



HAL
open science

Photoluminescence industrielle : Une application innovante pour le développement et le contrôle des technologies imageur

Thomas Nassiet

► **To cite this version:**

Thomas Nassiet. Photoluminescence industrielle : Une application innovante pour le développement et le contrôle des technologies imageur. Electronique. Université de Lyon, 2021. Français. NNT : 2021LYSEI114 . tel-03675205

HAL Id: tel-03675205

<https://theses.hal.science/tel-03675205>

Submitted on 23 May 2022

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.



INSA

N° d'ordre NNT : 2021LYSEI114

THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON
opérée au sein de
I'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon

Ecole Doctorale ED34
Matériaux de Lyon

Spécialité/ discipline de doctorat : Matériaux

Soutenue publiquement le 17/12/2021, par :
Thomas NASSIET

Photoluminescence industrielle :
Une application innovante pour le développement
et le contrôle des technologies imageur

Devant le jury composé de :

DUJARDIN Christophe, Professeur des Universités, UMR5306 ILM
RINNERT Hervé, Professeur des Universités, UMR7198 IJL
IONICA Irina, Maître de Conférence, UMR5130 IMEP-LAHC
CHABLI Amal, Directrice de Recherche, CEA LITEN

Président
Rapporteur
Rapporteuse
Examinatrice

BLUET Jean-Marie, Professeur des Universités, UMR5270 INL **Directeur de thèse**
BREMOND Georges, Professeur des Universités, UMR5270 INL **Co-directeur de thèse**
DURU Romain, Ingénieur, STMicroelectronics **Invité**
LE-CUNFF Delphine, Docteure/Ingénieure, STMicroelectronics **Invitée**

Département FEDORA – INSA Lyon - Ecoles Doctorales

SIGLE	ECOLE DOCTORALE	NOM ET COORDONNEES DU RESPONSABLE
CHIMIE	CHIMIE DE LYON https://www.edchimie-lyon.fr Sec. : Renée EL MELHEM Bât. Blaise PASCAL, 3e étage secretariat@edchimie-lyon.fr	M. Stéphane DANIELE C2P2-CPE LYON-UMR 5265 Bâtiment F308, BP 2077 43 Boulevard du 11 novembre 1918 69616 Villeurbanne directeur@edchimie-lyon.fr
E.E.A.	ÉLECTRONIQUE, ÉLECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE https://edeea.universite-lyon.fr Sec. : Stéphanie CAUVIN Bâtiment Direction INSA Lyon Tél : 04.72.43.71.70 secretariat.edeea@insa-lyon.fr	M. Philippe DELACHARTRE INSA LYON Laboratoire CREATIS Bâtiment Blaise Pascal, 7 avenue Jean Capelle 69621 Villeurbanne CEDEX Tél : 04.72.43.88.63 philippe.delachartre@insa-lyon.fr
E2M2	ÉVOLUTION, ÉCOSYSTÈME, MICROBIOLOGIE, MODÉLISATION http://e2m2.universite-lyon.fr Sec. : Sylvie ROBERJOT Bât. Atrium, UCB Lyon 1 Tél : 04.72.44.83.62 secretariat.e2m2@univ-lyon1.fr	M. Philippe NORMAND Université Claude Bernard Lyon 1 UMR 5557 Lab. d'Ecologie Microbienne Bâtiment Mendel 43, boulevard du 11 Novembre 1918 69 622 Villeurbanne CEDEX philippe.normand@univ-lyon1.fr
EDISS	INTERDISCIPLINAIRE SCIENCES-SANTÉ http://ediss.universite-lyon.fr Sec. : Sylvie ROBERJOT Bât. Atrium, UCB Lyon 1 Tél : 04.72.44.83.62 secretariat.ediss@univ-lyon1.fr	Mme Sylvie RICARD-BLUM Institut de Chimie et Biochimie Moléculaires et Supramoléculaires (ICBMS) - UMR 5246 CNRS - Université Lyon 1 Bâtiment Raulin - 2ème étage Nord 43 Boulevard du 11 novembre 1918 69622 Villeurbanne Cedex Tél : +33(0)4 72 44 82 32 sylvie.ricard-blum@univ-lyon1.fr
INFOMATHS	INFORMATIQUE ET MATHÉMATIQUES http://edinfomaths.universite-lyon.fr Sec. : Renée EL MELHEM Bât. Blaise PASCAL, 3e étage Tél : 04.72.43.80.46 infomaths@univ-lyon1.fr	M. Hamamache KHEDDOUCI Université Claude Bernard Lyon 1 Bât. Nautibus 43, Boulevard du 11 novembre 1918 69 622 Villeurbanne Cedex France Tél : 04.72.44.83.69 hamamache.kheddouci@univ-lyon1.fr
Matériaux	MATÉRIAUX DE LYON http://ed34.universite-lyon.fr Sec. : Yann DE ORDENANA Tél : 04.72.18.62.44 yann.de-ordenana@ec-lyon.fr	M. Stéphane BENAYOUN Ecole Centrale de Lyon Laboratoire LTDS 36 avenue Guy de Collongue 69134 Ecully CEDEX Tél : 04.72.18.64.37 stephane.benayoun@ec-lyon.fr
MEGA	MÉCANIQUE, ÉNERGÉTIQUE, GÉNIE CIVIL, ACOUSTIQUE http://edmega.universite-lyon.fr Sec. : Stéphanie CAUVIN Tél : 04.72.43.71.70 Bâtiment Direction INSA Lyon mega@insa-lyon.fr	M. Jocelyn BONJOUR INSA Lyon Laboratoire CETHIL Bâtiment Sadi-Carnot 9, rue de la Physique 69621 Villeurbanne CEDEX jocelyn.bonjour@insa-lyon.fr
ScSo	ScSo* https://edsciencessociales.universite-lyon.fr Sec. : Mélina FAVETON INSA : J.Y. TOUSSAINT Tél : 04.78.69.77.79 melina.faveton@univ-lyon2.fr	M. Christian MONTES Université Lumière Lyon 2 86 Rue Pasteur 69365 Lyon CEDEX 07 christian.montes@univ-lyon2.fr

*ScSo : Histoire, Géographie, Aménagement, Urbanisme, Archéologie, Science politique, Sociologie, Anthropologie

REMERCIEMENTS

*Comment bien introduire quelques remerciements,
Et désigner tous ceux, qui ces dernières années,
Ont pu m'accompagner dans cette belle journée
Et su contribuer à son achèvement ?*

*Certains m'ont vu grandir, d'autres me développer.
Sachez bien cependant que cette jeune pousse
N'aurait pas pu fleurir, sans un si bon engrais.
Et pour cette raison, je vous remercie tous !*

Il n'y a rien de tel que quelques vers pour introduire la coutumière cérémonie de remise des médailles. Je sais pertinemment que certaines personnes ne verront pas leur nom apparaître. Ne vous sentez pas lésés, il peut m'arriver d'être tête en l'air...

Pour commencer, j'aimerais remercier les personnes les plus importantes à mes yeux, à savoir mes parents, ma petite sœur et mes grands-parents, pour avoir partagé ce premier quart de siècle avec moi et pour continuer de m'accompagner années après années. Je remercie en particulier Babo qui m'a servi de modèle principal dans le cursus scientifique d'ingénieur que j'ai emprunté pour finir en beauté avec cette thèse de doctorat. Quoi de mieux qu'un petit fils ingénieur à Grenoble, lorsque qu'on est ingénieur agronome ? (Badum Tss...)

Passons maintenant aux choses sérieuses, à savoir le quatuor encadrant : Romain Duru, Delphine Le-Cunff, Jean-Marie Bluet et Georges Bremond sans qui cette thèse n'aurait probablement jamais vu le jour. En plus de m'avoir soutenu tout au long de ces trois années, ils m'ont permis d'évoluer professionnellement. Je ne suis plus le même homme qu'avant et pour cela je ne les remercierai jamais assez. J'en profite également pour adresser mes remerciements aux personnes qui ont généreusement accepté d'être mes rapporteurs et de faire partie de mon jury de thèse. Un grand merci à M. Hervé Rinnert, Mme Irina Ionica, Mme Amal Chabli et M. Christophe Dujardin. Parce qu'il n'y a pas de thèse sans cette petite formalité annuelle qu'est le CSI, je remercie également M. Bernard Pélissier, M. Liviu Militaru et Mme Karine Masenelli.

Pour cette seconde vague de remerciements, j'aimerais commencer par citer l'équipe métrologie qui a pu m'accueillir dans les meilleures conditions possibles et m'offrir un environnement optimal à la complétion de ces travaux. Par peur d'oublier des prénoms, je ne mentionnerai que Victor Gredy et Virginie Brouzet qui ont tous deux significativement su contribuer à leur avancement.

Je remercie Arthur Arnaud pour le temps passé à développer le modèle numérique de la PL-V et à discuter de son debug et son amélioration, ainsi que Florian Domengie et Evan Oudot pour m'avoir fourni les bases de travail sur lesquelles j'ai pu m'appuyer pour certaines de mes

caractérisations. Merci également à Maxime Cannac pour avoir dépoussiéré le sujet de la PL pendant son DRI et à Didier Dutartre pour avoir toujours su être de bon conseil.

Merci à l'équipe de caractérisation physique : Laurent Clément, Céline Borowiak, Marc Juhel et Frédéric Lorut pour avoir écouté et accepté mes demandes quelques fois saugrenues. Je pense notamment à un repérage de défauts par marquage FIB qui n'était pas de tout repos. Je remercie également Delphine Boutry et son équipe du CEA-LETI pour m'avoir efficacement généré des échantillons contaminés dont l'exploitation est loin d'être anecdotique dans ce manuscrit.

Pour clôturer cette seconde vague, je remercie les doctorants (qui ne le sont tous plus aujourd'hui) avec qui j'ai pu interagir et travailler ces dernières années : Thomas Dalleau, Yolène Sacchetti, Valentin Aubriet, Cléstin Doyen et Pierre-Louis Julliard. Je remercie également leur encadrant respectif : François Roy, Jean-Pierre Carrère, Kristell Courouble, Stéphane Ricq et Denis Rideau.

Comme vous le savez tous, depuis fin 2019 notre chère Gaïa a décidé de jouer à « Plague Inc. » avec l'espèce humaine. Les restrictions sociales qui en ont découlé ont été très compliquées pour moi comme pour beaucoup de gens. Néanmoins, quelques personnes ont su être régulièrement présentes pour m'éviter de tomber dans la solitude et les conséquences psychologiques qui en auraient découlé. J'aimerais donc adresser un énorme merci à David pour ces centaines d'heures passées au téléphone et devant la Switch, et Seb pour les journées de télétravail et les soirées sportives en semi-présentiel sur discord. Je pense également à Nabil et la team JDR pour les soirées endiablées à enchaîner les échecs critiques sur Chabadania et Thomas pour les nuits MMORPG et les sorties ski. Je terminerai par remercier les teams JDS / Escape Game avec notamment Oriane et Nico qui ont embrassé la vie Grenobloise avec moi après de nombreuses années passées dans la ville rose.

TABLE DES MATIÈRES

LISTE DES ABRÉVIATIONS	i
LISTE DES VARIABLES ET CONSTANTES	iii
INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
CHAPITRE 1 : CONTEXTE INDUSTRIEL ET SCIENTIFIQUE	7
1. INTRODUCTION	9
2. LA MÉTROLOGIE	9
2.1. HISTORIQUE DE LA MÉTROLOGIE	9
2.2. LA MÉTROLOGIE INDUSTRIELLE	11
2.3. LA MÉTROLOGIE DANS L'INDUSTRIE MICROÉLECTRONIQUE	12
2.4. ADOPTION DE LA PHOTOLUMINESCENCE INDUSTRIELLE	19
3. LES CAPTEURS D'IMAGE CMOS	21
3.1. PRINCIPE GÉNÉRAL DE FONCTIONNEMENT	21
3.2. L'ÉVOLUTION DU PIXEL DE BASE	26
3.3. L'IMPACT DE LA PASSIVATION DE SURFACE SUR LE COURANT D'OBSCURITÉ	29
3.4. LES IMPURETÉS MÉTALLIQUES ET LEURS CONSÉQUENCES	35
4. CONCLUSION	40
5. RÉFÉRENCES	41
CHAPITRE 2 PARTIE 1 : LA PHOTOLUMINESCENCE DU SILICIUM	45
1. INTRODUCTION	47
2. VUE D'ENSEMBLE – LE SIGNAL DE PHOTOLUMINESCENCE	47
2.1. LA PHOTOLUMINESCENCE À BASSE TEMPÉRATURE	50
2.2. LA PHOTOLUMINESCENCE À TEMPÉRATURE AMBIANTE	54
3. PHOTOLUMINESCENCE ET DURÉE DE VIE	61
3.1. LA DURÉE DE VIE DES PORTEURS DE CHARGES DANS LE VOLUME	62
3.2. LA DURÉE DE VIE DES PORTEURS DE CHARGES EN SURFACE	67
3.3. LA DURÉE DE VIE EFFECTIVE DES PORTEURS DE CHARGES	71
4. RÉFÉRENCES	74

CHAPITRE 2 PARTIE 2 : TECHNIQUES COMPLÉMENTAIRES	77
1. INTRODUCTION	79
2. MESURE DES PROPRIÉTÉS DE SURFACE ET D'INTERFACE	79
2.1. LA CAPACITANCE EN FONCTION DU POTENTIEL DE SURFACE (C-V)	79
2.2. LA CARACTÉRISATION DE DIÉLECTRIQUES SUR SEMI-CONDUCTEURS PAR DÉCHARGES CORONA (COCOS)	84
3. MESURE DE LONGUEUR DE DIFFUSION DANS LE VOLUME : LE PHOTO-TENSION DE SURFACE (SPV)	90
3.1. GÉNÉRALITÉS DE LA MESURE SPV	90
3.2. LA DÉTECTION DU FER PAR SPV	91
4. RÉFÉRENCES	96
CHAPITRE 3 : PHOTOLUMINESCENCE ET PASSIVATION DE SURFACE	97
1. INTRODUCTION	99
2. MESURES PRÉLIMINAIRES	99
2.1. CHOIX ET PREPARATION DES ECHANTILLONS	99
2.2. MESURES ELECTRIQUES	101
2.3. MESURES DE PHOTOLUMINESCENCE ET COMPARAISON AUX PARAMETRES ELECTRIQUES	103
3. LA PHOTOLUMINESCENCE EN FONCTION DU POTENTIEL DE SURFACE (PL-V)	105
3.1. PROTOCOLE EXPERIMENTAL	105
3.2. LA COURBE PL-V	107
3.3. LA PL-V DES ECHANTILLONS INITIAUX	110
3.4. LA SENSIBILITE DES COURBES PL-V A LA PUISSANCE D'EXCITATION	112
3.5. LA SENSIBILITE DES COURBES PL-V AUX PARAMETRES DE PASSIVATION	113
4. DEVELOPPEMENT D'UN MODÈLE THÉORIQUE	115
4.1. ÉQUATIONS DU MODELE	115
4.2. INFLUENCE DES PARAMETRES DU MODELE SUR LES COURBES PL-V	118
4.3. CORRESPONDANCE DU MODELE AVEC LES COURBES EXPERIMENTALES	121
4.4. VALIDITE PHYSIQUE DU MODELE	124
5. CONCLUSION	126
6. RÉFÉRENCES	127

CHAPITRE 4 : PHOTOLUMINESCENCE ET CONTAMINATION MÉTALLIQUE	129
1. INTRODUCTION	131
2. CONTAMINATION PAR IMPLANTATION	131
2.1. PRÉSENTATION DES ÉCHANTILLONS	131
2.2. LES VARIATIONS DU SIGNAL RTPL	133
2.3. LES SPECTRES LTPL	136
2.4. LA CARACTÉRISATION PHYSIQUE DES DÉFAUTS D'IMPLANTATION	140
3. CONTAMINATION PAR DIFFUSION	142
3.1. CHOIX DES CONTAMINANTS ET PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS	142
3.2. LE SIGNAL DE PL SANS MODIFICATION DE LA SURFACE	146
3.3. LES PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES DE LA SURFACE	148
3.4. LA PL-V SUR ÉCHANTILLONS CONTAMINÉS	149
4. LA DÉTECTION DU FER PAR PHOTOLUMINESCENCE	154
4.1. CORRÉLATION ENTRE MACRO PL ET SPV	154
4.2. LA PHOTOACTIVATION DU FER	155
4.3. LA DÉTECTION SÉLECTIVE DU FER PAR MACRO PL	157
5. CONCLUSION	160
6. RÉFÉRENCES	161
CHAPITRE 5 : APPLICATIONS ET PERSPECTIVES	163
1. INTRODUCTION	165
2. APPLICATIONS DE LA PL À LA DÉTECTION DE CONTAMINATION EN LIGNE DE PRODUCTION	166
2.1. LA DETECTABILITE D'ÉVÉNEMENTS DE CONTAMINATION	166
2.2. DIFFÉRENCIATION DES CONTAMINANTS IMPACTANTS ET DES DÉFAUTS COSMÉTIQUES	169
2.3. LA DÉTECTION EN LIGNE DE CONTAMINANTS MÉTALLIQUES AVEC LA PL	171
3. APPLICATIONS DE LA PL AU CONTRÔLE DE LA PASSIVATION EN LIGNE DE PRODUCTION	174
3.1. LE SUPPORT DE LA PL A LA R&D	174
3.2. LE CONTRÔLE EN LIGNE DE LA QUALITÉ DE PASSIVATION AVEC LA PL	179
4. CONCLUSION	181
5. RÉFÉRENCES	182
CONCLUSION GÉNÉRALE	183

ANNEXES	187
ANNEXE A – LES RECOMBINAISONS RADIATIVES À BASSE TEMPERATURE	189
ANNEXE B – PRODUCTIONS SCIENTIFIQUES	193

LISTE DES ABRÉVIATIONS

ALD	Atomic Layer Deposition
AMHS	Automated Material Handling System
B2B	Band to Band
BE	Bound Exciton
BEOL	Back End Of Line
BSI	Back-Side Illumination
CD	Critical Dimension
CDS	Correlated Double Sampling
CDTI	Capacitive Deep Trench Isolation
CEA	Commissariat à l'Énergie Atomique
CMOS	Complementary Metal Oxide Semiconductor
COCOS	Corona Oxide Characterization of Semiconductors
CPD	Contact Potential Difference
CVD	Chemical Vapor Deposition
C-V	Capacitance en fonction du potentiel de surface
D2B	Defect to Band
DL	Diffusion Length
DTI	Deep Trench Isolation
EG	Edge Grip
FE	Free Exciton
FEOL	Front End Of Line
FF	Fill Factor
FIB	Focused Ion Beam
FSI	Front-Side Illumination
FWHM	Full Width at Half Maximum
INL	Institut des Nanotechnologies de Lyon
IPL	Imagerie de Photoluminescence
ISO	International Organization for Standardization
ISSG	In-Situ Steam Generation
LETI	Laboratoire d'Électronique et de Technologie de l'Information
LTPL	Low Temperature Photoluminescence
MacroPL	Photoluminescence Macroscopique
MIS / MOS	Metal Insulator Semiconductor / Metal Oxide Semiconductor
NPW	Non-Product Wafer

ONO	Oxyde Nitrure Oxyde
OOC	Out Of Control
OOS	Out Of Specification
PACVD	Photo Assisted Chemical Vapor Deposition
PECVD	Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition
PL	Photoluminescence
PL-V	Photoluminescence en fonction du potentiel de surface
QSSPC	Quasi Steady State Photo-Conductance
R&D	Recherche et Développement
R-CNN	Regional-Convolutional Neural Network
RTO	Rapid Thermal Oxidation
RTPL	Room Temperature Photoluminescence
RVB	Rouge Vert Bleu
SB	Surface Barrier
SIMS	Secondary Ion Mass Spectroscopy
SOI	Silicon On Insulator
SPC	Statistical Process Control
SPL	Spectroscopie de Photoluminescence
SPV	Surface Photo-Voltage
SRH	Shockley-Read Hall
SRV	Surface Recombination Velocity
STI	Shallow Trench Isolation
SWI	SideWall Implantation
SWIR	Short Wave Infrared
TA	Phonon Transverse Acoustique
TAA	Trap Assisted Auger
TEM	Transmission Electron Microscopy
TO	Phonon Transverse Optique
TSMC	Taiwan Semi-conductor Manufacturing Company
TT	Traitements Thermiques
TXRF	Total reflection X-Ray Fluorescence
μPCD	Microwaved Photo-Conductance Decay
μPL	Photoluminescence Microscopique
XPS	X-Ray Photoelectrons Spectroscopy
XRF	X-Ray Fluorescence
XRD	X-Ray Diffraction
ZCE	Zone de Charge d'Espace

LISTE DES VARIABLES ET CONSTANTES

α	Coefficient d'absorption	[cm ⁻¹]
A	Aire	[m ²]
β_{PL}	Facteur de proportionnalité	
B_r	Coefficient des recombinaisons radiatives dans le Si	[cm ³ ·s ⁻¹]
$C_i, C_{SC}, C_{it}, C_{lf}, C_{hf}$	Capacitance de l'isolant, de la ZCE, des états d'interface, à basse et à haute fréquence	[F]
C_n, C_p	Coefficient Auger eeh et ehh dans le Si	[cm ⁶ ·s ⁻¹]
CVF	Facteur de conversion d'un pixel	
$\Delta n, \Delta p, n_g$	Densité d'électrons, de trous et de porteurs photogénérés	[cm ⁻³]
D_x	Coefficient de diffusion	[cm ² ·s ⁻¹]
D_{it}	Densité de défauts d'interface	[cm ⁻² ·eV ⁻¹]
ϵ_0	Permittivité du vide	[A·s·V ⁻¹ ·m ⁻¹]
$\epsilon_D, \epsilon_{Si}$	Constante diélectrique du diélectrique et du Si	
e_n, e_p	Taux d'émission des électrons et des trous	[s ⁻¹]
E_C, E_V	Énergie du fond de la bande de conduction et du sommet de la bande de valence	[eV]
E_F, E_{Fi}	Énergie de Fermi et énergie de Fermi intrinsèque du Si	[eV]
E_g	Énergie de gap du Si	[eV]
E_t	Énergie d'un défaut dans la bande interdite du Si	[eV]
E_{it}	Énergie d'un défaut d'interface	[eV]
γ	Portion de lumière détectable	
ϕ_n, ϕ_p	Quasi-niveau de Fermi des électrons et des trous	[eV]
Φ_x, X_{Si}	Travail de sortie, affinité électronique du Si	[eV]
g, G	Taux de génération des paires électrons-trous	[s ⁻¹]
I_0	Irradiance	[cm ⁻² ·s ⁻¹]
I_{PL}	Intensité de photoluminescence	[u.a.]
I_{dark}	Courant d'obscurité	[e-/s][h+/s]
$J_{gen}^{it}, J_{gen}^{ZCE}$	Courant de génération à l'interface et dans la ZCE	[A]
k_B	Constante de Boltzmann	[J·K ⁻¹]
L_x	Longueur de diffusion	[m]
n_0, p_0	Densité d'électrons et de trous sans excitation lumineuse	[cm ⁻³]
n_i	Concentration de porteurs dans le Si intrinsèque	[cm ⁻³]
n_S, p_S	Concentration des électrons et trous en surface	[cm ⁻³]
n_V, p_V	Concentration des électrons et trous dans le volume	[cm ⁻³]
N	Densité de sites disponibles dans la maille du Si	[cm ⁻³]

N_A, N_D	Concentration d'impureté dopantes acceptrices et donneuses	[cm ⁻³]
N_{it}	Concentration surfacique de défauts d'interface	[cm ⁻²]
N_t	Concentration des niveaux énergétiques de défauts	[cm ⁻³]
m	Facteur d'idéalité de la diode	
m_c, m_v	Masse des électrons dans la bande de conduction et des trous dans la bande de valence	[kg]
q	Charge élémentaire	[C]
Q_x	Quantité de charges x	
r	Rayon	[m]
R	Taux de recombinaison	[cm ³ ·s ⁻¹]
$\sigma, \sigma_n, \sigma_p$	Section efficace de capture, des électrons et des trous	[cm ²]
S, S_{it}, S_{eff}	Vitesse de recombinaison de surface	[cm·s ⁻¹]
τ_x	Durée de vie, constante de temps ou temps de génération	[s]
t_D	Épaisseur du diélectrique	[m]
T, T°	Température	[K]
T_p, T_n	Coefficient TAA dans un Si dopé p et n	[cm ⁶ ·s ⁻¹]
v_{th}	Vitesse thermique des porteurs de charge dans le Si	[m·s ⁻¹]
V_{CPD}, V_S	Potentiel de surface	[V]
V_D	Potentiel du diélectrique	[V]
V_{fb}	Potentiel de bandes plates	[V]
V_g	Potentiel de grille	[V]
V_{SB}	Potentiel de barrière	[V]
w	Largeur de la ZCE	[m]
Z	Nombre de configurations possibles pour les paires Fe-B	
Z_{sh}	Résistance Shunt	[Ω]
θ	Surface excitée	[cm ²]
ζ	Ratio PL avant et après photoactivation	
[Fe]	Concentration de fer	[cm ⁻³]
[Nr]	Concentration de centre recombinants hors fer	[cm ⁻³]

INTRODUCTION GÉNÉRALE

« N'oublie jamais, celui qui croit savoir n'apprend plus. »

Pierre Bottero, *Le Pacte des Marchombres, tome 1 : Ellana*, 2008

Il est difficile d'introduire une thèse effectuée dans le milieu de la microélectronique sans mentionner le positionnement des technologies étudiées dans l'économie mondiale. En effet, outre son intérêt évident à faire progresser les connaissances scientifiques, les motivations d'une thèse industrielle sont principalement d'ordre économique. Celle-ci ne déroge pas à la règle et s'inscrit dans un contexte de contrôle et d'amélioration continue des dispositifs fabriqués chez STMicroelectronics.

