour le bombardement de la surface était le Cs<sup>+</sup>, de taille relativement élevée par rapport à celle des éléments nobles. Les atomes de Cs<sup>+</sup>, en percutant certains des atomes de métaux nobles, les enfonçaient dans le volume, faussant ainsi toute interprétation. Ensuite, la mesure par DLTS n'est malheureusement pas assez sensibles à de tels niveaux de contamination. Les profils de concentration proposés pour chaque élément sont alors définis à partir de nos résultats expérimentaux et des comportements présentés plus tôt, partie 3.2.5 et issus de la littérature.

#### 3.3.2 Résultats & Discussions

Après avoir présenté notre démarche expérimentale, nous allons aborder les résultats des différentes mesures réalisées. Nous commençons par les plaques contaminées Au, puis Pt et

9. Fontaine, Rapport interne, résultats non publiés

10. pour Time of Flight-Secondary Ion Mass Spectrometry

enfin Ag. Nous distinguerons les deux jeux de plaques et nous séparerons la contamination par tournette de la contamination par implantation. Pour chaque élément, nous suggérons une allure schématique du profil de diffusion déduit des données expérimentales et des comportements proposés dans la littérature.

Les résultats VPD-DC-ICPMS communiqués dans les paragraphes suivants n'ont pas été corrigés du coefficient de collecte. Les concentrations sont alors sous-estimées notamment pour l'Au et le Pt. En supposant que suite à un traitement thermique, l'Au et le Pt présentent une forme métal, la concentration de l'Au est sous-estimée entre 70 % à  $10^{12}$  at.cm<sup>-2</sup> et 30 % à  $10^{10}$  at.cm<sup>-2</sup> (c.f. figure 2.11) et la concentration du Pt est sous-estimée entre 70 % à  $10^{12}$  at.cm<sup>-2</sup> et < 10 % à  $10^{10}$  at.cm<sup>-2</sup> (c.f. figure 2.17) .

### 3.3.2.1 Plaques contaminées volontairement en Au

**Oxydation sur plaques contaminées par tournette :** Le tableau 3.2 présente les résultats des mesures effectuées à la suite de l'oxydation sur les plaques contaminées Au et sur les plaques de contrôle.

**Tableau 3.2** – Résultats (en at.cm<sup>-2</sup>) des mesures TXRF, LPD et VPD-ICPMS effectuées après oxydation à 1050°C pendant 70 s sous 100% O<sub>2</sub> sur plaques contaminées par tournette à  $2 \cdot 10^{12}$  at.cm<sup>-2</sup> en Au et sur plaques de contrôle pour évaluer la contamination croisée (CC), C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub> et C<sub>3</sub> représentent respectivement les zones annulaires extérieure, du milieu et intérieure

Zone	Sur SACOX Mesure TXRF 1	Sur SACOX LPD	Dans SACOX VPD-DC	En FAR VPD-DC	CC FAV VPD-DC	CC FAR VPD-DC
LDD	$4 \cdot 10^{10}$	$1 \cdot 10^{10}$	$1 \cdot 10^8$	$1 \cdot 10^8$	$1 \cdot 10^8$	$1 \cdot 10^8$
C <sub>1</sub> - ext.	-		$2 \cdot 10^{10}$	$2 \cdot 10^{12}$	< LDD	$2 \cdot 10^9$
C <sub>2</sub> - mil.	$1 \cdot 10^{12}$	$9 \cdot 10^{11}$	$9 \cdot 10^9$	$2 \cdot 10^{11}$	< LDD	$2 \cdot 10^9$
C <sub>3</sub> - int.			$1 \cdot 10^{10}$	$2 \cdot 10^{10}$	< LDD	< LDD

Les analyses TXRF après contamination volontaire par tournette montrent une concentration en Au de  $2 \cdot 10^{12}$  at.cm<sup>-2</sup>. Après l'étape d'oxydation, la mesure TXRF 1 montre qu'il y a  $1 \cdot 10^{12}$  at.cm<sup>-2</sup> en surface de SACOX et la LPD-ICPMS  $9 \cdot 10^{11}$  at.cm<sup>-2</sup>. Suite à la collecte par LPD, la mesure TXRF 2 ne révèle plus de contamination Au. Dans le SACOX, une concentration moyenne de  $1,3 \cdot 10^{10}$  at.cm<sup>-2</sup> est mesurée par VPD-DC-ICPMS. La contamination des trois couronnes ne présente pas de tendance particulière. En face arrière, la contamination déterminée par VPD-DC-ICPMS chute entre le centre et le bord de la plaque de manière monotone : elle décroît entre  $2 \cdot 10^{12}$  et  $2 \cdot 10^{10}$  at.cm<sup>-2</sup>.

Enfin, de l'Au n'est retrouvé qu'en face arrière de la plaque de contrôle sur les deux premières couronnes à  $2 \cdot 10^9$  at.cm<sup>-2</sup> mesurée par VPD-DC-ICPMS.

Vu des concentrations mesurées par VPD-DC-ICPMS en face arrière par rapport à la

### 3.3. Evaluation du comportement et de la dangerosité des métaux nobles à hautes températures

concentration initiale, nous pouvons conclure quant à un coefficient de collecte par VPD-DC-ICPMS bien supérieur à ce que nous avons supposé. En supposant alors que le taux de collecte de l'Au est supérieur à 90 %, un rapide bilan de quantité de matière montre que la contamination Au se retrouve majoritairement en surface du SACOX, puis dans le SACOX et enfin en face arrière et met en évidence une fraction manquante évaluée, en première approximation, à 25 %.

La différence entre la concentration en Au mesurée par LPD-ICPMS et par TXRF sur le SACOX n'est pas significative. Ceci permet de confirmer que la contamination Au se trouve majoritairement en surface d'oxyde, l'analyse par LPD-ICPMS ne gravant pas la surface. Le niveau de contamination mesuré dans le SACOX par VPD-DC-ICPMS est attribué à des résidus de contamination Au qui n'auraient pas été collectés par la LPD. En effet, la collecte par LPD présente une efficacité de collecte supérieure à 95% [27]. Dans le cas d'une contamination initiale de l'ordre de  $2 \cdot 10^{12}$  at.cm<sup>-2</sup>, nous nous attendons alors à retrouver une concentration en contaminants inférieure à  $1 \cdot 10^{10}$  at.cm<sup>-2</sup> suite à une collecte par LPD. L'oxyde n'est pas connu pour être une barrière à la diffusion de l'Au [8]. En première approximation, nous allons utiliser l'équation 3.17, déduite de l'équation 3.10, pour évaluer la diffusion théorique de l'Au dans l'oxyde dans nos conditions expérimentales.

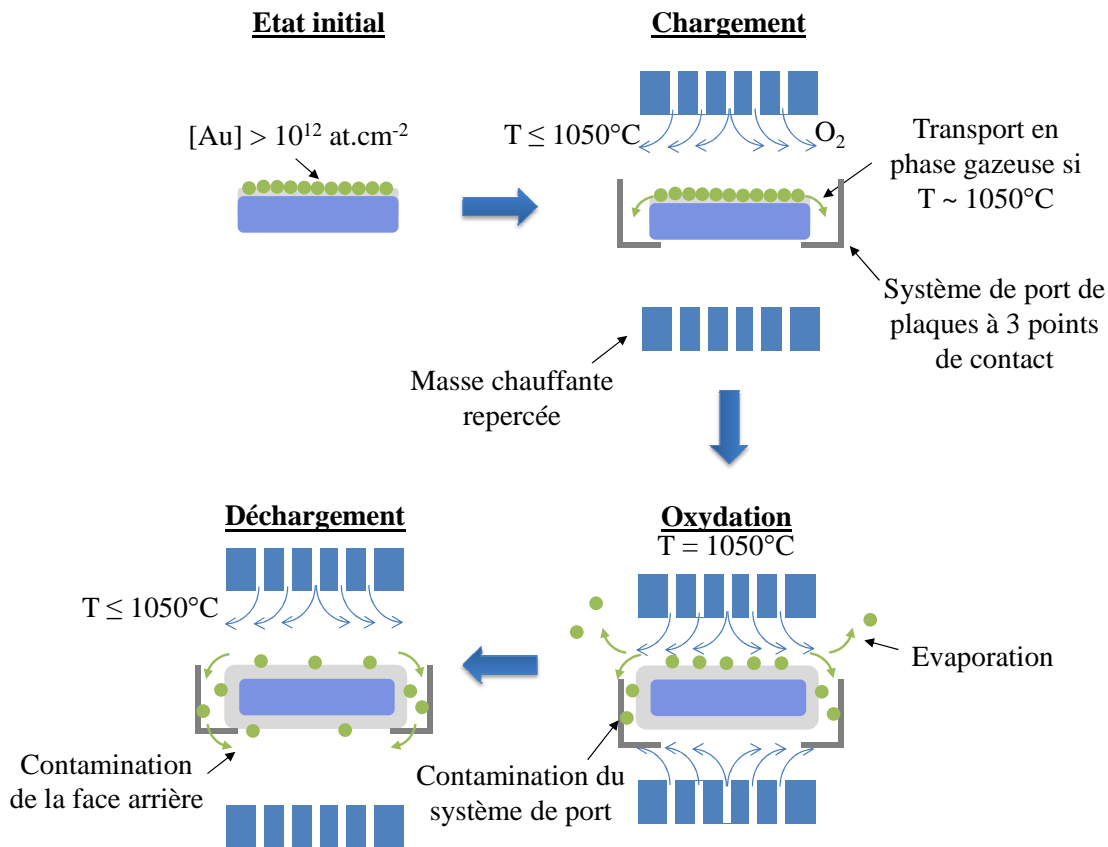
$$z = 2\sqrt{D \times t} \quad (3.17)$$

où  $z$  (en cm) est la profondeur sur laquelle diffuse l'impureté. D'après le coefficient de diffusion de l'Au (c.f. tableau 3.1), du temps et de la température de l'étape d'oxydation l'Au diffuserait sur 150 nm. Il atteindrait l'interface SiO<sub>2</sub>/Si et ce avant même le terme de l'étape d'oxydation. En conclusion, le coefficient de ségrégation n'est pas favorable à la diffusion de l'Au dans l'oxyde dans de telles conditions. Ce dernier reste alors préférentiellement en surface. Ce résultat est cohérent avec l'Etat de l'art [74] : il est nécessaire d'avoir "une surface très propre et sans oxyde pour que l'Au diffuse dans le Si depuis son dépôt en surface".

L'Au est retrouvé aussi bien en face arrière des plaques contaminées que des plaques de contrôle. Le niveau de contamination diminuant du bord vers le centre, cela signifierait que l'Au aurait été transporté par phase gazeuse depuis la surface de l'oxyde, vers les bords de la plaque pour atteindre enfin la face arrière. La température de fusion de l'Au étant de 1060°C, ce phénomène est favorable. Pour mieux comprendre ce résultat, il faut s'intéresser à la configuration du four, illustrée par la figure 3.11.

Deux masses chauffantes, toujours à la température d'oxydation choisie (ici 1050°C), sont placées de part et d'autre de la plaque. Elles sont percées de trous via lesquels est conduit le gaz, ici O<sub>2</sub>. La masse du haut est toujours traversée par le gaz sélectionné et la masse du bas seulement lors du chargement ou déchargement de la plaque à un débit de plusieurs L.min<sup>-1</sup>. Compte tenu de cette configuration, le transport en phase gazeuse de l'Au pourrait être aidé par les flux de O<sub>2</sub> lors du chargement et du déchargement de la plaque quand la température est proche de 1050°C. Les trois points de contacts du support de plaque auraient été contaminés lors de ces étapes, conduisant par la suite à la contamination croisée de la plaque de contrôle. Cette conclusion est appuyée par l'existence du gradient de concentration entre les couronnes C<sub>1</sub> et C<sub>3</sub> avec C<sub>1</sub> (zone périphérique) plus contaminée que C<sub>3</sub> (zone du centre).





**Figure 3.11** – Schéma du fonctionnement du four LEVITOR 4300 et illustration du phénomène de contamination croisée

L'Au en face arrière pourrait également provenir du bord de plaque. En effet, nous avons montré dans la partie 2.8.1 que cette zone n'est pas efficacement décontaminée. Les traces résiduelles, supposées à quelques  $6 \cdot 10^{10} \text{ at.cm}^{-2}$  (c.f. tableau 2.16), auraient pu, grâce au flux de gaz, être transportées vers la face arrière lors de la phase de chargement et/ou déchargement. La contamination retrouvée en face arrière des plaques serait alors la somme de ces deux contributions : transport en phase gazeuse depuis la face avant **et** depuis bord de plaque.

Enfin, la fraction manquante d'Au, évaluée à 25% de la contamination initiale, pourrait être expliquée par l'existence de l'Au sous forme gazeuse. Une partie aurait été transférée à l'équipement puisque de l'Au est retrouvé sur les plaques de contrôle. Une seconde part aurait pu être entraînée par les flux de  $\text{O}_2$  vers l'extérieur de la chambre compte tenu de la pression de vapeur saturante à une telle température (c.f. figure 30 placée en annexe). Toutefois, nous ne pouvons exclure qu'une part très minoritaire ait pu pénétrer dans le volume dont la concentration est inférieure aux limites de détection de la mesure par TXRF, soit inférieure à  $4 \cdot 10^{10} \text{ at.cm}^{-2}$ , car les mesures TXRF 3 ne révèlent aucune contamination.

En cas de détection d'un élément métallique au-delà des spécifications définies, le protocole mis en place pour décontaminer l'équipement demande d'effectuer le même procédé plusieurs fois sur des plaques témoins. Ceci permet de forcer le transfert de la contamination depuis

### 3.3. Evaluation du comportement et de la dangerosité des métaux nobles à hautes températures

les zones contaminées comme les portes-plaques ou les masses chauffantes vers la plaque témoin. Pour ce four, la spécification indique que l'Au ne doit pas être détecté en face arrière de plaques par VPD-DC-ICPMS. Plusieurs plaques témoin ont alors subi l'étape d'oxydation avant d'être mesurées par VPD-DC-ICPMS. La concentration en Au est inférieure aux limites de détection,  $1.10^8 \text{ at.cm}^{-2}$ , à partir du passage de trois plaques témoin. Un niveau correct en Au est donc retrouvé rapidement si une contamination de quelques  $10^9 \text{ at.cm}^{-2}$  est détectée suite à un traitement à  $1050^\circ\text{C}$ .

**Oxydation et recuit sur plaques contaminées par tournette :** Au niveau des analyses sur plaques oxydées puis recuites à  $1050^\circ\text{C}$  pendant 5 min, les résultats des mesures sont présentés dans le tableau 3.3. Pour rappel, les plaques ont été nettoyées en face arrière et bord de plaque entre l'oxydation et le recuit pour n'évaluer que l'impact de la phase de recuit.

**Tableau 3.3** – Résultats (en  $\text{at.cm}^{-2}$ ) des mesures TXRF, LPD et VPD-DC-ICPMS effectuées après oxydation à  $1050^\circ\text{C}$  pendant 70 s sous 100%  $\text{O}_2$  suivie d'un recuit à  $1050^\circ\text{C}$  pendant 5 min sous 100%  $\text{N}_2$  sur plaques contaminées par tournette à  $2.10^{12} \text{ at.cm}^{-2}$  en Au et sur plaques de contrôle pour évaluer la contamination croisée (CC),  $C_1$ ,  $C_2$  et  $C_3$  représentent respectivement les zones annulaires extérieure, du milieu et intérieure

Zone Technique	Sur SACOX TXRF 1	Sur SACOX LPD	Dans SACOX VPD-DC	En FAR VPD-DC	CC FAV VPD-DC	CC FAR VPD-DC
LDD	$4.10^{10}$	$1.10^{10}$	$1.10^8$	$1.10^8$	$1.10^8$	$1.10^8$
$C_1$ - ext.	-		$9.10^9$	$3.10^9$	< LDD	< LDD
$C_2$ - mil.	$1,1.10^{12}$	$9.10^{11}$	$9.10^9$	$2.10^9$	< LDD	< LDD
$C_3$ - int.			$6.10^9$	$1.10^9$	< LDD	< LDD

Les mesures TXRF 1 montrent une concentration en Au en surface du SACOX à un niveau de  $1,1.10^{12} \text{ at.cm}^{-2}$ . Une concentration de  $9.10^{11} \text{ at.cm}^{-2}$  d'Au est évaluée en surface du film d'oxyde par LPD-ICPMS. Ces deux valeurs sont similaires à la concentration mesurée après l'étape d'oxydation seule. La mesure TXRF 2 qui suit la LPD ne détecte plus de traces d'Au. Dans le SACOX, une concentration moyenne sur les trois couronnes de  $8.10^9 \text{ at.cm}^{-2}$  est obtenue par VPD-DC-ICPMS. En face arrière, la concentration semblerait légèrement diminuer entre le bord et le centre de la plaque. Elle varie entre 3 et  $1.10^9 \text{ at.cm}^{-2}$ .

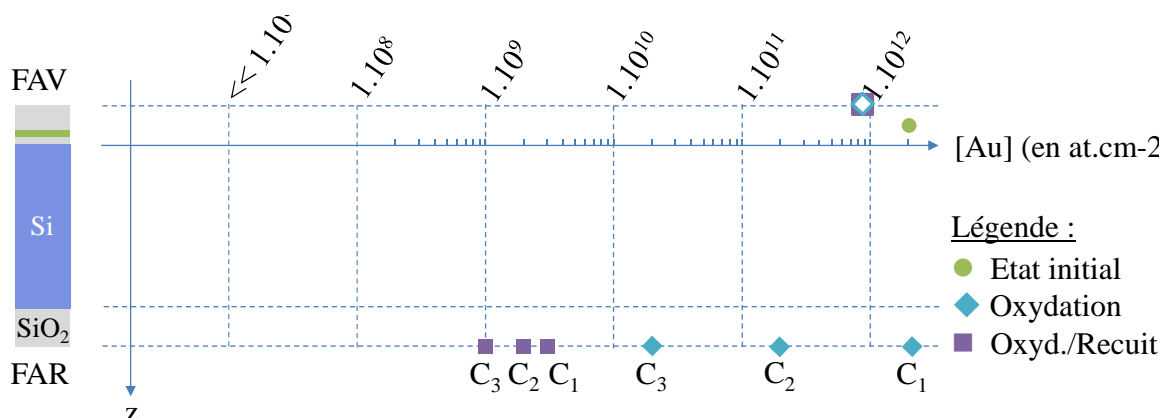
Enfin, l'Au n'est pas retrouvé en face avant et en face arrière des plaques de contrôle par VPD-DC-ICPMS.

En surface du SACOX, la concentration en Au après oxydation et recuit est voisine de celle après oxydation. Dans le SACOX, l'Au est toujours présent à l'état de traces ( $< 9.10^9 \text{ at.cm}^{-2}$ ), assimilées aux résidus de la collecte par LPD. Ici encore, la diffusion de l'Au au travers de l'oxyde n'est pas favorable. L'Au resterait alors majoritairement en surface d'oxyde et ne pénétrerait pas ou très faiblement dans le volume de Si. Ceci complète les résultats de Borde [8]. Par TXRF,

Barde a montré que l’Au initialement apporté par tournette en surface d’oxyde natif se retrouvait dans le Si après une oxydation de 30 min à 950°C sous 100 % O<sub>2</sub> à pression atmosphérique suivie d’un recuit de 30 min à 425°C sous H<sub>2</sub> [8]. Un oxyde de 20 nm était ainsi obtenu. Dans notre cas, la phase gazeuse de l’Au doit être prépondérante et le coefficient de ségrégation pas favorable, limitant ainsi la diffusion de l’Au dans le Si. En abaissant la température d’oxydation, nous pourrions alors nous attendre à voir la diffusion de l’Au dans le Si possible.

Ensuite, en face arrière, nous observons une contamination de 1000 à 10 fois plus faible qu’à la suite de l’étape d’oxydation seule. La contamination métallique a sans doute été retirée par l’étape de décontamination par voie chimique qui consomme l’oxyde. Nous retrouverons par ailleurs des concentrations résiduelles en Au semblables à celles évaluées dans la partie 2.8.1.

La figure 3.12 présente la distribution de l’Au dans l’empilement SiO<sub>2</sub>/Si. Il est illustré schématiquement à gauche une coupe de la plaque de Si après oxydation avec l’état initial de la contamination Au. A droite, l’utilisation de points montre qu’il n’y a pas de diffusion de l’Au dans le volume et met en avant le gradient de concentration en face arrière pour illustrer le transport en phase gazeuse.



**Figure 3.12** – Vue en coupe et profil de concentration  $[Au]$  en fonction de la profondeur  $z$  du Au dans l’empilement après contamination (Etat initial), après oxydation (Oxydation) et après oxydation suivie d’un recuit (Oxyd./Recuit) pour des plaques contaminées par tournette. Pour le schéma de coupe, les concentrations mesurées dans le cas de la couronne C<sub>3</sub> (couronne interne) après contamination ont été considérées

Nous avons cherché à évaluer à partir de quelle température le transport de l’Au en phase gazeuse diminuait au profit de la diffusion dans le volume. Des expériences complémentaires ont été faites pour adresser des températures inférieures à 1050°C.

**Comportement de l’Au pour des températures inférieures à 1050°C sur plaques contaminées par tournette :** De nouvelles plaques ont été contaminées à des niveaux de l’ordre de  $1.10^{12}$  at.cm<sup>-2</sup>. Nous avons cette fois utilisé un four JIPELEC 4200. Ce choix a été motivé par le risque de contamination croisée mis en évidence dans la partie précédente. Le JIPELEC est un four à lampes IR avec une rampe en température de quelques dizaines de degrés par

### 3.3. Evaluation du comportement et de la dangerosité des métaux nobles à hautes températures

seconde. La montée en température est alors plus lente que lors de l'utilisation du LEVITOR. Un flux de gaz parallèle à la surface balaye la chambre d'oxydation. Trois jeux de plaques de 200 mm (taille maximale admise par ce four) polies double face ont alors été oxydées à 850, 900, 950°C et à 1050°C pendant 5 min. Les plaques à 1050°C permettent d'évaluer l'influence de la vitesse de montée en température en les comparant avec l'oxydation faite sur le LEVITOR. L'oxydation a été fixée à 5 min au maximum. Ce temps permet de former un fin film (de plusieurs nm) d'oxyde tout en limitant la surchauffe du four. Afin d'évaluer la contamination croisée, deux plaques de contrôle ont été ajoutées : une avant et une après passage du groupe de plaques volontairement contaminées.

Comme précédemment, les plaques ont été analysées par TXRF, VPD-DC ou LPD-ICPMS afin de contrôler la présence de la contamination. Les analyses VPD-ICPMS ont été réalisées sur pleine plaque et pas en couronne car nous travaillons avec des plaques 200 mm.

Il est à noter que les plaques oxydées à 1050°C se sont gondolées sous l'influence de la température. Aucune analyse n'a pu être réalisée dans de telles conditions. Le tableau 3.4 présente les résultats des différentes mesures effectuées sur les plaques oxydées à 850, 900 et 950°C.

**Tableau 3.4** – Résultats (en  $at.cm^{-2}$ ) des mesures LPD et VPD-DC-ICPMS effectuées après oxydation à 850, 900 et 950°C pendant 5 min sous 100%  $O_2$  sur plaques contaminées par tournette à  $10^{12} at.cm^{-2}$  en Au et sur plaques de contrôle pour évaluer la contamination croisée. Les limites de détection sont présentées selon les techniques de mesures utilisées pour analyser les différentes zones étudiées.  $Tem_{avt}$  et  $Tem_{aps}$  sont les plaques de contrôle avant et après passage des plaques contaminées

Zone		Sur SACOX	Sur SACOX	Dans SACOX	En BdP	En FAR
Technique		TXRF 1	LPD	VPD-DC	VPD-DC	VPD-DC
<i>LDD</i>		$4.10^{10}$	$1.10^{10}$	$9.10^7$	$2.10^9$	$9.10^7$
850°C	$Tem_{avt}$	-	-	< LDD	$2,8.10^{10}$	$3,2.10^8$
	Plaque	$1,2.10^{12}$	$1,5.10^{12}$	$1.10^9$	$1,5.10^{10}$	$8,5.10^8$
	$Tem_{aps}$	-	-	< LDD	$3,5.10^9$	$4,6.10^8$
900°C	$Tem_{avt}$	-	-	< LDD	< LDD	$4,3.10^8$
	Plaque	< LDD	$1,5.10^{12}$	$1,9.10^9$	$1,9.10^{10}$	$6,4.10^8$
	$Tem_{aps}$	-	-	$2,4.10^8$	< LDD	$4,0.10^8$
950°C	$Tem_{avt}$	-	-	$3,7.10^8$	< LDD	$5,2.10^8$
	Plaque	< LDD	$2,6.10^{12}$	$1,3.10^{10}$	$1,1.10^{10}$	$1.10^9$
	$Tem_{aps}$	-	-	$2,4.10^8$	$1,8.10^9$	< LDD

Les mesures par TXRF suite à l'étape de contamination confirment une concentration moyenne en Au en surface d'oxyde natif à  $1,7.10^{12} at.cm^{-2}$ . Suite à l'oxydation, la mesure TXRF 1 ne révèle de l'Au à hauteur de  $1,2.10^{12} at.cm^{-2}$  que pour une température de 850°C. La présence d'Au en extrême surface est toutefois confirmée par mesure LPD avec de l'Eau

Régale à des concentrations proches de la concentration initiale pour une température de 850°C mais également à 900 et 950°C. L'Au n'est ensuite plus détecté lors de la mesure TXRF 2. Dans le SACOX,  $1.10^9$  à 850°C,  $1,9.10^9$  à 900°C et enfin  $1,3.10^{10}$  at.cm<sup>-2</sup> d'Au à 950°C sont détectés par VPD-DC-ICPMS. Quelle que soit la température, environ  $1.10^{10}$  at.cm<sup>-2</sup> sont détectés en bord de plaque. Sauf dans le cas de la plaque de contrôle avant le traitement à 850°C, cette concentration est plus élevée que celle mesurée sur les plaques de contrôle. Enfin en face arrière, entre 0,6 et  $1.10^9$  at.cm<sup>-2</sup> sont analysés par VPD-DC-ICPMS, concentrations légèrement supérieures à celles mesurées sur les plaques de contrôle.

Les traces mesurées dans le SACOX par VPD-DC-ICPMS sont du même ordre de grandeur que pour les traitements thermiques effectués à 1050°C sur le four LEVITOR. Nous les attribuons ici aussi aux résidus de la collecte par LPD. L'Au se comporte alors de la même manière pour les quatre températures étudiées : il reste majoritairement en surface du SACOX et ce qu'elle que soit la température appliquée. Une température plus faible que 850°C pourrait être appliquée afin que le coefficient de ségrégation soit favorable à sa diffusion au travers de l'oxyde. Ces résultats sont différents de ceux obtenus par Borde [8]. Ces différences peuvent être justifiées par une nature d'oxyde, une montée en température différente, une durée de l'étape d'oxydation plus longue.

En bord et en face arrière des plaques, l'utilisation du four JIPELEC conduit à la contamination des plaques de contrôle. Il n'est alors pas aisé de déterminer si la contamination provient du four ou est la conséquence du transport en phase gaz de l'Au. La coexistence de ces deux phénomènes ne peut pas non plus être écartée. Il n'est alors pas possible de conclure quant à la dangerosité de l'Au pour le four dans de telles conditions.

Nous allons maintenant évaluer la dangerosité et le comportement de l'Au quand il est présent dans le volume avant les traitements thermiques.

**Oxydation sur plaques contaminées par implantation :** Le tableau 3.5 présente les analyses effectuées suite à l'étape d'oxydation à 1050°C seule. Pour rappel, l'implantation est réalisée sur des plaques 300 mm mais sur une zone de 100 mm de diamètre. Les analyses par VPD-DC-ICPMS ont été faites selon trois couronnes.

Les mesures par TXRF après contamination et oxydation et par LPD avec de l'Eau Régale après oxydation ne révèlent aucune trace d'Au. L'Au n'est détecté par VPD-DC-ICPMS que dans le SACOX sur la couronne C<sub>3</sub> à une concentration de  $5.10^9$  at.cm<sup>-2</sup>, couronne située au-dessus de la zone contaminée.

Une analyse par LPD-ICPMS avec une solution de HF-Eau Régale a été faite en plus de la procédure initialement définie. Réalisée toute de suite après l'analyse par VPD-DC-ICPMS, elle a pour but d'évaluer la contamination sous le SACOX en sondant les 20-30 nm sous la surface de Si. Toutefois, l'Au n'a pas non plus été détecté. Sa concentration y est alors inférieure à  $1.10^{10}$  at.cm<sup>-2</sup>.

Les mesures sur les plaques de contrôle montrent qu'il n'y a pas de contamination croisée ou

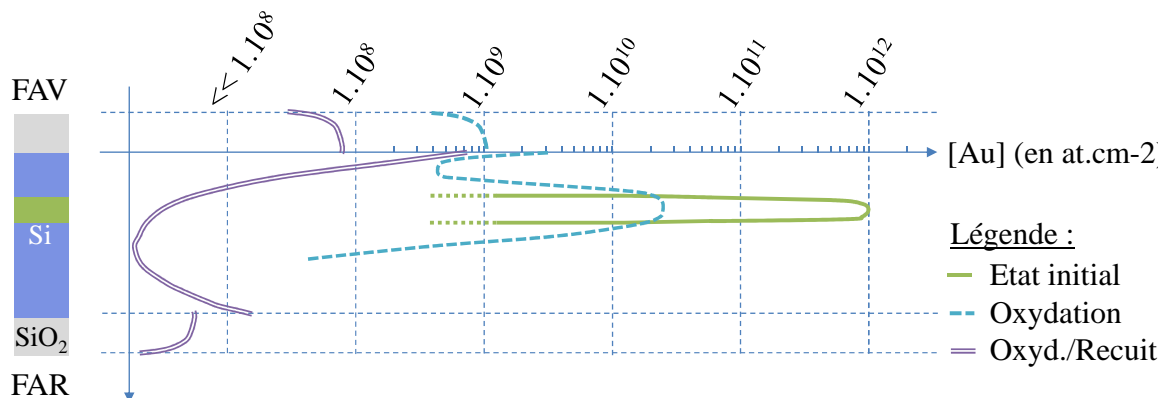
### 3.3. Evaluation du comportement et de la dangerosité des métaux nobles à hautes températures

**Tableau 3.5** – Résultats (en  $\text{at.cm}^{-2}$ ) des mesures TXRF, LPD et VPD-DC-ICPMS effectuées après oxydation à  $1050^\circ\text{C}$  pendant 70 s sous 100%  $\text{O}_2$  sur plaques contaminées par implantation ionique à  $10^{12} \text{at.cm}^{-2}$  en Au et sur plaque de contrôle pour évaluer la contamination croisée (CC),  $C_1$ ,  $C_2$  et  $C_3$  représentent respectivement les zones annulaires extérieure, du milieu et intérieure

Zone	Sur SACOX	Sur SACOX	Dans SACOX	En FAR	CC FAV	CC FAR
Technique	TXRF 1	LPD	VPD-DC	VPD-DC	VPD-DC	VPD-DC
LDD	$4.10^{10}$	$1.10^{10}$	$1.10^8$	$1.10^8$	$1.10^8$	$1.10^8$
$C_1$ - ext.	-		< LDD	< LDD	< LDD	< LDD
$C_2$ - mil.		< LDD	< LDD	< LDD	< LDD	< LDD
$C_3$ - int.	< LDD		$5.10^9$	< LDD	< LDD	< LDD

qu'elle est inférieure aux limites de détection de la VPD-ICPMS, soit inférieure à  $1.10^8 \text{at.cm}^{-2}$ .

L'Au diffuse depuis la zone d'implantation définie par la courbe en trait plein sur la figure 3.13. Avec le traitement thermique, son maximum diminue et sa largeur augmente. Côté face avant, le calcul de la diffusion à partir de l'équation 3.10 montre que l'Au atteint l'interface  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , fait confirmé par nos mesures VPD-ICPMS, et ce en moins d'une microseconde. Le  $\text{SiO}_2$  n'étant pas une barrière à la diffusion de l'Au [8] et l'épaisseur d'oxyde étant suffisamment fine, l'Au peut rejoindre la surface. Les traces mesurées par VPD-DC-ICPMS comprennent l'Au piégé à l'interface  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  [79, 91, 92] et l'Au qui aurait pu diffuser dans le  $\text{SiO}_2$ . Du côté de la face arrière, la concentration chute et n'a pas le temps d'atteindre la face opposée.



**Figure 3.13** – Vue en coupe et profil de concentration  $[\text{Au}]$  en fonction de la profondeur  $z$  du Au dans l'empilement après contamination (Etat initial), après oxydation (Oxydation) et après oxydation suivie d'un recuit (Oxyd./Recuit) pour des plaques contaminées par implantation ionique. Pour le schéma de coupe, les concentrations mesurées dans le cas de la couronne  $C_3$  (couronne interne) après contamination ont été considérées

Le profil de redistribution de la contamination lors du recuit est présenté dans la figure 3.13 par la courbe en trait discontinu. Comme la contamination n'est implantée que sur une zone de

## CHAPITRE 3. Dangerosité des métaux nobles

100 mm de diamètre, l'aire sous la courbe représentant la redistribution de la contamination lors de l'oxydation (trait discontinu) est alors inférieure à celle de la contamination initiale (trait plein). La concentration mesurée par VPD-DC-ICPMS dans le SACOX est supposée être la somme de la concentration piégée à l'interface et ayant diffusé dans l'oxyde. Les courbes sont donc légèrement décalées vers les plus faibles concentrations pour tenir compte de cette considération.

**Oxydation et recuit sur plaques contaminées par implantation :** Le tableau 3.6 présente maintenant les analyses effectuées dans le cas de l'oxydation à 1050°C pendant 70 s suivie d'un recuit à 1050°C pendant 5 min.

**Tableau 3.6** – Résultats (en  $\text{at.cm}^{-2}$ ) des mesures LPD et VPD-DC-ICPMS effectuées après oxydation à 1050°C pendant 70 s sous 100%  $\text{O}_2$  suivie d'un recuit à 1050°C pendant 5 min sous 100%  $\text{N}_2$  sur plaques contaminées par implantation ionique à  $10^{12}$   $\text{at.cm}^{-2}$  en Au et sur plaques de contrôle pour évaluer la contamination croisée (CC),  $C_1$ ,  $C_2$  et  $C_3$  représentent respectivement les zones annulaires extérieure, du milieu et intérieure

Zone Technique	Sur SACOX TXRF 1	Sur SACOX LPD	Dans SACOX VPD	En FAR VPD	CC FAV VPD	CC FAR VPD
LDD	$4.10^{10}$	$1.10^{10}$	$1.10^8$	$1.10^8$	$1.10^8$	
$C_1$ - ext.	-		< LDD	< LDD	< LDD	< LDD
$C_2$ - mil.		< LDD	< LDD	< LDD	< LDD	< LDD
$C_3$ - int.	< LDD		$8.10^8$	< LDD	< LDD	< LDD

De l'Au n'est détecté que par VPD-DC-ICPMS dans le SACOX de la couronne  $C_3$ , zone au-dessus de la zone contaminée. Il présente une concentration de  $8.10^8 \text{ at.cm}^{-2}$ , soit 6 fois plus faible qu'après l'oxydation seule.

Les mesures effectuées sur les plaques de contrôle montrent qu'il n'y a pas de contamination croisée ou qu'elle est inférieure aux limites de détection, soit inférieure à  $1.10^8 \text{ at.cm}^{-2}$ .

La chute de concentration mesurées dans le SACOX de la couronne  $C_3$  peut être expliquée par une homogénéisation de la contamination dans le volume. Un recuit de 5 min permet à l'Au d'atteindre la face arrière des plaques [61, 77] et de diffuser latéralement vers la couronne 2 non initialement contaminée. Toutefois, comme l'Au n'est pas mesuré en face arrière, sa concentration reste inférieure à la limite de détection de la technique de mesure par VPD-DC-ICPMS, soit inférieure à  $1.10^8 \text{ at.cm}^{-2}$ . Les défauts au niveau de l'interface  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  formés au cours de l'oxydation pourraient être réparés lors du recuit. La solubilité de l'Au dans cette zone chute, forçant également sa redistribution dans le volume. L'absence de contamination croisée montre que l'Au ayant atteint la surface avant des plaques est suffisamment faible pour ne pas être détecté sur la plaque de contrôle.

### 3.3. Evaluation du comportement et de la dangerosité des métaux nobles à hautes températures

Ceci se traduit alors par une aire sous la courbe après recuit (double trait) plus faible que celle après oxydation, illustré par la figure 3.13. La redistribution de l'Au est totale après recuit : la distribution en gaussienne disparaît au profit d'un profil en "U" typique du mécanisme "kick-out" comme l'a démontré Coffa [77].

L'Au a tendance à s'homogénéiser dans l'empilement SiO<sub>2</sub>/Si. Les équipements ne seraient potentiellement contaminés que s'il y a une attaque de l'empilement, par exemple, par voie chimique lors d'un nettoyage.

**Conclusion :** Si nous traduisons les phénomènes observés en termes d'impacts en commençant par l'Au surfacique puis l'Au introduit en volume et enfin vis à vis des équipements :

- L'Au initialement déposé sur un fin film natif ne diffuse pas au travers ni lors d'oxydation en atmosphère 100% O<sub>2</sub> pour une gamme de températures comprises entre 850 et 1050°C ni lors d'un recuit sous atmosphère neutre à 1050°C à pression atmosphérique,
- l'atmosphère oxydante favorise le transport en phase gazeuse de l'Au quand il est en surface d'oxyde,
- l'évaporation de l'Au initialement déposé sur un fin film natif existe à 1050°C,
- l'Au initialement introduit dans le volume va s'homogénéiser lors des traitements thermiques dans tout l'empilement SiO<sub>2</sub>/Si,
- la présence d'Au à 10<sup>12</sup> at.cm<sup>-2</sup> en surface d'oxyde entraîne une contamination limitée du four si le traitement thermique est de 1050°C sous O<sub>2</sub> et n'a pu être évaluée pour des températures plus faibles. Dans le cas d'un recuit ultérieur à 1050°C sous atmosphère N<sub>2</sub>, il n'y a pas de contamination significative du four,
- en cas d'une contamination faible du four, de l'ordre de 10<sup>9</sup> at.cm<sup>-2</sup>, il est possible en effectuant plusieurs passages de plaques propres à 1050°C (proche de la température de fusion de l'Au) de rapidement avoir une concentration résiduelle inférieure à 1.10<sup>8</sup> at.cm<sup>-2</sup>,

Enfin, si de l'Au est apporté en surface d'oxyde lors d'un traitement chimique par exemple, nous avons montré qu'il ne pénètre pas dans le volume de Si si le traitement thermique est effectué sous atmosphère oxydante entre 850 et 1050°C. Dans de telles conditions, une contamination Au ne serait alors pas dangereuse pour les dispositifs car il n'atteindrait pas les zones actives des composants. Dans le cas d'une contamination présente dans le volume, la présence d'un oxyde en surface n'est pas une barrière à sa diffusion. L'Au peut atteindre la surface et par la suite contaminer les équipements.

#### 3.3.2.2 Plaques contaminées volontairement en Pt

**Oxydation sur plaques contaminées par tournette :** Le tableau 3.7 présente les analyses effectuées suite à l'étape d'oxydation à 1050°C pendant 70 s avec le LEVITOR sur plaques 300 mm contaminées par tournette en Pt. Pour rappel, la contamination par tournette est homogène sur toute la surface.

La mesure TXRF après contamination montre que le Pt présente une concentration moyenne en face avant de 1,9.10<sup>12</sup> at.cm<sup>-2</sup>. Les analyses TXRF 1 et LPD-ICPMS ne révèlent pas de Pt.



**Tableau 3.7** – Résultats (en  $\text{at.cm}^{-2}$ ) des mesures TXRF, LPD et VPD-DC-ICPMS effectuées après oxydation à  $1050^\circ\text{C}$  pendant 70 s sous 100%  $\text{O}_2$  sur plaques contaminées par tournette à  $10^{12} \text{at.cm}^{-2}$  en Pt et sur plaques de contrôle pour évaluer la contamination croisée (CC),  $C_1$ ,  $C_2$  et  $C_3$  représentent respectivement les zones annulaires extérieure, du milieu et intérieure

Zone	Sur SACOX	Sur SACOX	Dans SACOX	En FAR	CC FAV	CC FAR
Technique	TXRF 1	LPD	VPD-DC	VPD-DC	VPD-DC	VPD-DC
LDD	$1.10^{10}$	$1.10^{10}$	$1.10^8$	$1.10^8$	$1.10^8$	$1.10^8$
$C_1$ - ext.	-		$8.10^8$	< LDD	< LDD	< LDD
$C_2$ - mil.		< LDD	< LDD	< LDD	< LDD	< LDD
$C_3$ - int.	< LDD		< LDD	< LDD	< LDD	< LDD

Il est détecté par VPD-DC-ICPMS dans le SACOX mais seulement dans la couronne  $C_1$  à l'état de traces ( $8.10^8 \text{at.cm}^{-2}$ ). La mesure TXRF 3, pour contrôler la présence de siliciuration, ne révèle pas de traces de Pt. Nous ne relevons pas de contamination croisée sur les plaques de contrôle.

Il n'y a pas de contamination croisée significative, pas de siliciure détecté par TXRF et le Pt est seulement retrouvé dans le SACOX de la couronne  $C_1$ . Ensuite, la température de fusion du Pt est de  $1768^\circ\text{C}$ . Nous pouvons alors conclure qu'il a majoritairement diffusé au travers du  $\text{SiO}_2$ . D'après l'équation 3.10 définie dans la partie 3.10 et le coefficient de diffusion du Pt, c.f. tableau 3.1, nous pouvons également affirmer qu'il a atteint l'interface  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  et a en partie diffusé dans le Si le temps de l'oxydation. Les traces de Pt mesurées dans le SACOX sont attribuables :

- à un piégeage à l'interface  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , zones de fortes concentrations de pièges [93]
- à la part de Pt qui reste dans l'oxyde suite à l'oxydation

La concentration de  $8.10^8 \text{at.cm}^{-2}$  est très certainement la somme de ces deux contributions.

**Oxydation et recuit sur plaques contaminées par tournette :** Le tableau 3.8 présente les analyses effectuées suite au recuit de  $1050^\circ\text{C}$  pendant 5 min qui suit après l'oxydation.

Le Pt n'est détecté nulle part, aussi bien sur les plaques contaminées que sur les plaques de contrôle.

Par rapport aux mesures précédentes, ces résultats montrent que le Pt a continué à diffuser et à s'homogénéiser dans tout le volume.

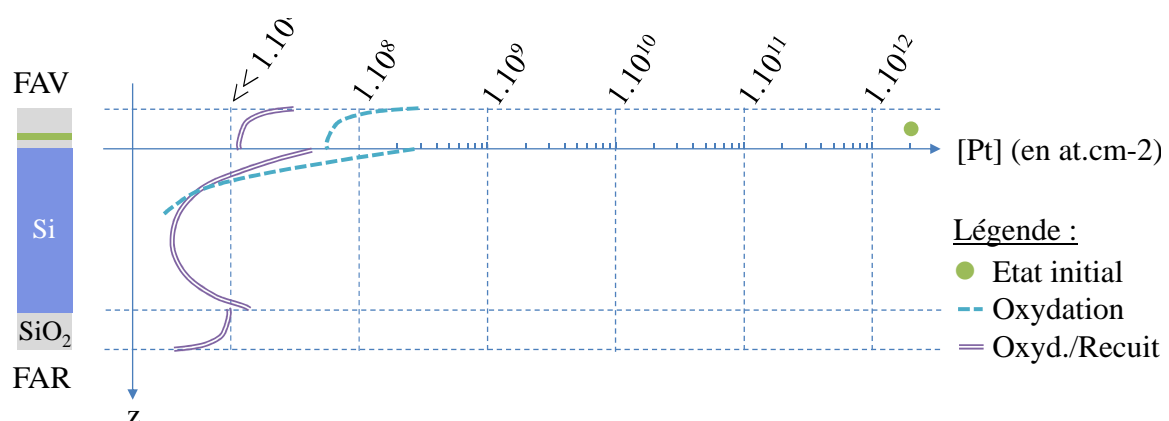
Pour conclure quant au comportement du Pt après de tels traitements thermiques, à partir d'une contamination locale en surface d'oxyde natif, il diffuse en grande majorité au travers de l'oxyde thermique en construction et atteint le Si sous-jacent, schématisé sur la figure 3.14 par la courbe en traits discontinus. L'interface  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  peut piéger une partie du Pt lors de l'oxydation. Le Pt suivant un mécanisme de diffusion de type "kick-out" voit sa concentration chuter rapidement

### 3.3. Evaluation du comportement et de la dangerosité des métaux nobles à hautes températures

**Tableau 3.8** – Résultats (en  $\text{at.cm}^{-2}$ ) des mesures TXRF, LPD et VPD-DC-ICPMS effectuées après oxydation à  $1050^\circ\text{C}$  pendant 70 s sous 100%  $\text{O}_2$  suivie d'un recuit à  $1050^\circ\text{C}$  pendant 5 min sous 100%  $\text{N}_2$  sur plaques contaminées par tournette à  $10^{12}$   $\text{at.cm}^{-2}$  en Pt et sur plaques de contrôle pour évaluer la contamination croisée (CC),  $C_1$ ,  $C_2$  et  $C_3$  représentent respectivement les zones annulaires extérieure, du milieu et intérieure

Zone	Sur SACOX	Sur SACOX	Dans SACOX	En FAV	CC FAR	CC FAR
Technique	TXRF 1	LPD	VPD-DC	VPD-DC	VPD-DC	VPD-DC
LDD	$1.10^{10}$	$1.10^{10}$	$1.10^8$	$1.10^8$	$1.10^8$	$1.10^8$
$C_1$ - ext.	-		< LDD	< LDD	< LDD	< LDD
$C_2$ - mil.	< LDD	< LDD	< LDD	< LDD	< LDD	< LDD
$C_3$ - int.			< LDD	< LDD	< LDD	< LDD

dans le Si. Toutefois, lors du recuit, le Pt a continué à diffuser et à s'homogénéiser dans tout le volume de Si et atteint la face arrière [61, 86]. La concentration augmente au niveau de l'interface. L'aire sous la courbe en trait discontinu et l'aire sous celle en double trait (après recuit) doivent être égales. En effet, le Pt ne s'est ni évaporé ni n'a entraîné de contamination croisée, sa concentration finale est alors équivalente à la concentration initiale. Comme le film d'oxyde n'est pas une barrière à la diffusion du Pt, il peut parfaitement atteindre l'oxyde de la face arrière à l'issue du recuit. Sa diffusion y étant plus lente que dans le Si [61] et comme il est probablement en partie piégé à l'interface [91], le profil de diffusion du Pt dans le  $\text{SiO}_2$  serait du type de celui illustré dans la figure 3.6.



**Figure 3.14** – Vue en coupe et profil de concentration  $[\text{Pt}]$  en fonction de la profondeur  $z$  du Pt dans l'empilement après contamination (Etat initial), après oxydation (Oxydation) et après oxydation suivie d'un recuit (Oxyd./Recuit) pour des plaques contaminées par tournette. Pour le schéma de coupe, les concentrations mesurées dans le cas de la couronne  $C_3$  (couronne interne) après contamination ont été considérées

Le Pt présent en surface d'oxyde ne présente pas de danger pour les équipements lors d'une oxydation ou d'un recuit car ce dernier pénètre dans le matériau et n'entraîne pas de

contamination croisée. Par contre, l'oxyde n'est pas une barrière à sa diffusion. Bien qu'il pénètre dans le Si, son coefficient de diffusion est tel qu'il va s'homogénéiser et se diluer dans le volume. Vis à vis d'un composant, son impact serait moindre que dans le cas d'une impureté qui diffuserait plus lentement.

**Résultats des mesures après oxydation et après oxydation suivie d'un recuit sur plaques contaminée par implantation :** Le tableau 3.9 présente les analyses effectuées après l'étape d'oxydation. Pour rappel, l'implantation est réalisée sur des plaques 300 mm mais sur une zone de 100 mm de diamètre.

**Tableau 3.9** – Résultats (en  $at.cm^{-2}$ ) des mesures LPD et VPD-ICPMS effectuées après oxydation à  $1050^{\circ}C$  pendant 70s sous 100%  $O_2$  sur plaques contaminées par implantation ionique à  $1.10^{12} at.cm^{-2}$  en Pt et sur plaques de contrôle pour évaluer la contamination croisée (CC),  $C_1$ ,  $C_2$  et  $C_3$  représentent respectivement les zones annulaires extérieure, du milieu et intérieure

Zone Technique	Sur SACOX TXRF	Sur SACOX LPD	Dans SACOX VPD-DC	En FAR VPD-DC	CC FAV VPD-DC	CC FAR VPD-DC
LDD	$1.10^{10}$	$1.10^{10}$	$1.10^8$	$1.10^8$	$1.10^8$	$1.10^8$
$C_1$ - ext.	-		< LDD	< LDD	< LDD	< LDD
$C_2$ - mil.		< LDD	< LDD	< LDD	< LDD	< LDD
$C_3$ - int.	< LDD		< LDD	< LDD	< LDD	< LDD

Le Pt n'est pas détecté aussi bien sur les plaques contaminées que sur les plaques de contrôle. C'est également le cas après recuit comme le montre le tableau 3.10.