Citons tout particulièrement les capteurs d'image CMOS (Complementary Metal Oxide Semi-conductor) qui sont commercialisés avec succès depuis le début des années 2000. La croissance de ce marché est telle que les prédictions de revenus sont revues à la hausse chaque année comme le présente la Figure 1. Cette augmentation fulgurante reflète son utilisation dans de nombreux domaines technologiques, notamment dans la téléphonie, l'informatique, la sécurité, l'automobile, etc. (Figure 2 (b)). Si la téléphonie représente le segment de marché le plus significatif pour les capteurs d'image CMOS, c'est néanmoins celui qui s'essouffle le plus vite à l'image de la saturation de ce secteur. Les nouvelles technologies introduites dans le domaine de l'automobile et l'évolution de la conduite autonome procurent néanmoins un nouveau souffle aux capteurs d'image CMOS.

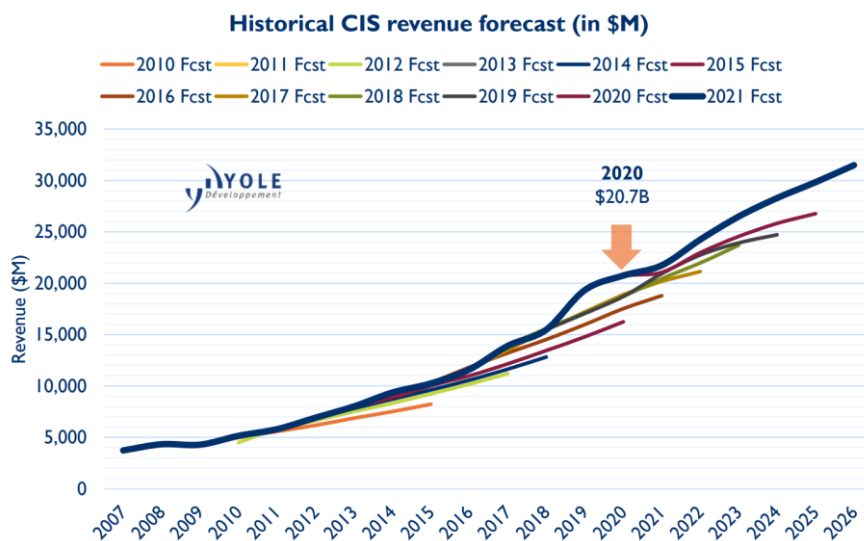


Figure 1 : Prédications d'évolution mondiale du marché des capteurs d'image CMOS [1.]

En 2020, les principaux acteurs du marché mondial des capteurs d'image sont Sony, Samsung et Omnivision. STMicroelectronics est également un acteur d'envergure de ce marché et se positionne à la 4^{ème} place. Afin de rester compétitif, il est important de proposer des produits innovants aux performances supérieures, tout en conservant un bas coût et une qualité parfaite. Ce dernier point est essentiel car il constitue aujourd'hui un point d'entrée obligatoire pour certains secteurs comme l'automobile ou le médical. On comprend en effet très bien que la fiabilité des dispositifs doit être irréprochable car elle peut mettre en jeu la vie d'individus. Dans l'industrie microélectronique, les aspects associés à la qualité sont vérifiés par plusieurs critères (défectivité, fiabilité, électrique, etc.) et également grâce la métrologie par le contrôle en ligne de la production et de son bon déroulement, et par le support apporté au développement de nouvelles technologies. La métrologie est donc un pilier essentiel qui s'inscrit dans cette démarche de contrôle de la qualité des produits.

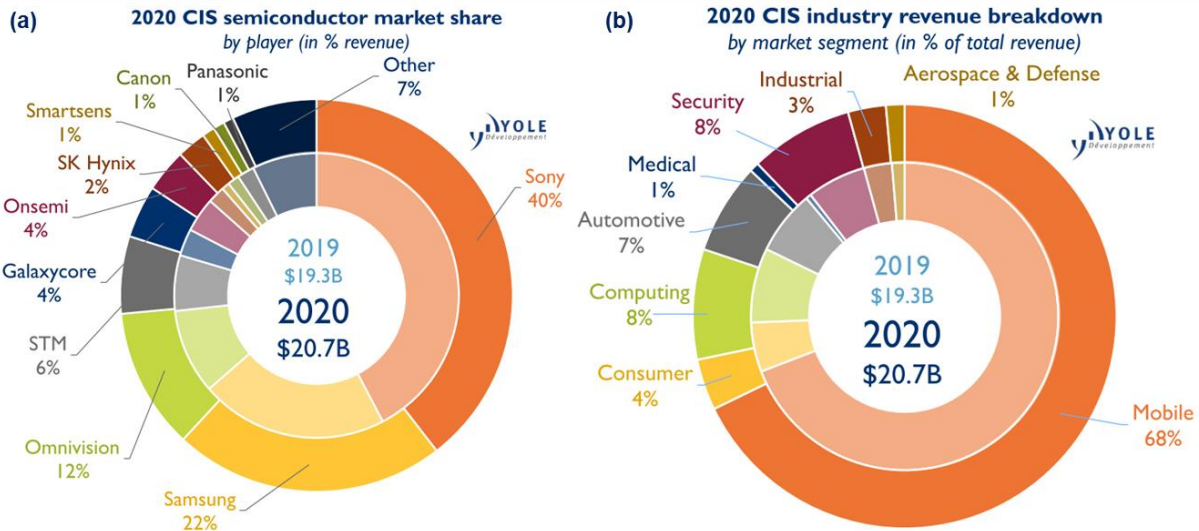


Figure 2 : Répartition des parts (a) et segments (b) du marché mondial des capteurs d'image CMOS [1.]

Les capteurs d'image CMOS peuvent présenter des anomalies provoquées par différents types de défauts générés dans les dispositifs tout au long de la ligne de production. Parmi ces derniers on notera principalement :

- Les défauts structuraux ;
- La contamination métallique ;
- La passivation insuffisante des interfaces.

C'est pour aborder les problématiques liées aux défauts structuraux que la technique de photoluminescence (PL) a été introduite chez STMicroelectronics Crolles antérieurement à ces travaux de thèse [2.]. Sa capacité à détecter les dislocations, provoquées notamment par les procédés d'implantation, de façon fiable et répétable a alors été vérifiée. Cela a permis d'implémenter la mesure de PL directement sur la ligne de production afin de vérifier la présence ou non de ce type de défauts pendant la fabrication des dispositifs en question. La Figure 3 présente un exemple d'images de PL mesurées sur un dispositif défectueux présentant des défauts cristallins. En sélectionnant la gamme de longueurs d'ondes d'intérêt, il est alors possible d'imager directement les dislocations dans la structure cristalline du silicium (Figure 3 (b)) [3.].

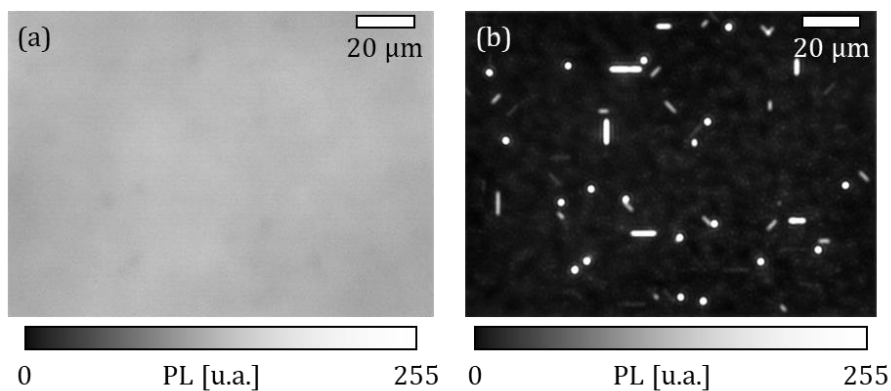


Figure 3 : Exemple d'images PL ($100 \times 50 \mu\text{m}$) présentant les recombinaisons [900-1300 nm] (a) et [1400-1600 nm] (b) d'un cristal de Si composé de dislocations

Ces travaux de thèse ont vu le jour dans l'objectif d'aborder grâce à la PL les deux autres problématiques. La contamination métallique et la passivation de surface sont en effet deux axes majeurs qu'il est important de contrôler pour s'assurer du bon fonctionnement final des dispositifs. En particulier, il serait très intéressant de pouvoir détecter d'éventuels événements engendrant des modifications reliées à ces deux aspects. De plus, la capacité de détecter, au plus tôt dans la ligne de production, permettraient d'éviter d'importantes pertes économiques en minimisant la quantité de produits impactés. Une mauvaise passivation et la présence de contaminants métalliques se traduisent généralement par une chute du signal de PL. Il est donc également nécessaire de trouver des moyens pour décorréler les contributions de façon univoque.

Le premier chapitre de ce manuscrit a pour objectif d'introduire le contexte industriel et scientifique sous-jacent à ces travaux de thèse. Le rôle important de l'approche métrologique dans l'industrie du semi-conducteur y est décrit, ainsi que l'adoption de la technique de PL en tant que technique de caractérisation optique sur silicium. Le fonctionnement général des capteurs d'image CMOS est également introduit dans ce premier chapitre, ce qui permet de détailler les deux axes de défaillance majeurs qui seront traités par la suite.

Le second chapitre décrit les aspects théoriques et pratiques des techniques de caractérisation employées. La première partie explicite à l'aide d'équations, les phénomènes physiques qui entrent en jeu lors d'une mesure de PL, que ce soit à basse température ou à température ambiante. Les différents équipements et banc de mesure de PL utilisés au cours de cette thèse sont également décrits. La deuxième partie présente de manière détaillée les techniques de caractérisation complémentaires principales qui ont été utilisées en complément de la PL pour caractériser les propriétés de la surface et du volume des échantillons mesurés.

Le troisième chapitre présente les travaux menés pour étudier la sensibilité de la PL aux phénomènes de passivation de surface sur des applications simples. Dans un premier temps, des échantillons variés sont caractérisés en PL afin d'étudier le comportement global du signal et d'identifier de potentielles corrélations entre paramètres. Un nouveau mode de mesure appelé PL-V (Photoluminescence-Voltage) est ensuite introduit pour décorréler certains paramètres physiques d'intérêt et aider à l'interprétation des variations observées. Enfin, un modèle numérique développé en parallèle est explicité pour consolider davantage l'interprétation des variations expérimentales.

Le quatrième chapitre décrit les travaux menés pour étudier la sensibilité de la PL aux phénomènes de contaminations métalliques sur des applications simples. Ce chapitre est divisé en trois parties. La première partie traite de la contamination introduite dans le Si par implantation tandis que la seconde traite de la contamination introduite par diffusion. Cette seconde partie permet également de présenter les problématiques liées à l'interprétation des résultats entre la contamination métallique et la passivation de surface. La PL-V y est notamment utilisée pour illustrer cette relation et présenter des moyens fiables d'identification des contaminants métalliques avec la PL. La troisième partie est focalisée sur la détection spécifique du fer, notamment grâce à l'imagerie de PL et à son utilisation optimisée.

Le cinquième et dernier chapitre a pour objectif de présenter des applications de la PL plus proches d'un contexte réel de production. Cette synthèse ouvre la porte à l'utilisation industrielle de la PL pour le contrôle de dispositifs en ligne de production et des recommandations sont données afin d'orienter de futures expériences.

RÉFÉRENCES

- [1.] Yole Développement, “Status of CMOS Image Sensor Industry 2021,” i-micronews.com, 2021.
- [2.] M. Cannac, “Technique innovante d’imagerie de photoluminescence pour la détection de défauts enterrés dans le silicium,” DRI, Institut Polytechnique de Grenoble, 2018.
- [3.] R. Duru, D. Le Cunff, M. Cannac, I. Mica, J. Baruchel, T.-N. Tran-Thi, and G. Bremond, “Photoluminescence Imaging for Buried Defects Detection in Silicon: Assessment and Use-Cases,” IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing, vol. 32, n° 1, pp. 23–30, 2019.

CHAPITRE 1

CONTEXTE INDUSTRIEL ET SCIENTIFIQUE

« Jusqu'alors on avait mesuré la Terre pour mieux la connaître, aujourd'hui on la mesure pour définir l'étalon universel de toutes les mesures. Aujourd'hui on la mesure pour qu'elle devienne la MESURE. Retournement diamétral qui fait passer de la mesure de la Terre à la Terre comme mesure. »

Denis Guedj, *Le Mètre du monde*, 2003

1. INTRODUCTION	9
2. LA MÉTROLOGIE	9
2.1. HISTORIQUE DE LA MÉTROLOGIE	9
2.2. LA MÉTROLOGIE INDUSTRIELLE	11
2.3. LA MÉTROLOGIE DANS L'INDUSTRIE MICROÉLECTRONIQUE	12
2.3.1. <i>La métrologie en ligne et la caractérisation physique</i>	13
2.3.2. <i>Du support à la R&D au contrôle des procédés</i>	15
2.3.3. <i>Ce qui est mesuré par la métrologie en microélectronique</i>	17
2.3.4. <i>Les structures de mesure pour la qualification de produits et procédés</i>	18
2.4. ADOPTION DE LA PHOTOLUMINESCENCE INDUSTRIELLE	19
3. LES CAPTEURS D'IMAGE CMOS	21
3.1. PRINCIPE GÉNÉRAL DE FONCTIONNEMENT	21
3.1.1. <i>Structure typique d'un pixel CMOS</i>	22
3.1.2. <i>Génération des paires électrons – trous</i>	22
3.1.3. <i>La collection des porteurs de charges photogénérés</i>	23
3.1.4. <i>La conversion des charges collectées en tension</i>	25
3.2. L'ÉVOLUTION DU PIXEL DE BASE	26
3.2.1. <i>Les variations des tranchées d'isolation</i>	26
3.2.2. <i>L'illumination face arrière (BSI)</i>	28
3.3. L'IMPACT DE LA PASSIVATION DE SURFACE SUR LE COURANT D'OBSCURITÉ	29
3.3.1. <i>Le courant d'obscurité</i>	29
3.3.2. <i>La passivation des interfaces</i>	32
3.4. LES IMPURETÉS MÉTALLIQUES ET LEURS CONSÉQUENCES	35
3.4.1. <i>L'origine de la contamination métallique des wafers de silicium</i>	35
3.4.2. <i>La conséquence d'une contamination sur le fonctionnement des dispositifs</i>	37
4. CONCLUSION	40
5. RÉFÉRENCES	41

1. INTRODUCTION

Ce premier chapitre a pour objectif d'introduire le contexte industriel et scientifique sous-jacent à ces travaux de thèse. Dans un premier temps, une attention particulière sera portée sur le rôle de la métrologie dans l'industrie du semi-conducteur. En effet, cette thèse ne se positionne pas dans un contexte d'amélioration de procédés de fabrication ou de dispositifs, mais bien dans un contexte métrologique où l'objectif est de développer des solutions de mesure et de contrôle, efficaces et efficientes, de façon à assurer la satisfaction du client et de démontrer la conformité du produit par rapport aux exigences requises. Parmi ces solutions, l'adoption récente de la technique de photoluminescence dans l'environnement industriel sera présentée, ainsi que ses intérêts pour le contrôle des dispositifs imageurs. Dans un second temps, il sera décrit le principe de fonctionnement général des capteurs d'image CMOS dont l'amélioration continue a permis la naissance des travaux aujourd'hui présentés. En particulier, les problèmes inhérents à ces capteurs d'images, notamment la qualité des interfaces par le biais d'une meilleure passivation ainsi que la présence de contamination métallique dans les pixels seront davantage détaillées.

2. LA MÉTROLOGIE

Dans l'industrie microélectronique, la progression toujours plus poussée des technologies et la course à la miniaturisation a entraîné un développement étendu des techniques de métrologie, de caractérisation physique et d'instrumentation adaptées aux domaines micro et nanométriques. Il est reconnu dans le monde scientifique que les ressources injectées dans le développement de ces techniques ont provoqué un effet catalyseur sur la recherche et le développement des micro et nanotechnologies au cours de ces dernières décennies [1.1.].

Les besoins en métrologie s'appliquent à l'ensemble des niveaux de la chaîne de valeurs d'un produit, que ce soit de la recherche fondamentale à la chaîne de production en passant par la R&D. Ainsi, « l'essor des nanotechnologies nécessite le développement de moyens de caractérisation fiables pour répondre aux attentes industrielles » [1.2.].

2.1. HISTORIQUE DE LA MÉTROLOGIE

La métrologie se définit comme la « science des mesurages et ses applications » [1.3.]. Elle est apparue dès les premières civilisations lorsqu'il a été nécessaire d'introduire des « mesures de référence » ou étalons pour éviter toute contestation entre clients et marchands, notamment au moment d'actes d'achat ou de trocs au poids. C'est également très tôt dans l'histoire des civilisations que la mesure de longueur a été standardisée afin d'évaluer les distances ou les déplacements et repérer sa position dans l'espace. En particulier, les premières traces de références métrologiques ont été découvertes en Egypte avec des instruments comme la coudée de Maya ou coudée royale, et en Mésopotamie avec des ensembles de poids [1.4.]. Jusqu'au XVIII^{ème} siècle, il est courant d'évaluer les grandeurs en utilisant des caractéristiques et parties anatomique de l'être humain. C'est ainsi que sont apparus le « pied » ou le « pouce » en référence, généralement, à des organes de la royauté, ou encore le « journal », correspondant à la zone de travail que pouvait couvrir une personne en une journée (*e.g.* 1 journal de vigne \approx 500 m²). Les

incertitudes sur ces premières références étaient dès lors très importantes car elles pouvaient fortement varier d'un individu à l'autre. De plus ces unités de mesure n'étaient généralement pas étendues à un pays et se cantonnaient aux provinces, ce qui était un frein conséquent pour les échanges commerciaux et la diffusion des connaissances.

Inspirés par le siècle des lumières, à l'époque de la Révolution française, des scientifiques français ont élaboré un système de référence, non plus basé sur des caractéristiques personnelles, mais sur des références naturelles universelles, c'est-à-dire des références invariables, accessibles et reconnues par tous. Le 7 avril 1795 voit alors se créer le « mètre », ainsi que toutes les unités du système métrique, avec le premier texte de loi du « 18 germinal an III ». Le mètre est alors défini comme le dix-millionième du quart du méridien terrestre. Le 20 mai 1875, dix-sept états signent la « Convention du mètre », ce qui illustre son adoption rapide par de nombreuses nations, et marque à la fois la création du Bureau International des Poids et Mesures (BIPM) et le point de départ de la métrologie internationale.

Depuis la signature de cette convention, la métrologie est en perpétuelle évolution afin d'accompagner les avancées technologiques et proposer des unités et des moyens de mesure toujours plus précis. En particulier, sa dernière révision de la définition des unités de base du Système International a été introduite dans les années 2018 et 2019. Ainsi la référence du mètre, par exemple, a pu évoluer de la façon suivante depuis son introduction :

- 1889 : la référence du mètre est une barre graduée en platine iridée appelée « mètre étalon » ;
- 1960 : le mètre se dématérialise et est décrit comme égal à 1 650 763,73 longueurs d'onde dans le vide de la transition radiative entre les niveaux $2p_{10}$ et $5d_5$ de l'atome de krypton 86 ;
- 1983 : le mètre est défini comme la longueur du trajet parcouru dans le vide par la lumière pendant une durée de $\frac{1}{299\,792\,458}$ seconde. Cette définition a été légèrement modifiée en 2019 sans en modifier le sens global.

Même si les fortes incertitudes de mesures étaient acceptables à l'époque, aujourd'hui, les besoins des nouvelles technologies requièrent des moyens de mesure beaucoup plus précis. En particulier, les nouvelles références ont été introduites pour aborder des mesures de quantités physiques plus restreintes comme les très petites dimensions utilisées en microélectronique.

La métrologie se divise en trois grandes catégories :

- **La métrologie scientifique** : c'est la métrologie décrite jusqu'à présent, c'est-à-dire celle qui s'occupe de l'établissement des unités de mesure, du développement de nouvelles méthodes de mesure, de la réalisation d'étalons et du transfert de la traçabilité de ces étalons aux utilisateurs industriels.
- **La métrologie industrielle** : c'est la métrologie associée à un organisme, un laboratoire ou une industrie. Celle-ci permet de garantir la fiabilité des mesures, lors d'un processus de fabrication par exemple, en veillant à la conformité des instruments de mesure, à leur étalonnage et au contrôle de la qualité.
- **La métrologie légale** : c'est la métrologie qui concerne les activités résultant d'exigences légales (*e.g.* transactions commerciales) et établit la validité des mesures dans ces cadres-là.

Ces travaux de thèse sont inscrits dans le contexte de la métrologie industrielle. Pour cette raison, la partie suivante sera dédiée à donner une description plus détaillée de cette catégorie.

2.2. LA MÉTROLOGIE INDUSTRIELLE

La métrologie industrielle est un outil qui permet de maîtriser la qualité et la conformité des produits lors du processus de fabrication, de réduire les coûts liés à des retours de produits défectueux, et ainsi d'assurer une meilleure rentabilité pour l'entreprise tout en répondant aux demandes du client. On distingue deux types de métrologie industrielle :

- **La métrologie opérationnelle** qui intervient dans la vérification des processus de fabrication. On parle également de « process control » ou contrôle de procédés.
- **La métrologie conventionnelle** qui est chargée du suivi et de la conformité des moyens de mesure en assurant leur étalonnage et en contrôlant les potentielles dérives temporelles des différents capteurs.

Lorsqu'un produit est présenté à un client, il est d'exigence de fournir également sa déclaration de conformité. Cette dernière décrit, entre autres, les incertitudes de mesure des différents paramètres du produit. L'incertitude de mesure permet alors de proposer un indicateur de fiabilité pour la mesure à laquelle elle est associée. En effet, lors du processus de fabrication, un certain nombre de paramètres entrent en jeu et peuvent dégrader la justesse des mesures. En particulier, on y retrouve les contributions 5M du diagramme d'Ishikawa illustrés ci-dessous sur la Figure 1 [1.5.].