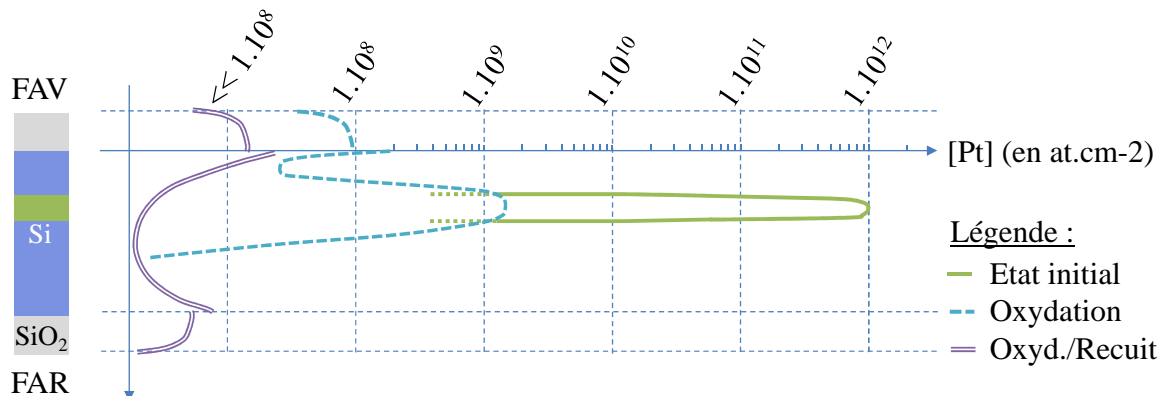
**Tableau 3.10** – Résultats (en  $at.cm^{-2}$ ) des mesures LPD et VPD-ICPMS effectuées après oxydation à  $1050^{\circ}C$  pendant 70 s sous 100%  $O_2$  suivie d'un recuit à  $1050^{\circ}C$  pendant 5 min sous 100%  $N_2$  sur plaques contaminées par implantation ionique à  $10^{12} at.cm^{-2}$  en Pt et sur plaques témoin pour évaluer la contamination croisée (CC)

Zone Technique	Sur SACOX TXRF	Sur SACOX LPD	Dans SACOX VPD-DC	En FAR VPD-DC	CC FAV VPD-DC	CC FAR VPD-DC
LDD	$1.10^{10}$	$1.10^{10}$	$1.10^8$	$1.10^8$	$1.10^8$	$1.10^8$
$C_1$ - ext.	-		< LDD	< LDD	< LDD	< LDD
$C_2$ - mil.		< LDD	< LDD	< LDD	< LDD	< LDD
$C_3$ - int.	< LDD		< LDD	< LDD	< LDD	< LDD

En recoupant avec les résultats des plaques contaminées par tournette, nous pouvons affirmer que le Pt a diffusé dans le volume et a atteint l'interface  $SiO_2/Si$  et ce dès l'étape d'oxydation. Son profil est très similaire à celui de l'Au implanté (figure 3.15). Le recuit conduit à l'homogénéisation du Pt dans le volume. Il atteint la face arrière [86] et peut diffuser dans l'oxyde. Toutefois, l'interface joue un rôle de piège et peut ralentir sa diffusion dans le film.

### 3.3. Evaluation du comportement et de la dangerosité des métaux nobles à hautes températures

Le Pt diffuse dans les zones non implantées, sa concentration totale dans la couronne  $C_3$  diminue avec le temps. L'aire sous les courbes est donc plus faible en trait plein (après contamination) est alors plus importante que celle en traits discontinus (après oxydation).



**Figure 3.15** – Vue en coupe et profil de concentration  $[Pt]$  en fonction de la profondeur  $z$  du Pt dans l'empilement après contamination (Etat initial), après oxydation (Oxydation) et après oxydation suivie d'un recuit (Oxyd./Recuit) pour des plaques contaminées par implantation ionique. Pour le schéma de coupe, les concentrations mesurées dans le cas de la couronne  $C_3$  (couronne interne) après contamination ont été considérées

Le Pt présent dans le volume de Si s'homogénéise dans tout le volume. L'oxyde en surface du Si n'est pas une barrière à sa diffusion. Il peut donc atteindre la surface du SiO<sub>2</sub>. Enfin, comme la concentration totale de Pt dans le volume est plus faible dans le cas des plaques implantées que pour les plaques contaminées par tournette, l'aire sous la courbe à doubles traits est moins importante dans le premier cas que dans le second.

La dangerosité du Pt dans ce cas d'étude est alors assez limité pour les équipements de production mais aussi pour les plaques qui vont suivre. En effet, le Pt s'homogénéise dans le volume et ne semble pas conduire à une contamination croisée. Cependant, la contamination initialement locale va pouvoir diffuser au cours des traitements thermiques. Elle pourrait alors atteindre les zones actives des composants. Toutefois, comme son coefficient de diffusion est élevé, il va se diluer dans tout le volume, sa concentration finale dans la zone active sera alors faible (par rapport à une impureté qui aurait diffusée plus lentement).

**Conclusion :** Nous venons de montrer que dans le cas d'une contamination Pt, présente en extrême surface d'un oxyde mince ou dans le volume, les traitements thermiques à des temps et des températures élevés entraînent sa diffusion dans tout le volume du Si. L'interface SiO<sub>2</sub>/Si ainsi que l'oxyde ne sont pas une barrière à sa diffusion. Ils pourraient peut-être être un frein à sa diffusion.

Une contamination initiale de  $10^{12}$  at.cm<sup>-2</sup> après diffusion ne conduit pas à une contamination-croisée détectable. Le Pt ne présente pas de danger ni pour les plaques produit suivantes, ni pour les équipements.

Vis à vis du composant électronique, le Pt va rapidement se diluer dans le volume de Si faisant ainsi chuter sa concentration dans la zone sensible.

### 3.3.2.3 Plaques contaminées volontairement Ag

**Oxydation sur plaques contaminées par tournette :** Le tableau 3.11 résume les résultats des analyses effectuées sur les plaques 300 mm contaminées par Ag par tournette après oxydation à 1050°C pendant 70 s.

**Tableau 3.11** – Résultats (en  $\text{at.cm}^{-2}$ ) des mesures LPD et VPD-ICPMS effectuées après oxydation à 1050°C pendant 70 s sous 100%  $\text{O}_2$  sur plaques contaminées par tournette à  $10^{12} \text{at.cm}^{-2}$  en Ag et sur plaques de contrôle pour évaluer la contamination croisée (CC),  $C_1$ ,  $C_2$  et  $C_3$  représentent respectivement les zones annulaires extérieure, du milieu et intérieure

Zone Technique	Sur & dans SACOX LPD	En FAR VPD-DC	CC FAV VPD-DC	CC FAR VPD-DC
LDD	$3.10^{10}$	$2.10^8$	$2.10^8$	$2.10^8$
$C_1$ - ext.		$9,9.10^{10}$	< LDD	$7,8.10^8$
$C_2$ - mil.	$6,7.10^{11}$	$7,9.10^{10}$	$4,2.10^8$	$6,1.10^8$
$C_3$ - int.		$8,9.10^{10}$	< LDD	$5,9.10^8$

Après contamination, la mesure TXRF indique que la concentration en surface en Ag est de l'ordre de  $2.10^{12} \text{at.cm}^{-2}$ . L'analyse par LPD-ICPMS pour déterminer la contamination sur le SACOX a été faite avec un mélange de HF-Eau Régale et non de l'Eau Régale seule. L'Ag contenu aussi bien dans que sur le SACOX a alors été collecté à hauteur de  $6,7.10^{11} \text{at.cm}^{-2}$ . En face arrière, nous mesurons en moyenne  $9.10^{10} \text{at.cm}^{-2}$  d'Ag par VPD-DC-ICPMS. Il n'y a pas de tendance particulière entre les trois couronnes.

Les jeux de plaques de contrôle après passage des plaques volontairement contaminées présentent une concentration en Ag à hauteur de  $4,2.10^8 \text{at.cm}^{-2}$  sur la couronne  $C_2$  de la face avant et une concentration comprise entre 7,8 et  $5,9.10^8$  en face arrière (concentrations évaluées par VPD-DC-ICPMS). Il se peut que  $C_1$  et  $C_3$  soient également contaminées en Ag mais cela n'a pas été détecté. En effet, le niveau de  $C_2$  est très proche des limites de détection de la VPD-DC-ICPMS.

La température d'oxydation de 1050°C est de 90°C au-dessus du point de fusion de l'Ag. Dans de telles conditions, l'Ag est à l'état "liquide" et présente une pression de vapeur très élevée (c.f. la figure 30 placée en annexe). En suivant un raisonnement similaire à celui du cas des plaques contaminées Au, une part de l'Ag s'évapore. Une seconde fraction entraîne la contamination du four aidée par les flux de gaz durant l'oxydation, comme justifié par la détection d'Ag sur les plaques de contrôle et la face arrière des plaques initialement contaminées. Enfin, le coefficient de ségrégation de l'Ag dans l'oxyde n'est pas favorable à ce que l'Ag diffuse au

### 3.3. Evaluation du comportement et de la dangerosité des métaux nobles à hautes températures

travers du SiO<sub>2</sub> à de telles températures. Alors, l'Ag se retrouverait en surface de l'empilement.

Comme dans le cas de l'Au, plusieurs plaques propres ont alors subi le même traitement thermique d'oxydation et ont été mesurées par VPD-DC-ICPMS jusqu'à ce que l'Ag ne soit plus détecté. Au bout d'une dizaine d'itérations, la concentration en Ag était inférieure aux limites de détection de la VPD-DC-ICPMS en face avant, face arrière et bord de plaque, respectivement  $2.10^8$ ,  $2.10^8$  et  $4.10^9$  at.cm<sup>-2</sup>. Il est alors possible d'atteindre les niveaux initiaux de contamination sans avoir à nettoyer ou changer des parties du four.

Comme dans le cas de la contamination Au, nous avons cherché à définir la gamme de températures d'existence du phénomène de transport en phase gazeuse de l'Ag ainsi que la température à partir de laquelle le coefficient de ségrégation est favorable à sa diffusion au travers de l'oxyde.

**Comportement de l'Ag pour des températures inférieures à 1050°C sur plaques contaminées par tournette :** afin d'évaluer le comportement de l'Ag à des températures inférieures à 1050°C, nous reprenons le même protocole expérimental que pour l'Au :

- Quatre jeux plaques de 200 mm polies double face ont alors été oxydées à 800, 850, 900 et 950°C pendant 5 min,
- utilisation du four JIPELEC pour effectuer l'oxydation,
- utilisation de plaques de contrôle avant et après le lot contaminé pour évaluer la contamination croisée,
- analyses par TXRF après contamination et oxydation, par LPD-ICPMS après contamination et par VPD-DC-ICPMS après la LPD, en face arrière des plaques contaminées et en face avant et face arrière des plaques de contrôle.

Le tableau 3.12 récapitule les mesures effectuées.

Les analyses après contamination par TXRF révèlent une contamination moyenne de  $1,9.10^{12}$  at.cm<sup>-2</sup>. Les mesures TXRF 1 (non montrées pour alléger le tableau) faites suite à l'étape d'oxydation sont difficiles à interpréter compte tenu d'une interférence en Cl, contamination provenant du four utilisé. Les mesures par LPD-ICPMS montrent qu'il est détecté sur le SACOX à  $2,2.10^{10}$  at.cm<sup>-2</sup> (pour une limite de détection à  $2,0.10^{10}$  at.cm<sup>-2</sup>) à 900°C. Il se peut que l'Ag soit présent aux autres températures mais juste en-dessous des limites de détection de la LPD-ICPMS. Dans le SACOX, il est retrouvé à hauteur de  $1,4.10^{11}$ ,  $2,2.10^{11}$ ,  $3,4.10^{10}$  et  $3,0.10^{10}$  at.cm<sup>-2</sup> pour respectivement 800, 850, 900 et 950°C. En bord de plaque, il est détecté par VPD-DC-ICPMS avec une concentration de  $5,5.10^9$  at.cm<sup>-2</sup> à 850°C,  $1,4.10^{10}$  at.cm<sup>-2</sup> à 900°C et  $3,8.10^9$  at.cm<sup>-2</sup> à 950°C. En face arrière, le niveau se situe entre  $7,7.10^8$  et  $7,1.10^9$  at.cm<sup>-2</sup>. Les concentrations en face arrière et en bord de plaque ne semblent pas varier significativement avec la température.

Enfin, en ce qui concerne la contamination croisée, de l'Ag est détecté sur les plaques de contrôle avant et après passage du lot de plaques contaminées aussi bien pour l'analyse du SACOX que de la face arrière par VPD-DC-ICPMS. Les concentrations varient fortement : entre  $6,7.10^8$  à  $1,4.10^{11}$  pour l'analyse du SACOX et de non détecté à  $6,0.10^9$  at.cm<sup>-2</sup> pour la face

**Tableau 3.12** – Résultats (en  $at.cm^{-2}$ ) des mesures LPD et VPD-ICPMS effectuées après oxydation à 800, 850, 900 et 950°C pendant 5 min sous 100% O<sub>2</sub> sur plaques contaminées par tournette à  $10^{12} at.cm^{-2}$  en Ag et sur plaques de contrôle pour évaluer la contamination croisée.  $Tem_{avt}$  et  $Tem_{aps}$  sont les plaques de contrôle avant et après passage des plaques contaminées.

Zone		Sur SACOX	Dans SACOX	En BdP	En FAR
Technique		LPD	VPD	VPD	VPD
LDD		$2.10^{10}$	$2.10^8$	$2.10^8$	$2.10^8$
800°C	$Tem_{avt}$	-	$7,3.10^{10}$	-	$2,5.10^9$
	Plaque	< LDD	$1,4.10^{11}$	< LDD	$7,7.10^8$
	$Tem_{aps}$	-	$6,5.10^{10}$	-	$1,4.10^9$
850°C	$Tem_{avt}$	-	$1,4.10^{11}$	-	$3,5.10^9$
	Plaque	< LDD	$2,2.10^{11}$	$5,5.10^9$	$4,7.10^9$
	$Tem_{aps}$	-	$7,6.10^{10}$	-	$1,5.10^9$
900°C	$Tem_{avt}$	-	$7,8.10^8$	-	< LDD
	Plaque	$2,2.10^{10}$	$3,4.10^{10}$	$1,4.10^{10}$	$7,1.10^9$
	$Tem_{aps}$	-	$3,4.10^{10}$	-	$6,0.10^9$
950°C	$Tem_{avt}$	-	$3,6.10^{10}$	-	$2,9.10^9$
	Plaque	< LDD	$3,0.10^{10}$	$3,8.10^9$	$6,3.10^9$
	$Tem_{aps}$	-	$6,7.10^8$	-	$2,7.10^9$

arrière. Il n'y a pas de lien évident avec la température ou avec une contamination croisée avec les plaques contaminées.

L'utilisation du four JIPELEC conduit à la contamination des plaques témoins aussi bien dans le SACOX qu'en face arrière. Il n'est alors pas aisé de déterminer si la contamination mesurée provient du four ou est la conséquence du transport en phase gazeuse de l'Ag de la face avant vers la face arrière. Son comportement et sa dangerosité sont difficiles à évaluer dans de telles conditions.

Comme nous retrouvons de l'Ag dans le SACOX pour les quatre températures d'oxydation, cela signifie qu'en abaissant la température le coefficient de ségrégation est maintenant favorable à sa diffusion dans l'oxyde. Le fait que nous retrouvons plus d'Ag dans le SACOX aux températures à 800 et 850°C que pour les températures les plus élevées indiqueraient qu'une part encore non négligeable de l'Ag initialement en surface s'évapore et/ou est transportée en phase gazeuse à des températures plus élevées.

Pour conclure, ces résultats montrent que malgré une température d'oxydation inférieure au point de fusion de l'Ag, nous sommes encore ici confrontés à un transport par phase gazeuse de l'Ag et/ou à une évaporation partielle de l'Ag. Pour conclure quant à la dangerosité de l'Ag pour l'équipement dans cette gamme de température, il serait nécessaire de renouveler ces

### 3.3. Evaluation du comportement et de la dangerosité des métaux nobles à hautes températures

expériences sans source de contamination croisée initiale. Tout traitement thermique au-delà de 800°C en présence d'Ag en surface serait alors à limiter car c'est une espèce très volatile et pouvant conduire à la contamination des équipements.

**Oxydation sur plaques contaminées par implantation :** Les résultats des mesures après oxydation sont présentés dans le tableau 3.13. Pour rappel, l'implantation est réalisée sur des plaques 300 mm mais sur une zone de 100 mm de diamètre. Les analyses par VPD-DC-ICPMS ont été faites en trois couronnes.

**Tableau 3.13** – Résultats (en  $\text{at.cm}^{-2}$ ) des mesures LPD et VPD-ICPMS effectuées après oxydation à 1050°C pendant 70 s sous 100%  $\text{O}_2$  sur plaques contaminées par implantation ionique à  $10^{12} \text{ at.cm}^{-2}$  en Ag et sur plaques de contrôle pour évaluer la contamination croisée (CC),  $C_1$ ,  $C_2$  et  $C_3$  représentent respectivement les zones annulaires extérieure, du milieu et intérieure

Zone Technique	Sur SACOX LPD	Dans SACOX VPD-DC	En FAR VPD-DC	CC FAV VPD-DC	CC FAR VPD-DC
LDD	$2.10^{10}$	$2.10^8$	$2.10^8$	$2.10^8$	$2.10^8$
$C_1$ - ext.		$2,1.10^9$	$9,1.10^8$	$2,8.10^8$	$1,0.10^9$
$C_2$ - mil.	< LDD	$1,2.10^{10}$	$4,2.10^9$	$2,0.10^9$	$3,0.10^9$
$C_3$ -int.		$5,7.10^{10}$	$1,8.10^{10}$	$2,0.10^9$	$4,0.10^9$

L'Ag n'est pas détecté sur le SACOX par LPD-ICPMS à la suite de l'étape d'oxydation. Dans le SACOX, sa concentration déterminée par VPD-DC-ICPMS augmente de  $0,2.10^{10}$  au bord à  $6.10^{10} \text{ at.cm}^{-2}$  au centre de la plaque. Comme nous l'avons déjà argumenté dans le cas de l'Au, une mesure supplémentaire par LPD-ICPMS avec une solution de HF-Eau Régale a été effectuée juste après celle par VPD-DC-ICPMS en face avant. L'Ag n'a pas été détecté, indiquant qu'il a une concentration inférieure à  $2.10^{10} \text{ at.cm}^{-2}$  sur les 30 nm de Si sondés sous la surface  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ . En face arrière, la concentration en Ag déterminée par VPD-DC-ICPMS varie entre 0,9 et  $18.10^9 \text{ at.cm}^{-2}$  entre le bord et le centre de plaque.

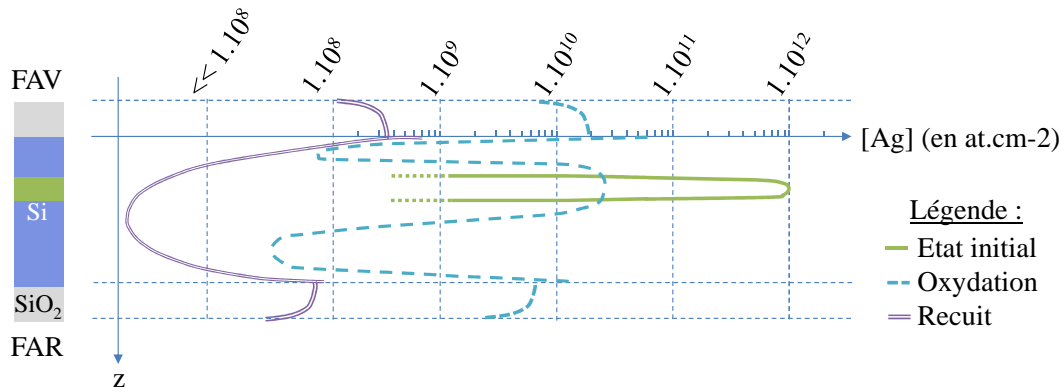
Une contamination croisée est détectée aussi bien en face avant qu'en face arrière par VPD-DC-ICPMS. Elle est moins forte dans le premier cas (entre  $2,8.10^8$  et  $2,0.10^9 \text{ at.cm}^{-2}$ ) que dans le second (entre  $1,0.10^9$  et  $4,0.10^9 \text{ at.cm}^{-2}$ ). En comparant ces résultats avec ceux obtenus dans le cas de la contamination par tournette (c.f. tableau 3.11), nous remarquons que la contamination croisée est plus forte d'au moins une décade en face avant et arrière dans le cas de la contamination par implantation par rapport au cas de la contamination par tournette.

Un gradient de concentration significatif est observable entre le centre et le bord de la face avant et de la face arrière des plaques contaminées : les couronnes au-dessus et en-dessous des zones implantées sont plus contaminées que celles au-dessus et en-dessous des zones non implantées. Nous pouvons également remarquer que le gradient est plus élevé en face avant qu'en face arrière. Ces deux points contribuent à montrer que l'Ag a diffusé depuis la



zone implantée vers la face avant mais aussi vers la face arrière comme illustré par la courbe en traits discontinus sur la figure 3.16. D'après la bibliographie et nos résultats sur l'Au et le Pt, nous ne nous attendions pas à retrouver de l'Ag en face arrière. En effet, le coefficient de diffusion de l'Ag est d'une à deux décades inférieur à celui de l'Au et à celui du Pt (c.f. figure 3.1). La diffusion de l'Ag pourrait alors être aidée par les auto-interstitiels générés par l'atmosphère oxydante mais aussi lors de l'implantation ionique. Si cette remarque a du sens pour justifier la diffusion rapide en face avant, cela ne permet pas de complètement expliquer que l'Ag puisse atteindre la face arrière en 70 sec depuis la zone implantée sauf si les auto-interstitiels générés pénètrent profondément dans le volume. Cette hypothèse est tout de même peu probable, leur recombinaison à l'interface étant préférentielle.

Une partie de l'Ag se retrouverait toutefois piégé à l'interface SiO<sub>2</sub>-Si. Sa diffusion est plus lente dans le SiO<sub>2</sub> que dans le Si [94], ce qui explique l'allure de son profil de diffusion dans le SiO<sub>2</sub> sur la figure 3.16.



**Figure 3.16** – Vue en coupe et profil de concentration [Ag] en fonction de la profondeur  $z$  dans l'empilement après contamination (Etat initial), après oxydation (Oxydation) et après oxydation suivie d'un recuit (Oxyd./Recuit) pour des plaques contaminées par implantation ionique. Pour le schéma de coupe, les concentrations mesurées dans le cas de la couronne C<sub>3</sub> (couronne interne) après contamination ont été considérées

La contamination croisée mesurée sur les plaques de contrôle atteste que l'Ag a bien atteint la surface du SACOX, il s'est ensuite évaporé et a été transporté en phase gazeuse. Cependant, sa concentration en surface des plaques contaminées reste faible car inférieure aux limites de détection de l'analyse LPD-ICPMS, soit  $2 \cdot 10^{10}$ . Malgré le fait qu'il soit enterré, l'Ag est donc très mobile dans le Silicium : il peut atteindre la face arrière alors qu'il a été initialement introduit à 100 nm sous la surface de la face avant. De plus, un oxyde en surface ne l'empêche pas d'atteindre la surface, entraînant la contamination de la chambre du four et des plaques suivantes.

**Oxydation et recuit sur plaques contaminées par implantation :** Nous avons ensuite effectué un recuit de 1050°C pendant 5 min dont les résultats des mesures TXRF, LPD-ICPMS et VPD-DC-ICPMS sont résumés dans le tableau 3.14 sur les plaques implantées et préalablement oxydées.

Après oxydation puis recuit, l'Ag n'est pas détecté en surface du SACOX par LPD-ICPMS.