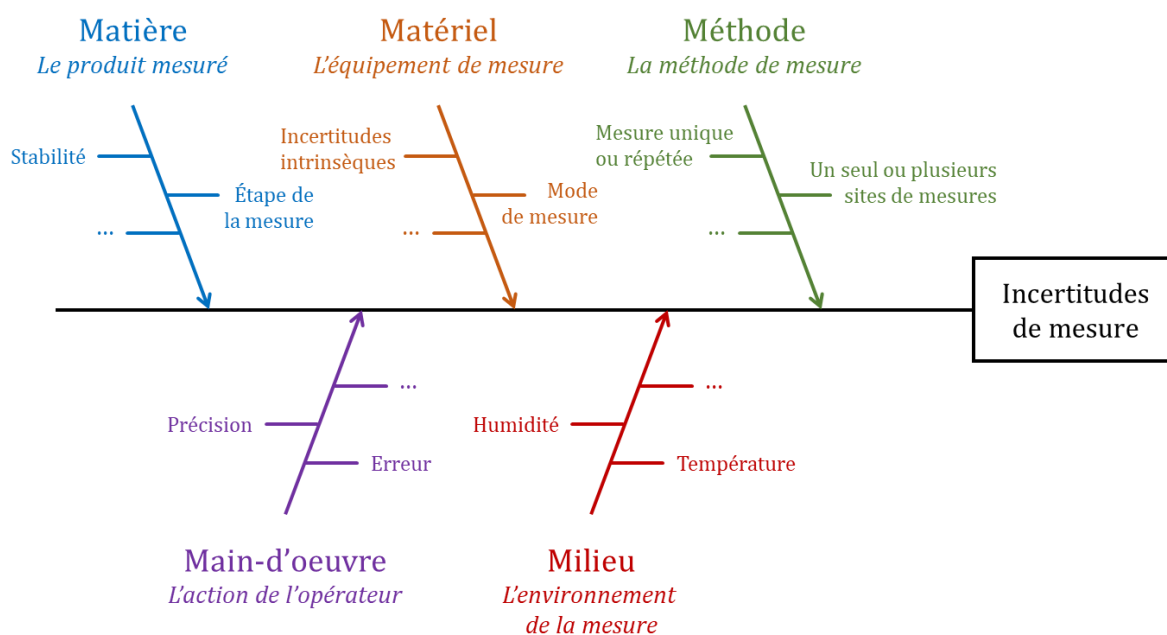


Figure 1 : Diagramme 5M des facteurs impactant les mesures

Le résultat d'une mesure ne peut donc pas se limiter à une valeur numérique seule mais doit prendre en compte les paramètres précédents. C'est pour cette raison que l'incertitude de mesure est requise dans la déclaration de conformité par les différentes instances nationales (e.g. Laboratoire National de métrologie et d'Essais) et internationales (e.g. BIPM). En particulier, à partir de 1987, la norme ISO 9001 par l'« International Organization for Standardization », qui fixe les procédures à respecter par les entreprises dans le domaine de la métrologie, présente l'importance des incertitudes en complément de la mesure. Pour normaliser les calculs

d'incertitude au sein et entre les entreprises, l'ISO a alors édité, en 1995, un document référentiel pour l'évaluation de l'incertitude totale de mesure : « Guide to the expression of Uncertainty in Measurement » (GUM 1995).

Alors que l'incertitude liée à l'action de l'opérateur peut être minimisée par l'automatisation de la mesure, les incertitudes liées aux équipements de mesure sont généralement intrinsèques à la technique. L'évaluation des erreurs systématiques et aléatoires d'un équipement se fait alors en utilisant des étalons de référence qui peuvent être fournis et maintenus conformes par des laboratoires d'essais et d'étalonnage accrédités.

C'est la prise en compte des incertitudes de mesure dans l'industrie automobile des années soixante-dix, pour aborder les problématiques de conformité et qualité des produits, qui a fait naître le vocable anglicisme « capabilité » du processus de mesure. Ce dernier faisait référence à l'adéquation d'un équipement ou d'un processus à réaliser des mesures dans un intervalle de tolérance souhaité. Le terme « capabilité » s'est aujourd'hui étendu à d'autres secteurs d'activité et permet d'évaluer, en métrologie, « l'aptitude d'un équipement à déterminer des variations de procédé au regard d'intervalles de tolérance mentionnées dans le cahier des charges, en fonction de l'incertitude de mesure » [1.2.].

2.3. LA MÉTROLOGIE DANS L'INDUSTRIE MICROÉLECTRONIQUE

L'industrie microélectronique est une industrie en constante évolution qui cherche régulièrement à optimiser ses procédés de fabrication, tout en poursuivant la course à la diversification et à la miniaturisation. Cette dernière est principalement liée au développement de procédés et d'équipements avancés de gravure et de lithographie qui ont permis d'améliorer les performances globales des dispositifs manufacturés et de réduire les coûts de fabrication. En effet, la miniaturisation accroît les possibilités d'intégration des dispositifs et permet donc de réduire le coût unitaire de fabrication. C'est en 1965 que l'un des trois fondateurs d'Intel, Gordon Moore, prédit un doublement de la densité de transistors par circuit tous les ans, tout en conservant un prix constant. Cette prédiction est rapidement dénommée « Loi de Moore » et est remaniée en 1975 pour allonger le temps entre deux nœuds technologiques à deux ans.

Cette course à la miniaturisation s'accompagne également d'une complexification des couches minces et des empilements. Pour la métrologie, il est donc nécessaire d'accompagner et d'aborder ces besoins nouveaux en se diversifiant et en trouvant ou développant des techniques émergentes. Ces dernières décennies, le nombre de techniques de métrologie n'a cessé de croître, à chaque fois pour aborder des nouveaux nœuds technologiques comme présenté de façon non exhaustive sur la Figure 2. Les systèmes de traitement des données ont également vu apparaître de nouveaux outils très performants (machine learning, réseaux neuronaux, etc.) qui apportent un complément significatif aux nouveaux systèmes de mesure, comme aux plus anciens.

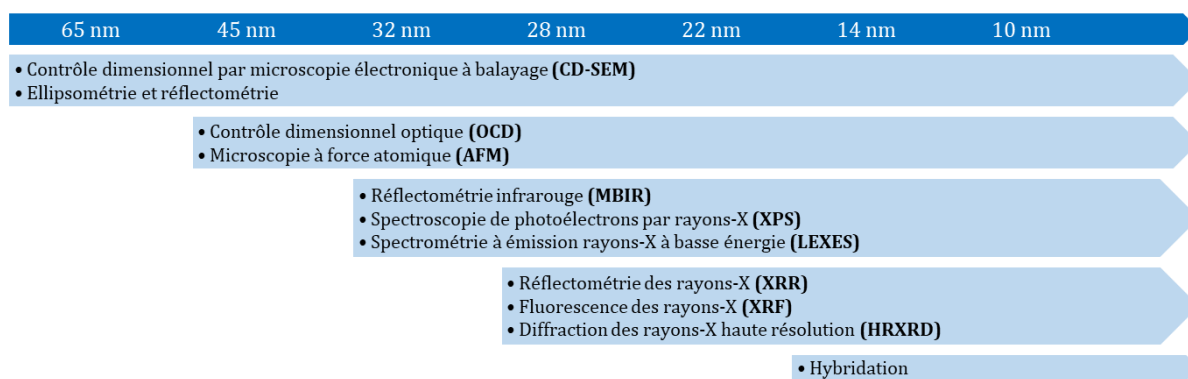


Figure 2 : Evolution non exhaustive des techniques de métrologie en fonction du nœud technologique [1.1.]

Aujourd'hui, des nœuds technologiques encore plus avancés ont été atteints dans des puces avec des tailles de grilles de transistors descendant jusqu'à 2 nm par la société IBM [1.6.]. À ces échelles, les technologies nécessaires à la construction de puces sont extrêmement avancées et nécessitent des investissements très importants que ne peuvent pas se permettre de faire toutes les entreprises de microélectronique. C'est pour cette raison que certaines entreprises ont préféré se limiter à certains nœuds technologiques et diversifier leur gamme de produits, tout en proposant des conceptions toujours plus avancées, et l'utilisation de nouveaux matériaux (films quantiques, nanoparticules, etc.). On peut alors parler de « More Than Moore », qui consiste à s'arrêter sur des nœuds technologiques maîtrisés et pousser leur développement en introduisant des fonctions supplémentaires sur une puce ou en réarrangeant les dispositifs, notamment en 3D, pour gagner en place et donc en intégration.

2.3.1. La métrologie en ligne et la caractérisation physique

Avant de discuter en détails du rôle de la métrologie chez STMicroelectronics, il paraît intéressant de la différencier de la caractérisation physique, et ainsi de bien comprendre son objectif propre au contrôle et à l'analyse des procédés de fabrication des puces.

Il a été expliqué précédemment que, d'un point de vue scientifique, la métrologie se définissait, dans sa forme la plus générique, par la « science des mesurages et ses applications » [1.3.]. Il est donc naturel de supposer que toutes les méthodes analytiques, y compris la « caractérisation physique des matériaux », relèvent du terme "métrologie", ce qui est vrai d'un point de vue scientifique. Du point de vue de l'industrie des semi-conducteurs, ou industrie microélectronique, il existe néanmoins un écart par rapport à la définition scientifique, de sorte que la « métrologie » et la « caractérisation physique » ont deux définitions distinctes claires et précises. En effet, au sein de l'industrie, il peut exister des organisations distinctes en charge de la métrologie et de la caractérisation physique. La première est couramment rattachée à un département de métrologie tandis que la seconde est généralement intégrée dans des laboratoires d'analyses (« Failure Analysis (FA) »).

Les spécificités de la métrologie en ligne et de la caractérisation physique peuvent être définies de la façon suivante :

- **Métrologie en ligne** : mesure effectuée dans une unité de production, utilisée principalement pour le contrôle du processus de fabrication. Cette mesure, généralement automatisée, est réalisée en ligne de production et permet également des contrôles de spécifications des

produits tout au long de leur fabrication. Elle concerne principalement la mesure des dimensions critiques (CD) des dispositifs, de leur structure, de la composition chimique et de l'épaisseur d'une couche mince, d'un empilement ou d'une structure à trois dimensions, et de diverses propriétés connexes des matériaux nécessaires au contrôle du processus. La métrologie en ligne est également utilisée en recherche et développement (R&D) pour aider au développement des procédés de fabrication, au perfectionnement des recettes, à la qualification des étapes de production et au diagnostic des problèmes de fabrication, y compris l'analyse de la contamination. Les outils de métrologie sont généralement connectés à un système d'automatisation, comprenant une base de données et éventuellement une intelligence artificielle pour optimiser le traitement des informations reçues.

- **Caractérisation physique** : mesure, généralement manuelle et destructive, réalisée hors ligne de production. Elle concerne principalement la mesure de la structure (morphologie) et des propriétés d'un matériau pour les besoins de la R&D, y compris le soutien au développement de recettes de "métrologie". La caractérisation physique est également utilisée en R&D pour aider au développement des procédés de fabrication, au perfectionnement des recettes, à la qualification des étapes de production et au diagnostic des problèmes de fabrication, y compris l'analyse de la contamination. La complémentarité à la métrologie de la caractérisation physique se manifeste dans plusieurs domaines. Par exemple, l'utilisation de la microscopie électronique à transmission (TEM) à haute résolution peut aider la métrologie à valider les modèles de dimensions critiques en optique lors de mesures en ligne, et les modèles d'ellipsométrie par la vérification de l'épaisseurs physique d'un empilement de films. Les mesures SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy) peuvent également fournir des données complémentaires aux mesures XRF (X-Ray Fluorescence) de composition atomique.

La métrologie et la caractérisation physique couvrent tous deux des sujets associés à la R&D et au support à la production. Ainsi, certaines de leurs fonctions se chevauchent. Cependant, les critères qui les pilotent peuvent être considérés comme leur principal facteur de différenciation. Les principaux piliers de la métrologie sont les suivants :

- La précision, de sorte que tout écart par rapport à un flux de production prédéfini puisse être rapidement détecté.
- La vitesse d'acquisition des données, de sorte que les données puissent être utilisées pour alimenter rapidement les tableaux de contrôle statistique des processus (SPC) grâce à l'automatisation de l'ensemble de l'usine.
- Le caractère non-destructif de la mesure qui ne doit pas impacter le fonctionnement des dispositifs.

Les principaux moteurs de la caractérisation physique sont les suivants :

- La justesse, afin de pouvoir comparer plus efficacement les mesures à la littérature scientifique, à des modèles mathématiques ou à d'autres techniques de caractérisation.
- La compréhension fondamentale permettant d'obtenir une compréhension plus poussée des mécanismes d'intérêt et de la manière dont ils doivent être modifiés pour obtenir le produit final souhaité.

Certaines techniques de caractérisation physique ont présenté au fil des années une compatibilité et des intérêts grandissants pour le contrôle en ligne des dispositifs, de sorte que plusieurs d'entre elles ont migré vers la métrologie pour pouvoir être utilisés en ligne de production. C'est de cette façon que des techniques automatiques de caractérisation optiques ont

été introduites dans les organisations de métrologie comme l'XRD [1.7.], l'XPS [1.8.] et en particulier la technique de photoluminescence sur laquelle se fondent ces travaux de thèse [1.9.].

2.3.2. Du support à la R&D au contrôle des procédés

La métrologie en ligne intervient tout au long du processus de production, lors des premières étapes de développement des nouveaux dispositifs ou technologies, jusqu'à leur production en masse lorsque l'architecture et la méthode de fabrication sont figés.

Chez STMicroelectronics, la notion de maturité correspond aux étapes à valider tout au long du développement d'un nouveau produit pour l'amener en production. En particulier, on distingue 4 grandes étapes de maturité :

- **Étape d'identification (MAT 5)** : à cette étape, l'analyse comparative et les essais des nouveaux matériaux ou procédés ont été effectués. Lors de cette étape, les méthodes et les équipements de mesure de métrologie sont également sélectionnés. Si de nouvelles spécifications sont identifiées, la capacité des équipements existants à les considérer est vérifiée. Dans le cas négatif, la recherche de nouvelles méthodes de mesure peut être engagée pour adapter des équipements de métrologie existants ou en développer de nouveaux.
- **Étape de validité (MAT 10)** : à ce niveau de maturité, les dispositifs fonctionnent de manière répétable mais plusieurs tests de procédés peuvent encore fortement impacter leur utilisation. La métrologie est capable de suivre l'évolution des procédés et d'adapter les recettes de mesure. Si de nouvelles techniques de métrologie ont été développées, elles se doivent ici d'être corrélées avec les techniques de référence.
- **Étape industrielle (MAT 20)** : les dispositifs sont ici assez matures pour que les petites variations des procédés de fabrication n'aient que très peu d'impact sur leur fonctionnement. Du côté métrologie, les recettes de mesure sont normalement fixes et représentatives des potentielles variations de processus.
- **Étape de production en volume (MAT 30)** : le déploiement de la technologie est possible. Les équipements de métrologie sélectionnés sont tous qualifiés, dans leur plus grand nombre, de la même façon pour que les mesures en ligne puissent être remontées dans des cartes de contrôle communes.

La métrologie en ligne intervient donc dans toutes les étapes de maturité. Elle aborde non seulement les problèmes associés aux nouvelles technologies développées, mais s'adapte également pour fournir de nouvelles caractérisations. C'est ainsi que de nouvelles techniques de métrologie ont été introduites, dont notamment la technique de photoluminescence.

Après la mise en production d'une nouvelle technologie, la métrologie en ligne contribue au contrôle du bon déroulement des étapes de fabrication (process control). Dès lors il est important de comprendre que le processus de mesure lui-même ne doit pas ou très peu impacter le flux des lots de production. Les équipements répondent donc aux mêmes exigences de propreté que les équipements de procédés et les mesures réalisées se doivent, au possible, d'être rapides, non destructives et non-invasives.

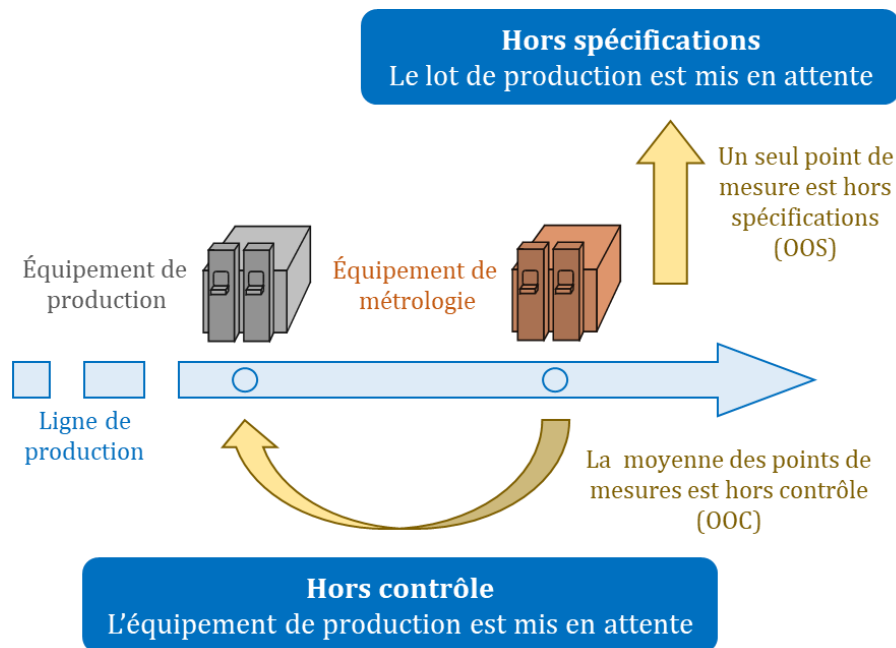


Figure 3 : Illustration du contrôle de production des produits et des équipements

La Figure 3 illustre de façon schématique une partie de la métrologie en ligne pour le contrôle de production. Les mesures de métrologie permettent de détecter, par des mesures statistiques, qu'un équipement de production est « hors contrôle » grâce à l'étude de la tendance de variation de la moyenne des derniers points de mesure. Si un hors contrôle est avéré, ledit équipement est mis en attente d'analyse plus avancée, voire d'une potentielle maintenance pour corriger cette dérive ponctuelle ou temporelle. Si une seule plaque ou lot mesuré sur l'équipement de métrologie présente une variation par rapport à des spécifications produit préétablies, ce dernier est dit « hors spécification ». Ici le lot seul est mis en attente et il pourra parfois être retravaillé postérieurement pour corriger le problème en question.

La métrologie pour le contrôle de production n'a pas que pour objectif de valider une étape de processus donnée. En effet il existe des boucles qui utilisent les données de métrologie pour réajuster et optimiser les procédés de fabrication précédents ou suivants (feed backward et feed forward sur la Figure 4).

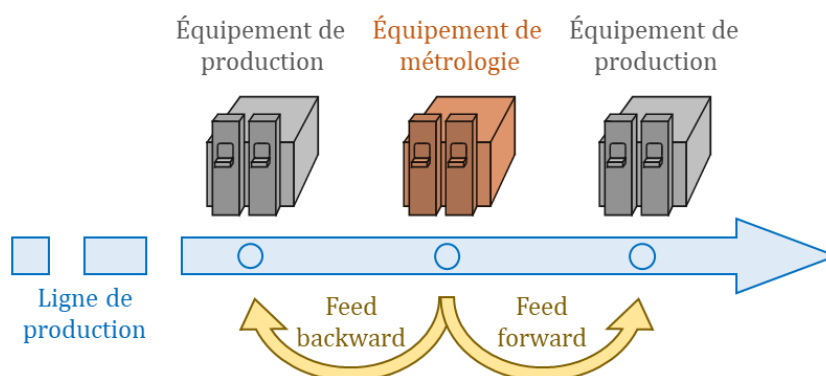


Figure 4 : Illustration du contrôle de production avancé

Afin d'assurer la fiabilité des résultats de mesure, chaque étape de métrologie doit souscrire à des critères de résolution, de répétabilité et de justesse de mesure adéquates. Pour cette raison, les équipements de métrologie sont eux-mêmes régulièrement contrôlés :

- Par d'autres équipements (particules fines, contamination métallique, etc.)
- Grâce à des mesures sur des références certifiées et au contrôle statistique des mesures au fil du temps (SPC) sur des références internes

2.3.3. Ce qui est mesuré par la métrologie en microélectronique

La métrologie intervient à tous les niveaux de fabrication d'un dispositif microélectronique, aussi bien au début de la ligne de production, lorsqu'il n'y a pas encore d'interconnexion métalliques (**FEOL** « Front-End Of Line ») qu'après les premiers dépôts métalliques (**BEOL** « Back-End Of Line »). La maîtrise des zones dopées et des couches déposées à tout niveau étant indispensable, un ensemble de paramètres est donc régulièrement mesuré et analysé au cours de la fabrication d'un dispositif. En particulier, sont mesurés en métrologie :

- **Les propriétés électriques** : le dopage des zones implantées, la durée de vie des porteurs, leur mobilité, la résistance de contact, etc.
- **Les dimensions critiques** : dimensions des niveaux de lithographie et de gravure, des vias métalliques, etc.
- **Les propriétés des couches déposées** : leur épaisseur, composition, structure cristalline, etc.
- **La topographie** : la rugosité de surface, la courbure du wafer, etc.

La diversité de ces paramètres implique une diversité de techniques de métrologie pour les aborder. La Figure 5 propose une liste non exhaustive des techniques de mesure qui peuvent être utilisées en métrologie, classées par type (physique, mécanique, chimique et électrique). C'est dans cette diversité de techniques de métrologie qu'apparaît la technique de photoluminescence, importée récemment des laboratoires, pour servir des problématiques microélectroniques en ligne de production.

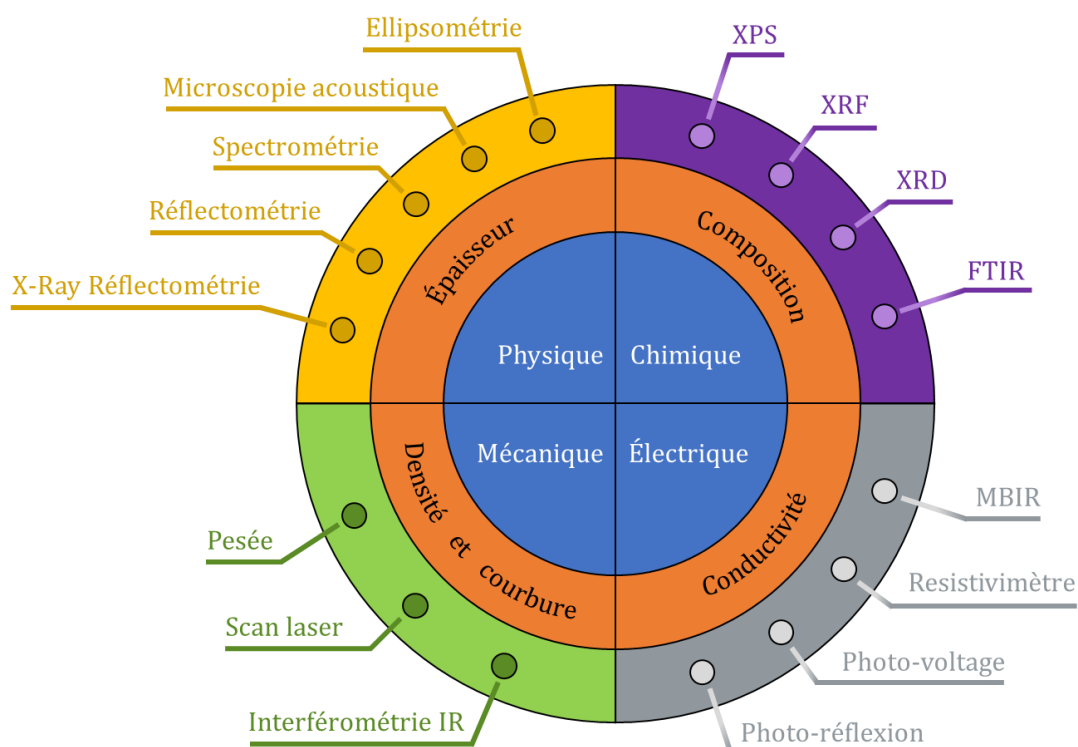


Figure 5 : Liste non exhaustive des techniques de caractérisation utilisées en métrologie en fonction du type de mesure

2.3.4. Les structures de mesure pour la qualification de produits et procédés

Lors du suivi des lots en ligne de production, les mesures sont rarement effectuées directement sur les dispositifs eux-mêmes. En effet, leur structure complexe et leur dimension empêchent généralement l'extraction de données fiables à l'étape de mesure. De plus, certaines techniques de métrologie, même celles considérées comme non-invasives, peuvent très légèrement impacter les dispositifs (source à électrons, laser de forte puissance, etc.). Les mesures directes sur les produits sont donc généralement écartées.

Une alternative est l'utilisation de structures dédiées et intégrées sur la plaquette. Ces structures sont généralement positionnées dans les chemins de découpe sacrificiels et ne prennent donc pas de place dans les puces finales. Dans la pratique, ces structures subissent les mêmes étapes que certains éléments du dispositif. Ainsi, il est possible de qualifier une seule étape de fabrication ou l'association de plusieurs étapes, successives ou séparées, lors du processus de fabrication. Les structures de mesure de métrologie sont assez nombreuses et présentent alors des compositions et des structures différentes suivant la technologie et le type de mesure effectué. En particulier, ce sont les films minces qui sont habituellement qualifiés dans ces boîtes de mesure, pour maintenir une forte stabilité du suivi métrologique. Néanmoins, des structures à trois dimensions tendent à se développer ces dernières années.

La Figure 6 présente le schéma d'un champ de lithographie et les chemins de découpe primaires, dans lesquels sont positionnées les structures de mesure de métrologie. Les dimensions de ces structures, de l'ordre de quelques dizaines de micromètres (typiquement $70\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$), sont une limitation aux équipements de métrologie qui doivent alors présenter une empreinte suffisamment petite pour collecter le signal seulement dans cette zone.