### 3.3. Evaluation du comportement et de la dangerosité des métaux nobles à hautes températures

**Tableau 3.14** – Résultats (en  $\text{at.cm}^{-2}$ ) des mesures LPD et VPD-ICPMS effectuées après oxydation à  $1050^\circ\text{C}$  pendant 70 s sous 100%  $\text{O}_2$  suivie d'un recuit à  $1050^\circ\text{C}$  pendant 5 min sous 100%  $\text{N}_2$  sur plaques contaminées par implantation ionique à  $10^{12}$   $\text{at.cm}^{-2}$  en Ag et sur plaques de contrôle pour évaluer la contamination croisée (CC),  $C_1$ ,  $C_2$  et  $C_3$  représentent respectivement les zones annulaires extérieure, du milieu et intérieure

Zone Technique	Sur SACOX LPD	Dans SACOX VPD-DC	En FAR VPD-DC	CC FAV VPD-DC	CC FAR VPD-DC
LDD	$2.10^{10}$	$2.10^8$	$2.10^8$	$2.10^8$	$2.10^8$
$C_1$ - ext.		$6,5.10^8$	< LDD	< LDD	< LDD
$C_2$ - mil.	< LDD	$1,1.10^9$	$3,0.10^8$	< LDD	< LDD
$C_3$ - int.		$6,9.10^8$	$2,1.10^8$	< LDD	< LDD

Dans le SACOX, la VPD-DC-ICPMS mesure des concentrations qui varient entre  $6,5$  et  $11.10^8$   $\text{at.cm}^{-2}$  pour les trois couronnes sans qu'il n'y ait de tendance qui se dégage. En face arrière, la concentration déterminée par VPD-DC-ICPMS chute par rapport à l'étape d'oxydation : il est détecté  $3,0.10^8$  et  $2,1.10^8$   $\text{at.cm}^{-2}$  pour les couronnes  $C_2$  et  $C_3$  et la concentration est inférieure aux limites de détection pour  $C_1$ . La chute de la contamination en face arrière des plaques peut être expliquée par la décontamination de cette zone après l'étape d'oxydation.

Les mesures VPD-DC-ICPMS sur les plaques de contrôle montrent que la contamination croisée est inférieure aux limites de détection de la technique aussi bien en face avant qu'en face arrière des plaques, soit inférieure à  $2.10^8$   $\text{at.cm}^{-2}$ .

L'Ag n'est toujours pas détecté sur le SACOX. Cependant, nous le retrouvons à nouveau dans le SACOX où sa concentration est d'une à deux décades plus faible qu'après oxydation. La forte diminution d'Ag en face arrière, indépendamment du nettoyage effectué entre les deux traitements thermiques, ainsi que la disparition du gradient contribuent à indiquer qu'il a bien tendance à s'évaporer une fois la surface du film atteinte. Sa concentration diminue donc dans le volume, comme illustré par une aire sous la courbe en double-trait plus faible que la courbe en traits discontinus sur la figure 3.16. L'évaporation sous-entend qu'il y a toujours existence d'une contamination croisée. Cependant, celle-ci reste inférieure à la limite de détection de la VPD-DC-ICPMS. Les interfaces agiraient comme des "réservoirs" d'Ag. Une fois la surface atteinte, il s'évaporerait, entraînant une baisse de sa concentration dans l'oxyde. Les "réservoirs" se videraient alors peu à peu. Ce phénomène est d'autant plus marqué que l'interface est loin de la source de contamination, comme nous l'observons pour la couronne  $C_1$  de la face arrière.

L'Ag continue à sortir du volume de Si pendant le recuit entraînant une contamination du four et potentiellement des plaques qui suivent mais pas quantifiable car en-dessous des seuils de détection de la technique de VPD-DC-ICPMS.

**Conclusion :** Si nous traduisons les phénomènes observés en terme d'impacts :

- le coefficient de ségrégation de l'Ag n'est pas favorable à sa diffusion dans l'oxyde depuis la surface de celui-ci aussi bien lors d'une oxydation que d'un recuit à 1050°C,
- l'Ag présent en surface s'évapore de manière significative si porté à 1050°C dans le cas d'une atmosphère O<sub>2</sub> et d'une atmosphère N<sub>2</sub>,
- la présence d'un oxyde n'est pas une barrière à sa diffusion s'il est initialement dans un cristal de Si,
- une température de 1050°C pendant 70 sec sous atmosphère O<sub>2</sub> permet à l'Ag d'atteindre la surface de la face avant et de la face arrière quand il est initialement présent dans le volume de Si,
- l'évaporation et le transport en phase gazeuse de l'Ag entraînent la contamination du four et des plaques suivantes à partir de température de l'ordre de 900°C.

Dans le cas d'une contamination volumique d'un dispositif, l'Ag va diffuser dans le volume si une température de 1050°C est appliquée. Il pourrait alors atteindre les zones sensibles des produits. Si le traitement thermique est suffisamment long ou à haute température, il pourrait finir par sortir de la zone sensible.

### 3.3.3 Conclusion sur le comportement et de la dangerosité des métaux nobles à hautes températures

Pour des températures de l'ordre de 1050°C, le coefficient de ségrégation de l'Au et de l'Ag n'est pas favorable à leur diffusion au travers de l'oxyde depuis la surface de ce dernier bien qu'il ne soit pas une barrière à leur diffusion. Il faudra se placer à des températures inférieures (< 900°C) pour témoigner de ce phénomène dans le cas de l'Ag seulement. Dans nos conditions, l'Au ne diffuse pas dans le Si depuis la surface d'une couche d'oxyde et ce quelles que soient les températures étudiées. A partir de températures proches de leur température de fusion, l'Ag et dans une moindre mesure l'Au vont passer sous forme vapeur. Ils vont alors soit s'évaporer soit pouvoir être transportés par phase vapeur en surface des plaques.

Dans le cas de l'Ag initialement présent dans le volume de Si et en présence d'une atmosphère oxydante lors du traitement thermique, sa diffusion va être exacerbée. A tel point qu'une oxydation pendant 70 s à 1050°C suffit à ce qu'il atteigne la face arrière de la plaque.

Le Pt quant à lui diffuse et s'homogénéise dans tout l'empilement. L'oxyde n'est pas une barrière à sa diffusion et le coefficient de ségrégation est favorable à sa diffusion au travers de l'oxyde depuis sa surface.

L'existence de l'Au et de l'Ag sous forme vapeur en surface des plaques conduit à la contamination croisée aussi bien du four utilisé pour le traitement thermique que les plaques suivantes. Le retour à un niveau de contamination acceptable (inférieur aux limites de détection de la technique de VPD-DC-ICPMS) est possible en forçant le transfert et l'évaporation de la contamination. Des plaques propres peuvent être utilisées à cet effet en appliquant un traitement thermique haute température (> à 1050°C dans le cas de l'Au et > 950°C dans le cas de l'Ag).

La présence d'Au en surface d'oxyde d'un composant n'est pas dangereux si le traitement

### 3.3. Evaluation du comportement et de la dangerosité des métaux nobles à hautes températures

thermique est supérieur à 900°C car il ne diffuse pas dans ce dernier. Par contre, si l'Au est initialement présent dans le volume, il va s'homogénéiser dans tout le volume sous l'influence d'un traitement thermique. L'Au étant un diffuseur rapide, les zones critiques pourront alors être atteintes rapidement et détériorer les performances du composant si tant est qu'il ait un effet nocif, qui fait l'objet de la partie suivante.

Le Pt va avoir tendance à s'homogénéiser dans tout le volume quelle que soit sa provenance (volume ou surface d'oxyde). Si une contamination croisée par contact notamment existe, elle est inférieure aux limites de détection de la technique ( $< 10^8 \text{ at.cm}^{-2}$ ). C'est d'autant plus dangereux pour les produits que le Pt diffuse et ce de manière rapide dans l'empilement même s'il y a un oxyde en surface. Il faut alors être vigilants dans le cas d'étapes technologiques nécessitant l'utilisation de Pt.

Nous avons ici traité un cas idéal : l'Ag, l'Au et le Pt diffusent dans un empilement  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ . Ceci ne représente pas les conditions de diffusion des métaux nobles dans un composant. En effet, la structure est bien plus complexe : zones dopées  $n^+$  ou  $p^+$ , nombreuses interfaces entre différents matériaux ou dopage, recuits plus longs mais à des températures plus faibles, implantation d'éléments, . . . Les défauts cristallins dus à la présence de zones fortement dopées pourraient, par exemple, entraîner la précipitation ou la ségrégation de l'Au introduit volontairement comme cela a déjà été noté dans la littérature [91]. Les phénomènes de diffusion sont, dans ces cas d'école, favorisés.

### **3.4 Impacts électriques de l’Au et du Pt sur le photodétecteur SPAD**

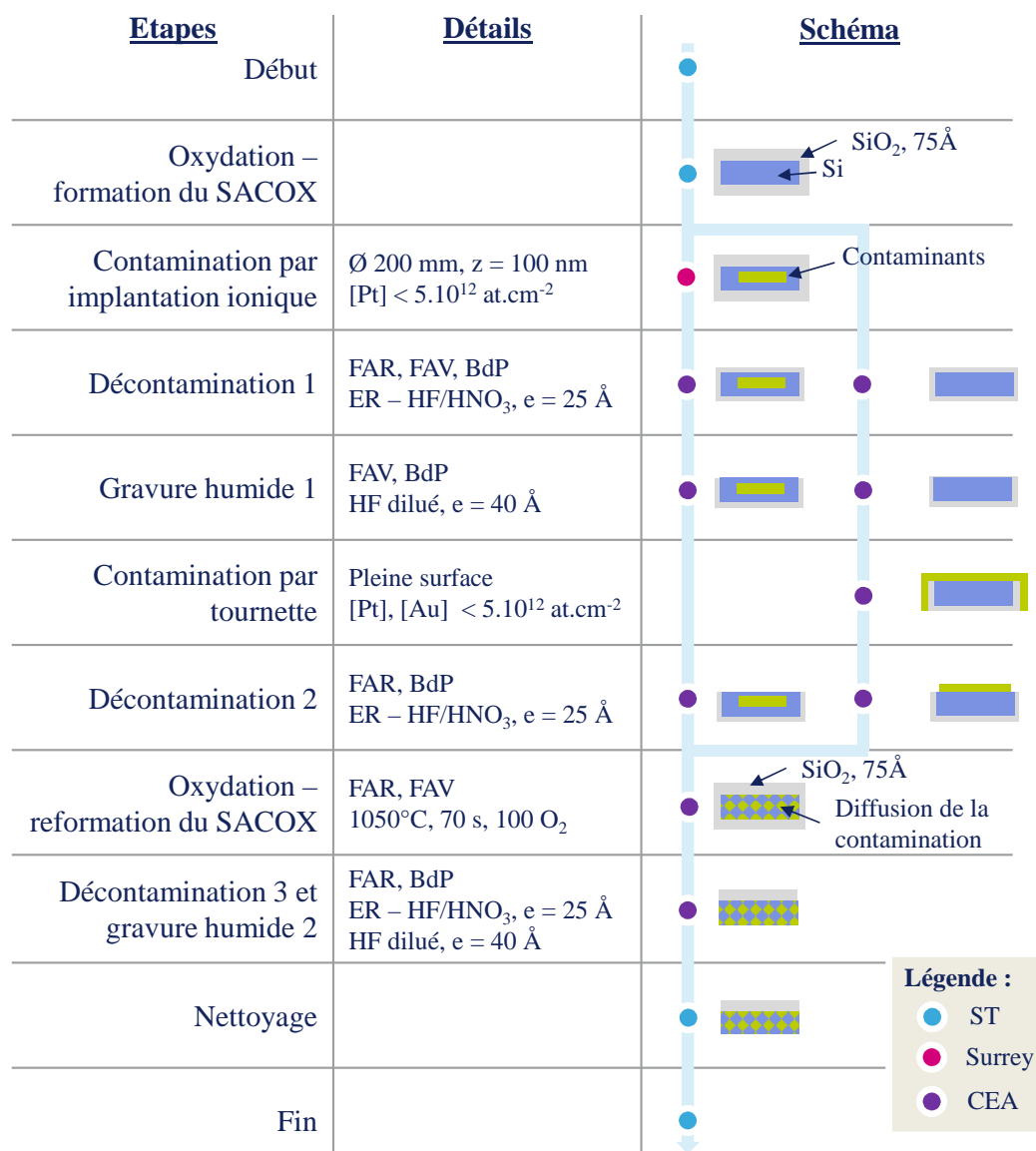
Comme nous l’avons noté dans la partie 1.1.3, la présence de défauts aussi bien intrinsèques (défauts cristallins) qu’extrinsèques (contamination métallique) peut induire une augmentation de DCR dans le photodétecteur à avalanche à photon unique. Pour évaluer la dangerosité des métaux nobles pour ce type de dispositif, des plaques doivent alors être volontairement contaminées. L’Au, l’Ag et le Pt sont actuellement présents sur les lignes de production du site de STMicroelectronics de Crolles. Toutefois, l’étude réalisée dans la partie précédente a montré que l’Ag pouvait s’évaporer et entraîner la contamination du four et des plaques suivant les plaques volontairement contaminées. C’est le cas, aussi bien s’il est déposé par tournette ou introduit dans le Si par implantation ionique. L’Au présente le même danger pour les équipements de production et des plaques s’il est déposé par tournette. La contamination volontairement, pour l’étude de l’impact de la contamination métallique noble sur les dispositifs SPAD, n’a alors été faite qu’avec du Pt (tournette et implantation ionique) et avec de l’Au (implantation ionique seulement). Ceci permettra de simuler une contamination de surface et une contamination de volume en début de fabrication. L’impact de la contamination a été évalué à partir des résultats de mesures de DCR.

Nous allons tout d’abord présenter le protocole expérimental suivi pour contaminer volontairement les plaques puis nous aborderons les résultats des mesures de DCR.

#### **3.4.1 Production du lot de plaques SPAD volontairement contaminées**

Nous nous sommes inspirés des travaux de Domengie pour réaliser cette étude [9]. Les contaminations par implantation et par tournette ont été réalisées au début de la fabrication des plaques de 300 mm lorsqu’un oxyde thermique de 75 Å est présent en surface. Les différentes étapes pour la réalisation de la contamination du lot de plaques de type SPAD (implantation ionique et tournette) et pour permettre son retour en production sont présentées dans la figure 3.17. Afin d’avoir les deux jeux de plaques les plus semblables possibles, les plaques ont subi des procédés équivalents quand c’était possible.

### 3.4. Impacts électriques de l'Au et du Pt sur le photodétecteur SPAD



**Figure 3.17** – Protocole suivi pour la réalisation des étapes liées à la contamination volontaire à une dose maximale de  $10^{12}$  at.cm<sup>-2</sup> par implantation ionique (Au et Pt) ou par tournette (Pt seulement) des plaques et de leur préparation pour leur retour en production

– **Plaques contaminées par tournette** : (Pt uniquement)

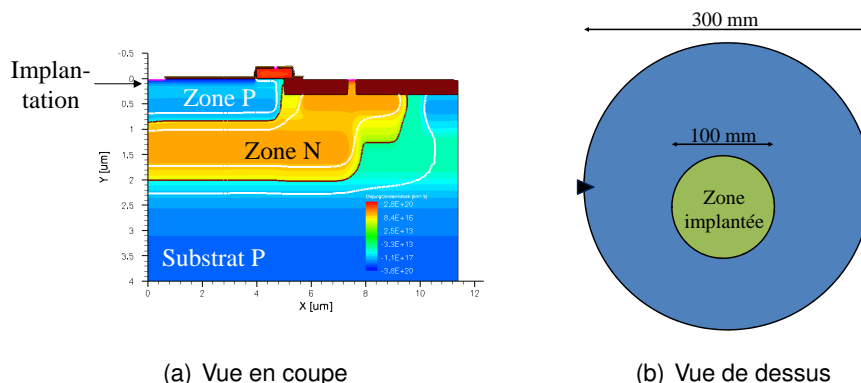
- Décontamination 1 : bien qu'inutile dans ce cas, cette étape est ajoutée pour se placer dans les mêmes conditions que les plaques contaminées par implantation ionique. L'utilisation des solutions Eau Régale puis HF/HNO<sub>3</sub> (c.f. partie 2.8.1) retire 25 Å d'oxyde en face avant et face arrière.
- Gravure 1 : La contamination par tournette ayant été qualifiée sur des oxydes fins d'une épaisseur  $e$  de 10-12 Å, nous avons au préalable gravé 40 Å d'oxyde avec une solution de HF dilué de sorte à atteindre une telle épaisseur,
- Contamination : comme nous avons gravé l'oxyde pour atteindre 10-12 Å, il a été nécessaire de faire croître un nouvel oxyde de sorte à obtenir la structure initiale présentant un

oxyde de 75 Å en surface de Si. Celui-ci a été obtenu par oxydation thermique à 1050°C pendant 70 sec sous atmosphère 100 % O<sub>2</sub> à pression atmosphérique. Dans la partie précédente, nous avons conclu que dans de telles conditions, seul le Pt n'entraînait pas de contamination croisée (four et plaque) et diffusait au travers de l'oxyde si introduit en surface (c.f. partie 3.3.3). Ces plaques ont alors été contaminées par tournette seulement en Pt au laboratoire de contamination métallique du CEA-Leti. Nous avons utilisé la même solution mono-élémentaire que pour définir les coefficients de collecte. Trois doses ont été choisies : 5.10<sup>10</sup> at.cm<sup>-2</sup>, 5.10<sup>11</sup> at.cm<sup>-2</sup> et 5.10<sup>12</sup> at.cm<sup>-2</sup>. Pour avoir un plus large échantillonnage, les plaques contaminées à 5.10<sup>10</sup> et 5.10<sup>11</sup> at.cm<sup>-2</sup> étaient au nombre de trois et les plaques contaminées à 5.10<sup>12</sup> at.cm<sup>-2</sup> au nombre de quatre,

- Décontamination 2 : la contamination par tournette en face avant entraîne également la contamination du bord de plaque. Il peut également il y avoir un retour de la solution de contamination en face arrière. Les plaques ont alors été décontaminées en bord de plaque et en face arrière selon la méthode présentée dans le chapitre précédent (c.f. partie 2.8.1) afin de minimiser au plus les risques de contamination du four utilisé pour l'oxydation,
- Oxydation : cette étape a été faite plaque par plaque. Les conditions d'oxydation sont de 1050°C pendant 70 s dans une atmosphère 100 % O<sub>2</sub>. Un four LEVITOR4300 de chez LEVITECH a été utilisé. Cette étape conduit à la formation d'un oxyde thermique de 75 Å aussi bien en face arrière qu'en face avant des plaques.
- Gravure 2 & Décontamination 3 : l'oxydation entraîne la diffusion des espèces dans le volume. Afin de limiter au plus la contamination des équipements du site de Crolles lors du retour des plaques en production, il a été décidé de retirer l'oxyde présent en face arrière par gravure chimique avec une solution de HF dilué et d'appliquer une étape de décontamination en plus, identique à la décontamination 2. Les plaques ont ensuite été envoyées sur le site de Crolles pour finir leur production,
- Nettoyage : un nettoyage par EDI sur les plaques en provenance de l'extérieur du site est appliqué dans le but de retirer toutes les particules apportées pendant le voyage.
- **Plaques contaminées par implantation ionique : (Pt et Au)**
  - Contamination : pour pouvoir comparer les résultats DCR des plaques implantées à ceux des plaques contaminées par tournette, les plaques implantées ont également dû subir une oxydation à 1050°C. Comme conclu dans la partie 3.3.3, seuls l'Au et le Pt présentent une faible dangerosité vis à vis des plaques et des équipements dans de telles conditions. L'implantation a été faite à l'aide d'un équipement Danfysik 1090 à l'"Ion Beam Center" de l'Université sur des plaques de 300 mm. Un oxyde de 75Å présent en surface a limité l'amorphisation du Si. Des énergies de 380 keV ont permis l'implantation de l'Au<sup>2+</sup> et du Pt<sup>2+</sup> à une profondeur de 100 nm sous l'interface SiO<sub>2</sub>/Si. Les contaminants ont donc été introduits dans la zone P du photodétecteur comme le montre la figure 3.18(a) soit à environ 0,8 μm de la jonction du photodétecteur. L'implantation couvre une surface circulaire de 100 mm de diamètre et est légèrement

### 3.4. Impacts électriques de l'Au et du Pt sur le photodétecteur SPAD

décentrée, comme l'illustre la figure 3.18(b). Ceci est dû au modèle de l'implanteur utilisé qui est configuré pour accueillir des plaques de Si de 200 mm. Trois doses ont été sélectionnées :  $5 \cdot 10^{10}$ ,  $5 \cdot 10^{11}$  et  $5 \cdot 10^{12}$   $\text{at.cm}^{-2}$ . Chaque plaque est unique, contrairement au cas de la contamination par tournette,



**Figure 3.18** – Vue en coupe [15] d'une structure SPAD avec une zone active de  $8 \mu\text{m}$  de diamètre et vue de dessus de la zone d'implantation

- Décontamination 1 : l'implantation ionique a été réalisée dans un laboratoire extérieur. Pour le retour en salle blanche au LETI, la procédure demande à effectuer une décontamination face avant et face arrière. Elle retire  $25 \text{ \AA}$  d'oxyde sur chacune des deux faces, face avant et face arrière,
- Les étapes de *Gravure 1*, *Décontamination 2*, *Oxydation*, *Gravure 2*, *Décontamination 3* et *Nettoyage* sont similaires aux plaques contaminées par tournette.

Sur les 25 plaques que constituent un lot complet :

- une est restée sur le site de STMicroelectronics et n'a pas été contaminée pour servir de référence,
- parmi le jeu "contamination par tournette", deux plaques n'ont pas été contaminées pour évaluer l'impact des étapes ajoutées, deux autres ont été mises en contact avec la solution de contamination à base de  $\text{HNO}_3$  dilué pour évaluer l'impact de cette solution,
- parmi le jeu "contamination par implantation", une plaque a été placée dans l'équipement d'implantation durant l'ensemble des implantations Au et Pt pour évaluer la contamination apportée par l'environnement de l'implanteur.

Le détail des plaques ainsi réalisées est présenté dans le tableau 21 placé en annexe.

Au retour des plaques sur le site de STMicroelectronics et après leur nettoyage, le lot de plaques a réintégré le processus normal de fabrication : il est passé sur les mêmes équipements que tout autre jeu de plaques produit.

Au cours du processus de fabrication à STMicroelectronics, des contrôles sur plaque témoin (c.f. partie 1.2.1) par VPD-DC-ICPMS ont été mis en place sur les équipements jugés critiques, tels les fours (évaporation et diffusion de la contamination) et les équipement de nettoyage (contaminants transférés au bain de nettoyage et potentiellement mis en contact avec le Si nu)



## CHAPITRE 3. Dangerosité des métaux nobles

pour vérifier qu'il n'y avait pas de contamination croisée Au et Pt et de risques pour les lots produit suivants. Le processus complet de fabrication comptant plus d'un millier d'étapes, il n'était pas concevable de générer et analyser autant de plaques témoin que d'étapes. Seules les étapes destinées à la réalisation de la zone active des composants ont fait l'objet d'un contrôle. C'est grâce au développement de la mesure de la contamination métallique noble par VPD-DC-ICPMS que cette étude a pu être autorisée sur une ligne de production standard et a été rendue possible.

Après avoir présenté comment la contamination des plaques SPAD ainsi que leur retour en production ont été réalisées, nous allons aborder les résultats des mesures DCR afin de déterminer l'impact de l'Au et du Pt sur les performances électriques.

### 3.4.2 Résultats des mesures de DCR

#### 3.4.2.1 Protocole expérimental

Les mesures de DCR ont été faites sous obscurité à l'aide d'un testeur Acertech. La tension d'avalanche, notée  $V_{HV_0}$  (en mV), est définie pour une valeur de DCR de 20 Hz. Les mesures de DCR à proprement parler se font ensuite à une tension  $V_{HV}$  (en mV) telle que :

$$V_{HV} = V_{HV_0} + 600 \quad (3.18)$$

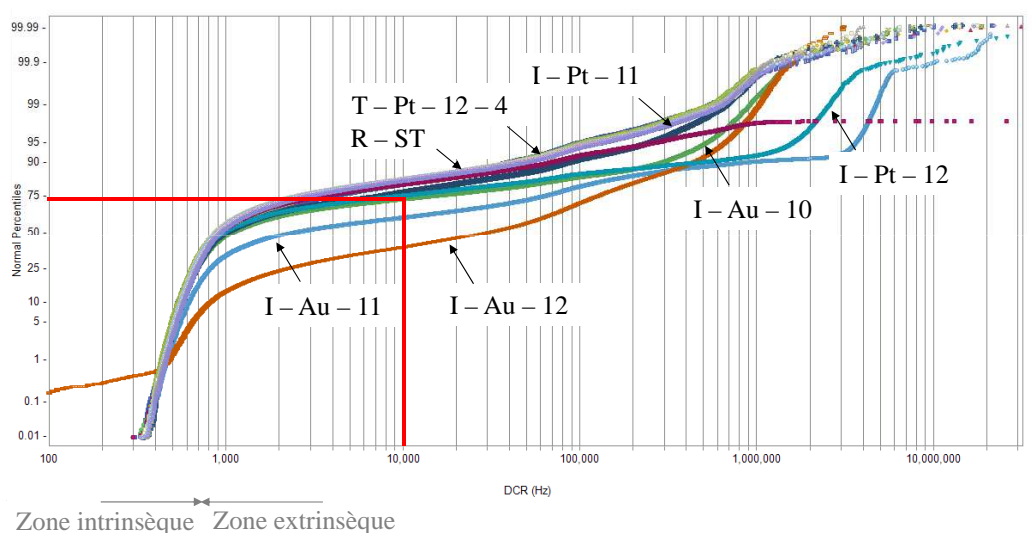
Le signal est enregistré pendant une période de 500 s. Nous avons opéré deux types de mesures DCR :

- DCR<sub>20</sub> : mesures sous obscurité et à 20°C sur 144 photodétecteurs également répartis sur toute la plaque. Les résultats sont présentés dans des boîtes à moustaches composées des valeurs minimale, du premier quartile, noté  $Q_1$ , de la médiane, du troisième quartile, noté  $Q_3$ , et maximale. Compte tenu du nombre de mesures, il n'y a pas de critères de qualité attribués à ce type de mesure. L'ensemble des plaques a été mesuré de la sorte,
- DCR<sub>60</sub> : mesures sous obscurité et à 60°C sur 144 matrices de 30 × 32 photodétecteurs également répartis sur toute la surface. Ceci représente l'ensemble des photodétecteurs de chaque plaque. Le critère de qualité est un DCR inférieur à 10000 Hz pour 70 % des photodétecteurs mesurés. Pour 7 plaques, les résultats des mesures DCR sont représentés par des cartographies compte tenu d'un temps d'analyse de 6 h par plaque : deux références, les plaques implantées en Au et Pt à  $10^{11}$  et  $10^{12}$  at.cm<sup>-2</sup> et une plaque contaminée en Pt par tournette à  $10^{12}$  at.cm<sup>-2</sup>.

Comme les mesures ne sont pas faites à la même température, il n'est pas possible de directement comparer les résultats des mesures DCR<sub>20</sub> et DCR<sub>60</sub>. Ensuite, il est bon de noter que seulement 10 % de la "surface" totale de la plaque a été volontairement contaminée par implantation ionique initialement contre toute la surface dans le cas des plaques contaminées par tournette.

## 3.4.2.2 Résultats &amp; discussion

L'ensemble des résultats des mesures de  $DCR_{60}$  sont présentés dans la figure 3.19. En ordonnée est représentée la distribution en pourcentage. Seuls les plaques les plus pertinentes sont indiquées sur la figure.



**Figure 3.19** – Résultats des mesures de  $DCR_{60}$  sur l'ensemble des plaques produit SPAD de référence et volontairement contaminées en Au ou Pt

La courbe de distribution pour la majorité des plaques se situe au-dessus du critère de qualité. Pour rappel, plus de 70 % des photodétecteurs doivent présenter un DCR inférieur à 10000 Hz sous obscurité et à une température de 60°C. Sous cette limite, nous trouvons les plaques contaminées par implantation ionique en Au à  $10^{11}$  (I - Au - 11) et  $10^{12}$  at.cm<sup>-2</sup> (I - Au - 12). Par ailleurs, nous pouvons noter que le régime extrinsèque de ces plaques est bien en-dessous de celui des autres plaques. Les trois plaques contaminées en Pt par implantation ainsi que la plaque implantée Au, à une dose de  $10^{10}$  at.cm<sup>-2</sup>, bien que respectant le critère de qualité, présentent des résultats dégradés par rapport aux plaques de référence.

Une hausse de DCR observée sur les plaques contaminées par implantation peut être la conséquence de :

- L'amorphisation du Si : lors de l'implantation ionique, les atomes volontairement introduits perturbent le cristal. Suivant la dose, l'énergie et la nature de l'atome, cela peut engendrer l'amorphisation du Si. Un recuit en température est nécessaire pour réparer et régénérer le cristal. Dans notre cas, la dose est faible ( $< 5.10^{12}$  at.cm<sup>-2</sup>) et le Pt et l'Au sont implantés en double charge. En cas d'amorphisation, une recristallisation est attendue à l'issue des différents traitements thermiques. L'hypothèse de l'amorphisation n'est alors pas retenue.
- Des défauts cristallins : l'implantation ionique entraîne la génération de défauts cristallins étendus dans la maille du Si. Comme nous l'avons noté dans le chapitre 1.1.3, la présence de défauts peut conduire à la formation de pièges dans la bande interdite du Si et engendrer une hausse du DCR. L'augmentation du DCR ne devrait alors être visible que

dans la zone implantée. Toutefois, les défauts sont générés proches de l'interface. Ils auraient pu se recombinaison à l'interface  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ .

- Une contamination métallique par co-implantation : lors de l'implantation ionique, d'autres espèces que les éléments désirés peuvent être implantées. Elles ont deux origines possibles. La première provient de la source utilisée pour l'implantation des éléments souhaités. Dans notre cas, le Pt et l'Au ont été implantés en double charge :  $^{195}\text{Pt}^{2+}$  et  $^{197}\text{Au}^{2+}$ , de rapport  $m/z$  de 97,5 et 98,5 respectivement. Le  $^{98}\text{Mo}^+$  présente un rapport  $m/z$  de 98. Malgré une sensibilité en masse du filtre de masse inférieure à la masse atomique, le Mo pourrait être alors co-implanté et ce dans la zone de 100 nm avec l'Au et le Pt. Il est par ailleurs connu pour impacter fortement les composants de la microélectronique [9, 95]. Ensuite, les ions  $^{195}\text{Pt}^{2+}$  et  $^{197}\text{Au}^{2+}$  peuvent, en percutant les parois de l'implanteur après le filtre de masse, provoquer l'émission d'autres impuretés. C'est d'autant plus probable que l'équipement d'implantation est utilisé pour la recherche. Ce second type de co-implantation entraîne une signature qui est propre à l'espèce co-implantée.
- L'activité électrique des métaux nobles : à la suite des divers traitements thermiques, l'impureté métallique aurait pu atteindre la zone de multiplication du photodétecteur et créer des niveaux pièges dans la bande interdite du Si. L'impact sur le DCR sera alors au niveau de la zone implantée. Si l'impureté a suffisamment diffusé, elle pourra également endommager les photodétecteurs hors de la zone initialement contaminée.

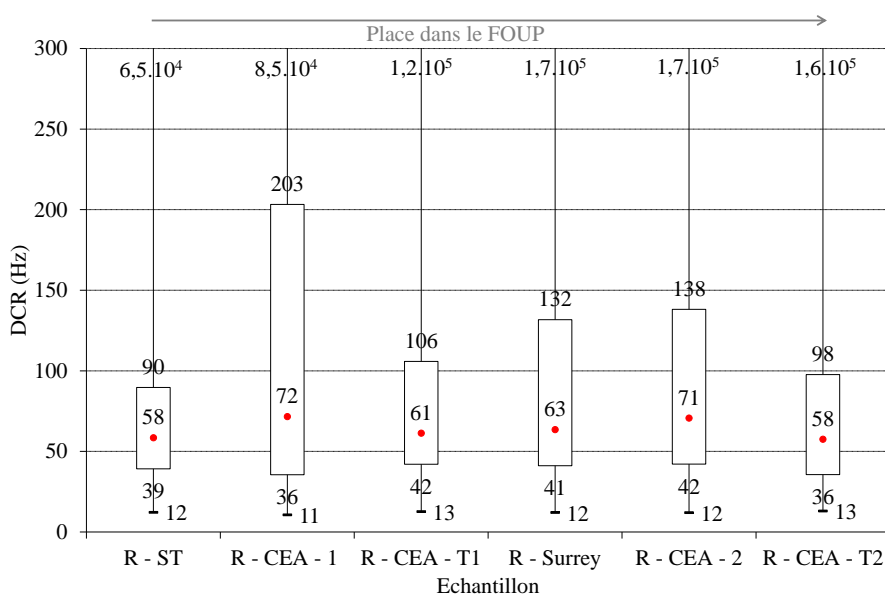
Dans le cas d'une contamination par tournette (Pt seulement), la contamination va diffuser depuis la surface. Si une signature est attendue, elle devrait couvrir toute la surface.

Nous allons nous intéresser plus en détails aux résultats des plaques de référence, ensuite nous traiterons les résultats des plaques contaminées en Pt par implantation et tournette et nous terminerons par les plaques contaminées Au.

**Plaques de référence :** Les boîtes à moustaches tracées à partir des résultats des mesures  $\text{DCR}_{20}$  pour les 6 plaques de référence sont exposées dans la figure 3.20. Il y est présenté la référence  $R-ST$ , référence absolue, les deux fois deux références des plaques contaminées au CEA :  $R-CEA-$  et  $R-CEA-T$ , le dernier jeu ayant été mis en contact avec la solution chimique utilisée pour la contamination par tournette et enfin la référence des plaques contaminées par implantation ionique au laboratoire de l'Université de Surrey  $R-Surrey$ . Les mesures DCR (en Hz) sont, de bas en haut, dans les boîtes à moustaches les valeurs minimale, premier quartile, médiane, troisième quartile et maximale établies à partir des 144 mesures par plaque. L'axe des abscisses classe les échantillons selon leur place dans le FOUP pour mettre en lumière un phénomène de contamination croisée qui aurait pu se répercuter sur les plaques suivantes.

Les valeurs minimales sont comprises entre 11 et 13 Hz pour l'ensemble des références. Le premier quartile reste également sensiblement proche pour toutes les références. Il varie entre 36 et 42 Hz. Dans le cas des valeurs médianes, la dispersion entre valeurs est légèrement plus marquée. Les références  $R-ST$ ,  $R-CEA-T$ ,  $R-Surrey$  présentent les valeurs médianes

### 3.4. Impacts électriques de l’Au et du Pt sur le photodétecteur SPAD



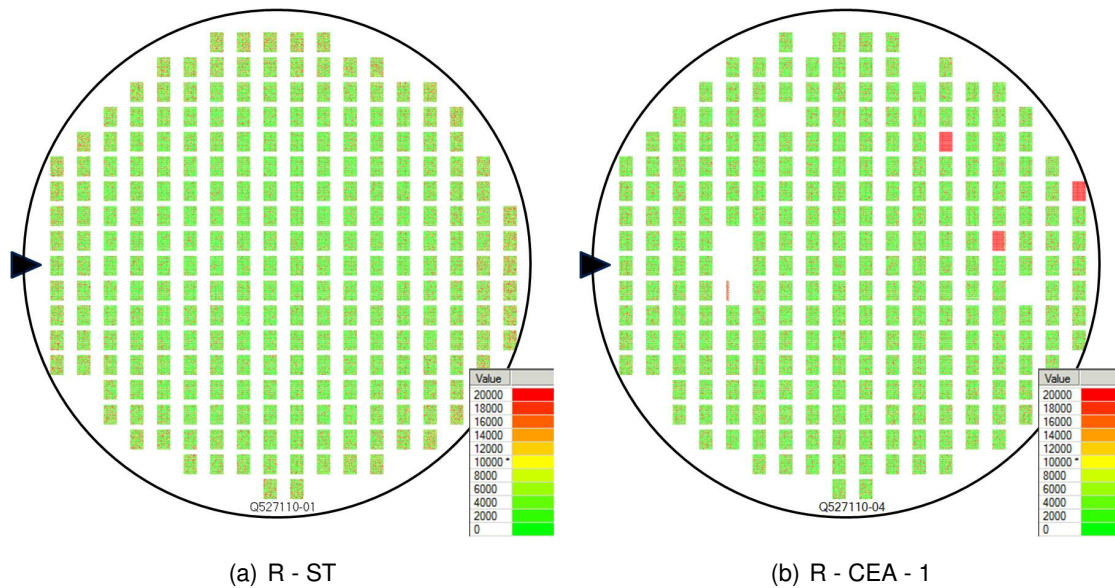
**Figure 3.20** – Boîtes à moustaches dessinées à partir des résultats  $DCR_{20}$  composées des valeurs minimale, premier quartile, médiane, troisième quartile et maximale établies à partir des 144 mesures réalisées sur les 6 plaques de références

les plus basses avec une fréquence comprise entre 58 et 63 Hz. Nous retrouvons les secondes références  $R - CEA$  à 71 et 72 Hz. La dispersion s’accroît encore pour le troisième quartile. Les valeurs de DCR sont comprises entre 90 (référence  $R - ST$ ) et 203 Hz (référence  $R - CEA$ ). Enfin, les valeurs maximales s’étalent entre  $6,5 \cdot 10^4$  (référence  $R - ST$ ) et  $1,7 \cdot 10^5$  Hz (référence  $R - Surrey$ ).

La référence  $R - ST$  est une référence absolue. Pour rappel, elle est restée sur le site de STMicroelectronics. Une valeur médiane de 58 Hz atteste d’un très bon déroulement des différentes étapes technologiques. Les valeurs médianes des autres plaques de référence restent sensiblement proches de cette dernière.

La figure 3.21 présente les cartographies des analyses  $DCR_{60}$  réalisées sur les plaques de référence  $R - ST$  et  $R - CEA - 1$ . Sur les cartographies, les matrices de photodétecteurs sont représentées par des rectangles. Les rectangles vides et les plus foncées témoignent d’une mauvaise mesure. Les SPAD sont définis comme défectueux pour une valeur de DCR supérieure à 10000 Hz. Pour rappel, 70 % des photodétecteurs doivent présenter un DCR inférieur à 10000 Hz pour remplir le critère de qualité imposé.

Les SPAD défectueux sont aléatoirement répartis sur la surface de la plaque avec une concentration plus marquée en bord de plaque  $R - ST$ , témoignant d’une moins bonne maîtrise du procédé de fabrication en bord de plaques. Avec une seule mesure en fin de production des plaques, il est cependant difficile de définir quelle étape contribue le plus à ce phénomène. La plaque  $R - CEA - 1$  ne montre pas de signature particulière. Les deux références sont similaires confirmant qu’il n’y a pas d’impact notable des étapes supplémentaires réalisées au CEA.



**Figure 3.21** – Cartographies DCR des plaques de références *R – ST* et *R – CEA – 1*

Les mesures sur plaques de référence nous montrent que :

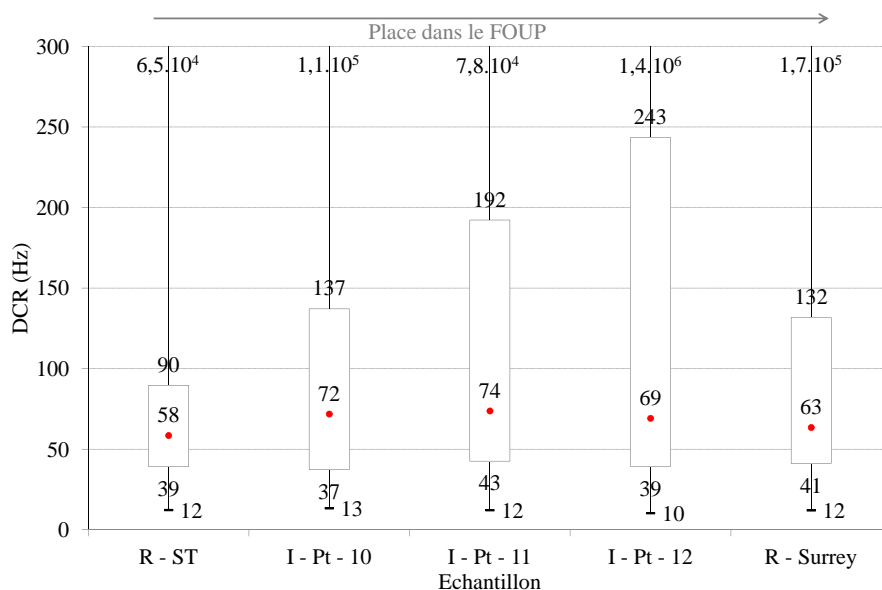
- Les techniques de contamination (en l’absence de contaminants) n’induisent pas de défauts extrinsèques dont l’activité électrique soit significative
- Les étapes supplémentaires de gravure chimique, oxydation et décontamination réalisées au CEA sont maîtrisées : elles n’apportent pas de défauts extrinsèques et intrinsèques
- Comme les plaques de références sont réparties dans l’ensemble du FOUP (en bas, milieu et haut, c.f. tableau 21 en annexe), il n’y a pas eu de contamination croisée significative entre une plaque et sa suivante.

Nous pouvons donc conclure que les mesures DCR des plaques référence des étapes de contamination par implantation ou par tournette sont alors comparables à la référence absolue *R – ST*. De plus, aucun incident majeur n’a détérioré la fabrication des photodétecteurs.

**Plaques contaminées en Pt par implantation ionique :** Les boîtes à moustaches extraites des mesures de  $DCR_{20}$  pour les trois plaques contaminées Pt par implantation ionique aux doses  $10^{10}$  (I - Pt - 10),  $10^{11}$  (I - Pt - 11) et  $10^{12}$   $\text{at.cm}^{-2}$  (I - Pt - 12) sont exposées dans la figure 3.22. Nous y trouvons également les références *R – ST* et *R – Surrey* pour servir de point de comparaison.

Les valeurs minimales, des premiers quartiles et médianes pour les trois plaques implantées restent relativement proches. Les valeurs minimales varient entre 10 et 13 Hz, le premier quartile entre 37 et 43 Hz et enfin entre 69 et 74 Hz pour la valeur médiane. La dispersion dans les résultats est très marquée pour le troisième quartile ainsi que les valeurs maximales. Le troisième quartile augmente quand la dose de contaminants croît. Il est de 137 Hz pour une dose de  $10^{10}$   $\text{at.cm}^{-2}$ , de 192 Hz à  $10^{11}$   $\text{at.cm}^{-2}$  et enfin 243 Hz à  $10^{12}$   $\text{at.cm}^{-2}$ . Pour les valeurs maximales de DCR atteintes, nous mesurons respectivement  $10,5 \cdot 10^4$ ,  $7,8 \cdot 10^4$  et  $144,4 \cdot 10^4$  Hz quand la dose implantée augmente de  $10^{10}$  à  $10^{12}$   $\text{at.cm}^{-2}$ .

### 3.4. Impacts électriques de l'Au et du Pt sur le photodétecteur SPAD



**Figure 3.22** – Boîtes à moustaches issues des mesures de  $DCR_{20}$  composées des valeurs minimale, premier quartile, médiane, troisième quartile et maximale établies à partir des 144 mesures réalisées sur les trois plaques contaminées en Pt par implantation ionique et deux références

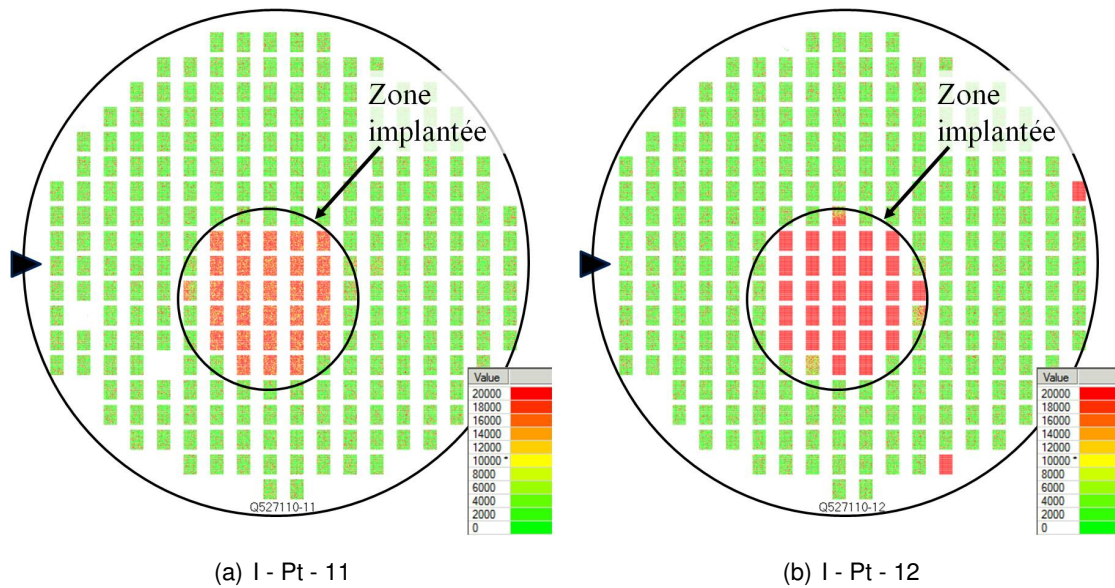
Les valeurs médianes sont proches de celles mesurées sur les plaques de références. Nous observons un écart maximal de 6 Hz entre la plaque contaminée à  $10^{12}$  at.cm<sup>-2</sup> (I – Pt – 12) et la plaque de référence R – Surrey. Toutefois, l'impact de la dose de Pt est significatif sur la dispersion des valeurs : le troisième quartile ainsi que les valeurs maximales croissent de manière monotone tandis que la dose en Pt augmente. L'augmentation de DCR à cause de la hausse de la dose de Pt est aussi liée à une concentration en défauts extrinsèques et intrinsèques plus élevée.

Les cartographies  $DCR_{60}$  des plaques implantées à  $10^{11}$  et  $10^{12}$  at.cm<sup>-2</sup> sont présentées dans la figure 3.23.

Sur les deux plaques, une zone d'environ 10 cm de diamètre légèrement décentrée présente une mesure DCR plus élevée que pour le reste de la plaque. Ces zones correspondent à la surface implantée (c.f. figure 3.18(b)). La mesure DCR y est plus faible ( $DCR > 10000$  Hz) dans le cas de la plaque contaminée initialement à  $10^{11}$  at.cm<sup>-2</sup> que pour la plaque implantée à  $10^{12}$  at.cm<sup>-2</sup> ( $DCR \gg 10000$  Hz).

Seules les zones initialement implantées sont impactées. Elles le sont d'autant plus que la dose initiale est élevée. La hausse de DCR peut être due à la présence des défauts cristallins, à l'activité électrique du Pt dans le photodétecteur ou encore à une co-implantation.

Supposons qu'un élément de rapport  $m/z$  inférieur à 96,5 ou supérieur à 99,5 soit introduit en parallèle du Pt. Pour rappel, le Pt est implanté sous forme Pt<sup>2+</sup> et l'implanteur possède un filtre de masse d'une résolution de 1. La co-implantation n'est alors possible qu'après le



**Figure 3.23** – Cartographies  $DCR_{60}$  des plaques contaminées volontairement en Pt par implantation ionique à  $10^{11}$  et à  $10^{12}$   $at.cm^{-2}$

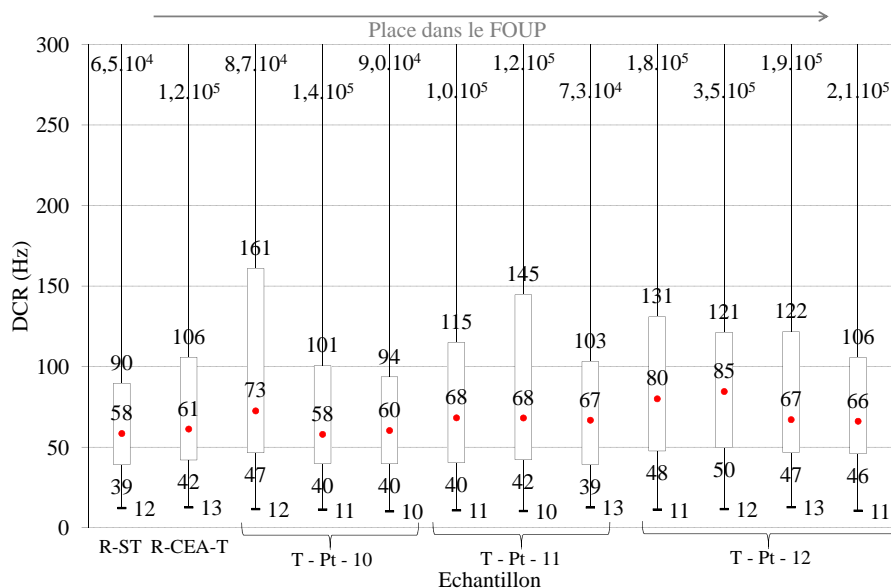
filtre de masse de l'implanteur. Cela peut être la conséquence de chocs entre les atomes de Pt accélérés et la paroi de l'implanteur potentiellement couverte d'autres éléments. L'élément pourrait être implanté dans n'importe quelle zone de la plaque et pas seulement dans la seule zone implantée en Pt. Comme seuls les détecteurs de la zone implantée sont détériorés, aucune co-implantation d'élément de rapport  $m/z$  inférieur à 96,5 ou supérieur à 99,5 n'a alors lieu. Toutefois, la co-implantation de Mo reste plausible. Le Mo est considéré comme un diffuseur moyennement rapide [3] et diffuserait plus lentement que les métaux nobles étudiés [95]. Le Mo implanté resterait alors essentiellement dans la zone implantée. Son impact électrique est élevé à cause de la création de niveaux profonds dans le Si [3, 9]. Son effet néfaste pourrait alors se cumuler à celui du Pt dans la zone implantée.