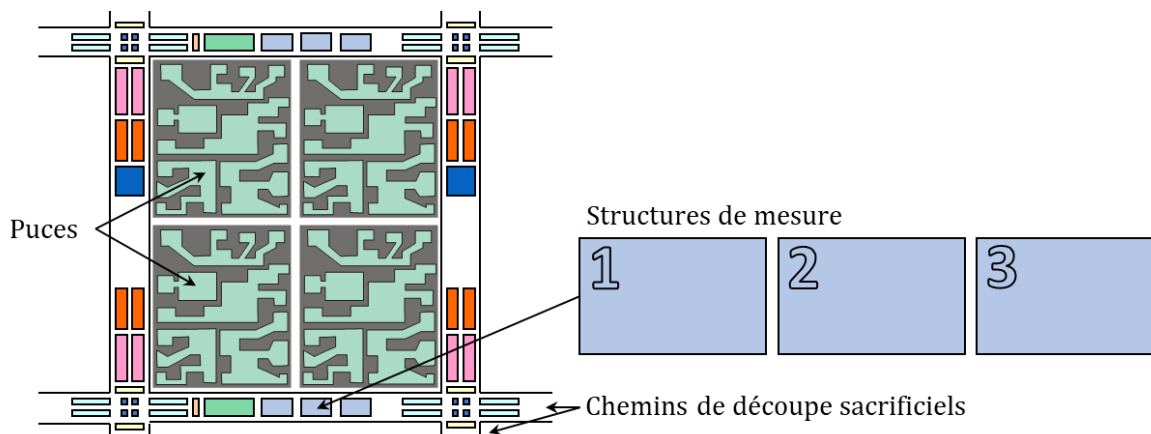


Figure 6 : Schéma d'un champ de lithographie à quatre puces comprenant des structures de mesure de métrologie dans ses chemins de découpe sacrificiels

2.4. ADOPTION DE LA PHOTOLUMINESCENCE INDUSTRIELLE

Maintenant que le contexte de la métrologie dans lequel s'inscrit cette thèse a été défini il est intéressant de discuter de la technique de photoluminescence, autour de laquelle gravite l'ensemble de ces travaux. L'objectif de cette courte partie n'est pas de définir ce qu'est la photoluminescence, ni de décrire les phénomènes physiques qui entrent en jeu. Ceci sera traité de façon plus approfondie dans le chapitre 2. Dans les prochains paragraphes, nous allons simplement discuter de l'introduction de la photoluminescence dans l'industrie microélectronique, ainsi que de certaines de ses applications industrielles précédant les travaux menés chez STMicroelectronics.

Dans la seconde partie du XX^{ème} siècle, la photoluminescence (PL) sur silicium a été couramment utilisée en laboratoire sous sa forme à très basse température, pour caractériser les transitions électroniques liées à un large ensemble d'impuretés [1.10.]. À la température de l'hélium liquide, la PL permet notamment d'identifier les éléments chimiques introduits dans le silicium et de mesurer leur concentration. En particulier, l'analyse de ses recombinaisons de bord de bande donne accès à une mesure quantitative de la concentration de bore ou de phosphore, jusqu'à des valeurs de 10^{11} cm^{-3} , ce qui en a fait un standard international [1.11.].

Malgré son intérêt évident, la PL à basse température (LTPL « Low Temperature PL ») n'est pas un outil envisageable en métrologie industrielle. En effet, le refroidissement, à quelques Kelvins, de wafers entiers est invasif et très ardu, et le maintien d'une homogénéité de température sur toute la plaque est quasiment impossible. Les besoins en métrologie industrielle demandent des mesures rapides, répétables et éventuellement résolues spatialement. La LTPL se positionne donc comme un moyen de caractérisation physique complémentaire très intéressant pour l'industrie du semi-conducteur, mais reste une technique de laboratoire ne pouvant pas être intégrée dans les techniques en ligne de production.

Le silicium est un semi-conducteur à gap indirect. Cette propriété a pour conséquence principale de significativement dégrader le signal de photoluminescence par rapport à un semi-conducteur à gap direct, notamment à température ambiante. Néanmoins, l'optimisation des systèmes de détection a permis l'introduction de méthodes de mesure non-invasives du signal de PL à température ambiante (RTPL « Room Temperature PL »). Ainsi, des premiers essais de mesure résolues spatialement du signal de RTPL ont pu voir le jour à l'échelle micrométrique, par exemple pour l'étude des défauts cristallins [1.12.]. Des mesures de RTPL à l'échelle d'un wafer de silicium ont plus tard été proposées, avec des résolutions de l'ordre du millimètre pour l'étude de l'activation de donneurs thermiques au moment des recuits, ainsi que l'évolution des précipités d'oxygène [1.13.][1.14.]. Les temps de mesure étaient cependant toujours trop longs pour justifier une implémentation en ligne de production et permettre le transfert de la PL du laboratoire vers la métrologie industrielle.

La PL s'est ensuite imposée lorsque le signal a été corrélé à la durée de vie des porteurs de charges photogénérés dans les semi-conducteurs [1.15.]. Dès lors, l'industrie du semi-conducteur et celle du photovoltaïque en particulier ont commencé à fortement utiliser la photoluminescence pour monitorer les matériaux III-V à gap direct qui fournissent un signal de PL conséquent et donc facilement exploitable [1.16.][1.17.][1.18.]. Pour ces matériaux, les temps d'intégration du signal, bien plus faibles que pour le silicium, sont alors compatibles avec la génération de

cartographies de durée de vie sur des wafers complets, et donc à l'utilisation en ligne de la PL [1.19.]. L'industrie photovoltaïque profite de pouvoir mesurer le signal de PL directement dans les cellules solaires. Elle ne présente alors pas les mêmes contraintes métrologiques que les autres industries microélectroniques qui doivent réduire la taille de la zone sondée à celle d'une structure de mesure de quelques dizaines de microns (cf. 2.3.4). Des équipements de spectroscopie de PL à température ambiante ont tout de même vu le jour du côté industrie microélectronique. On citera notamment les équipements RPMBlue de ONTO Innovation, Candela de KLA ou SPL de Semilab pour la caractérisation de semi-conducteurs composés (GaN, SiC, InP, etc.)

La contamination des semi-conducteurs par des métaux de transition entraînant une réduction de la durée de vie des porteurs de charges, il est normal que la PL ait été par la suite évaluée en laboratoire pour la détection de contamination métallique [1.20.]. En particulier il a été montré une bonne correspondance entre les variations du signal de PL et celles de la densité des centres de recombinaison non-radiatifs liés aux atomes de fer. Ces études académiques ont abouti, dans le cas particulier du silicium dopé au bore, à une mesure quantitative de la concentration de fer diffusé grâce à la PL [1.21.]. Elles ont alors ouvert la porte à l'étude de l'implémentation industrielle de la PL pour la détection de contamination métallique dans le silicium.

À la fin des années 90, des nouveaux systèmes de mesure industriels ont été proposés pour caractériser le silicium. L'équipement SiPHER (Silicon PHoto-Enhanced Recombination), par exemple, a été développé pour détecter les variations de durée de vie des porteurs dans le silicium, qui seraient liés à des défauts présents proches de la surface [1.22.]. La particularité du SiPHER lui permettait tout aussi bien de cartographier l'ensemble d'un wafer de silicium, comme d'analyser des zones d'intérêt avec une résolution micrométrique. C'est vers la détection de défauts que se sont alors tournés les travaux liés à la PL sur silicium, que ce soit du côté de la microélectronique [1.23.], ou du photovoltaïque [1.24.]. Ces dernières années ont ainsi vu se développer des systèmes de détection encore plus performants qui permettent aujourd'hui d'imager rapidement, avec une très bonne résolution, la présence de dislocations dans le silicium [1.9.][1.25.]. En particulier, un équipement de métrologie développé par Semilab et équipant la salle blanche de STMicroelectronics de Crolles permet cette imagerie de défauts en ligne de production et dans des structures métrologiques dédiées [1.26.].

La photoluminescence sur silicium présente de nombreux avantages : elle est à la fois sensible à la durée de vie des porteurs de charges, à la présence de défauts cristallins et à la contamination métallique. Elle est également compatible avec des mesures en ligne de production. Cette multiple sensibilité est à la fois une bonne chose, mais également une forte contrainte car il est difficile de décorrélérer les différentes problématiques. C'est pour cette raison que ces travaux de thèse ont vu le jour, afin notamment de pousser l'équipement de PL présent chez STMicroelectronics à de nouvelles applications métrologiques autres que la détection de dislocations, et d'aborder spécifiquement les problématiques des capteurs d'image CMOS présentés dans les paragraphes suivants.

3. LES CAPTEURS D'IMAGE CMOS

Les travaux présentés dans ce manuscrit s'inscrivent autour des problématiques liées à l'amélioration continue des produits fabriqués chez STMicroelectronics, et l'engagement de la métrologie pour s'y intéresser. En particulier, les capteurs d'image CMOS présentent des enjeux importants qui sont parfois difficiles à traiter de façon rapide et fiable par des mesures en ligne de production. Cette partie a pour objectif de décrire le fonctionnement global des capteurs d'image CMOS, ainsi que les problèmes principaux qui sont ciblés par ces travaux de thèse.

3.1. PRINCIPE GÉNÉRAL DE FONCTIONNEMENT

Le capteur d'image est le composant au cœur d'un système d'acquisition d'image. Il a pour but de convertir une information lumineuse transportée par le biais des photons, en signal électrique qui peut ensuite être traitée et stockée sous forme d'image numérique. Meilleure est la qualité du capteur d'image, plus fidèle sera la retranscription numérique de la scène à capturer. La Figure 7 présente un schéma de principe de l'acquisition d'une image par un appareil de capture optique, comme un appareil photo. Avant d'atteindre le capteur d'image les photons passent par différents systèmes optiques. Les photons reçus par le capteur sont ensuite transformés sous forme de signaux électriques et sont finalement traités par des systèmes dédiés, afin de corriger et améliorer le rendu final de l'image.

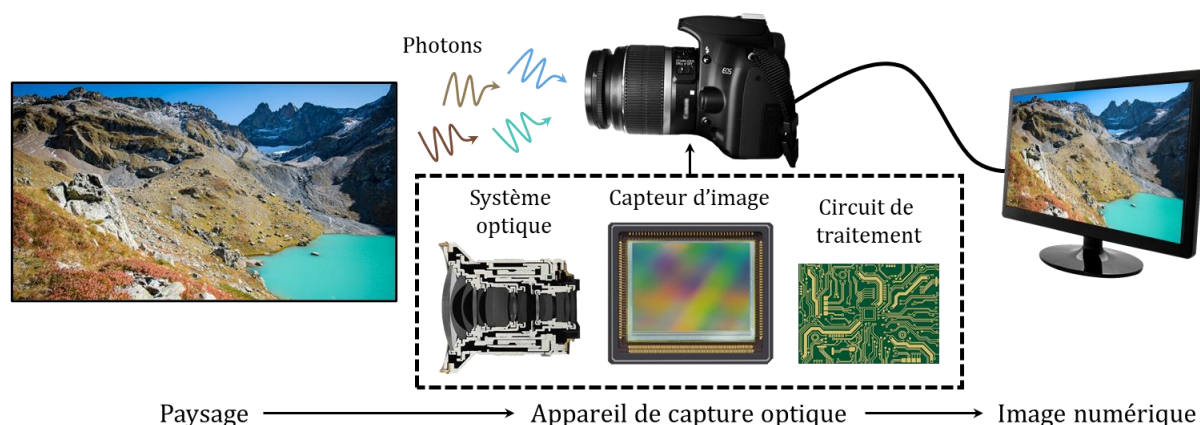


Figure 7 : Schéma de principe de l'acquisition d'une image par un appareil de capture optique [1.27.]

Pour assurer une résolution spatiale suffisante, les capteurs d'image sont composés de petites cellules élémentaires appelées « pixels » et arrangées sous forme de matrice. Chaque pixel reçoit ainsi une petite partie des photons émis par la scène à capturer et les transforme en signal électrique. La structure d'un pixel CMOS ainsi que son fonctionnement général sont détaillés dans les paragraphes suivants.

3.1.1. Structure typique d'un pixel CMOS

La Figure 8 présente la structure typique d'un pixel RVB (Rouge, Vert, Bleu) d'un capteur d'image CMOS illuminé par la face avant (FSI), en opposition aux pixels illuminés par la face arrière (BSI) qui seront présentés dans la partie 3.2.2. La lumière incidente traverse des microlentilles qui la focalisent sur des zones sensibles du silicium où elle va pouvoir être convertie en information électrique. Ces zones sensibles sont appelées photodiodes. Afin d'isoler les composantes de couleur rouge, verte et bleue d'une scène et ensuite pour pouvoir reconstituer la couleur informatiquement, des filtres colorés sont utilisés et permettent d'isoler ces composantes chromatiques. Avant d'atteindre les photodiodes, la lumière incidente doit traverser une zone où sont positionnés les niveaux métalliques (M1-M4) permettant de contacter les photodiodes et récupérer le signal électrique généré lors de l'acquisition d'une image. Ce parcours supplémentaire pour la lumière entraîne généralement la perte d'une certaine quantité de photons réfléchis ou absorbés qui n'atteignent donc pas les photodiodes, conduisant alors à une diminution de rendement global pour le pixel.

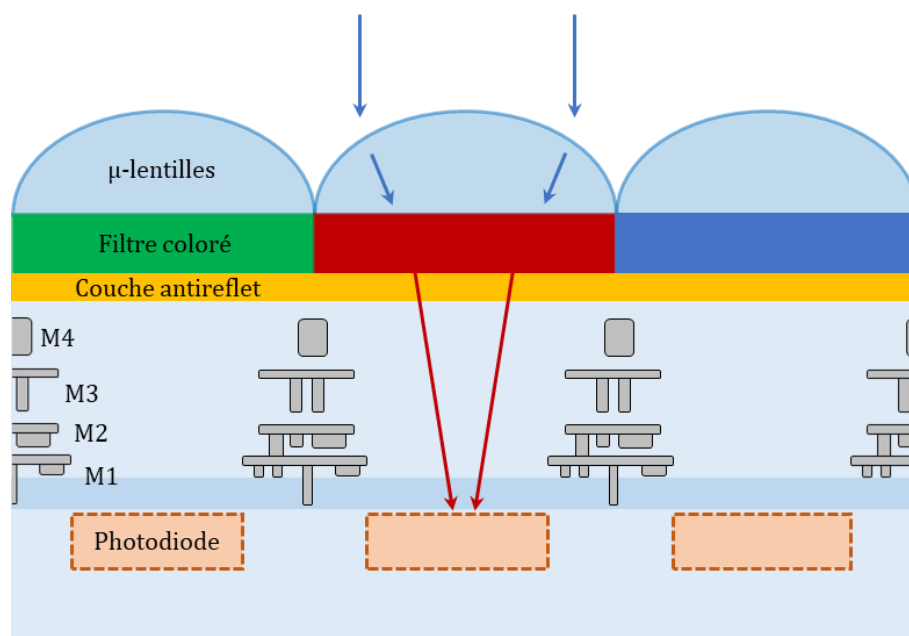


Figure 8 : Schéma d'une coupe transversale d'un capteur d'image

3.1.2. Génération des paires électrons – trous

Lorsqu'un photon atteint la photodiode et que son énergie est supérieure ou égale à l'énergie de la bande interdite du semi-conducteur, ce dernier est absorbé par le matériau et l'énergie transférée à un électron de sa bande de valence [1.28.]. L'électron passe dans un état excité et est transféré dans la bande de conduction, en laissant derrière lui une charge positive appelée trou. L'un des porteurs de la paire électron-trou alors formée pourra être ensuite collecté et transformé en signal électrique. Une illustration de ce phénomène de génération est disponible sur la Figure 9.

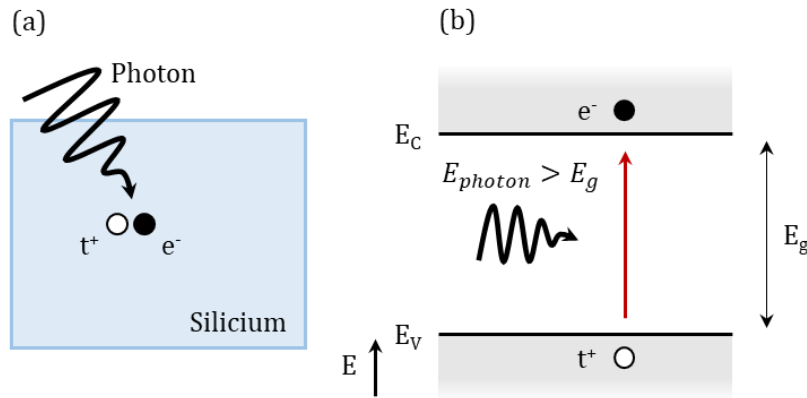


Figure 9 : Schéma de l'absorption d'un photon par le silicium (a) et diagramme énergétique correspondant (b)

Le silicium est un semi-conducteur possédant, à température ambiante, un gap de $1,12 \text{ eV}$, ce qui lui permet d'absorber efficacement des photons dans le domaine du visible (380-750 nm) et un peu moins efficacement dans le proche infrarouge (750-1100 nm). En particulier, à 532 nm, l'absorption du silicium est égale à $\alpha_{532}^{\text{Si}} = 7,7 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ [1.29.], ce qui correspond à une profondeur de pénétration des photons de $1/\alpha_{532}^{\text{Si}} = 1,3 \mu\text{m}$. Une photodiode d'épaisseur correspondante pourra donc absorber la plupart des photons incident. Dans le silicium, plus la longueur d'onde augmente, plus la profondeur de pénétration augmente également. Par conséquent, dans le proche infrarouge, la profondeur de pénétration est tellement élevée qu'elle est généralement incompatible avec les contraintes du pixel. D'autres matériaux comme le germanium et son alliage avec le silicium peuvent être alors utilisés [1.30.][1.31.].

3.1.3. La collection des porteurs de charges photogénérés

Une fois les paires électrons-trous formées, le rôle de la photodiode est de collecter et stocker soit les électrons, soit les trous photogénérés, en fonction du type de pixel fabriqué (respectivement N ou P). Dans l'industrie microélectronique, c'est généralement le pixel de type N qui est préféré car la plupart des substrats de Si utilisés sont initialement dopés p, ce qui facilite la génération d'une zone photoactive dopée n. La mobilité des électrons est également plus forte que celle des trous et les diélectriques utilisés sont généralement mieux maîtrisés. Dans cette partie, nous nous focalisons donc sur les pixels N. De façon symétrique, les pixels P fonctionnent de la même façon en inversant tous les dopages et potentiels appliqués sur les transistors.

Pour générer une photodiode de type N, une zone du silicium, initialement dopée p avec un surplus de trous, est dopée n grâce à une implantation ionique. C'est dans cette zone, illustrée en rouge sur la Figure 10, que seront collectés les électrons. Une zone dopée n adjacente à une zone dopée p dans un semi-conducteur forme une jonction PN, ainsi qu'une zone chargée à l'interface où il n'y a plus de porteurs de charges libres [1.32.]. Cette zone est appelée zone de charge d'espace (ZCE). L'annihilation des porteurs de charge libres dans la ZCE forme une différence de potentiel à l'équilibre, ainsi qu'une courbure de bande illustrée sur la Figure 11. Par conséquent, un champ électrique est induit et entraîne les électrons vers la zone dopée n.

Dans une photodiode dite pincée [1.33.][1.34.], la zone dopée n est entourée par une zone dopée p, dans toutes les directions de l'espace. Cela a la particularité de confiner les électrons dans la zone n où ils sont alors stockés. Il est important de savoir que les électrons peuvent

facilement se recombiner en particulier avec les défauts d'interface. Par exemple, en surface de la photodiode, il existe une certaine quantité de défauts d'interface entre le silicium et un éventuel empilement de diélectriques. C'est le rôle de la passivation de surface, décrite dans la partie 3.3.2 de réduire les interactions potentielles entre les électrons et ces défauts d'interface, notamment en réduisant la quantité de défauts ou en empêchant les électrons de les rejoindre. C'est également pour une question de passivation que des zones dopées p+ sont générées autour de la photodiode, proche des interfaces, afin d'accroître le champ électrique de la ZCE, diminuer sa largeur et également réduire les interactions potentielles avec les défauts.

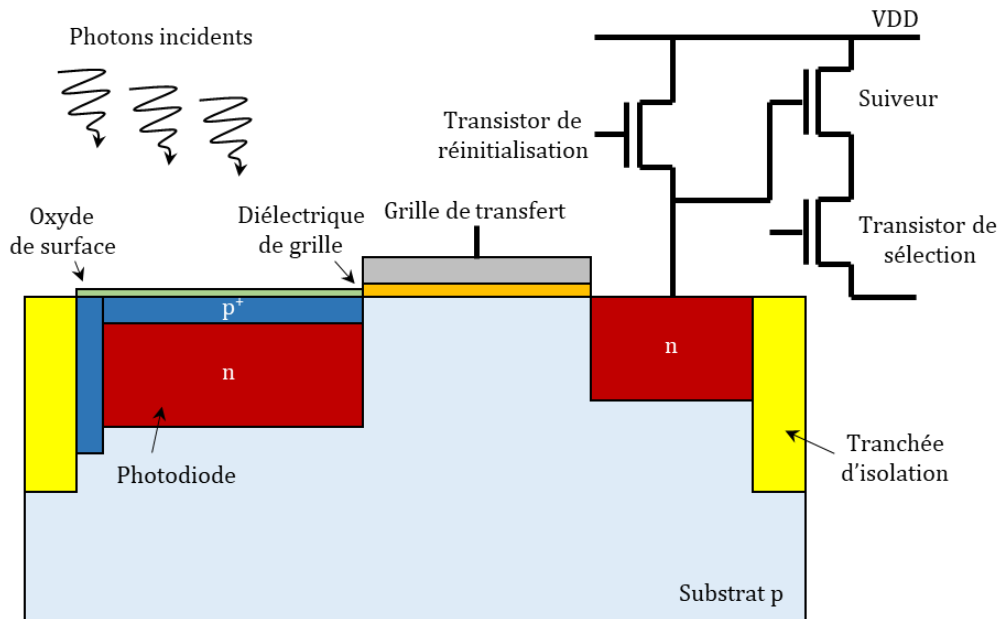


Figure 10 : Structure typique d'un pixel composé par une photodiode pincée et un circuit de lecture à 4 transistors (4T)

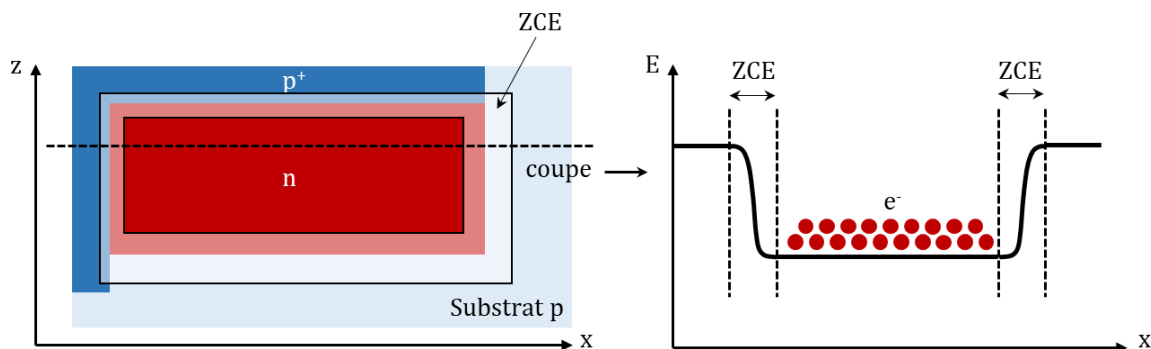


Figure 11 : Collection des électrons dans une photodiode pincée formée d'une jonction PN. La zone plus claire représente la zone de charge d'espace (ZCE)

Dans le silicium, les photons sont absorbés jusqu'à une profondeur $1/\alpha$ dépendant de la longueur d'onde. Les photons incidents peuvent alors générer des porteurs de charges à différentes profondeurs, plus ou moins proches du cœur de la photodiode :

- Si les paires électrons-trous sont directement générées dans la photodiode, les électrons n'ont alors pas besoin d'y être acheminé d'une autre façon.
- Si les paires électrons-trous sont générées dans la ZCE, le champ électrique présent séparera les porteurs et confinera l'électron dans la zone n.