La hausse de DCR peut alors être due à la présence des défauts cristallins, à l'activité électrique du Pt dans le photodétecteur ou encore à une co-implantation du Mo. La co-implantation d'autres éléments est réfutée.

**Plaques contaminées en Pt par tournette :** Les boîtes à moustaches issues des mesures de  $DCR_{20}$  pour l'ensemble des plaques contaminées en Pt par tournette aux concentrations  $10^{10}$  (T - Pt - 10),  $10^{11}$  (T - Pt - 11) et  $10^{12}$   $at.cm^{-2}$  (T - Pt - 12) sont exposées dans la figure 3.24. Nous y trouvons également les références  $R - ST$  et  $R - CEA - T - 1$  pour servir de point de comparaison.

Les valeurs minimales sont, pour les trois jeux de plaques contaminées, entre 10 et 13 Hz. Le premier quartile varie entre 40 et 50 Hz et la médiane entre 58 et 85 Hz. Comme dans le cas précédent (plaques implantées en Au), la variation est plus marquée pour le troisième quartile et les valeurs maximales. Nous notons un troisième quartile compris entre 94 et 161 Hz. Ces deux extrêmes sont mesurés dans le cas des plaques contaminées à  $10^{10}$   $at.cm^{-2}$ . Les valeurs

### 3.4. Impacts électriques de l'Au et du Pt sur le photodétecteur SPAD



**Figure 3.24** – Boîtes à moustaches issues des mesures de  $DCR_{20}$  composées des valeurs minimale, premier quartile, médiane, troisième quartile et maximale établies à partir des 144 mesures réalisées sur l'ensemble des plaques contaminées Pt par tournette et sur deux références

maximales varient entre  $7,3$  et  $35 \cdot 10^4$  Hz.

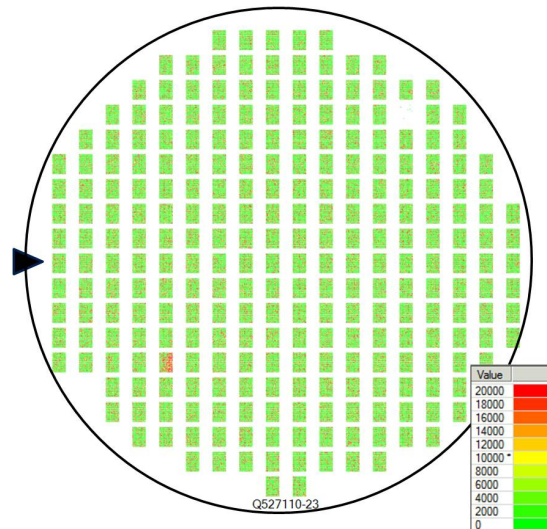
Les plaques de référence et contaminées par tournette, quelle que soit la dose initiale, présentent des mesures de DCR sensiblement les mêmes. L'ensemble des plaques contaminées par tournette ont des résultats de DCR inférieurs à ceux obtenus dans le cas des plaques implantées à  $10^{11}$  ou  $10^{12}$  at.cm<sup>-2</sup>, selon les paramètres que nous regardons. La contamination par tournette conduit à un impact bien moindre qu'une contamination implantée.

La figure 3.25 présente la cartographie de mesures  $DCR_{60}$  d'une plaque contaminée par tournette à  $10^{12}$  at.cm<sup>-2</sup> (T - Pt - 12 - 4).

Les SPAD défectueux sont répartis de manière homogène sur toute la plaque. Cette répartition est comparable à celle observée sur les plaques de référence présentées dans la figure 3.21. Il n'apparaît pas une signature particulière. La majorité des SPAD, plus de 75 %, présentent une mesure de DCR inférieure à 10000 Hz.

La dose initiale de Pt introduit dans les photodétecteurs est similaire pour les plaques T - Pt - 12 - 4 et I - Pt - 12. Par contre, la concentration totale dans le composant est plus faible dans le cas des plaques contaminées par implantation que par tournette. En effet, l'implantation ionique n'a couvert que 10 % de la surface totale. Les plaques implantées et contaminées par tournette ont subi les mêmes procédés technologiques (recuits thermiques notamment). Toutefois, nous ne constatons une signature notable que dans le cas des plaques implantées. La méthode de contamination impacte l'activité électrique du Pt introduit. Ce constat avait également été fait au cours des travaux de Domengie [9]. Il avait remarqué que le Mo et le W introduit par implantation présentaient une activité électrique supérieure à celle du Mo et W introduits par tournette.





**Figure 3.25** – Cartographie de mesures  $DCR_{60}$  réalisées sur la plaque contaminée par tournette à  $10^{12}$   $at.cm^{-2}$ ,  $T - Pt - 12 - 4$

**Plaques contaminées en Au :** Les boîtes à moustaches issues des mesures  $DCR_{20}$  pour les trois plaques contaminées Au par implantation ionique aux doses  $10^{10}$  (I - Au - 10),  $10^{11}$  (I - Au - 11) et  $10^{12}$   $at.cm^{-2}$  (I - Au - 12) sont exposées dans la figure 3.26. Nous y trouvons également les références  $R - ST$  et  $R - Surrey$  pour servir de point de comparaison.

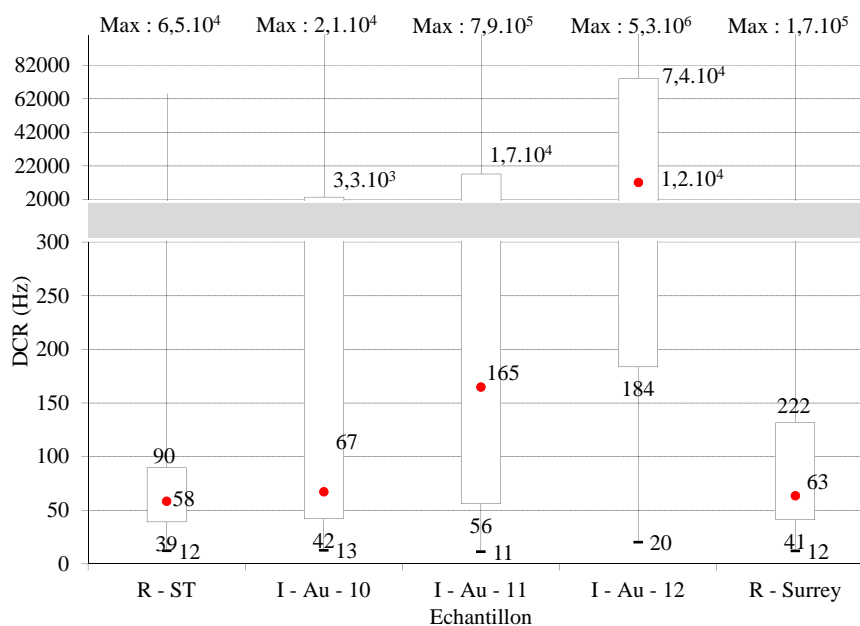
Les valeurs de DCR sont relativement proches si nous ne considérons que les valeurs minimales : elles varient entre 11 et 20 Hz. Ensuite, pour l'ensemble des autres paramètres quand la dose de contamination croît, la mesure DCR augmente. Par exemple, les valeurs médianes sont respectivement de 67, 165 et  $1,2 \cdot 10^4$  pour une dose d'implantation de  $10^{10}$ ,  $10^{11}$  et  $10^{12}$   $at.cm^{-2}$ . En comparant ces résultats à ceux obtenus pour la plaque de référence  $R - Surrey$ , nous constatons que les valeurs minimale, du premier quartile et médiane sont très proches pour la plaque implantée avec une dose de  $10^{10}$   $at.cm^{-2}$  et seulement les valeurs minimale et du premier quartile pour une plaque implantée avec une dose de  $10^{11}$   $at.cm^{-2}$ .

Dès  $20^\circ C$  et une dose de  $10^{10}$   $at.cm^{-2}$ , 25 % des photodétecteurs présentent un DCR supérieur à 3000 Hz alors que seulement 10% de la surface de la plaque a été contaminée volontairement. Cette observation montre l'impact non négligeable de l'activité de l'Au sur les photodétecteurs.

Les cartographies obtenues à partir des mesures  $DCR_{60}$  sur plaques implantées à  $10^{11}$  et  $10^{12}$   $at.cm^{-2}$  sont présentées dans la figure 3.27.

Suite à l'implantation ionique à une dose de  $10^{11}$   $at.cm^{-2}$ , figure 3.27(a), les SPAD sont très majoritairement défectueux dans un disque de plus de 20 cm de diamètre et légèrement décentré, comme attendu (c.f. figure 3.18(b)). En s'éloignant de cette zone, les matrices SPAD semblent être de moins en moins impactées. Dans le cas de l'implantation à  $10^{12}$   $at.cm^{-2}$ , le diamètre de la zone impactée mesure plus de 20 cm de diamètre. Les matrices SPAD sont quasiment toutes impactées, en prenant pour référence la plaque  $R - ST$  figure 3.21(a).

### 3.4. Impacts électriques de l’Au et du Pt sur le photodétecteur SPAD



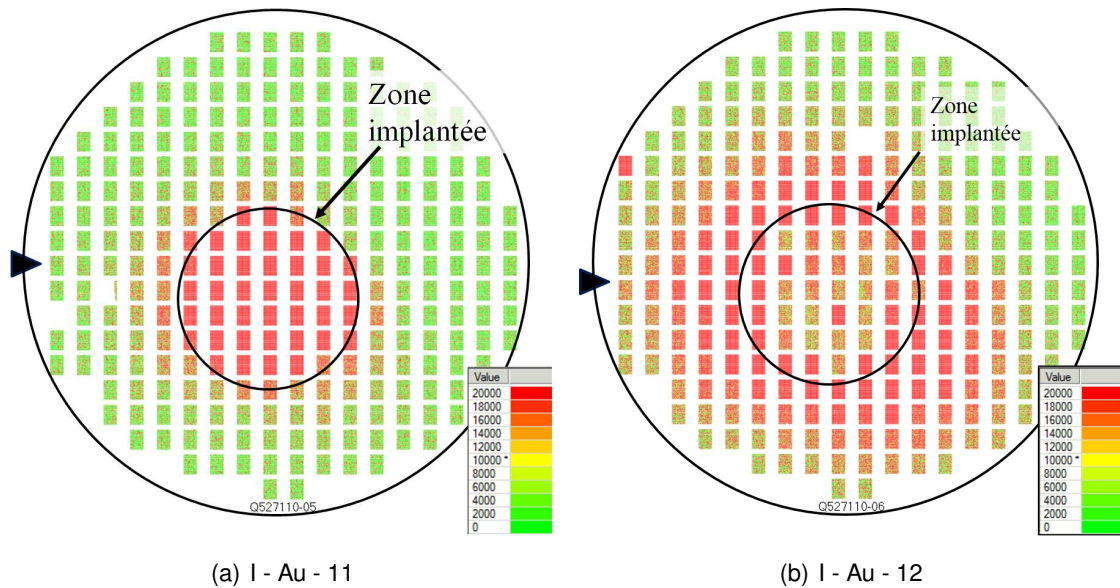
**Figure 3.26** – Boîtes à moustaches issues des mesures de  $DCR_{20}$  présentant les valeurs minimale, premier quartile, médiane, troisième quartile et maximale établies à partir des 144 mesures réalisées sur les trois plaques contaminées Au par implantation ionique et sur deux références - axe des ordonnées avec un changement d'échelle

Si le phénomène de co-implantation du Mo existe, ce dernier diffusant plus lentement que l’Au, les SPAD impactés hors de la zone implantée sont donc dus à l’Au. Pour rappel, dans le cas d’une implantation de Pt, seuls les photodétecteurs de la zone de 100 mm sont défectueux. Au cours des divers recuits, l’Au aurait diffusé dans le Si aussi bien en profondeur que latéralement et contaminé les photodétecteurs hors de la zone initialement impactée. L’Au se dilue en diffusant. Sa dose finale dans les photodétecteurs est donc bien inférieure à  $10^{11}$  at.cm<sup>-2</sup>.

Cette conclusion quant à la dangerosité de l’Au est cohérente avec les travaux de Domenig [9, 96]. Il avait montré que l’Au était un élément tueur pour les photodétecteurs CMOS à partir d’une concentration de  $10^{10}$  at.cm<sup>-2</sup>. Borde avait également évalué au cours de son travail de thèse que l’Au pouvait représenter un danger via l’intégrité de l’empilement SiO<sub>2</sub>/Si s’il était présent à une dose supérieure à  $10^{11}$  at.cm<sup>-2</sup> [8].

Par rapport à une contamination Au, le Pt apparaît comme étant moins dangereux pour les photodétecteurs. Une même dose initiale de contaminants conduit à une réponse DCR nettement plus faible dans le cas du Pt : valeur médiane de 69 Hz contre  $1,2 \cdot 10^4$  Hz dans le cas d’une contamination Au pour des plaques contaminées à  $10^{12}$  at.cm<sup>-2</sup>. En supposant que les défauts engendrés lors de l’implantation ionique soient en concentration équivalente (atomes d’Au et de Pt de taille proche, dose et énergie d’implantation égales), cette différence de DCR est attribuable aux niveaux des pièges créés par le contaminant dans la bande interdite du Si. L’Au entraîne un niveau piège plus profond que dans le cas du Pt : la littérature rapporte une énergie de + 0,55 eV pour l’Au contre + 0,32 eV pour le Pt [3].

Enfin, en termes de critères de qualité, nous constatons que les deux plaques à  $10^{11}$  et  $10^{12}$  at.cm<sup>-2</sup> ne les respectent pas. Seulement 50 % des SPAD présentent un DCR inférieur à



**Figure 3.27** – Cartographies  $DCR_{60}$  des plaques contaminées volontairement en Au par implantation ionique à  $10^{11}$  et  $10^{12}$   $at.cm^{-2}$

10000 Hz dans le premier cas et 30% dans le second cas. Dans la zone initialement implantée, le critère n'est pas respecté à cause de l'effet cumulé de l'implantation de l'Au, de la présence des défauts cristallins et d'une co-implantation Mo potentielle qui entraînent une augmentation du DCR. Dans la zone hors implantation, le DCR est uniquement dû à la diffusion de l'Au dans les photodétecteurs.

### 3.4.3 Conclusion

L'utilisation d'une solution chimique à base de  $HNO_3$  dilué n'apporte pas de contaminants métalliques impactant les mesures DCR, l'atmosphère de l'équipement d'implantation également. L'ajout des différentes étapes pour évaluer l'impact des contaminants métalliques n'entraîne pas une hausse du DCR significatif. Donc, le DCR mesuré sur les plaques volontairement contaminées est une conséquence de l'introduction des métaux nobles dans la plaque.

La hausse de DCR sur les plaques implantées Pt et Au peut être due à la présence des défauts cristallins formés lors de l'implantation. Cette hypothèse pourrait être contrôlée par des caractérisations complémentaires telles que la révélation de défauts intrinsèques étendus (dislocations, fautes d'empilements, ...) par photoluminescence ou encore par microscopie électronique en transmission. La hausse de DCR peut également être liée à l'existence d'une co-implantation de Mo. Des mesures par DLTS et de DCS permettraient de confirmer sa présence. Enfin, l'Au et le Pt créent des niveaux pièges actifs qui induisent une augmentation de DCR.

Nous avons mis en évidence que l'activité électrique du Pt dépendait de la méthode utilisée pour l'introduire dans le Si. Le Pt est plus dangereux dans le cas d'une contamination par implantation que dans le cas d'une contamination par tournette. A ce jour, aucune raison ne peut être proposée. Introduit par tournette, le Pt ne présente pas de danger pour le photodétecteur

### 3.4. Impacts électriques de l'Au et du Pt sur le photodétecteur SPAD

s'il est introduit à une dose maximale de  $10^{12}$  at.cm<sup>-2</sup>.

Le caractère dangereux de l'Au pour la technologie SPAD a été confirmé. Ces résultats mettent en évidence qu'une dose initiale de  $10^{10}$  at.cm<sup>-2</sup> impacte significativement les photodétecteurs dans l'environnement proche de la zone d'implantation. Ensuite, l'Au qui diffuse depuis la zone implantée impacte les photodétecteurs dans une zone périphérique d'autant plus large que la dose initiale est élevée. Dans le cas de la plaque implantée avec une dose initiale de  $10^{12}$  at.cm<sup>-2</sup>, des photodétecteurs de toute la plaque sont finalement impactés alors que la zone initialement contaminée représente 10 % de la surface totale. Cela démontre encore une fois l'intérêt de contrôler les équipements pendant la production des dispositifs.

A dose équivalente, ces résultats montrent également que l'Au est plus dangereux que le Pt. Ceci est parfaitement cohérent avec la littérature et a été attribué aux défauts profonds introduits par l'Au.

### 3.5 Conclusion sur la dangérosité des métaux nobles

La dangérosité des éléments nobles peut être définie à partir nos résultats expérimentaux, de la littérature et selon les critères suivants :

- Transfert de la contamination : une impureté présente en surface de plaque sera d'autant plus dangéreuse qu'elle est facilement transférable soit par phase gazeuse soit par transfert mécanique à d'autres plaques ou à un équipement,
- Difficulté du retrait ou nettoyage : une impureté dont le retrait par voie chimique est facile sera moins dangéreuse,
- Présence en salle blanche : la dangérosité d'un élément commence par le fait qu'il est présent en salle,
- Diffusion depuis la surface : un élément métallique se retrouvant en surface de plaque de Si peut diffuser dans le volume. Le coefficient de ségrégation est un paramètre clef tout autant que le fait que l'oxyde soit ou pas une barrière de diffusion,
- Coefficient de diffusion dans le Si : un élément diffusant fortement aura tendance à s'homogénéiser dans le volume et sa concentration à se diluer tandis qu'un élément présentant un coefficient de diffusion faible pourra atteindre la zone active du composant,
- Activité électrique : une impureté créant un niveau piège à mi-bande interdite du Si avec une section de capture élevée sera plus dangéreuse qu'un élément induisant un niveau piège proche des bandes (de valence ou conduction) avec une section de capture limitée,
- Impact sur le composant : plus de 70 % des photodétecteurs mesurés sur une même plaque doivent présenter un DCR inférieur à 10000 Hz dans le cas d'une analyse sous obscurité et à 60°C.

En appliquant ces critères aux éléments étudiés dans ce chapitre, nous pouvons construire le tableau 3.15. Les symboles + et – indiquent si l'élément noble présente le caractère listé ou et avec quelle intensité.

**Tableau 3.15** – Evaluation de la dangérosité des métaux nobles en fonction de sept critères clefs - N.E. : critère non évalué

Critères	Ag	Au	Pt	Ir	Pd	Ru
Transfert de la contamination	++	+	--	--	+	--
Difficulté du retrait/nettoyage	-	++	++	N.E.	N.E.	N.E.
Présence en salle blanche	+	+	++	-	-	-
Diffusion depuis la surface	-	-	++	N.E.	N.E.	N.E.
Coefficient de diffusion	++	+	+	N.E.	N.E.	N.E.
Activité électrique	++	++	-	++	-	-
Impact sur le composant	N.E.	++	-	N.E.	N.E.	N.E.

La dangérosité des métaux nobles vis à vis des équipements est essentiellement liée à leur facilité de transfert. Dans le cas d'un four, il faut être vigilant à la température de fusion de l'élément de sorte à limiter au plus son passage en phase vapeur. Par contre, il sera plus simple de nettoyer un four contaminé par un élément avec une température de fusion basse qu'avec

### 3.5. Conclusion sur la dangerosité des métaux nobles

une température de fusion haute. Le four pourra être porté à une température plus haute que la température de fusion de l'élément pour favoriser son évaporation et son évacuation. Pour les éléments à température de fusion élevée, le changement de la pièce contaminée peut alors être envisageable. Le transfert mécanique, contacts robot/plaque, n'est pas maîtrisable. Le classement par ordre de dangerosité des éléments nobles par rapport aux équipements avec traitements thermiques est le suivant : Ag > Au > Pd > Ir, Pt et Ru.

La dangerosité des métaux nobles vis à vis des plaques est plus complexe à évaluer. Plus de paramètres entrent en compte. Le point principal est la présence ou non de l'élément en salle blanche. Ensuite, il faut définir s'il va avoir tendance à pénétrer dans le volume depuis la surface. En général, lors de la réalisation de la zone active, une couche d'oxyde est présente en surface. Il est donc nécessaire de contrôler si l'oxyde est une barrière à la diffusion de l'élément. Nous avons pu également noter que même si l'oxyde n'est pas une barrière, il faut tenir compte du coefficient de ségrégation de l'élément. Ensuite, une fois l'élément présent dans le volume, son caractère sera d'autant plus dangereux qu'il crée des niveaux profonds dans la bande interdite du Si et impacte alors le composant. Cet impact sera exacerbé pour des coefficients de diffusion faibles car il aura tendance à rester dans la zone active au lieu de diffuser et s'homogénéiser. Enfin, un dernier point est si l'élément est facile à retirer de la surface par les techniques de nettoyage chimique développées. S'il est présent en salle mais que son nettoyage est efficace, sa dangerosité sera alors moindre même s'il a tendance à pénétrer dans le Si. Le classement par ordre de dangerosité des éléments nobles par rapport aux plaques est le suivant : Au > Ag > Pt > Ir, Pd et Ru. Pour les photodétecteurs SPAD, nous avons démontré que la contamination Au entraînait leur détérioration dès une dose initiale de  $10^{10}$  at.cm<sup>-2</sup>.



# Conclusion générale

Ces travaux de thèse ont porté sur la contamination métallique noble dans le domaine de la microélectronique. Les métaux nobles, notamment l'Au, l'Ag et le Pt, sont aujourd'hui utilisés en salle blanche pour la réalisation des dispositifs. L'Ir, le Pd et le Ru peuvent être apportés par les équipements (composants d'alliage par exemple). La littérature a par ailleurs montré à de nombreuses reprises que ces derniers pouvaient impacter fortement les dispositifs électroniques. Pour limiter la détérioration des composants, il est nécessaire de procéder au contrôle des équipements de production pour diagnostiquer au plus tôt une contamination. Toutefois, il n'existe pas de techniques de caractérisation permettant de mesurer les contaminants métalliques nobles et ce aux niveaux recommandés par l'ITRS ( $< 5.10^9 \text{ at.cm}^{-2}$ ). Ensuite, il se pose également la question de la pertinence du suivi de ces recommandations en fonction des dispositifs produits, des seuils plus sévères ou plus relâchés pourraient être en effet envisagés.

Dans un premier temps, ce travail a alors consisté à développer une méthode pour la mesure de la contamination métallique noble. La mesure par VPD-DC-ICPMS a été le candidat idéal. Elle se déroule en deux temps : la collecte des contaminants par voie chimie puis leur analyse par spectrométrie de masse. La partie "collecte" a été le plus gros défi de cette étude. Il a fallu trouver une solution chimique capable de les dissoudre sans détériorer la surface du Si. L'utilisation de l'Eau Régale présente les avantages de pouvoir utiliser des produits chimiques de haute pureté, en plus d'avoir la capacité de mettre en solution l'ensemble des métaux nobles étudiés. De la sorte, nous pouvons prétendre à mesurer les métaux nobles en surface de plaques témoin de Si avec une limite de détection de  $10^8 \text{ at.cm}^{-2}$ . La mesure du bord de plaque est également possible.

Le développement de la technique a été accompagné de caractérisations physico-chimiques à partir de plaques volontairement contaminées. Ces mesures ont permis de révéler la complexité du phénomène de collecte. Celui-ci dépend fortement de la nature de la contamination métallique et de l'état de surface de la plaque de Si. Elles ont également mis en avant un phénomène de perte du pouvoir de collecte dû non seulement à l'interaction de la chimie avec les contaminants mais également avec le Si. Un modèle de collecte a pu être proposé illustrant les différentes étapes de la collecte de la contamination.