- Si les paires électrons-trous sont générées dans la zone p du substrat, il est encore possible de capturer les électrons. En effet, les porteurs de charge peuvent diffuser dans le matériau semi-conducteur jusqu'à une distance appelée longueur de diffusion. En particulier, les électrons ont donc une probabilité non nulle de rejoindre la zone n s'ils sont générés à une distance inférieure à leur longueur de diffusion dans le silicium.

Dans le cas où la longueur de diffusion des électrons serait importante, par exemple avec des substrats de très bonne qualité, il n'est pas impossible que les électrons générés dans un pixel puissent diffuser vers la photodiode d'un autre pixel. Ce phénomène est appelé diaphotie électrique, ou « cross-talk » [1.35.], et induit généralement une mauvaise retranscription des couleurs et des détails par le capteur d'image, ainsi qu'une perte globale de résolution et de netteté. Ce phénomène est atténué par la présence de tranchées d'isolation entre les pixels et d'autres designs discutés dans la partie 3.2.1.

3.1.4. La conversion des charges collectées en tension

Dans un pixel 4T, le plus couramment utilisé dans l'industrie microélectronique, la zone de collection des électrons et la zone dans laquelle ils sont convertis en tension par un circuit électronique sont différentes. Il est donc nécessaire de transférer les électrons confinés dans la photodiode vers le nœud de lecture en utilisant un transistor de transfert (Figure 10). Lorsque ce dernier devient passant, un canal apparaît entre la photodiode et le nœud de lecture. Les électrons sont alors transférés vers ce dernier comme présenté sur la Figure 12.

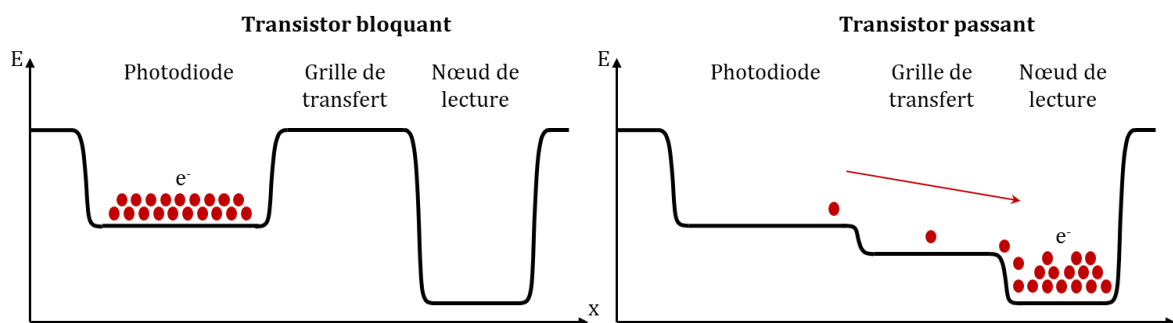


Figure 12 : Diagramme de bande du pixel 4T lorsque le transistor de transfert est bloquant et passant

Enfin, les électrons du nœud de lecture vont pouvoir être convertis en tension par un circuit à trois transistors selon les étapes suivantes :

- La quantité de charges stockées sur le nœud de lecture est convertie en tension proportionnelle à la capacité du nœud.
- Le transistor suiveur devient alors passant et permet la lecture d'une tension sur sa source, image de la tension appliquée sur sa grille par les charges dans le nœud de lecture.
- Après cette lecture, le transistor de réinitialisation devient passant et permet la réinitialisation des charges dans le nœud de lecture, en vue d'une prochaine collection d'électrons.

3.2. L'ÉVOLUTION DU PIXEL DE BASE

3.2.1. Les variations des tranchées d'isolation

Il a été rapidement expliqué plus tôt dans la partie 3.1.3 que le cross-talk entre les pixels était un phénomène récurrent dont il fallait se prémunir pour éviter la dégradation des performances des pixels. Une première solution pour atténuer le cross-talk est l'utilisation de tranchées d'isolation peu profondes ou STI (Shallow Trench Isolation) qui sont remplies d'un diélectrique empêchant la conduction des porteurs de charges vers le pixel adjacent et isolant donc les pixels les uns des autres. Les hautes qualités de substrats utilisés en microélectronique font que les STI ne sont pas toujours suffisantes car les porteurs photogénérés possèdent de fortes longueurs de diffusion. Ces derniers arrivent alors quand même à rejoindre les photodiodes voisines. Pour éviter cela, il a été introduit un nouveau type de tranchées d'isolation plus profondes appelées DTI (Deep Trench Isolation). La présence d'un diélectrique, typiquement de l'oxyde de silicium (SiO_2) à l'intérieur des STI ou DTI, implique une interface Si/ SiO_2 riche en défauts qui peut soit réduire l'efficacité quantique du pixel en capturant les porteurs de charges, soit générer eux-mêmes des porteurs de charge supplémentaires qui vont alors nourrir un courant parasite, appelé courant d'obscurité, et décrit plus loin dans la partie 3.3.1 [1.40].

Pour réduire l'impact de ces défauts d'interface, une première solution, initialement illustrée sur la Figure 10, est de rajouter une implantation plus importante de type P autour du DTI appelée SWI (SideWall Implantation). Au niveau de la photodiode, cette implantation présente les mêmes avantages que la zone p+ de la photodiode pincée, en augmentant le champ électrique de la ZCE et diminuant sa taille pour réduire les interactions entre la photodiode et l'interface. Hors de la photodiode, cette zone enrichie en trous permet notamment de recombinaison une partie des électrons qui pourraient être émis par l'interface DTI/Si et donc réduire le courant d'obscurité. Une illustration des trois tranchées d'isolation discutées jusqu'à présent est donnée sur la Figure 13.

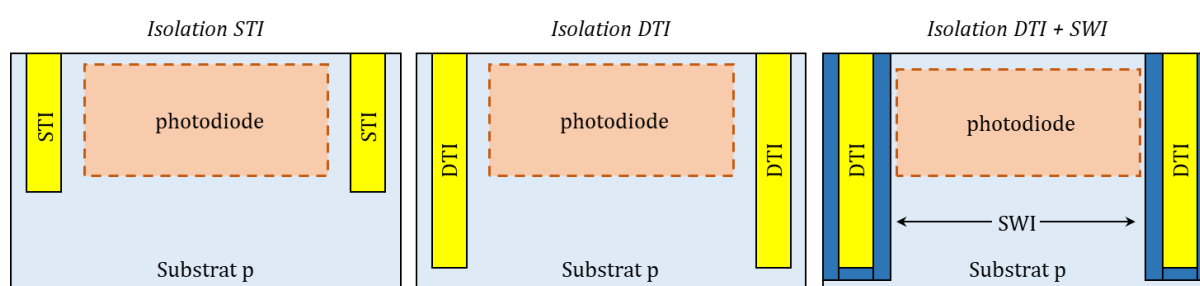


Figure 13 : Schéma des tranchées d'isolation STI, DTI et DTI+SWI [1.27.]

Une quatrième solution très efficace est l'utilisation de tranchées profondes dites capacitives CDTI (Capacitive Deep Trench Isolation) [1.41]. Contrairement aux DTI qui sont remplies d'un diélectrique, les CDTI possèdent un cœur conducteur, généralement en polysilicium, entouré par un diélectrique (Figure 14 (a)). L'utilisation du polysilicium est liée à une contrainte de la fabrication microélectronique. En effet, l'utilisation de matériaux métalliques serait avantageuse par rapport au polysilicium car ces derniers présentent généralement de bonnes propriétés réfléchives qui pourraient empêcher le cross-talk entre pixels, lié non pas aux électrons mais aux photons non absorbés dans la première photodiode. Les métaux sont néanmoins à éviter lors de ces étapes de fabrication, car il subsiste encore de forts budgets

thermiques qui peuvent les faire diffuser dans le pixel, ce qui aurait tendance à tuer la durée de vie des porteurs photogénérés et donc l'efficacité de la photodiode (3.4.2). Une solution de remplacement utilisée chez STMicroelectronics est une architecture dite « core-oxide », où un cœur d'oxyde est rajouté dans le polysilicium pour améliorer les propriétés optiques réfléchives des CDTI (Figure 14 (b)). Il est également important de noter que les CDTI peuvent s'étendre en profondeur jusqu'à la face arrière pour les pixels BSI (3.2.2) ou jusqu'à un autre diélectrique préalablement enterré pour des applications face avant sur substrat SOI (Silicon On Insulator) [1.42.]. Cela permet ainsi une isolation totale des pixels entre eux et la disparition d'un potentiel cross-talk lié aux porteurs photogénérés.

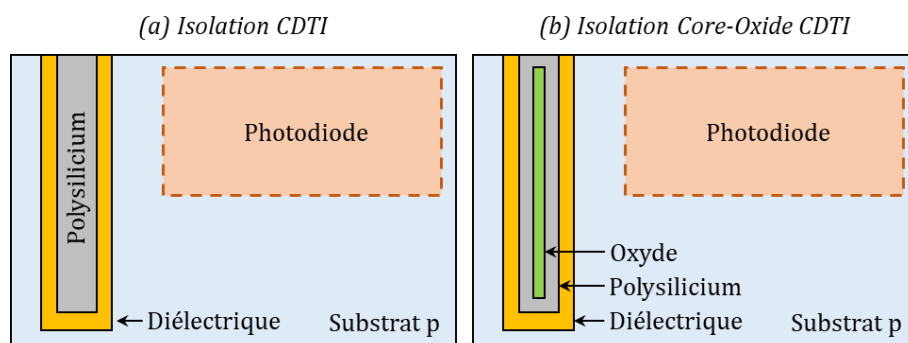


Figure 14 : Schéma des tranchées d'isolation capacitive CDTI standard (a) et « core-oxide » (b)

Les CDTI forment une structure MIS (Métal Isolant Semi-conducteur) et présentent par conséquent les mêmes propriétés [1.32.] (Ch.2 P2 2.1). En particulier en appliquant une tension sur le polysilicium, il est possible de former un champ électrique dans le silicium proche du diélectrique et d'attirer ou repousser les porteurs de charges vers l'interface en fonction du potentiel appliqué :

- En appliquant une tension négative, les électrons sont repoussés de l'interface et les trous y sont accumulés. Pour un silicium dopé p, ce régime s'identifie sous le terme de régime d'accumulation. Dans le cas des photodiodes de type N présentées jusqu'à présent, ce régime est idéal car il empêche la recombinaison des électrons à l'interface du CDTI et il permet de réduire le courant d'obscurité en passivant les défauts d'interface et en annihilant les potentiels électrons émis [1.41.].
- En appliquant une tension positive, ce sont cette fois-ci les électrons qui sont attirés vers l'interface. Il existe deux régimes qui dépendent du potentiel appliqué. Le premier est le régime de déplétion à faible tension positive où les trous commencent à désertir l'interface. Le second est le régime d'inversion à plus forte tension lorsque la forte accumulation d'électrons à l'interface a compensé le dopage p initial du substrat. Ces deux régimes sont néfastes pour les pixels N lors de la capture des électrons et ils réduisent grandement leur efficacité quantique. Ils augmentent également grandement le courant d'obscurité en permettant aux défauts d'interface d'émettre des électrons parasites vers la photodiode. Hors collecte des électrons, il est tout de même possible d'utiliser le canal formé en inversion de la même façon que le transistor de transfert et faire passer les électrons de la photodiode vers un autre emplacement [1.27.].

Les CDTI permettent d'apporter des solutions efficaces à plusieurs problèmes inhérents aux dispositifs de capture d'image. C'est pour cette raison qu'ils sont largement utilisés chez

STMicroelectronics. Ils requièrent néanmoins l'application d'un potentiel supplémentaire par rapport aux DTI, ce qui entraîne une consommation énergétique significative. Il peut cependant être envisageable de remplacer le diélectrique du DTI par un diélectrique suffisamment chargé pour accumuler les porteurs majoritaires à l'interface sans avoir besoin de passer par un potentiel externe. C'est le cas notamment de travaux menés récemment chez STMicroelectronics en utilisant des nitrures chargés positivement, et par conséquent, des photodiodes de type P [1.43].

3.2.2. L'illumination face arrière (BSI)

L'évolution croissante de la demande mondiale pour les technologies de capteurs d'images CMOS au fil des années a provoqué une course à la miniaturisation des pixels afin d'augmenter leur densité surfacique d'intégration sur une puce. Cette miniaturisation entraîne notamment deux problèmes significatifs :

- Le signal reçu individuellement par chaque pixel est de plus en plus faible, ce qui provoque une réduction du ratio signal sur bruit (S/N). Dans les pixels illuminés en face avant FSI (Front-Side Illuminated), la présence des lignes métalliques entre la microlentille et la photodiode limite la fenêtre optique accessible des photons pour atteindre la photodiode. Le facteur de remplissage FF (Fill Factor) est alors réduit et une partie croissante des photons reçus est perdue.
- Les zones de stockage des charges perdent également en volume et donc en capacité, ce qui peut poser des problèmes sous fort éclairage si les porteurs photogénérés entraînent une saturation du pixel.

Ces deux problèmes majeurs ont conduit au développement d'un nouveau type de pixel éclairé par la face arrière BSI (Back-Side Illuminated) présenté au côté d'un pixel FSI sur la Figure 15 [1.44.][1.45.][1.46.]. Dans un pixel BSI, toutes les lignes métalliques sont en dessous de la zone photosensible et n'entravent donc pas le chemin optique des photons. Par conséquent, la zone photosensible gagne en volume et permet la photogénération d'une quantité plus importante de porteurs de charges.

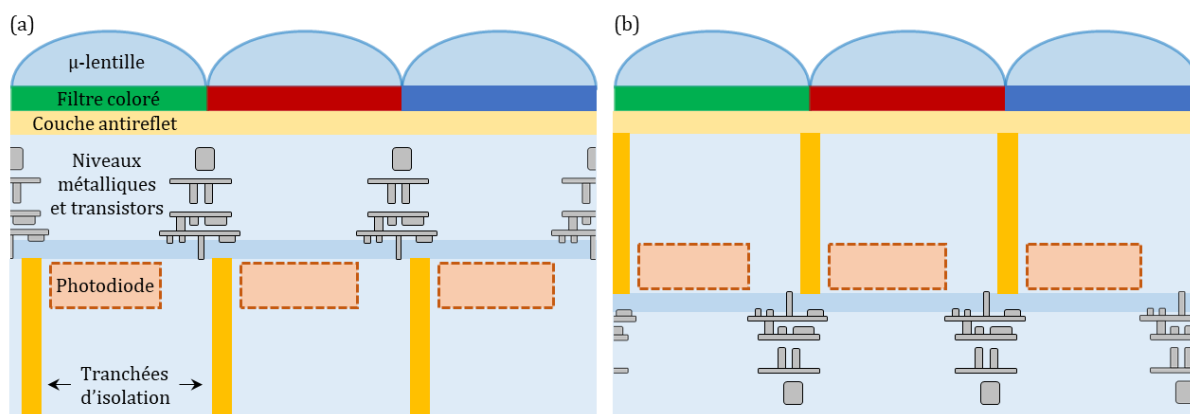


Figure 15 : Schéma d'un pixel avec illumination face avant FSI (a) et illumination face arrière BSI (b)

La fabrication des pixels BSI est un défi d'ingénierie et nécessite l'intervention de deux wafers de silicium. Un premier wafer sur lequel a été fabriqué les zones actives et les interconnexions métalliques doit être retourné et collé sur un second wafer, qui joue le rôle de support. Le double wafer est ensuite aminci, du côté du produit, jusqu'à atteindre la zone active

des pixels. Enfin sont rajoutées les couches de passivation, antireflet, filtres colorés et microlentilles pour atteindre le résultat final fonctionnel.

3.3. L'IMPACT DE LA PASSIVATION DE SURFACE SUR LE COURANT D'OBSCURITÉ

Les performances des capteurs d'image CMOS peuvent être mesurées par différents paramètres (efficacité quantique, facteur de conversion, etc.). Dans cette partie nous nous focalisons sur le courant d'obscurité afin d'introduire l'importance du contrôle de la qualité de passivation, qui peut avoir un impact important sur ce courant.

3.3.1. Le courant d'obscurité

Le courant d'obscurité I_{dark} , mesuré en h+/s ou en e-/s est un faible courant parasite qui peut être mesuré dans un pixel en l'absence d'illumination. Ce courant peut impacter les performances des dispositifs de capteurs d'image et réduire la qualité finale des clichés s'il est trop élevé. L'origine du courant d'obscurité provient de courants de fuite dus généralement à la présence de défauts cristallins dans la maille du silicium, de contaminants métalliques ou de défauts à l'interface entre le silicium et un autre médium. En particulier, les différentes interfaces (face avant et arrière du wafer, CDTI, etc.) sont sujets à de nombreuses imperfections qui forment alors des niveaux énergétiques dans la bande interdite du silicium suivant la théorie Shockley-Read Hall (SRH) décrite plus en détail dans le chapitre suivant (Ch.2 P1 3.1.3). Ces niveaux énergétiques additionnels facilitent la génération thermique de porteurs de charges qui vont ensuite pouvoir être collectés par la photodiode de la même façon que les porteurs de charge photogénérés. Il est alors facile de comprendre que le courant d'obscurité est sensible à la température et que le refroidissement des capteurs d'image peut être une solution pour limiter son impact (Figure 16). Une seconde solution très couramment utilisée est la passivation des interfaces décrite dans la partie 3.3.2.

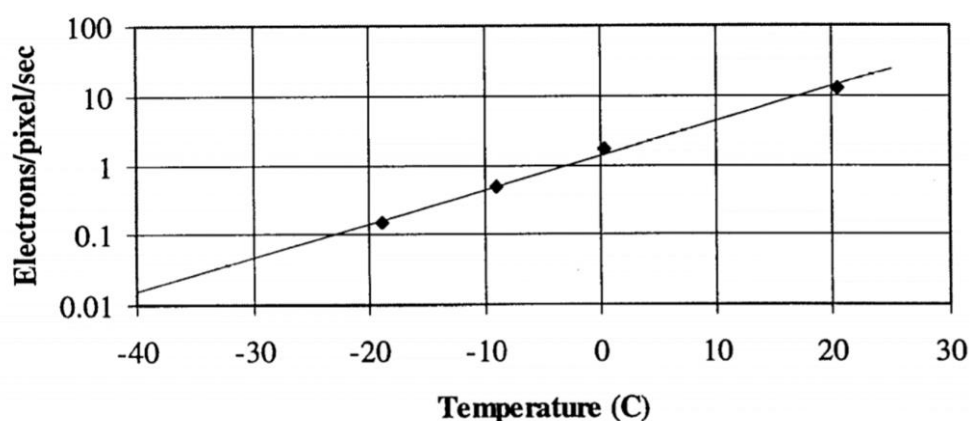


Figure 16 : Courant d'obscurité en fonction de la température (Kodak, KAF-0401)

Deux contributions existent pour le courant d'obscurité induit par la génération thermique de porteurs de charges :

- Le courant de génération situé au niveau des ZCE de la photodiode et lié aux défauts dans le volume du silicium

- Le courant de génération situé au niveau des différentes interfaces et lié aux défauts d'interface

Le courant de génération situé au niveau des ZCE de la photodiode est donné par l'expression suivante [1.48.] :

$$J_{gen}^{ZCE} = \int_0^w qG(E_t)dx = q \frac{n_i}{\tau_g} w \quad (1.1)$$

où G et le taux de génération des paires électrons-trous, E_t le niveau énergétique des défauts dans le gap du silicium, τ_g le temps de génération des électrons et w la largeur de la ZCE donnée par :

$$w = \sqrt{\frac{2\varepsilon_{Si}\varepsilon_0(V_{bi} - V)}{q} \cdot \left(\frac{N_A + N_D}{N_A N_D}\right)} \quad (1.2)$$

où ε_{Si} est la constante diélectrique du silicium, V_{bi} est le potentiel interne de diffusion, N_A et N_D sont les concentrations respectives de dopants de la zone p et la zone n.

Dans les faits, les procédés de fabrication ont été améliorés avec le temps et la génération de défauts dans le volume du silicium a grandement diminué. La contribution du courant de génération dans les ZCE au courant d'obscurité est donc aujourd'hui minimisé par rapport à la contribution des interfaces, particulièrement pour les petits pixels qui limitent la taille de la photodiode et de sa ZCE. Le courant de génération situé au niveau des interfaces apporte donc, quant à lui, une contribution significative au courant d'obscurité [1.48.] :

$$J_{gen}^{it} = \int_{E_V}^{E_C} qG(E_{it})dE_{it} = q \frac{n_i^2}{\tau_{it}} \quad (1.3)$$

où E_{it} est le niveau énergétique des défauts d'interface et τ_{it} le temps de génération des électrons à l'interface.

Le courant d'obscurité est proportionnel au temps d'intégration. Une mesure commune du courant d'obscurité sur un pixel est donc effectuée à température fixe en mesurant le signal d'un pixel dans le noir à différents temps d'intégration. Pour chaque point de mesure, le signal est moyenné sur plusieurs acquisitions afin de minimiser les bruits temporels. Un exemple de courbe ainsi obtenue est présenté sur la Figure 17. Le courant d'obscurité est alors déterminé en mesurant la pente de cette courbe suivant l'équation suivante :

$$I_{dark} = \frac{q}{CVF} \times \frac{V_{long} - V_{court}}{t_{long} - t_{court}} \quad (1.4)$$

où q est la charge élémentaire et CVF le facteur de conversion du pixel qui décrit sa capacité à convertir les charges capturées en tension de mesure.

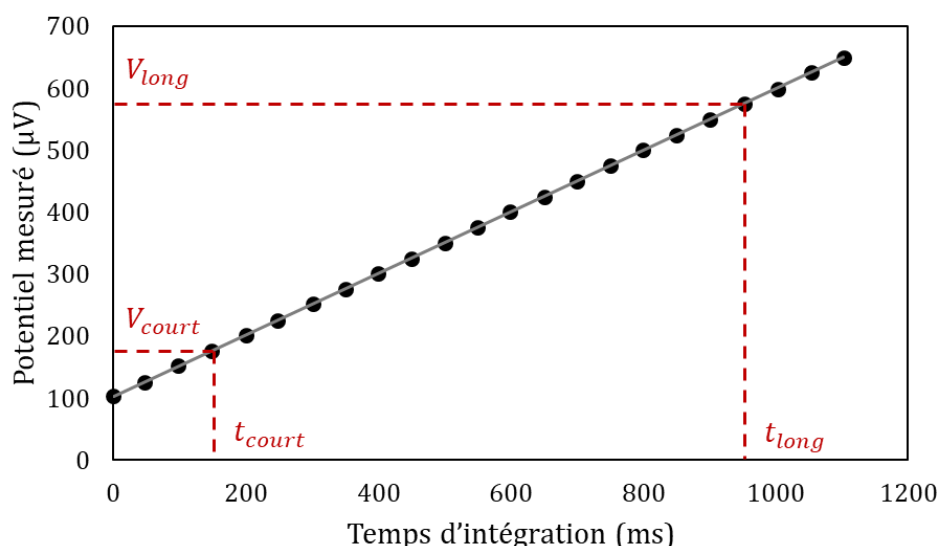


Figure 17 : Exemple de mesure de courant d'obscurité [1.27.]

Le courant d'obscurité présente deux inconvénients principaux qui dépendent de sa valeur plus ou moins élevée :

- Les faibles et moyens courants d'obscurité limitent la plage dynamique des tensions accessibles pour un pixel. En effet, la tension minimale de fonctionnement du pixel ne peut pas descendre en dessous de la tension générée par le courant d'obscurité.
- Les forts courants d'obscurité provoquent un phénomène appelé pixels blancs ou pixels chauds. C'est-à-dire que certains pixels de la matrice apparaissent lumineux ou blancs sur l'image générée car le signal émis par ces derniers est beaucoup plus fort que celui des pixels voisins. Un exemple d'image prise dans le noir avec des pixels blancs est présentée sur la Figure 18. Les pixels blancs ont donc tendance à grandement diminuer la qualité globale de l'image s'ils sont conservés tels quels. Certains procédés de traitement d'image permettent notamment de corriger ces pixels défectueux en interpolant les couleurs, au détriment de la résolution spatiale.



Figure 18 : Image prise avec un capteur de STMicroelectronics montrant des pixels blancs

Si le courant d'obscurité est un paramètre essentiel permettant de décrire la qualité d'un capteur d'image CMOS, sa valeur n'est accessible qu'en toute fin de ligne de production. Dès lors, de potentiels problèmes détectés à ce niveau peuvent avoir été causés par des étapes de

production effectuées bien plus tôt, et donc potentiellement impacter des centaines de plaques. Un exemple public récent d'un problème détecté trop tard chez TSMC sur des dispositifs CMOS a provoqué des centaines de millions de dollars de pertes pour l'entreprise [1.47.]. Le risque supplémentaire étant une perte de confiance des clients et des retards de livraisons significatifs.