L'intérêt de la technique de mesure par VPD-DC-ICPMS mise au point a été validé à plusieurs reprises dont deux cas ont été présentés dans ce manuscrit. C'est grâce au développement de celle-ci qu'il a été possible d'évaluer le comportement en température et la dangerosité des métaux nobles vis à vis des plaques et des équipements. De plus, il a également permis



d'identifier la dangerosité de l'Au et du Pt sur des plaques produit de type SPAD.

Ces études ont constitué le deuxième axe de ce travail de thèse. Par le biais de plaques volontairement contaminées en surface ou en volume, nous avons confirmé le caractère de diffuseur rapide de l'Au, du Pt et de l'Ag. Nous avons mis en avant que la présence d'auto-interstitiels apportés par l'implantation ionique ou l'atmosphère oxydante des traitements thermiques pouvait exacerber la diffusion de l'Ag dans le Si. Nous avons montré que l'oxyde de silicium n'est pas une barrière à la diffusion de l'Au, Ag et Pt à 1050°C. Toutefois, pour des températures proches et plus fortes que de leur température de fusion, l'Au et l'Ag vont se trouver sous phase vapeur. Leur diffusion au travers de l'oxyde n'est alors pas favorable. Des mesures complémentaires sont toutefois nécessaires afin d'affiner les gammes de températures proposées, températures comprises entre 800 et 1000°C. Une fois dans le volume, les trois éléments vont diffuser et s'homogénéiser.

Les mesures de taux de DCR sur des photodétecteurs de types SPAD volontairement contaminés ont permis de vérifier la dangerosité des éléments comme l'Au et le Pt. Nous avons montré que l'Au entraînait une hausse de DCR significative et ce dès une dose initiale de  $10^{10}$  at.cm<sup>-2</sup> et une température de 20°C. L'Au s'étant dilué en partie dans le volume, sa concentration finale dans les photodétecteurs est alors bien en-deçà de la dose initiale de  $10^{10}$  at.cm<sup>-2</sup>. Ce comportement est cohérent avec la littérature. Nous avons mis en évidence des traces résiduelles d'Au à l'issue d'un nettoyage par voie chimique démontrant sa difficulté à ce qu'il soit parfaitement retiré de la surface des plaques. Nous préconisons alors d'augmenter le seuil de dangerosité de l'Au : il est préférable pour les composants qu'il soit au moins inférieur à  $10^{10}$  at.cm<sup>-2</sup>. Nous avons montré que le Pt n'impactait pas de manière significative les photodétecteurs SPAD et ce jusqu'à des doses initiales de  $10^{12}$  at.cm<sup>-2</sup>. Nous annonçons alors que le seuil de dangerosité du Pt est de  $10^{12}$  at.cm<sup>-2</sup> pour cette technologie.

La gestion de la contamination n'est pas aisée compte tenu de la diversité des dispositifs produits, des procédés technologiques et des éléments présents en salle. D'après ces travaux, les niveaux seuils de concentration surfacique à ne pas dépasser sont de  $10^{10}$  at.cm<sup>-2</sup> pour l'Au et l'Ag et de  $10^{12}$  at.cm<sup>-2</sup> pour le Pt pour l'ensemble des étapes technologiques pour la réalisation de la zone active du composant de type SPAD. Une fois la zone active formée, les spécifications peuvent être relâchées. Ce n'est possible que si les nouvelles couches de matériaux agissent comme barrière de diffusion et que le Si n'est plus mis à nu.

Si les niveaux préconisés sont dépassés, il est nécessaire d'arrêter l'équipement contaminé pour limiter la dissémination de la contamination au reste de la salle blanche. Les équipements doivent être nettoyés puis contrôlés une seconde fois avant de pouvoir être à nouveau utilisés pour la production. Le nettoyage peut consister à forcer le transfert de la contamination en utilisant des plaques propres comme nous l'avons montré dans le cas d'une contamination d'un four en Au et Ag. Mais il peut également consister à directement remplacer la pièce contaminée. La contamination métallique noble ne peut malheureusement pas être évacuée par nettoyage à la lingette imbibée d'IPA contrairement aux éléments alcalins.

Ces travaux de thèse peuvent être complétés de bien des manières. Le développement de la VPD-DC-ICPMS permet maintenant de mesurer des traces de métaux nobles. Il serait alors possible de définir l'efficacité des barrières de diffusion. Comme les mesures de DCR ne permettent malheureusement pas de remonter à la nature des niveaux pièges créés et à leur section de capture, il pourrait être envisagé de réaliser des mesures par DLTS ou DCS afin d'évaluer les niveaux pièges qui ont été créés. Ensuite, nous avons évalué les seuils de dangerosité pour les équipements de traitements thermiques. Il serait pertinent de faire de même pour les équipements de procédé de nettoyage par voie chimique. Leurs utilisations interviennent dans la réalisation d'une grande majorité des étapes technologiques.

Enfin, la mise en production de la VPD-DC-ICPMS dans un avenir proche sur le site de production de STMicroelectronics est envisagée sur l'équipement actuellement présent et en partie développé pour cette application. Il permettra d'améliorer le suivi des équipement de production. Un contrôle régulier pourra être mis en place afin d'assurer au client la qualité des composants produits et d'être réactif en cas de crise.



# Annexes

## Caractéristiques de niveaux pièges induits par les métaux nobles dans un cristal de Si

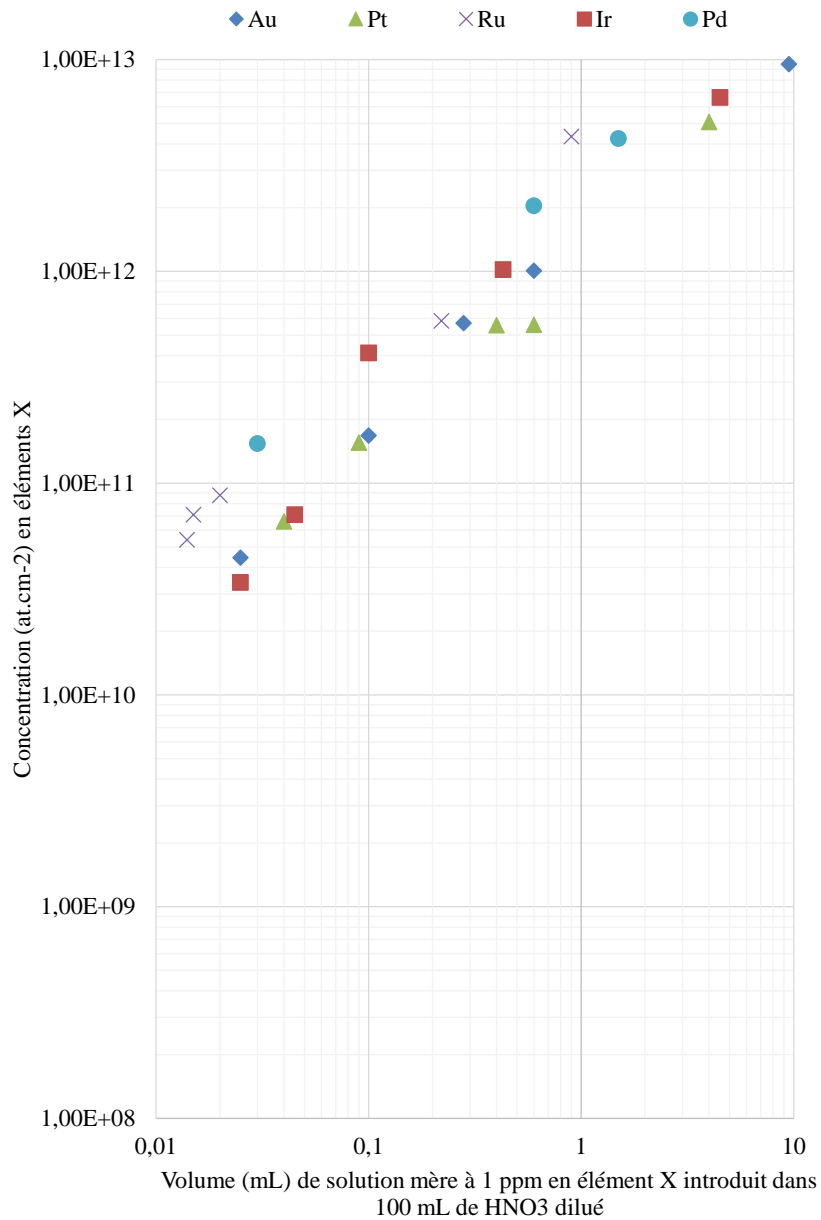
**Tableau 16** – Caractéristiques des niveaux pièges induits par les métaux nobles dans un cristal de Si : énergie d'activation (en eV) des métaux nobles évaluée à partir de la bande la plus proche, nature du centre (d/dd : donneur et a/aa : accepteur) et rayon de capture  $\sigma_M$  (en  $\text{cm}^2$ ) :  $\sigma_e$  et  $\sigma_h$  respectivement dans le cas d'un électron ou d'un trou,  $i$  et  $s$  indique si l'atome considéré est en site interstitiel ou substitutionnel [3]

Elements	$\Delta E_A$	d/a	$\sigma_M$ (en $\text{cm}^2$ )
Cas de l'Ag			
Ag <sub>s</sub>	- 0,55	a	$\sigma_e = 8,0.10^{-17}$
Ag <sub>s</sub>	+ 0,37	d	$\sigma_h = 8,7.10^{-16}$
Ag <sub>s</sub> Ag <sub>i</sub>	- 0,28	a ?	$\sigma_e = 3,4.10^{-16}$
AgH <sub>x</sub>	- 0,09	-	-
AgH <sub>x</sub>	- 0,45	-	-
AgH <sub>x</sub>	- 0,09	-	-
AgH <sub>x</sub>	+ 0,28	-	-
AgH <sub>x</sub>	+ 0,38	-	-
Cas de l'Au			
Au <sub>s</sub>	- 0,55	a	$\sigma_e = 1,4.10^{-16}$
Au <sub>s</sub>	+ 0,34	d	$\sigma_h = 2,5.10^{-15}$
Au <sub>s</sub> Au <sub>i</sub>	- 0,44	-	-
AuH	- 0,19	aa	$\sigma_e = 1,0.10^{-17}$
AuH	- 0,56	a	$\sigma_e = 1,0.10^{-16}$
AuH	+ 0,21	d	$\sigma_h = 3,0.10^{-15}$
AuH	- 0,19	aa	$\sigma_e = 1,0.10^{-17}$
AuH	+ 0,47 <sup>1</sup>	a ?	$\sigma_e = 5,0.10^{-16}$
AuV	+ 0,42	d	$\sigma_h = 6,4.10^{-16}$
AuV	- 0,20	a	$\sigma_e = 4,9.10^{-16}$
AuCr	+ 0,35	d	$\sigma_h = 8,7.10^{-16}$
AuMn	+ 0,57	d	$\sigma_h = 2,1.10^{-15}$
AuMn	- 0,24	a	$\sigma_e = 4,9.10^{-16}$
AuFe	+ 0,43	d	$\sigma_h = 2,8.10^{-15}$
AuFe	- 0,35	a	$\sigma_e = 2,1.10^{-15}$
AuNi	+ 0,48 <sup>1</sup>	-	-
AuNi	+ 0,35 <sup>1</sup>	-	-
AuCu	+ 0,42 <sup>1</sup>	-	-
AuCu	+ 0,32 <sup>1</sup>	-	-

**Tableau 16** – Caractéristiques des niveaux pièges induits par les métaux nobles dans un cristal de Si : énergie d'activation (en eV) des métaux nobles évaluée à partir de la bande la plus proche, nature du centre (d/dd : donneur et a/aa : accepteur) et rayon de capture  $\sigma_M$  (en  $\text{cm}^2$ ) :  $\sigma_e$  et  $\sigma_h$  respectivement dans le cas d'un électron ou d'un trou,  $i$  et  $s$  indique si l'atome considéré est en site interstitiel ou substitutionnel [3]

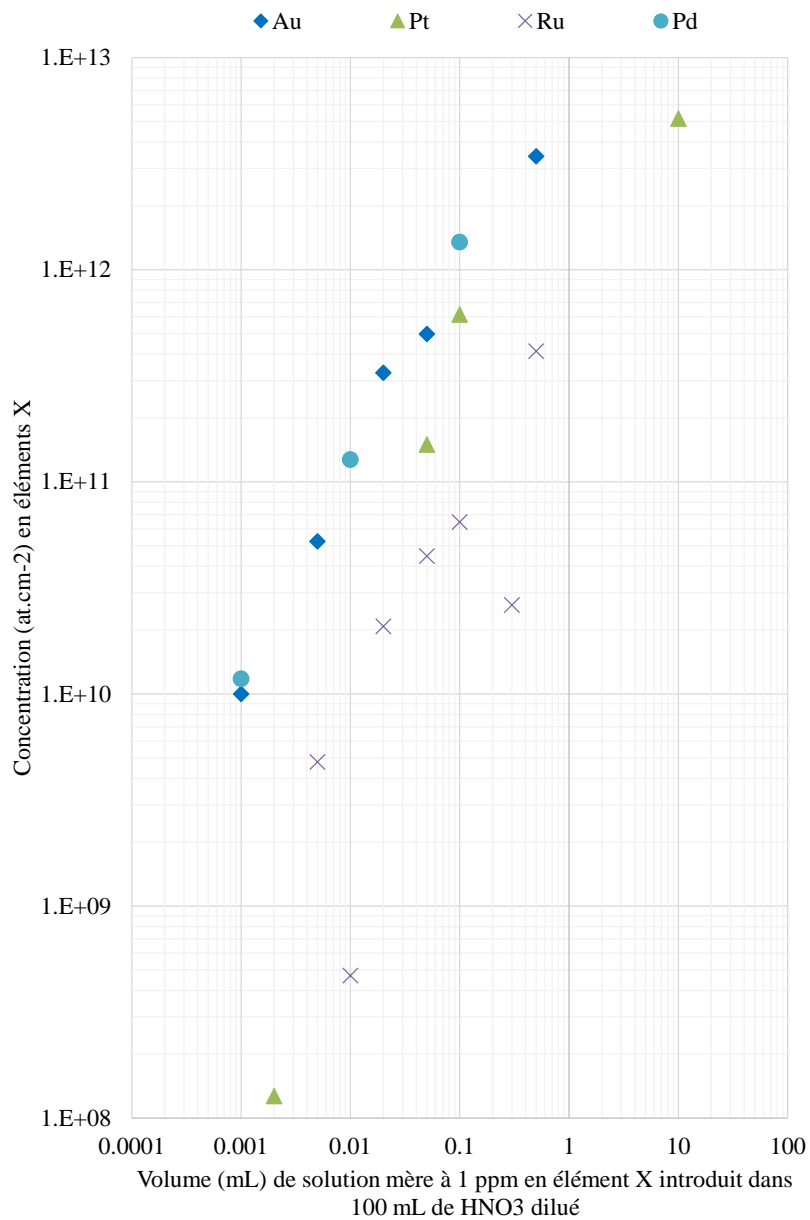
Elements	$\Delta E_A$	d/a	$\sigma_M$ (en $\text{cm}^2$ )
Cas de l'Ir			
$\text{Ir}_s$	- 0,24	a	$\sigma_e = 9,1.10^{-15}$
$\text{Ir}_s$	+ 0,62	d	$\sigma_h = 7,2.10^{-14}$
$\text{Ir}_s\text{Ir}_i$	+ 0,14	-	-
Cas du Pd			
$\text{Pd}_s$	- 0,21	a	$\sigma_e = 1,6.10^{-15}$
$\text{Pd}_s$	+ 0,31	d	$\sigma_h = 5,6.10^{-16}$
$\text{Pd}_s$	+ 0,12	dd	$\sigma_h = 6,5.10^{-17}$
$\text{Pd}_s\text{Pd}_i$	-	-	inactif
$\text{Pd}_s\text{Fe}_i$	- 0,32	-	
$\text{PdH}$	> 3	-	
Cas du Pt			
$\text{Pt}_s$	- 0,23	a	$\sigma_e = 2,9.10^{-14}$
$\text{Pt}_s$	+ 0,32	d	$\sigma_h = 8,4.10^{-15}$
$\text{Pt}_s$	+ 0,08	dd	$\sigma_h = 3,5.10^{-17}$
$\text{Pt}_s\text{Pt}_i$	+ 0,43	-	-
$\text{PtH-rel}$	- 0,18	d	$\sigma_e = 9,0.10^{-16}$
$\text{PtH-rel}$	- 0,50	d	$\sigma_e = 3,0.10^{-15}$
$\text{PtH}/\text{H}_2$	+ 0,40	-	$\sigma_h = 1,0.10^{-16}$
$\text{PtH}_x$	+ 0,31	a	$\sigma_h = 8,0.10^{-15}$
Cas du Ru			
$\text{Ru}_i$	- 1,14	a	$\sigma_e = 1,1.10^{-16}$
$\text{Ru}_s$	+ 0,26	d	$\sigma_h = 9,2.10^{-16}$

## **Abaque de contamination**



**Figure 28** – Abaque de contamination par tournette de plaques de Si à partir de solutions mono-élémentaires certifiées - niveau de contamination mesuré par LPD-ICPMS ou VPD-DC + LPD-ICPMS en fonction du volume introduit (en  $\mu\text{L}$ ) de solutions mono-élémentaires





**Figure 29** – Abaque de contamination par bain de plaques de Si à partir de solutions mono-élémentaires certifiées - niveau de contamination mesuré par LPD-ICPMS ou VPD-DC + LPD-ICPMS en fonction du volume introduit (en  $\mu\text{L}$ ) de solutions mono-élémentaires

**Tableau de valeurs des mesures VPD-DC-ICPMS pour l'impact de la concentration en HF, HCl et HNO<sub>3</sub>**

**Tableau 17** – Impacts de la variation de HF sur la collecte des métaux nobles - les concentrations en HCl et HNO<sub>3</sub> étant maintenues constantes

Elements	Au	Ir	Pt	Ru	Pd
Concentration $\Delta$ - 1,5 %					
Min (%)	17	94	16	62	31
Moyenne (%)	22	96	18	71	34
Max (%)	30	99	20	78	36
Concentration $\Delta$					
Min (%)	26	97	24	84	25
Moyenne (%)	34	99	28	87	28
Max (%)	43	100	24	89	30
Concentration $\Delta$ + 1,5 %					
Min (%)	6	97	9	74	30
Moyenne (%)	8	98	10	76	32
Max (%)	9	100	11	78	34

**Tableau 18** – Impacts de la variation de HCl sur la collecte des métaux nobles - les concentrations en HF et HNO<sub>3</sub> étant maintenues constantes

Elements	Au	Ir	Pt	Ru	Pd
Concentration $\varphi$ - 5 %					
Min (%)	1	92	10	68	16
Moyenne (%)	2	94	10	69	35
Max (%)	2	97	10	71	48
Concentration $\varphi$					
Min (%)	26	97	24	84	25
Moyenne (%)	34	99	28	87	28
Max (%)	45	100	32	89	31
Concentration $\varphi$ + 5 %					
Min (%)	20	93	24	73	46
Moyenne (%)	22	95	26	81	63
Max (%)	34	96	28	86	73

**Tableau 19** – Impacts de la variation de  $\text{HNO}_3$  sur la collecte des métaux nobles - les concentrations en  $\text{HCl}$  et  $\text{HF}$  étant maintenues constantes

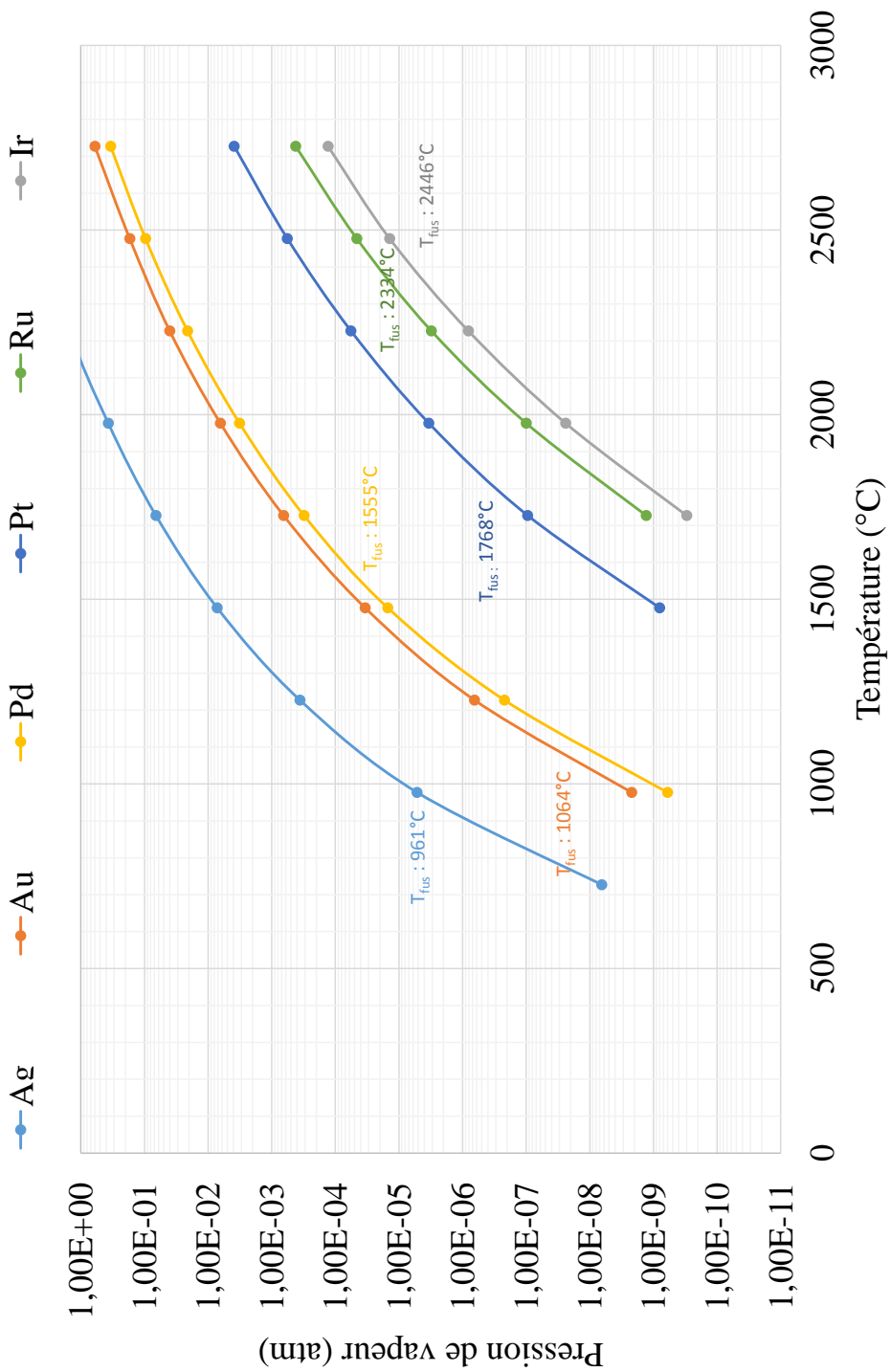
Elements	Au	Ir	Pt	Ru	Pd
Concentration $\zeta - 1,5 \%$					
Min (%)	13	96	19	68	37
Moyenne (%)	23	97	25	72	43
Max (%)	35	97	36	74	50
Concentration $\zeta$					
Min (%)	26	97	24	84	25
Moyenne (%)	34	99	28	87	28
Max (%)	43	100	32	89	31
Concentration $\zeta + 1,5 \%$					
Min (%)	21	97	22	72	36
Moyenne (%)	97	24	27	77	47
Max (%)	31	100	32	99	61

## Taux de collecte de l'Ag déposé par tournette

**Tableau 20** – Taux de collecte de l'Ag déposé par tournette à l'aide d'une solution multi-élémentaire (les 6 métaux nobles) ou mono-élémentaire définis à partir d'une collecte par VPD-DC-ICPMS (désoxydation de 9 min + 2 min, vitesse de collecte 6 mms, surface balayée de 90 %) suivie d'une analyse LPD-ICPMS en fonction de la contamination totale

Niveau de contamination	EC
Contamination multi-élémentaire	
$1,4 \cdot 10^{12}$ at.cm <sup>-2</sup>	> 95 %
$1,5 \cdot 10^{12}$ at.cm <sup>-2</sup>	> 95 %
$6,2 \cdot 10^{11}$ at.cm <sup>-2</sup>	> 95 %
Contamination mono-élémentaire	
$5,8 \cdot 10^{10}$ at.cm <sup>-2</sup>	> 95 %

## Pression de vapeur saturante des métaux nobles



**Figure 30** – Pression de vapeur saturante des métaux nobles en fonction de la température

## Détails des plaques SPAD pour les mesures DCR

**Tableau 21** – Détail des plaques SPAD utilisées pour évaluer l'impact de la contamination métallique noble sur la génération de DCR : emplacement dans le FOUF, nom donné aux plaques, type de contamination volontaire, élément, concentration et type de mesures DCR effectuées - Impl. : contamination volontaire par implantation ionique, Tourn. : contamination volontaire par tournette, DCR<sub>20</sub> : mesure sous obscurité à 20°C, DCR<sub>60</sub> : mesure sous obscurité à 60°C

Emplacement	Nom	Technique	Contaminants	Concentration	DCR <sub>20</sub>	DCR <sub>60</sub>
1	R - ST	-	-	-	Oui	Oui
2	I - Au - 10	Impl.	Au	10 <sup>10</sup>	Oui	Non
3	R - CEA - T1	Tourn.	-	-	Oui	Non
4	R - CEA - 1	-	-	-	Oui	Oui
5	I - Au - 11	Impl.	Au	10 <sup>11</sup>	Oui	Oui
6	I - Au - 12	Impl.	Au	10 <sup>12</sup>	Oui	Oui
10	I - Pt - 10	Impl.	Pt	10 <sup>10</sup>	Oui	Non
11	I - Pt - 11	Impl.	Pt	10 <sup>11</sup>	Oui	Oui
12	I - Pt - 12	Impl.	Pt	10 <sup>12</sup>	Oui	Oui
13	R - Surrey	Impl.	-	-	Oui	Non
14	T - Pt - 10 - 1	Tourn.	Pt	10 <sup>10</sup>	Oui	Non
15	T - Pt - 10 - 2	Tourn.	Pt	10 <sup>10</sup>	Oui	Non
16	T - Pt - 10 - 3	Tourn.	Pt	10 <sup>10</sup>	Oui	Non
17	T - Pt - 11 - 1	Tourn.	Pt	10 <sup>11</sup>	Oui	Non
18	T - Pt - 11 - 2	Tourn.	Pt	10 <sup>11</sup>	Oui	Non
19	T - Pt - 11 - 3	Tourn.	Pt	10 <sup>11</sup>	Oui	Non
20	T - Pt - 12 - 1	Tourn.	Pt	10 <sup>12</sup>	Oui	Non
21	T - Pt - 12 - 2	Tourn.	Pt	10 <sup>12</sup>	Oui	Non
22	T - Pt - 12 - 3	Tourn.	Pt	10 <sup>12</sup>	Oui	Non
23	T - Pt - 12 - 4	Tourn.	Pt	10 <sup>12</sup>	Oui	Oui
24	R - CEA - T2	Tourn.	-	-	Oui	Non
25	R - CEA - 2	-	-	-	Oui	Non

# Bibliographie

- [1] A.B. Kahng. Scaling : more than Moore's law. *IEE Des. Test Comput.*, 27 :p. 86–87, 2010.
- [2] H. Fontaine. Contaminants et processus de contamination. In *Guide de l'ultra-propreté*, volume T2.2 of *BCMI*, pages p. 2–6, 2012.
- [3] K Graff. *Metal Impurities in Silicon-Device Fabrication*. Springer, 2<sup>nd</sup> edition (August, 1999), Verlag, 1999.
- [4] A. M. Hoff, S. Aravamudhan, A. Isi, and E. I. Oborina. Degradation of oxyde properties caused by low-level metallic contamination. *Journal of Electrochemical Society*, 154(11) :p. 977–982, 2007.
- [5] H. Bourdon. *Développement et caractérisation de nouveaux procédés de dopage pour les technologies imageurs avancées*. PhD thesis, INSA de Lyon, Lyon, 2007.
- [6] L. L. Jastrzebski, R. Soydan, H. Elabd, W. Henry, and E. Savoye. The effect of heavy metal contamination on defects in CCD imagers contamination monitoring by surface photovoltage. *J. Electrochem. Soc.*, 137(1) :p. 242–249, 1990.
- [7] R.H. Hopkins, J. R. Davis, A. Rohatgi, M. H. Hanes, and P. Rai-Choudhury. Effect of impurities and processing on Si solar cells. Silicon materials task of the low cost solar array project - Westinghouse R&D center, 1982.
- [8] Y. Borde. *Gestion de la contamination en microélectronique avancée*. PhD thesis, Institut Polytechnique de Grenoble, Grenoble, 2008.
- [9] F. Domengie. *Etude des défauts électriquement actifs dans les matériaux des capteurs d'image CMOS*. PhD thesis, Université de Grenoble, Grenoble, 2011.
- [10] D. Renger. Geiger-mode avalanche photodiode, history, properties and problems. *Nuclear instruments & methods in physics research, section A*, 567 :p. 48–56, 2006.
- [11] P. Seitz and A. J. P. Theuwissen. *Single photon imaging*. Springer Series in Soptical Sciences, 2011.
- [12] A. McCarthy, R. Ximing, A. D. Frera, N. R. Gemmell, N. J. Krichel, C. Scarcella, A. Ruggeri, A. Tosi, and G. Buller. Kilometer-range depth imaging at 1550 nm wavelength using an InGaAs/InPsingle-photon avalanche diode detector. *Opt. Express*, 21(19) :p. 22098–22113, Sep 2013.



- [13] A. Tosi, A. Dalla Mora, F. Zappa, and S. Cova. Single-photon avalanche diodes for the near-infrared range : detector and circuit issues. *Journal of Modern Optics*, 56(2-3) :p. 299–308, 2009.
- [14] I. Bargigia, A. Tosi, A. B. Shehata, A. Della Frera, A. Farina, A. Bassi, P. Taroni, A. Dalla Mora, F. Zappa, and R. Cubeddu. Time-resolved diffuse optical spectroscopy up to 1700 nm by means of a time-gated InGaAs/InP single-photon avalanche diode. *Applied spectroscopy*, 66(8) :p. 944–950, 2012.
- [15] S. Jouan. SPAD : Single Photon Avalanche Diode. In *Formation : Introduction aux imageurs CMOS*, STMicroelectronics, 2015.
- [16] S. Cova, M. Ghioni, A. Lacaita, C. Samori, and A. Zappa. Avalanche photodiode and quenching circuits for single-photon detection. *Appl. Opt.*, 35 :p. 1956–1976, 1996.
- [17] W. C. McColgin, J. P. Lavine, and C. V. Stancampiano. Probing metal defects in ICCD image sensors. In *Symposium B - Defect and Impurity-Engineered Semiconductors and Devices*, volume 378 of *MRS Proceedings*, page 713, 1995.
- [18] W. Shockley and W. T. Read. Statistic of the recombinations of holes and electrons. *Physical Review*, 87(5) :p. 835–842, 1952.
- [19] D. K. Schroder. The concept of generation and recombination lifetimes in semiconductors. *IEEE Electron Devices Society*, 1982(8) :p. 1336 – 1338, 2010.
- [20] D. K. Schroder. *Semiconductor Material and Device Characterization*. Wiley, 2006.
- [21] A. Rochas. *Single photon avalanche diodes in CMOS technology*. PhD thesis, Ecole polytechnique fédérale de Lausanne, Lausanne, Suisse, 2003.
- [22] B. J. Baliga and E. sun. Comparison of Au, Pt and electron irradiation for controlling lifetime in power rectifiers. *IEEE Transactions on electron devices*, 24 :p. 685–688, 1977.
- [23] G. Buhner. Application of VPD-TXRF in the silicon semiconductor manufacturing environment. *Spectrochimica Acta Part B : Atomic Spectroscopy*, 54 :p. 1399–1407, 1999.
- [24] A. Krushevska, S. Tan, M. Passer, and X-R. Liu. Advances in trace element analysis of silicon wafer surfaces by VPD and ICP-MS. *J. Anal. At. Spectrom.*, 15 :p. 1211–1216, 2000.
- [25] A. Danel, T. Lardin, C. Giroud, and F. Tardif. Contribution for the optimization of the VPD technique. *Materials Science and Engineering*, 102 :p. 213–217, 2003.
- [26] H. Fontaine, V. Enyedi, and D. Despois. Analysis of trace noble metals on the wafer surface and bevel by liquid phase collection and ICP-MS. In *15th ARCIS meeting. Characterization Methods for Microelectronics and Photovoltaics*, 2012 - Gardanne, France.

- [27] H. Fontaine, D. Hureau, M. Groz, D. Despois, and C. Louis. Analysis of the noble metals on silicon wafers by chemical collection and ICP-MS. *American Institute of Physics*, 56 :p. 222–226, 2011.
- [28] R. Klockenkamper and A. von Bohlen. *Total reflection X-Ray fluorescence analysis and related methods*. John Wiley et Sons, Inc., Hoboken, New Jersey - USA, 2015.
- [29] Y. Yoneda and T. Horiuchi. Optical Flats for Use in X-Ray spectrochemical microanalysis. *Review of scientific instruments*, 42 :p. 1069–1070, 1971.
- [30] A. von Bohlen. Total reflection X-Ray fluorescence and grazing incidence X-Ray spectrometry, Tools for micro and surface analysis. A review. *Spectrochimica Acta Part B : Atomic Spectroscopy*, 64 :p. 821–832, 2009.
- [31] J. Kawai. Total reflection X-Ray photoelectron spectroscopy : A review. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 178-179 :p. 268–272, 2010.
- [32] D. Hellin, S. Gendt, N. Valckx, P-W. Mertens, and C. Vinckier. Trends in total reflection X-Ray fluorescence spectrometry for metallic contamination control in semiconductor nanotechnology. *Spectrochimica Acta Part B : Atomic Spectroscopy*, 178-179 :p. 496–514, 2006.
- [33] M. Funahashi, M. Matsuo, N. Kawada, M. Yamagami, and R. Wilson. Enhanced analysis of particles and vapor phase decomposition droplets by total-reflection X-Ray. *Spectrochimica Acta Part B : Atomic Spectroscopy*, 54 :p. 1409–1426, 1999.
- [34] Agilent Technologies. Simpler. Faster. More accurate. Step up to a new level in ICP-MS - Agilent 7500 Series ICP-MS, 2007.
- [35] L. Rottman, T. Prohaska, T. Lindermann, N. Jakubowkis, J. Irrgeher, A. Zitek, and S. Gaskell. *Sector Field Mass Spectrometry for Elemental and Isotopic Analysis*. Royal Society of Chemistry, Cambridge - UK, 2014.
- [36] T-H. Morinaga, M. Suyama, M. Nose, S. Verhaverbeke, and T. Ohmi. A model for the electrochemical deposition and removal of metallic impurities on Si surfaces. *IEICE Trans. Electron.*, pages 343–362, 1996.
- [37] D. R. Lide. *Handbook of chemistry and physics*. CRC Press, USA, 71 edition edition, 1990.
- [38] A. Morilhat. *Synthèse de couches minces résistives par pulvérisation cathodique magnétron pour l'élaboration de résistances étalons calculables en courant alternatif*. PhD thesis, Université de technologie de Belfort-Montbéliard, Belfort-Montbéliard, 2011.
- [39] B. Thuillier. *Caractérisation structurale des contacts ohmiques réalisés à partir d'encre métalliques sur cellules photovoltaïques en Si multicristallin*. PhD thesis, INSA de Lyon, Lyon, 2001.

- [40] C Boulord. *Développement de techniques de métallisation innovantes pour cellules photovoltaïques à haut rendement*. PhD thesis, INSA de Lyon, Lyon, 2011.
- [41] J-S. Kim, H. Morita, G. Choi, and T. Ohmi. Cleaning Efficiencies of various chemical solutions for noble metals such as Cu, Ag and Au on Si wafer surfaces. *Journal of the Electrochemical Society*, 146(11) :p. 4281–4289, 1999.
- [42] E-J. Ferrero and D. Posey. Improving the detection limits for VPD-ICP-MS analysis. *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 17 :p. 1194–1201, 2002.
- [43] D. Hellin, N. Valckx, J. Rip, S. D. Gendt, and C. Vinckier. Investigation of metallic contamination analysis using VPD-DC-TXRF for Pt-group elements on Si wafers. *Solid State Phenomena*, 134 :p. 273–276, 2008.
- [44] M. J. N. Pourbaix, J. Van Muylder, and N. de Zoubov. Electrochemical properties of the platinum metals. *Platinum Metals Rev*, 3(2) :p. 47–53, 1959.
- [45] L. L. Shreir. *Corrosion - vol. 1. 2<sup>nd</sup> Edition* - Newnes Butterworths, 1976.
- [46] H. Fontaine. Rapport technique interne. CEA-Leti, 2011.
- [47] M. Beebe and S. Anderson. Monitoring wafer cleanliness and metal contamination via VPD ICP-MS : Case studies for next generation requirements. *Microelectronic Engineering*, 87 :p. 1701–1705, 2010.
- [48] P. Walker and W.H. Tarn. *CRC Handbook of Metal Etchants*. CRC Press, 1990.
- [49] P-A. Köllensperger, W. J. Karl, M. M. Ahmad, W. T. Pike, and M. Green. Patterning of platinum (Pt) thin films by chemical wet etching in Aqua Regia. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 22 :p. 1–6, 2012.
- [50] H-E. Rhodes. Method of providing a pattern of conductive platinum silicide. *Brevet US 4804438*, 1988.
- [51] C-R. Fuller. Platinum thin-film metallization method. *Brevet US 3657029*, 1968.
- [52] W. Kern. The evolution of silicon wafer cleaning technology. *Journal of the Electrochemical Society*, 137 :p. 1887–1892, 1990.
- [53] P. Besson, M-C. Roure, R. Kachtouli, M. Jourdan, L. Gabette, A. Royer, and V. Loup. Backside and bevel contamination removal. *Solid State Phenomena*, 219 :p. 272–275, 2015.
- [54] E. Hsu, H. G. Parks, R. Craigin, S. Tomooka, J. S. Ramberg, and R. K. Lowry. Deposition characteristics of metal contaminants from HF-based process solutions onto silicon wafer surfaces. *Industrial Engineering*, 139 :p. 1–6, 1992.

- [55] T. Hattori, T. Osaka, A. Okamoto, and K. Saga. Contamination removal by single - wafer spin cleaning with repetitive use of ozonized water and dilute HF. *Journal of the Electrochemical Society*, 145 :p. 3278–3284, 1998.
- [56] G. Choi and T. Ohmi. Removal efficiency of metallic impurities on various substrates in HF-based solutions. *Journal of the Electrochemical Society*, 148 :p. 241–248, 2001.
- [57] B-Y. Tsaur and M-A. Nicolet. Reversible phase transformation in the Pd<sub>2</sub>Si-PdSi thin film system. *Journal of Applied Letters*, 37 :p. 708–711, 1980.
- [58] J. Joly. Metallic contamination assessment of Si wafers. *Microelectronic Engineering*, 40 :p. 285–294, 1998.
- [59] I. Mansart. *Mécanismes de retrait des contaminations particulaire et métallique sur les substrats de la microélectronique : optimisation des procédés de nettoyage après polissage mecano-chimique*. PhD thesis, Université d'Aix-Marseille II, Luminy, 1992.
- [60] A. Baudrant. *Implantation ionique et traitement thermique en technologie du Silicium*. Hermes Sciences, 2011.
- [61] S. W. Jones. Diffusion in Silicon. In *Diffusion in Silicon*. ICKnowledge LCC, 2008.
- [62] S. Coffa, F. Priolo, E. Rimini, and J-M. Poate. *Crucial issues in semi-conductor materials and process technologies*. Springer Science+Business Media, B.V., series e : edition, 1992.
- [63] F. C. Frank and D. Turnbull. Mechanism of diffusion of Cu in Ge. *Physical Review*, 104(3) :p. 617–618, 1956.
- [64] B. Holm and K. B. Nielsen. Spatial confinement and saturation of substitutional platinum by diffusion into ion-beam damaged silicon. *Journal of Applied Physics*, 78(10) :p. 5970, 1995.
- [65] M. M. Atalla and E. Tannenbaum. Impurity redistribution and junction formation in silicon by thermal oxidation. *Bell System Technical Journal*, 39(4) :p. 933–946, 1960.
- [66] G. E. McGuire. *Semiconductor Materials and Process Technology Handbook*. Noyes publications, Park Ridge - USA, 1988.
- [67] R. N. Hall and J. H. Racette. Diffusion and solubility of copper in extrinsic and intrinsic germanium, silicon, and gallium arsenide. *Journal of Applied Physics*, 35(2) :p. 379–397, 1964.
- [68] F. A. Trumbore. Solid solubilities of impurity elements in germanium and silicon. *Bell System Technical Journal*, 39(1) :p. 205–233, 1960.
- [69] W. R. Wilcox and T. J. LaChapelle. Mechanism of Gold Diffusion into Silicon. *Journal of Applied Physics*, 35(1) :p. 240, 1964.
- [70] W. C. Dash. Gold-Induced Climb of Dislocations in Silicon. *Journal of Applied Physics*, 31(12) :p. 2275, 1960.

- [71] F. A. Huntley and F. W. Willoughby. The effect of dislocation density on the diffusion of Au in thin silicon slices. *J. Electrochem. Soc.*, 120(3) :p. 414–422, 1973.
- [72] U. Gösele, F. Morehead, W. Frank, and A. Seeger. Diffusion of gold in silicon : A new model. *Applied Physics Letters*, 38(3) :p. 157, 1981.
- [73] F. A. Huntley and F. W. Willoughby. The diffusion of Au in thin silicon slices. *Solid State Electronics*, 13 :p. 1231–1240, 1970.
- [74] W. M. Bullis. Properties of gold in silicon. *Solid-State Electronics*, 9 :p. 143–168, 1966.
- [75] P. Pichler. *Intrinsic Point Defects, Impurities, and Their Diffusion in Silicon*. Springer, 2004 edition (July 20, 2004), New York, 2004.
- [76] U. Gösele, W. Frank, and A. Seeger. Mechanism and Kinetics of the Diffusion of Gold in Silicon. *Applied Physics*, 23 :p. 361–368, 1980.
- [77] S. Coffa, L. Calcagno, S. U. Campisano, G. Calleri, and G. Ferla. Diffusion of ion-implanted gold in p-type silicon. *Journal of Applied Physics*, 64(11) :p. 6291–6295, 1988.
- [78] G. J. Sprokel and J. M. Fairfield. Diffusion of gold into silicon crystals. *Journal of the Electrochemical Society*, 112(2) :p. 200–203, 1965.
- [79] G. B. Bronner and J. D. Plummer. Gettering of gold in silicon : A tool for understanding the properties of silicon interstitials. *Journal of Applied Physics*, 61(12) :p. 5286, 1987.
- [80] D. Mathiot. Gold, self-, and dopant diffusion in silicon. *Physical Review B*, 45(1) :p. 13345, 1992.
- [81] A. Prabhakar. Platinum diffusion into silicon from PtSi. *Applied Physics Letters*, 43(12) :p. 1118–1120, 1983.
- [82] S. Mantovani, F. Nava, C. Nobili, and G. Ottaviani. In-diffusion of Pt in Si from the PtSi/Si interface. *Physical Review*, 33(8), 1986.
- [83] H. Zimmermann and H. Ryssel. Observation of inverse U-shaped profiles after platinum diffusion in silicon. *Applied Physics Letters*, 59(10) :p. 1209, 1991.
- [84] H. Zimmermann and H. Ryssel. Gold and Platinum Diffusion : The Key to the Understanding of Intrinsic Point Defect Behavior in Silicon. *Applied Physics A*, 55 :p. 121–134, 1992.
- [85] H. Zimmermann and H. Ryssel. The modeling of Pt diffusion in silicon under non-equilibrium conditions. *J. Electrochem. Soc.*, 139(1) :p. 256–262, 1992.
- [86] M. Jacob, P. Pichler, H. Ryssel, and R. Falster. Determination of vacancy concentrations in the bulk of silicon wafers by platinum diffusion experiments. *Journal of Applied Physics*, 82(1) :p. 182–191, 1997.
- [87] E. Badr, P. Pichler, and G. Schmidt. Modeling platinum diffusion in silicon. *Journal of Applied Physics*, 116(13) :p. 1–9, October 2014.

- [88] F. Rollert, N. A. Stolwijk, and H. Mehrer. Solubility, diffusion and thermodynamic properties of silver in silicon. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 20(9) :p. 1148–1155, 1987.
- [89] L. Chen, Y. Zeng, P. Nyugen, and T. L. Alford. Silver diffusion and defect formation in Si (111) substrate at elevated temperatures. *Materials Chemistry and Physics*, 76 :p. 224–227, 2002.
- [90] T. C. Nason, G.-R. Yang, K.-H. Park, and T.-M. Lu. Study of silver diffusion into Si (111) and SiO<sub>2</sub> at moderate temperatures. *Journal of Applied Physics*, 70(3) :p. 1392, 1991.
- [91] O. Boström, B. Pichaud, M. Regula, J. C. Bajard, G. Blondiaux, O. A. Soltanovich, E. B. Yakimov, A. Lhorte, and J. B. Quoirin. Gold and platinum profiles in fast power devices. *Materials Science and Engineering B*, 71 :p. 166–170, 2000.
- [92] B. Pichaud, G. Mariani, W. J. Taylor, and W.-S. Yang. Gold interaction in silicon the role of dislocations as sinks for self-interstitials. *Physica Status Solidi (A)*, 138(2) :p. 465–471, 1993.
- [93] W. Lerch, N. A. Stolwijk, H. Mehrer, and C. Poisson. Diffusion of platinum into dislocated and non-dislocated silicon. *Semiconductor Science and Technology*, 10 :p. 1257–1263, 1995.
- [94] J. D. Mcbrayer, R. M. Swanson, and T. W. Sigmon. Diffusion of Metals in Silicon Dioxide. *J. Electrochem. Soc.*, 133(6) :p. 1242–1246, 1986.
- [95] 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*, 146(5) :p. 1929 – 1933, 1999.
- [96] 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*, 39(6) :p. 625–629, 2010.







$\Omega$   
)  $\pi$   
 $\Delta \neg >$   
 $\wedge ) - \vee \bullet$   
 $\infty X \langle \rangle \infty$   
 $\dot{\epsilon}' (\cdot)' , \diamond$   
 $\int \sim \partial$   
 $\approx ] ] \sqrt$





# Marie DEVITA

## Mesure et dangerosité des métaux nobles pour les photodétecteurs à avalanche à photon unique

### Résumé

Les métaux nobles (Au, Ag, Pt, Ir, Pd et Ru) sont utilisés en salle blanche pour la réalisation de dispositifs électroniques ou peuvent être apportés par les équipements de fabrication (composants d'alliage par exemple). Il a été montré qu'ils pouvaient impacter fortement les dispositifs. Il est alors nécessaire de procéder au contrôle des équipements pour diagnostiquer au plus tôt une contamination. Or, il n'existe pas de technique industrielle pour leur suivi et ce à des niveaux d'au moins  $5.10^9$  at.cm<sup>-2</sup> - recommandation ITRS. Il se pose la question de la pertinence de ces recommandations en fonction des types de dispositifs (SPAD notamment). Dans un premier temps, les travaux ont consisté à développer une technique physico-chimique pour l'analyse des métaux nobles sur silicium par VPD-DC-ICPMS. Enfin, leur dangerosité vis-à-vis des équipements et des dispositifs a été évaluée d'après leur comportement en température et le DCR généré sur SPAD.

Mots clefs : contamination métallique, métaux nobles, VPD-DC-ICPMS, SPAD, dangerosité, comportement en température, DCR

### Abstract

Noble metals (Au, Ag, Pt, Ir, Pd and Ru) are used for the fabrication of microelectronics devices or can be brought by manufacturing tools (alloy components for example). It is well known that these impurities are detrimental to the efficiency of the devices. This implies a real and present need for control of their introduction in clean rooms to diagnose as soon as possible a contamination. Yet, there are no industrial technique for their follow-up at levels about  $5.10^9$  at.cm<sup>-2</sup> - ITRS recommendations. The relevance of these recommendations according to the electronic device (SPAD in particular) could be questioned. At first, this study consisted in developing a physicochemical technique for the analysis of noble metals on Si wafers by VPD-DC-ICPMS. Then, their dangerousness towards tools and devices was established according to their behavior in temperature and the DCR generated on SPAD devices.

Key words : metallic contamination, noble metals, VPD-DC-ICPMS, SPAD, dangerousness, behavior in temperature, DCR