3.3.2. La passivation des interfaces

Pour réduire le courant d'obscurité lié aux problématiques d'interfaces décrites précédemment, il est nécessaire de passiver les interfaces, c'est-à-dire de réduire leur taux global de génération des porteurs de charge. Pour cela, deux voies sont accessibles et peuvent être empruntées en parallèle :

- La réduction de la densité d'états d'interface.
- La neutralisation des états d'interface par l'accumulation de porteurs de charge.

La première voie se caractérise par le terme de « passivation chimique » et la seconde par la « passivation par effet de champ » [1.49.].

• La passivation chimique

La passivation chimique consiste à réduire le taux de génération des porteurs de charges à l'interface entre le silicium et un diélectrique en limitant la densité de défauts qui y sont présents. Pour cela, il est possible d'optimiser les conditions de dépôt et la composition du diélectrique pour que l'interface se forme avec moins de défauts. Dans le chapitre 3, nous verrons par exemple que la génération d'un oxyde de silicium grâce à une oxydation humide permet de réduire d'une décade la densité de défauts d'interfaces par rapport à un oxyde de silicium généré sous atmosphère sèche. Une fois le diélectrique déposé, des recuits non oxydants à basse température sous atmosphère spécifique peuvent venir compléter la passivation chimique. En particulier, l'hydrogène est un élément qui diffuse très bien dans le silicium quel que soit la température. Ce dernier peut notamment occuper les liaisons pendantes du silicium à la surface et donc réduire la densité de défauts et d'états accessible dans sa bande interdite (Figure 19).

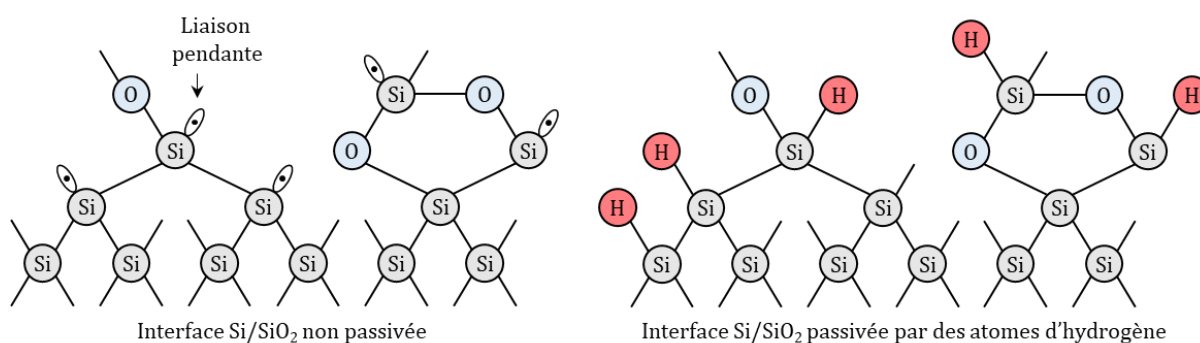


Figure 19 : Passivation des liaisons pendantes d'une interface Si/SiO₂

La Figure 20 présente un schéma de la passivation chimique d'une interface silicium-diélectrique. À gauche l'interface non passivée présente une densité de défauts importante qui peut notamment être la cause de la génération d'un courant d'obscurité significatif et la diminution de l'efficacité quantique du dispositif fabriqué. Après passivation chimique, à droite, la densité d'états accessibles dans la bande interdite du silicium est réduite et, par la même occasion, le taux de génération de porteurs de charges par l'interface.

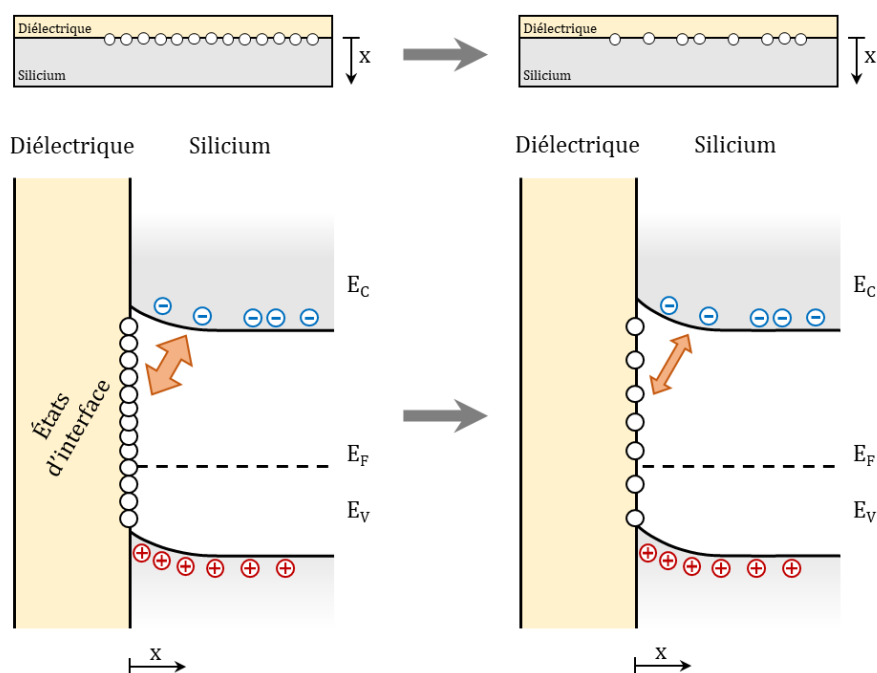


Figure 20 : Schéma du mécanisme de passivation chimique d'une interface Si-p / diélectrique

• La passivation par effet de champ

La passivation par effet de champ consiste à agir sur le taux de génération des porteurs de charge en occupant les états énergétiques d'interface par des porteurs accumulés. Cette accumulation peut se faire par l'application d'un potentiel, comme dans les CDTI (cf. 3.2.1), par le dépôt de charges à la surface du diélectrique (Ch.2 P2 2.2.2), ou par l'utilisation de diélectriques chargés [1.49.]. Cette dernière solution est préférée car elle est stable dans le temps et ne consomme pas d'énergie lors du fonctionnement du dispositif. Ainsi, certains diélectriques comme l'alumine (Al_2O_3) présentent une forte densité de charges négatives et permettent l'accumulation de trous à son interface dans des substrats de silicium dopés p.

Il est intéressant de noter que la plupart des défauts situés au-dessus du niveau de Fermi dans la bande interdite du silicium sont généralement vides d'électrons. Un électron de la bande de conduction à proximité peut alors être capturé par ce dernier. De manière opposée, la plupart des défauts situés en-dessous du niveau de Fermi sont remplis par des électrons. Ces derniers peuvent alors être émis, ce qui revient à capturer un trou dans la nomenclature présentée jusqu'alors. Par conséquent, dans un substrat de silicium dopé p, l'accumulation des trous à l'interface avec un diélectrique a deux effets illustrés sur la Figure 21 :

- Les trous attirés à l'interface occupent les niveaux de défaut accessibles dans la bande interdite du silicium. Dès lors, ces défauts ne peuvent plus être impliqués dans les processus de génération de porteurs. De plus, la couche de trous accumulés réduit grandement la longueur de diffusion des électrons à l'interface. Des électrons générés par les défauts non passivés ont alors tendance à se recombiner très rapidement avec un trou, plutôt que de diffuser jusqu'à la zone de stockage de la photodiode.
- Les charges dans le diélectrique forment un fort champ électrique et une ZCE à la surface du silicium. Les paires électrons-trous photogénérées sont alors immédiatement séparées et les électrons envoyés vers le substrat où ils pourront diffuser vers la zone de collecte de la

photodiode. La probabilité que les électrons se recombinent à l'interface est ainsi diminuée et l'efficacité quantique dans la zone de la photodiode est améliorée.

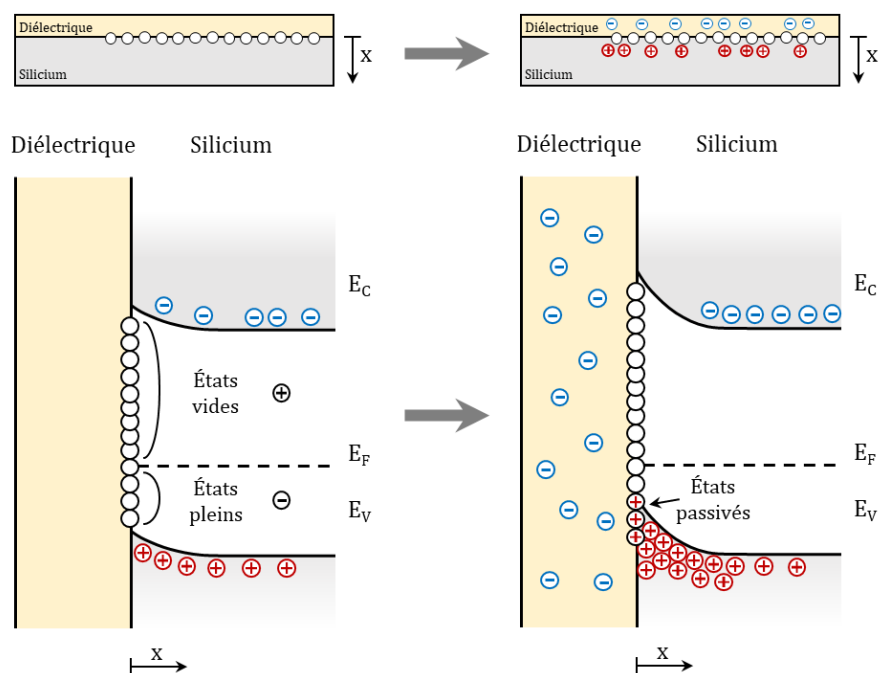


Figure 21 : Schéma du mécanisme de passivation par effet de champ d'une interface Si-p / diélectrique

Dans les faits, il a été industriellement montré que la passivation par effet de champ avait un impact bien plus important sur le courant d'obscurité que la passivation chimique [1.49.]. Il reste néanmoins intéressant de les prendre toutes deux en compte. Dans ces travaux de thèse, l'impact de la passivation chimique et de la passivation par effet de champ sur le signal de photoluminescence est étudié. Les résultats principaux sont présentés dans le chapitre 3.

Comme décrit dans cette partie, ce sont les porteurs de charge générés aux interfaces qui nourrissent principalement le courant d'obscurité. Ainsi le développement d'une métrologie capable de caractériser les interfaces pourrait permettre de prédire bien plus tôt dans la ligne de production, des fluctuations avec de forts impacts futurs sur le courant d'obscurité. C'est notamment l'un des objectifs principaux de cette thèse, par le biais de l'évaluation de la technique de photoluminescence, récemment implémentée chez STMicroelectronics, et l'étude de sa sensibilité à la passivation des interfaces.

3.4. LES IMPURETÉS MÉTALLIQUES ET LEURS CONSÉQUENCES

La qualité des interfaces n'est pas le seul paramètre influençant significativement les performances des capteurs d'images. Bien que tendant à s'atténuer avec l'amélioration de l'ultrapropreté des différents procédés de fabrication, de la génération du lingot de silicium jusqu'au dernier traitement thermique, la contamination métallique est encore aujourd'hui un problème sur lequel il est nécessaire de porter une vigilance permanente. En effet, il existe toujours un risque que des espèces métalliques soient introduites involontairement à n'importe quelle étape de la ligne de production, lorsque l'une des faces du substrat est exposée, avec des impacts plus ou moins significatifs sur le dispositif final. Dans cette partie, sont expliquées les sources les plus courantes de contamination métallique sur plaques de silicium ainsi que leurs impacts sur le fonctionnement des produits.

3.4.1. L'origine de la contamination métallique des wafers de silicium

La surface d'un wafer de silicium fraîchement polie ou obtenue par épitaxie présente une certaine quantité de liaisons pendantes. Comme expliqué dans la partie précédente, ces liaisons peuvent être saturées par des atomes d'hydrogène dans le cadre de la passivation chimique de surface, mais elles peuvent aussi attirer d'autres types d'atomes comme des contaminants métalliques. Même sous atmosphère contrôlée, le silicium en contact avec l'air ambiant a tendance à former une couche d'oxyde en surface qui n'est généralement pas suffisante pour empêcher les interactions avec les atomes extérieurs.

Le tableau périodique de la Figure 22 présente l'ensemble des éléments métalliques utilisés ou susceptibles d'être utilisés en microélectronique, ainsi que certaines des applications dans lesquelles ils peuvent intervenir [1.50.]. Il existe de nombreuses sources possibles pour ces contaminants métalliques lors de la fabrication de dispositifs à base de silicium. Celles-ci peuvent être divisées selon trois mécanismes différents : les contaminations en phase solide, en phase liquide et en phase gazeuse [1.51.].

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	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn						
		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb								

Oxyde de grille (forte constante diélectrique)
 Substrat (en remplacement du Silicium)
 Siliciures, métallisation, interconnexions et barrières ...
 Mémoires non volatiles (FRAM-MRAM)
 Au dessus des circuits intégrés (transparent, piézoélectrique)
 Equipements, fluides ...

Figure 22 : Ensemble des éléments métalliques utilisés ou susceptibles d'être utilisés en microélectronique, ainsi que leurs principales applications [1.50.].

- **Contamination en phase solide**

La contamination métallique en phase solide d'un wafer de silicium peut se produire lors de n'importe quel contact mécanique du wafer avec un métal (bras articulé de manipulation, pipette, support de mesure, etc.). La pulvérisation et l'implantation ionique peuvent également introduire des contaminants indésirables dans le volume du silicium et provoquer, en outre, différents types de défauts intrinsèques et d'amas de défauts. En raison des différents degrés de dureté des métaux de transition, une contamination mécanique peut donner lieu à des distorsions du réseau cristallin dans la région proche de la surface. Ce phénomène apparaît préférentiellement si le métal est plus dur que le silicium. Cette déformation de la surface peut alors entraîner la formation de dislocations et de défauts d'empilement dans le wafer de silicium lors d'un traitement thermique ultérieur. Les dislocations ont alors tendance, à leur tour, à provoquer des effets de piégeage indésirables (« gettering effect ») d'autres contaminants métalliques.

- **Contamination en phase liquide**

La contamination en phase liquide peut se produire lors de tout contact de la plaque de silicium avec des liquides contaminés, notamment des solutions destinées à leur nettoyage. Dans la ligne de production, ces problèmes surviennent en particulier lorsque différentes plaques, à différents stades de production, passent plusieurs fois sur le même équipement et dans le même bain de nettoyage.

La ségrégation électrochimique des métaux de transition sur les surfaces des wafers de silicium dépend essentiellement de leur électronégativité relative à celle du silicium. Celles-ci sont données dans le Tableau 1. En particulier les métaux de transition avec une électronégativité supérieure à celle du silicium (> 1,8 r.u.), en gras dans le Tableau 1, vont avoir préférentiellement tendance à se fixer sur la surface des wafers. Par ailleurs, cette propriété de ségrégation des impuretés métalliques sur wafer de Si peut être utilisée pour la purification des bains de nettoyage, en y insérant une grande quantité de plaques avec des surface d'interaction accrues (e.g. forte densité de micro-rayures).

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
1.3	1.5	1.6	1.6	1.5	1.8	1.8	1.8	1.9	1.6
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
1.3	1.4	1.6	1.8		2.2	2.2	2.2	1.9	1.7
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
1.1	1.3	1.5	1.7	1.9	2.2	2.2	2.2	2.3	1.9

Tableau 1 : Electronégativités en unité relative (r.u.) des métaux de transition. Les métaux en gras sont ceux avec une électronégativité supérieure à celle du silicium [1.51.]

- **Contamination en phase gazeuse**

La contamination en phase gazeuse des wafers de silicium par des métaux de transition peut avoir lieu au cours de divers procédés se produisant tout au long du processus de fabrication. En particulier, les causes les plus courantes de contamination sont associées à l'oxydation ou la diffusion dans les fours, la gravure par plasma, l'implantation ionique, le dépôt chimique en phase gazeuse, ainsi que les procédés d'évaporation et de pulvérisation pour la formation de contacts métalliques. Les impuretés métalliques peuvent être présentes en phase gazeuse (e.g. dans

l'atmosphère du four) ou peuvent être pulvérisées à partir de tout métal présent à l'intérieur de l'équipement pendant le processus (e.g. dans un équipement d'implantation ionique). Dans les équipements de traitement thermique, les plaques ne sont généralement pas traitées individuellement les unes des autres, mais par groupements de lots pouvant aller jusqu'à 200 wafers à la fois dans certains fours. Dès lors, si l'une de ces plaques est contaminée, il est possible qu'une partie du contaminant s'évapore de la surface et contamine d'autres wafers, ainsi que l'atmosphère du four. Pour cette raison, des wafers sacrificiels appelés « dummies » peuvent être utilisés pour séparer les plaques entre elles et limiter ces effets de cross-contamination.

3.4.2. La conséquence d'une contamination sur le fonctionnement des dispositifs

Dans le volume du silicium, les métaux de transition introduits involontairement dans la ligne de production peuvent être identifiés sous deux formes distinctes à la suite d'un recuit thermique :

- **Forme dissoute** où les atomes métalliques sont positionnés en site interstitiels ou substitutionnel dans la maille du silicium.
- **Forme précipitée** où les atomes métalliques ont formé des regroupements ou agrégats au sein du cristal de silicium.

La forme préférentielle d'un contaminant métallique dans le silicium dépend non seulement de sa nature chimique, mais également des températures et vitesses de refroidissement exercées sur le wafer durant le recuit thermique. Il est intéressant de noter que l'impact de ces deux formes sur le fonctionnement des dispositifs est équivalent [1.51.]. Néanmoins, les mécanismes physiques qui entrent en jeu sont différents et seront donc discutés indépendamment dans les paragraphes suivants.

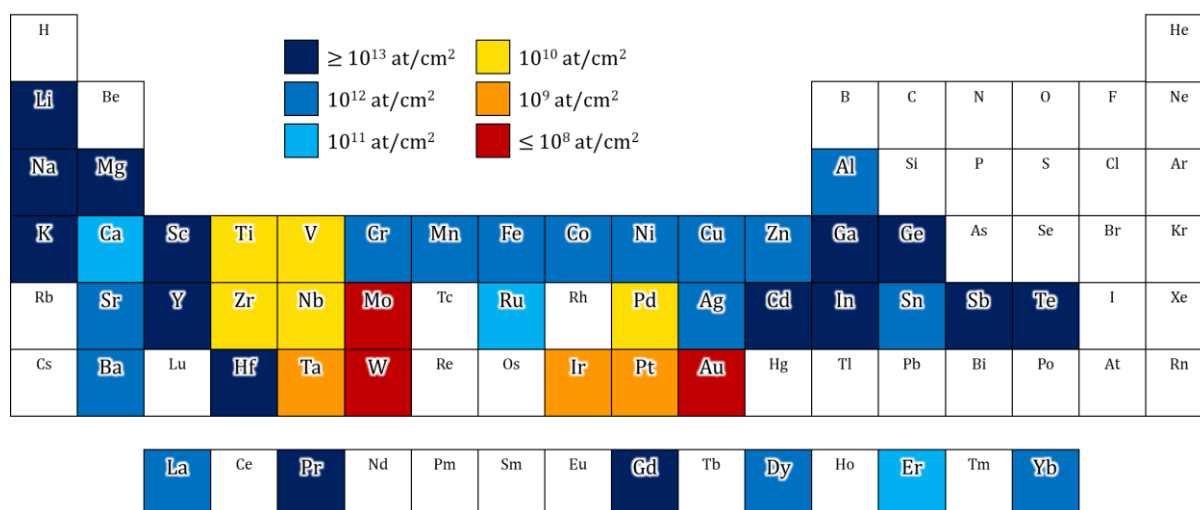


Figure 23 : Estimation du niveau de contamination minimum avant impact significatif sur le fonctionnement des dispositifs [1.50.][1.53.].

Tous les éléments métalliques ne présentent pas les mêmes seuils de dangerosité dans le silicium. Ces derniers dépendent également de la technologie du produit en question. Les SPAD (Single Photon Avalanche Photodiode) par exemple sont connus pour être extrêmement sensibles à la contamination métallique [1.52.]. De façon qualitative, il peut être suggéré qu'un seul atome métallique introduit involontairement en FEOL est suffisant pour empêcher le pixel SPAD de fonctionner. Pour les technologies de capteur d'image, une estimation des niveaux de

contamination acceptables pour chaque métal est proposée sur la Figure 23 [1.50.][1.53.]. Ces derniers sont cependant optimistes et peuvent aujourd’hui être revus à la baisse. En effet, les technologies ont beaucoup évolué ces dernières années avec la réduction en taille des pixels. De plus, les fabricants gardent ces informations secrètes car elles sont difficilement accessibles et présentent des enjeux économiques majeurs.

- **Les métaux de transitions dissouts dans le silicium**

Les métaux de transition dissouts dans le silicium sont électriquement actifs. C’est-à-dire qu’ils forment des niveaux énergétiques profonds dans sa bande interdite, donneurs et/ou accepteurs. Ces derniers peuvent être impliqués dans les processus de recombinaison des paires électrons-trous, ou simplement capturer des porteurs de charge se déplaçant à proximité. Dans un capteur d’image CMOS, certains porteurs de charges ne pourront alors pas atteindre la zone active de la photodiode, ce qui induit une réduction du rendement du dispositif contaminé. Si le degré de contamination est assez important, les niveaux accepteurs et donneurs formés peuvent également altérer le dopage du dispositif et donc les niveaux de fonctionnement globaux suivant lesquels il a été initialement conçu.

La section efficace de capture des impuretés métalliques dissoutes « σ » est un paramètre qui décrit la capacité ou la probabilité d’une impureté métallique à capturer un porteur de charge entrant dans son champ d’action [1.54.]. Plus la section efficace de capture est élevée, plus les propriétés électriques du dispositif contaminé seront détériorées. En particulier, une forte section efficace de capture entraîne une sévère réduction de la durée de vie des porteurs de charge minoritaires. À faible injection lumineuse, typiquement dans le domaine de fonctionnement des dispositifs de capture d’image CMOS, la durée de vie de recombinaison des porteurs minoritaire « τ_0 » avec un niveau énergétique en particulier est donné par :

$$\tau_0 = \frac{1}{\sigma N_t v_{th}} \quad (1.5)$$

où v_{th} est la vitesse thermique des porteurs de charge et N_t la concentration des niveaux énergétiques formés par les métaux de transition. Pour un substrat dopé p ou n, σ est remplacé respectivement par la section efficace de capture des électrons σ_n ou celle des trous σ_p .

De manière complémentaire, les métaux de transition dissouts dans le silicium peuvent également générer des porteurs de charges libres et donc nourrir le courant d’obscurité des capteurs d’image CMOS. Le courant de génération associé est donné par [1.55.] :

$$J_{gen}^{tm} = q(E_t - E_F)AN_t \frac{e_n e_p}{e_n + e_p} \quad (1.6)$$

où $E_t - E_F$ est la différence d’énergie entre le niveau formé par le contaminant métallique et le niveau de Fermi, A est l’aire du dispositif et $e_{n/p}$ correspond respectivement au taux d’émission thermique des électrons et des trous, inversement proportionnel à la durée de vie correspondante donnée par l’équation (1.5).

- **Les précipités métalliques dans le silicium**

Les précipités métalliques dans le silicium ne sont pas inclus dans sa maille cristalline sous forme interstitielle ou substitutionnelle et ne forment donc pas de niveaux énergétiques actifs dans sa bande interdite. Néanmoins, la détérioration des dispositifs reste similaire aux métaux de transition dissouts. En effet, les précipités réduisent la longueur de diffusion des porteurs minoritaires, directement associée à leur durée de vie, et renforcent le courant de génération.

En particulier, la réduction de la longueur de diffusion des porteurs de charges est due à deux phénomènes. Premièrement, les porteurs de charges peuvent se recombinaison aux frontières de phase des précipités. Dès lors, on comprend que la longueur de diffusion des porteurs de charge est fonction de la densité des précipités et de leur taille dans le silicium, et non pas de leur concentration d'atomes métalliques. Deuxièmement, la présence de précipités au sein du silicium est source de contraintes mécaniques. À partir d'une certaine taille, les précipités peuvent localement casser le cristal de silicium et former des défauts cristallins comme des dislocations [1.56.]. De la même façon que les contaminants métalliques dissouts, les dislocations forment des niveaux énergétiques dans la bande interdite du silicium, réduisent la durée de vie des porteurs et accroissent le courant d'obscurité.

La contamination métallique, sous toutes ses formes, impacte donc négativement le fonctionnement des dispositifs microélectroniques. Il est alors nécessaire de régulièrement contrôler les équipements de production, pour ainsi s'assurer que les produits ne soient pas contaminés lors d'une étape de fabrication. C'est essentiellement le rôle de la métrologie de proposer ces méthodes de contrôle, généralement basées sur une surveillance sur plaques de test et à fréquence déterminée. Néanmoins, il n'existe pas aujourd'hui de technique industrielle chez STMicroelectronics qui permette de détecter des contaminants métalliques en ligne, directement sur plaque produit et sans altérer les dispositifs lors de la mesure. En effet, les techniques utilisées dans l'usine impliquent de sortir la plaque de la ligne de production pour pouvoir la mesurer, sans qu'elle puisse ensuite la réintégrer. Pour cette raison le second objectif de cette thèse est d'étudier la technique de photoluminescence pour la détection en ligne et non-invasive de contaminations métalliques sur plaque produit. Les principaux résultats obtenus sont présentés dans le chapitre 4.

4. CONCLUSION

Ce premier chapitre a permis de positionner la technique de photoluminescence dans le contexte industriel de la métrologie où elle a été identifiée comme une technique à fort potentiel pour contrôler les phénomènes impactants la durée de vie des porteurs de charge dans les dispositifs microélectroniques. En particulier, la méthode de fonctionnement et les problématiques inhérentes aux capteurs d'image CMOS ont pu être abordées. La qualité de passivation des interfaces et la présence de contaminants métalliques sont notamment deux facteurs impactants majeurs qui peuvent faire significativement varier le courant d'obscurité des capteurs et, par la même occasion, dégrader voire rendre inutilisable le dispositif final. Il est donc économiquement très intéressant d'être capable de détecter, au plus tôt dans la ligne de production, la dégradation de l'une ou l'autre de ces problématiques. Ces dernières étant intimement liées à la durée de vie et la longueur de diffusion des charges dans le matériau, la PL est donc une technique qu'il est intéressant d'étudier dans cet objectif.

5. RÉFÉRENCES

- [1.1.] ITRS, "Roadmap for Semiconductors," 2015.
- [1.2.] L. Fauquier, "Nouvelles approches d'utilisation de la spectroscopie de photoélectrons par rayons X (XPS) pour le développement et le contrôle des technologies FDSOI avancées," Thèse, LTM/LETI, Université de Grenoble, 2017.
- [1.3.] JCGM 200:2012, "Vocabulaire international de métrologie – Concepts fondamentaux et généraux et termes associés (VIM)," 3^{ème} édition, 2008.
- [1.4.] F. Jędrzejewski, "Histoire universelle de la mesure," Paris, Ellipses, 2002.
- [1.5.] K. Ishikawa, "Guide to quality control." Tokyo: Asian Productivity Organization, 1980.
- [1.6.] D. Johnson, "IBM introduces the World's First 2-nm Node Chip," IEEE Spectrum, 2021.
- [1.7.] D. Le Cunff, R. Duru, A. Durand, F. Pernot, M. Wormington, A. Tokar, D. Rouchon, and P. Gergaud, "HRXRD for in-line monitoring of advanced FD-SOI technology: Use-cases: AM: Advanced metrology," *2016 27th Annual SEMI Advanced Semiconductor Manufacturing Conference (ASMC)*, 2016.
- [1.8.] V. der H. Paul, "X-ray photoelectron spectroscopy an introduction to principles and practices," Wiley, 2012.
- [1.9.] R. Duru, D. Le-Cunff, M. Cannac, N. Laurent, L. Dudas, Z. Kiss, D. Cseh, I. Lajtos, F. Jay, and G. Nadudvari, "Photoluminescence for In-line Buried Defects detection in silicon devices," *2017 28th Annual SEMI Advanced Semiconductor Manufacturing Conference (ASMC)*, 2017.
- [1.10.] G. Davies, "The optical properties of luminescence centres in silicon," *Physics Reports*, vol. 176, n° 3-4, pp. 83–188, 1989.
- [1.11.] M. Tajima, "Determination of boron and phosphorus concentration in silicon by photoluminescence analysis," *Applied Physics Letters*, vol. 32, n° 11, pp. 719–721, 1978.
- [1.12.] H. Nakashima and Y. Shiraki, "Photoluminescence topographic observation of defects in silicon crystals," *Applied Physics Letters*, vol. 33, n° 6, pp. 545–546, 1978.
- [1.13.] M. Tajima, "Characterization of semiconductors by photoluminescence mapping at room temperature," *Journal of Crystal Growth*, vol. 103, n° 1-4, pp. 1–7, 1990.
- [1.14.] Y. Kitagawara, R. Hoshi, and T. Takenaka, "Evaluation of Oxygen Precipitated Silicon Crystals by Deep-Level Photoluminescence at Room Temperature and Its Mapping," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 139, n° 8, pp. 2277–2281, 1992.
- [1.15.] S. K. Krawczyk and M. F. Nuban, "Room-temperature scanning photoluminescence for mapping the lifetime and the doping density in compound semiconductors," *Materials Science and Engineering: B*, vol. 28, n° 1-3, pp. 452–456, 1994.
- [1.16.] R. K. Ahrenkiel, D. J. Dunlavy, and M. L. Timmons, "III-V compound process development using photoluminescence lifetime," *Conference Record of the Twentieth IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, 1988.
- [1.17.] E. F. Steigmeier, H. Auderset, and J. E. Epler, "Characterization of InP and related materials by light scattering and photoluminescence," [Proceedings 1991] *Third International Conference Indium Phosphide and Related Materials*, 1991.
- [1.18.] W. R. Imler, "High-speed photoluminescence mapping of III-V epitaxial layers for light-emitting diodes," *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, vol. 1, n° 4, pp. 987–992, 1995.

- [1.19.] M. D. Abbott, J. E. Cotter, F. W. Chen, T. Trupke, R. A. Bardos, and K. C. Fisher, "Application of photoluminescence characterization to the development and manufacturing of high-efficiency silicon solar cells," *Journal of Applied Physics*, vol. 100, n° 11, p. 114514, 2006.
- [1.20.] Y. Hayamizu, R. Hoshi, Y. Kitagawara, and T. Takenaka, "Novel evaluation method of silicon epitaxial layer lifetimes by photoluminescence technique," *Optical Characterization Techniques for High-Performance Microelectronic Device Manufacturing II*, SPIE, vol. 2638, p. 113, 1995.
- [1.21.] D. Macdonald, J. Tan, and T. Trupke, "Imaging interstitial iron concentrations in boron-doped crystalline silicon using photoluminescence," *Journal of Applied Physics*, vol. 103, n° 7, p. 073710, 2008.
- [1.22.] V. Higgs, F. Chin, and X. C. Wang, "Scanning Photoluminescence for Wafer Characterization," *Solid State Phenomena*, vol. 63-64, pp. 421-432, 1998.
- [1.23.] S.-K. J. Jian, C.-C. Jeng, T.-C. Wang, C.-M. Huang, Y.-L. Wang, H. Nishigaki, N. Hasuike, H. Harima, and W. S. Yoo, "Photoluminescence and Raman characterization of excessive plasma etch damage of silicon," *2013 13th International Workshop on Junction Technology (IWJT)*, 2013.
- [1.24.] D. Chung, B. Mitchell, J. W. Weber, N. Yager, and T. Trupke, "Photoluminescence imaging for quality control in silicon solar cell manufacturing," *MRS Advances*, vol. 1, n° 48, pp. 3247-3256, 2016.
- [1.25.] B. Greenwood, J. P. Gambino, Y. Watanabe, L. Jastrzebski, G. Nadudvari, D. T. Cseh, L. Roszol, G. Molnar, and I. Lajtos, "Micro-photoluminescence imaging of dislocation generation in 0.18 μ m power semiconductor devices with deep trenches," *2018 29th Annual SEMI Advanced Semiconductor Manufacturing Conference (ASMC)*, 2018.
- [1.26.] R. Duru, D. Le Cunff, M. Cannac, I. Mica, J. Baruchel, T.-N. Tran-Thi, and G. Bremond, "Photoluminescence Imaging for Buried Defects Detection in Silicon: Assessment and Use-Cases," *IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing*, vol. 32, n° 1, pp. 23-30, 2019.
- [1.27.] C. Doyen, "Caractérisations électriques innovantes de capteurs d'image CMOS à l'aide de structures de test," Thèse, ISAE, Université de Toulouse, 2021.
- [1.28.] I. Pelant and J. Valenta, *Luminescence spectroscopy of semiconductors*. Oxford: Oxford University Press, 2016.
- [1.29.] M. A. Green and M. J. Keevers, "Optical properties of intrinsic silicon at 300 K," *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 3, n° 3, pp. 189-192, 1995.
- [1.30.] L. Colace and G. Assanto, "Germanium on Silicon for Near-Infrared Light Sensing," *IEEE Photonics Journal*, vol. 1, n. 12, pp. 69-79, 2009.
- [1.31.] R. Kaufmann, G. Isella, A. Sanchez-Amores, S. Neukom, A. Neels, L. Neumann, A. Brenzikofer, A. Dommann, C. Urban et H. von Känel, "Near infrared image sensor with integrated germanium photodiodes," *Journal of Applied Physics*, vol. 110, n. 12, 2011.
- [1.32.] S. Sze and K. Ng, "Physics of semiconductor devices," New Jersey: John Wiley & Sons, 2007.
- [1.33.] N. Teranishi, A. Kohono, Y. Ishihara, E. Oda et K. Arai, "No image lag photodiode structure in the interline CCD image sensor," *1982 International Electron Devices Meeting*, vol. 28, pp. 324-327, 1982.
- [1.34.] B. C. Burket et al, "The pinned photodiode for an interline-transfer CCD image sensor," *1984 International Electron Devices Meeting*, vol. 30, pp. 28-31, 1984.

- [1.35.] S. Place, "Elaboration d'une technologie de pixels actifs à détection de trous et évaluation de son comportement en environnement ionisant," Thèse, ISAE, Université de Toulouse, 2012.
- [1.36.] Y. Degerli, "Etude, modélisation des bruits et conception des circuits de lecture dans les capteurs d'images à pixels actifs CMOS," Thèse, ISAE, Université de Toulouse, 2000.
- [1.37.] M. H. White, D. R. Lampe, F. C. Blaha et I. A. Mack, "Characterization of surface channel CCD image arrays at low light levels," *IEEE Journal of Solid-State Circuits*, vol. 9, n° 11, pp. 1-12, 1974.
- [1.38.] B. J. Park et al, "Deep Trench Isolation for Crosstalk Suppression in Active Pixel Sensors with 1.7 μm Pixel Pitch," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 46, pp. 2454-2457, 2007.
- [1.39.] Y. Kitamura et al, "Suppression of crosstalk by using backside deep trench isolation for 1.12 μm backside illuminated CMOS image sensor," *2012 International Electron Devices Meeting*, San Francisco, CA, 2012.
- [1.40.] A. Tournier et al, "Pixel-to-Pixel isolation by Deep Trench technology: Application to CMOS Image Sensor," *International Image Sensor Workshop*, Hokkaido, Japan, 2011.
- [1.41.] N. Ahmed et al, "MOS Capacitor Deep Trench Isolation for CMOS image sensors," *2014 IEEE International Electron Devices Meeting*, San Francisco, CA, 2014.
- [1.42.] M. Bruel, "Silicon on insulator material technology", *Electronics Letters*, Vol. 31, n° 14, pp. 1201-1202, 1995.
- [1.43.] T. Dalleau, "Étude et optimisation d'un capteur d'images à collection de trous : réduction des tensions de fonctionnement et des dimensions du pixel PhotoGate" Thèse, INL, Université de Lyon, 2021.
- [1.44.] S. Iwabuchi, Y. Maruyama, Y. Ohgishi, M. Muramatsu, N. Karasawa et T. Hirayama, "A Back-Illuminated High-Sensitivity Small-Pixel Color CMOS Image Sensor with Flexible Layout of Metal Wiring," *2006 IEEE International Solid State Circuits Conference – Digest of Technical Papers*, San Francisco, CA, 2006.
- [1.45.] B. Pain et al, "A back-illuminated megapixel CMOS image sensor," *IEEE Workshop on Charge-Coupled Devices and Advanced Image Sensors*, Karuizawa, Japan, 2005.
- [1.46.] H. Rhodes et al, "The Mass Production of BSI CMOS Image Sensors," *International Image Sensor Workshop*, Bergen, Norway, 2009.
- [1.47.] Lauly Li and Cheng Ting-Fang, "TSMC takes \$550m hit from defective chemical at chip plant," *asia.nikkei.com*, 2019.
- [1.48.] N. Ahmed, "Tranchée d'isolement profonde de type capacité MOS verticale pour les capteurs d'images CMOS", Thèse, INL, Université de Lyon, 2015.
- [1.49.] E. Oudot, "Oxydes métalliques pour la passivation de l'interface Si / SiO₂ des capteurs d'images CMOS," Thèse, LTM, Université de Grenoble, 2018.
- [1.50.] Y. Borde, "Gestion de la contamination en microélectronique avancée," Thèse, LETI, Université de Grenoble, 2008.
- [1.51.] K. Graff, "Metal impurities in silicon-device fabrication," 2nd ed., vol. 24. Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2000.
- [1.52.] M. Devita, "Mesure et dangerosité des métaux nobles pour les photodétecteurs à avalanche à photon unique," Thèse, ICube, Université de Strasbourg, 2016.
- [1.53.] F. Domengie, "Étude des défauts électriquement actifs dans les matériaux des capteurs d'image CMOS," Thèse, IMEP, Université de Grenoble, 2011.

- [1.54.] E. Schibli and A. G. Milnes, "Lifetime and capture cross-section studies of deep impurities in silicon," *Materials Science and Engineering*, vol. 2, n° 5, pp. 229–241, 1968.
- [1.55.] K. P. Lisiak and A. G. Milnes, "Platinum as a lifetime-control deep impurity in silicon," *Journal of Applied Physics*, vol. 46, n° 12, pp. 5229–5235, 1975.
- [1.56.] M. Kittler and M. Reiche, "Structure and Properties of Dislocations in Silicon," *Crystalline Silicon - Properties and Uses*, 2011.

CHAPITRE 2 – PARTIE 1

LA PHOTOLUMINESCENCE DU SILICIUM

« Quand on étudie la lumière, quand on observe les couleurs, quand on voit cette liaison lumière-matière s'exprimer, on entre dans un monde étonnant. Tous les phénomènes lumineux sont vraiment merveilleux, mais parmi eux, la fluorescence, cette lumière qui vient de la lumière, elle est des plus belles. »

Josep M. Valls, 1996

1. INTRODUCTION	47
2. VUE D'ENSEMBLE – LE SIGNAL DE PHOTOLUMINESCENCE	47
2.1. LA PHOTOLUMINESCENCE À BASSE TEMPERATURE	50
2.1.1. <i>La photoluminescence du silicium de type « p »</i>	51
2.1.2. <i>La détection de contaminants dans le silicium</i>	52
2.1.3. <i>Le montage de photoluminescence à basse température</i>	53
2.2. LA PHOTOLUMINESCENCE A TEMPERATURE AMBIANTE	54
2.2.1. <i>Le signal de photoluminescence à température ambiante</i>	54
2.2.2. <i>Les montages de photoluminescence à température ambiante</i>	55
2.2.3. <i>Note sur l'échauffement du Si fortement excité</i>	60
3. PHOTOLUMINESCENCE ET DURÉE DE VIE	61
3.1. LA DURÉE DE VIE DES PORTEURS DE CHARGES DANS LE VOLUME	62
3.1.1. <i>La durée de vie radiative</i>	62
3.1.2. <i>Les recombinaisons Auger</i>	62
3.1.3. <i>Les recombinaisons SRH</i>	64
3.1.4. <i>Les recombinaisons Auger assistées par SRH</i>	66
3.2. LA DURÉE DE VIE DES PORTEURS DE CHARGES EN SURFACE	67
3.2.1. <i>La vitesse de recombinaison de surface (SRV)</i>	67
3.2.2. <i>La SRV dans le régime de bandes plates</i>	68
3.2.3. <i>La SRV dans les autres régimes de surface</i>	69
3.2.4. <i>Mécanismes additionnels</i>	70
3.3. LA DURÉE DE VIE EFFECTIVE DES PORTEURS DE CHARGES	71
3.3.1. <i>La durée de vie effective dans le volume</i>	71
3.3.2. <i>La durée de vie effective totale</i>	73
4. RÉFÉRENCES	74

1. INTRODUCTION

Dans l'histoire de la physique, la découverte du phénomène de luminescence ne possède pas de date précise. Il est néanmoins admis que sa découverte remonterait, au moins, au début du XVII^{ème} siècle. En effet, selon la légende [2.1.], c'est en 1603 à Bologne en Italie, que le cordonnier Vincenzo Cascariolo découvrit ou redécouvrit par hasard le phénomène de fluorescence. Ce serait au cours de l'une de ses promenades dans la région du Monte Paterno, qu'il ramassa des roches qui, après avoir été calcinées avec du charbon et exposées à la lumière du soleil, continuaient de luire dans l'obscurité. Ces roches furent nommées phosphore de Bologne et, plus tard, ce type d'émission de lumière fut appelé phosphorescence. Voisin du phénomène de fluorescence, ces deux notions furent associées, en 1888, par le physicien Eilhard Wiedemann [2.2.], sous le terme général de luminescence. À la fin XIX^{ème} siècle, il différencia la luminescence en six catégories dont le préfixe décrit la méthode d'excitation :

- Photoluminescence (lumière),
- Thermoluminescence (température),
- Electroluminescence (électricité),
- Cristalloluminescence (lors de la cristallisation d'un matériau),
- Triboluminescence (lors de la cassure ou le frottement d'un matériau) et
- Chimiluminescence (lors d'une réaction chimique).

Comme l'explique son préfixe, la photoluminescence décrit le phénomène par lequel un matériau absorbe une radiation lumineuse, un photon, d'énergie $h\nu$ et en réémet une à son tour d'une énergie proche ou significativement différente. Lors de l'absorption de ces photons, des paires électrons-trou sont formées et peuvent se recombiner par le biais de phénomènes radiatifs et non-radiatifs, en concurrence les uns avec les autres. En l'occurrence, dans le cas du silicium nous verrons plus loin que les phénomènes non radiatifs sont largement prépondérants, rendant le signal de photoluminescence assez faible en comparaison à d'autres semi-conducteurs.

La photoluminescence est aujourd'hui une technique de caractérisation utilisée pour étudier les propriétés physiques intrinsèques de matériaux semi-conducteurs. Cette dernière peut également être sensible aux défauts et impuretés qui forment des niveaux énergétiques actifs dans la bande interdite du semi-conducteur étudié. Ce chapitre a pour objectif de décrire plus spécifiquement ce phénomène de photoluminescence et les différents mécanismes de recombinaisons que peuvent subir les porteurs photogénérés. Les différents équipements ou bancs de mesure utilisés lors de ces travaux de thèse, pour mesurer les signaux de photoluminescence, sont également présentés et leur fonctionnement décrit en détail.

2. VUE D'ENSEMBLE – LE SIGNAL DE PHOTOLUMINESCENCE

Le signal de photoluminescence (PL) d'un matériau semi-conducteur correspond à sa réponse radiative lorsqu'il est soumis à une excitation lumineuse. Les mécanismes physiques qui entrent en jeu dans la formation de ce signal peuvent être divisés en deux étapes successives majeures :

- Grâce à l'absorption d'une excitation lumineuse par le matériau semi-conducteur, des porteurs de charges excédentaires positifs et négatifs sont générés. Les électrons alors formés se

positionnent sur un niveau de plus haute énergie, typiquement dans la bande de conduction du semi-conducteur en question.

- Afin de rejoindre un état énergétique plus stable, les porteurs excédentaires vont se recombiner entre eux ou avec des états énergétiques libres de plus faible énergie. Ces recombinaisons peuvent être radiatives et engendrer la création de photons d'énergie inférieure ou presque égale à l'énergie d'excitation.

Pour que les porteurs de charge puissent se recombiner, l'énergie et la quantité de mouvement doivent être conservés. L'énergie perdue lors d'une recombinaison est généralement transformée en rayonnement lumineux, mais elle peut également aider à l'excitation d'autres porteurs de charges dans le matériau ou se dissiper sous forme thermique. En ce qui concerne la quantité de mouvement, la réponse dépend du semi-conducteur en question. Dans un matériau à gap direct, les recombinaisons de porteurs se font « verticalement » dans l'espace des vecteurs d'onde k , c'est-à-dire qu'il n'y a pas de modification de quantité de mouvement entre l'état initial et l'état final. Dans un semi-conducteur à gap indirect comme le silicium, les recombinaisons entre bandes nécessitent l'intervention de phonons pour que la règle de conservation du moment soit satisfaite. Il en découle que la probabilité de transition d'un porteur de charge d'une bande à l'autre est plus faible pour les semi-conducteurs à gap indirect. La Figure 1 présente schématiquement le procédé de recombinaison des porteurs de charge dans le silicium entraînant l'intervention de phonons.

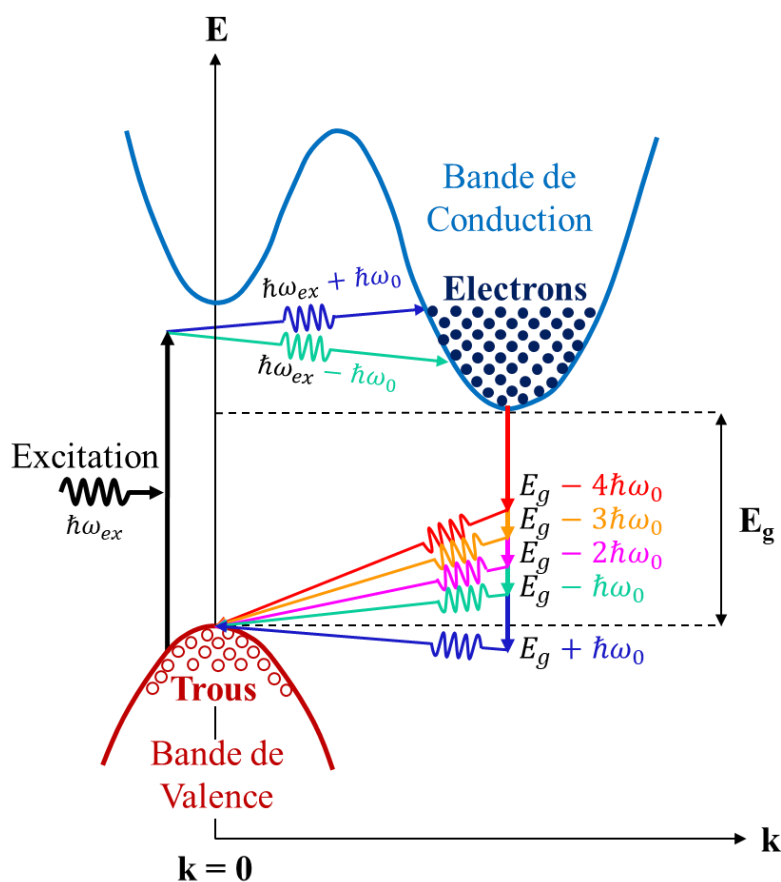


Figure 1 : Intervention des phonons dans les recombinaisons des porteurs de charges d'un semi-conducteur à gap indirect

L'expression de l'intensité du signal de photoluminescence, intégrée en fonction de la longueur d'onde, dépend de la densité de porteurs photogénérés et de la probabilité de recombinaisons radiatives dans le semi-conducteur. Elle est donnée par :

$$I_{PL} = \gamma B_r \theta \int_0^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} [n_0 + \Delta n(x, y, z)][p_0 + \Delta p(x, y, z)] dx dy dz \quad (2.1)$$

où :

I_{PL} correspond à l'intensité de photoluminescence intégrée en fonction de la longueur d'onde [photons/s].

γ est un coefficient qui décrit la portion de lumière émise qui peut être détectée par l'appareil de mesure. En effet, le signal de photoluminescence est omnidirectionnel lors de son émission. La totalité du signal émis ne parvient donc pas directement au capteur de lumière.

B_r correspond au coefficient de recombinaisons radiatives [cm^3/s]. Ce dernier exprime la probabilité d'une recombinaison radiative dans un semi-conducteur donné. Le Tableau 1 ci-dessous présente les coefficients de recombinaison radiative mesurés à température ambiante pour quelques semi-conducteurs non dégénérés. Nous voyons bien que ce paramètre est bien plus faible (4 ordres de grandeur) dans le silicium que dans les semi-conducteurs à gap direct.

	Si [2.3.]	InP [2.4.]	GaAs [2.5.]	$\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}$ [2.6.]
B_r [cm^3/s]	$9,5 \times 10^{-15}$	$3,3 \times 10^{-10}$	2×10^{-11}	8×10^{-11}

Tableau 1 : Coefficient de recombinaison radiative (B_r) pour quelques semi-conducteurs à 300K

θ correspond à la surface excitée de l'échantillon [cm^2].

n_0 et p_0 sont, respectivement, les densités d'électrons et de trous dans le semi-conducteur sans excitation lumineuse [cm^{-3}].

$\Delta n(x, y, z)$ et $\Delta p(x, y, z)$ correspondent, respectivement, aux densités d'électrons et de trous excédentaires photogénérés [cm^{-3}].

Le calcul de l'intensité de photoluminescence passe donc par la détermination des deux paramètres $\Delta n(x, y, z)$ et $\Delta p(x, y, z)$ et la résolution de l'équation ambipolaire [2.7].

Lors de la mesure d'un signal de photoluminescence, il est possible de récupérer l'intensité intégrée, en fonction de la longueur d'onde, de l'ensemble des recombinaisons radiatives ayant lieu dans le matériau analysé. Il peut néanmoins être intéressant d'étudier l'énergie de ces recombinaisons, image de la bande interdite du semi-conducteur caractérisé et de potentiels niveaux énergétiques présents en son sein. C'est pour cela que deux de nos montages expérimentaux de PL sont dotés d'un spectromètre. La présence et la probabilité d'occurrence des différents types de recombinaison peuvent dépendre également de la température.

2.1. LA PHOTOLUMINESCENCE À BASSE TEMPERATURE

À basse température, les vibrations du réseau cristallin sont presque inexistantes et les porteurs de charges sont figés sur les centres superficiels (en opposition aux centres profonds) donneurs et accepteurs du semi-conducteur. Il en résulte que les transitions énergétiques qui peuvent avoir lieu sont discrètes et les spectres obtenus peu élargis. Additionnellement, on se réfère généralement à la luminescence par le terme de « lumière froide » pour faire référence à la propriété de cette dernière d'être de plus en plus intense lors du refroidissement des matériaux étudiés. Par la suite, on appellera « extinction » cette propriété de la luminescence à diminuer drastiquement lors de la montée en température des matériaux.

À la suite d'une excitation lumineuse et le transfert d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction, le retour radiatif à l'équilibre peut se faire selon un certain nombre de processus décrits sur la Figure 2 et explicités en Annexe 1.

Il est important de noter que, lors de nos expériences, nous utilisons des excitations lumineuses de forte intensité, allant de quelques dizaines de W/cm^2 à quelques kW/cm^2 . Dans ces gammes d'excitation, certains processus de recombinaison radiatives disparaissent, tandis que d'autres sont amplifiés. En l'occurrence, les recombinaisons excitoniques et les recombinaisons donneur-accepteur sont réduites, au bénéfice des recombinaisons bande à bande et bande-impureté neutre. Qui plus est, il est également nécessaire de faire la distinction entre la température de la maille du cristal « T_L », qui correspond généralement à la température à laquelle est refroidi l'échantillon (hélium liquide, azote liquide, etc.) et la température effective du gaz de quasi-particules libres formée au moment de l'excitation du matériau « T_{eff} ». Même si les quasi-particules sont considérées à l'équilibre thermodynamique entre elles, elles ne le sont pas toujours avec la maille cristalline et le sous-système d'atomes vibrant dans celle-ci. Par conséquent, la température T_{eff} est, dans certains cas, plus élevée que la température T_L et sera la température à considérer dans les équations à basse température.

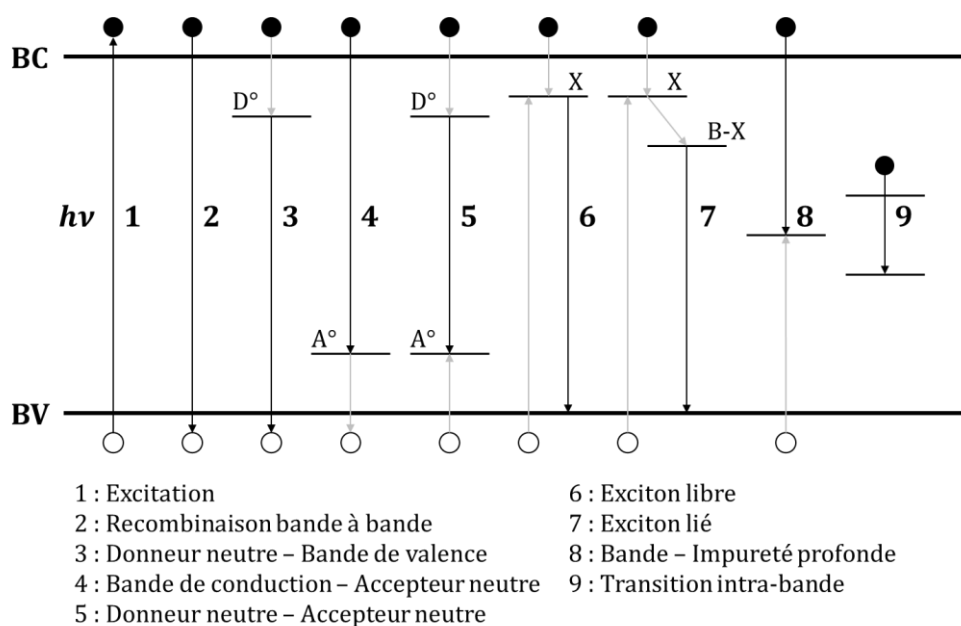


Figure 2 : Phénomènes de recombinaisons radiatives dans un semi-conducteur à basse température

2.1.1. La photoluminescence du silicium de type « p »

La Figure 3 présente le spectre de photoluminescence d'un substrat de silicium dopé au bore à une concentration de 10^{15} cm^{-3} et à des températures variant de 10 K à 70 K [2.11.]. Les longueurs d'onde présentées varient entre 1070 nm et 1220 nm, ce qui correspond aux énergies de la plus grande partie des recombinaisons radiatives d'un cristal de silicium sans défauts structurels ni contaminants indésirables.

Comme expliqué dans les paragraphes précédents, les transitions radiatives dans le silicium nécessitent l'intervention de phonons pour permettre la conservation de la quantité de mouvement. Dans cette gamme d'énergie et de température, on distingue l'intervention de deux types de phonons :

- Les phonons transverses acoustiques « TA ».
- Les phonons transverses optiques « TO » et leur réplique phonon « Γ » au point Γ dans l'espace des vecteurs d'onde.

Le caractère indirect de la bande interdite du silicium induit une réduction des probabilités de recombinaisons bande à bande et bande – impureté neutre au profit des recombinaisons des excitons libres FE et des excitons liés aux atomes de bore BE(B). Cet effet se traduit sur la Figure 3 par différents pics observables qui sont pratiquement tous associés à des recombinaisons excitoniques. À 10 K, sont alors observables les raies résumées dans le Tableau 2 ci-contre. En plus de tous les autres symboles, le symbole « B^* » indique le pic lié aux atomes de bore dans la maille cristalline du silicium.

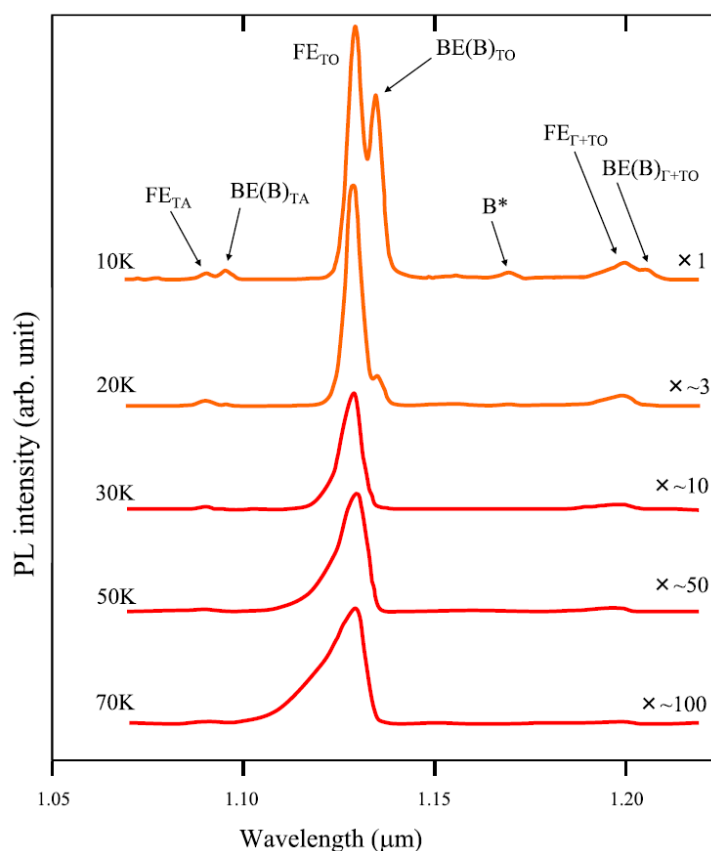


Figure 3 : Spectres de photoluminescence à basse température d'un substrat CZ c-Si dopé au bore à $1E15 \text{ cm}^{-3}$ en fonction de la température [2.11.]

Raie	Longueur d'onde [nm]	Energie [eV]
FE_{TA}	1090,6	1,136
$BE(B)_{TA}$	1095,3	1,131
FE_{TO}	1029,2	1,097
$BE(B)_{TO}$	1134,5	1,092
B^*	1169,3	1,060
$FE_{\Gamma+TO}$	1199,6	1,033
$BE(B)_{\Gamma+TO}$	1205,8	1,028

Tableau 2 : Position approximative des raies de photoluminescence observées pour un substrat CZ c-Si dopé au bore à $1E15 \text{ cm}^{-3}$ à 10 K

En descendant au-dessous de 10 K, les excitons libres se piègent plus facilement sur les atomes de bore présents dans le substrat de silicium. Lors des mesures des spectres de PL, on peut alors s'attendre à voir disparaître les raies FE au profit des raies BE(B). Les très faibles températures peuvent également permettre de réduire la largeur des pics et de différencier des ordres excitoniques (bi-exciton, triple-exciton, etc.), noyés entre eux à des températures plus élevées.

Lors de la montée en température, de 10 K à 70 K, une extinction de tous les pics est observée : ils perdent en intensité et augmentent en largeur. À 70 K, seule perdure la transition FE_{TO} , l'intensité des autres étant trop faible pour permettre leur observation sur le spectre de PL. À partir de 100 K, les excitons disparaissent et les transitions radiatives bande à bande peuvent être observées.

2.1.2. La détection de contaminants dans le silicium

Lors de nos expériences, nous avons été amenés à caractériser en PL des échantillons contaminés avec des métaux de transition, c'est-à-dire des atomes ou des ions de la classification de Mendeleïev dont l'orbitale atomique « d » est incomplète. Dans l'industrie microélectronique, les contaminants métalliques les plus connus et les plus étudiés dans la littérature sont le cuivre et le fer. C'est pour cette raison que, dans ces travaux de thèse, leur impact sur le signal de PL a été plus spécifiquement étudié, à la fois à température ambiante et à basse température.

Dans le silicium, les métaux de transition sous forme interstitielle ou substitutionnelle peuvent former des niveaux énergétiques donneurs ou accepteurs à l'intérieur de sa bande interdite [2.8.]. Ces niveaux énergétiques sont généralement désignés comme profonds par leur éloignement avec les bandes de conduction et de valence. Dès lors, des recombinaisons peuvent avoir lieu avec ces niveaux, en impliquant des énergies plus faibles que les recombinaisons bande – impureté neutre typiques ou excitons liés aux défauts cristallins et aux atomes dopants. Dans le chapitre 4 associé à la contamination métallique, nous présenterons certains contaminants métalliques communs et moins communs dans le Si et rentrerons en détails dans leur activité électronique.

À basse température, les recombinaisons bande – métaux de transition ont une plus forte probabilité d'être radiatives qu'à température ambiante, notamment en permettant la présence et les recombinaisons des excitons liés à ces contaminants. Il n'est donc pas rare de voir apparaître des pics définis sur les spectres de photoluminescence à basse température [2.10.] si la concentration des contaminants est assez élevée. Dès lors, l'intérêt des mesures LTPL se

dessine avec la possibilité de détecter des longueurs d'onde spécifiques de recombinaisons qui pourraient être associées à la présence d'un contaminant métallique en particulier.

2.1.3. Le montage de photoluminescence à basse température

Les mesures de photoluminescence à basse température ont été effectuées sur un montage expérimental, au laboratoire de l'INL, dont le schéma détaillé est présenté sur la Figure 4. Le laser d'excitation, à une longueur d'onde de 532 nm, passe par un filtre interférentiel retirant la 2nde et la 3^{ème} raie harmonique du laser, à respectivement 1064 nm et 1596 nm. Ces dernières pourraient parasiter le spectre final de PL et doivent donc être filtrées. Le laser est ensuite focalisé sur l'échantillon pour augmenter la puissance surfacique d'excitation et permettre une maximisation du signal émis de PL. Une succession de filtres neutres peuvent être également ajoutés sur le chemin optique et plus ou moins diminuer la densité d'excitation. Dans les faits, ces filtres sont généralement utilisés pour le positionnement de l'échantillon, en transformant le laser en un petit point très localisé et peu diffus. Une fois l'échantillon excité, le signal de PL est récupéré grâce à un miroir parabolique qui le concentre sur un second miroir de sortie. Le signal est finalement filtré par un passe-bande, retirant les résidus de raie laser à 532 nm, pour ensuite rentrer dans un spectromètre iHR 320 de Horiba, combiné à une barrette de photodiodes InGaAs (Symphony II).

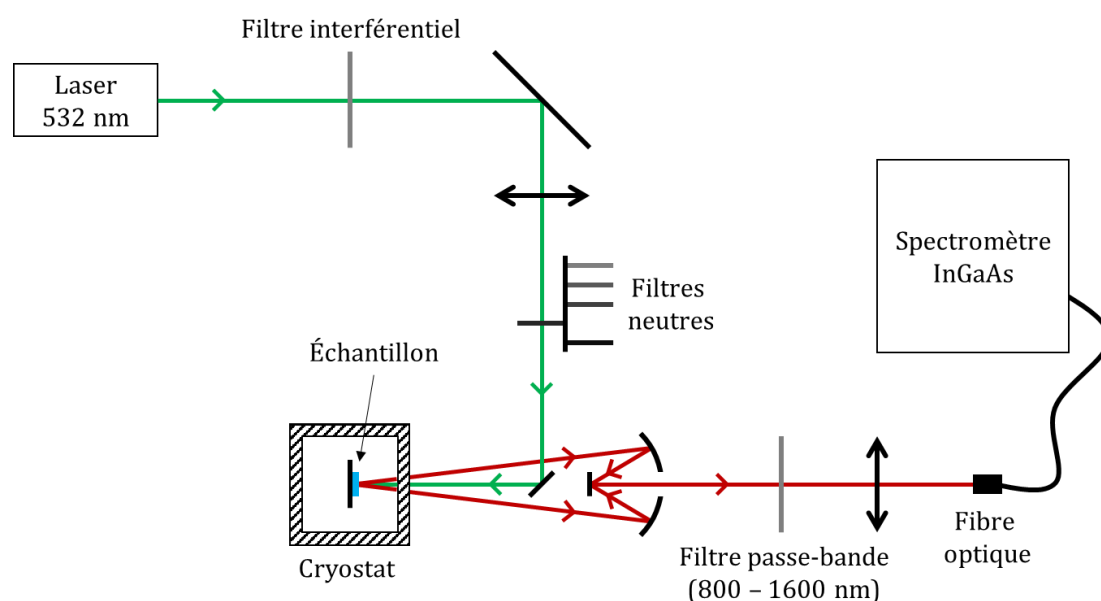


Figure 4 : Schéma du montage expérimental de la spectroscopie de photoluminescence à basse température (LTPL) de l'INL

Le capteur InGaAs utilisé est refroidi à l'azote liquide pour atteindre une température de fonctionnement idéale autour de 170 K. À cette température, son efficacité quantique est maximisée dans la plage 800 nm – 1600 nm et son bruit électronique est minimisé. La résolution spectrale du spectromètre est inférieure au nanomètre, cette dernière est donc essentiellement limitée par la température de l'échantillon et la dispersion thermique des raies de PL mesurées.

Lors d'une mesure de PL à basse température, les échantillons sont positionnés dans un cryostat sous vide et refroidis jusqu'à 12 K grâce à un compresseur d'hélium liquide. En intégrant

un cache métallique supplémentaire autour des échantillons, il est possible de descendre jusqu'à 7 K, au détriment du signal de photoluminescence dont une partie est masquée par ce cache.

Le bilan des caractéristiques du montage de PL à basse température est donné dans le Tableau 3 ci-dessous.

	LTPL
Type de mesure	Spectre
Laser (λ)	532 nm
Zone d'excitation	\varnothing 200 μm
Puissance d'excitation typique	94 W/cm ² (0,8 A)*
Puissance d'excitation maximale	177 W/cm ² (1,4 A)*
Profondeur de pénétration dans le Si	1,30 μm
Profondeur de champ	NA
Résolution spatiale maximale	NA
Résolution énergétique	0,11 nm
Temps d'intégration typique	60 sec \rightarrow 240 sec

Tableau 3 : Bilan du montage de spectroscopie à basse température. *Courant appliqué au laser pour atteindre la puissance correspondante

2.2. LA PHOTOLUMINESCENCE A TEMPERATURE AMBIANTE

2.2.1. Le signal de photoluminescence à température ambiante

À température ambiante, le spectre de photoluminescence est bien plus élargi qu'à basse température. Les différentes composantes et répliques phonons sont alors noyées dans un seul et même pic, correspondant aux recombinaisons bande à bande du semi-conducteur. Les niveaux superficiels donneurs et accepteurs sont également ionisés, ce qui empêche de potentielles recombinaisons radiatives bande – impureté neutre. Seuls les niveaux énergétiques plus profonds peuvent être exploités, notamment les niveaux associés à des défauts cristallins (dislocations [2.13.], défaut d'empilement, etc.). Les niveaux très profonds, formés par exemple par les métaux de transition, jouent quant-à-eux un rôle dans la diminution de l'intensité des recombinaisons bande à bande (cf. paragraphe 3.1.3).

Dans le silicium, le spectre de PL à température ambiante ne déroge pas à la règle. Un exemple est donné par la Figure 5. où un spectre typique de PL sur substrat CZ c-Si dopé au bore à $1\text{E}15\text{ cm}^{-3}$ est proposé. En pratique, pour exploiter ce type de spectres, les informations suivantes peuvent être récupérées :

- L'intensité maximale du spectre
- La position en longueur d'onde de cette intensité maximale (autour de 1130 nm)
- L'aire intégrée sous le spectre
- La largeur à mi-hauteur (FWHM)

Comme le montre la Figure 6, l'intensité maximale du spectre de PL est directement proportionnelle à l'aire intégrée sous ce dernier. Dans la suite de ce manuscrit, la formulation « intensité de photoluminescence » pourra donc faire référence à l'un ou l'autre de ces paramètres sans en changer la justesse physique.

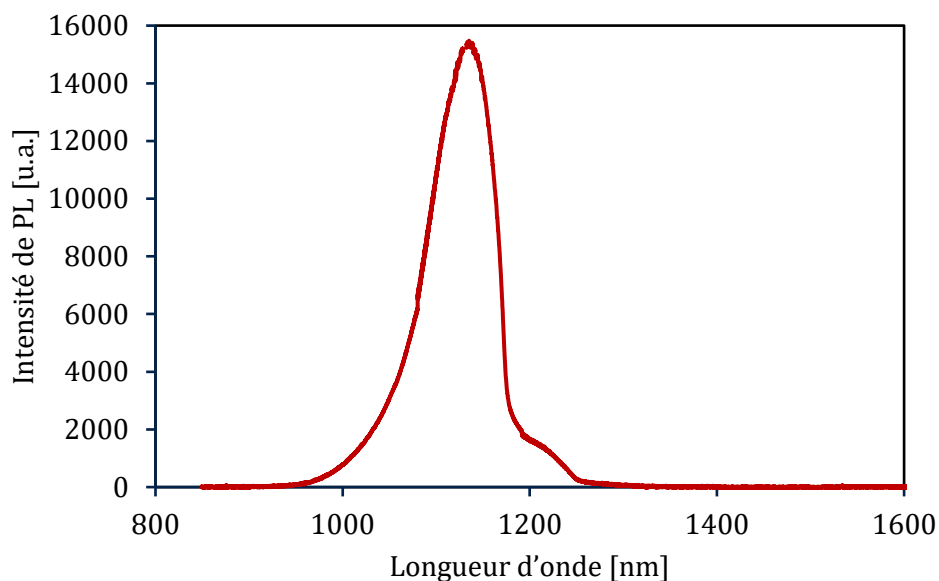


Figure 5 : Spectre de photoluminescence à température ambiante d'un substrat CZ c-Si dopé au bore à $1E15 \text{ cm}^{-3}$

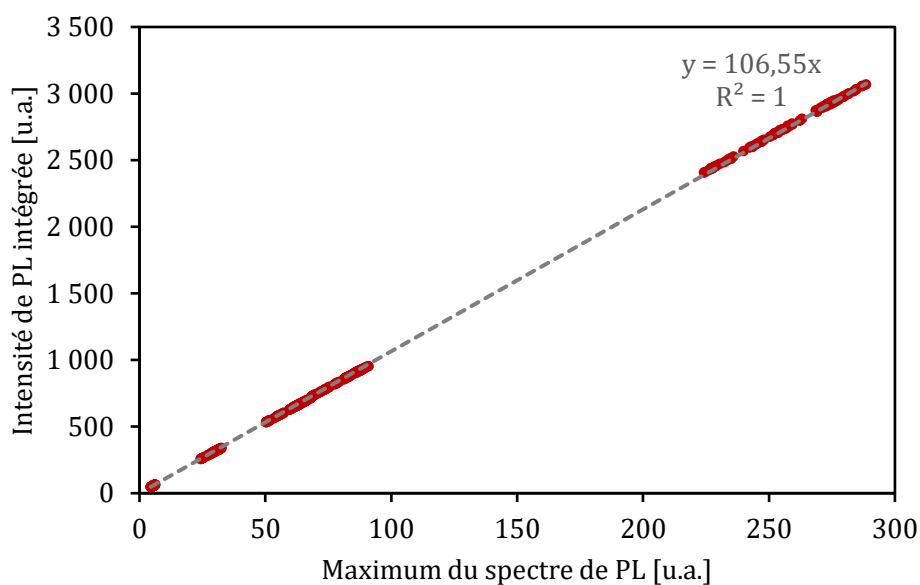


Figure 6 : Intensité intégrée de PL à température ambiante en fonction de l'intensité maximale du spectre de PL

2.2.2. Les montages de photoluminescence à température ambiante

Les mesures de photoluminescence à température ambiante ont été effectuées dans la salle blanche de STMicroelectronics à l'aide de deux équipements complémentaires : QSPL001 et QPL3001. Le premier équipement est un montage de spectroscopie de photoluminescence (SPL) et le second d'imagerie de photoluminescence (IPL). L'un propose donc une bonne résolution énergétique au détriment de la résolution spatiale, tandis que l'autre propose une bonne résolution spatiale, au détriment de la résolution énergétique. Ces deux équipements sont également compatibles pour des mesures en ligne de production, ce qui leur donne tout leur

intérêt pour cibler des problématiques liées à des technologies développées et produites sur place.

La spectroscopie de photoluminescence (SPL)

L'équipement de spectroscopie de photoluminescence est un équipement fabriqué par l'équipementier Semilab en 2018 pour répondre à des problématiques liées à de nouveaux produits développés chez STMicroelectronics. Cet équipement est dit « bridge », c'est-à-dire qu'il permet de mesurer des wafers de silicium de 200 et 300 mm de diamètre. Sa capacité de mesure en ligne lui permet notamment de traiter des plaques de production sur lesquelles des motifs sont présents, et de s'aligner de façon précise.

La Figure 7 présente un schéma détaillé de l'équipement de SPL. Il y a trois chemins optiques principaux utilisés séquentiellement lors de la mesure :

- La reconnaissance de motif
- Le chemin optique d'autofocus
- La mesure de spectre de photoluminescence

Lorsqu'un wafer est introduit sur la plateforme de mesure, l'équipement commence par vérifier et corriger son alignement. Cette procédure assure la répétabilité spatiale d'une mesure. Lorsqu'une coordonnée est sélectionnée, la position effective sur le wafer est donc la même, à une petite incertitude près. Si la plaque à mesurer présente un motif, des structures d'alignement spécifiques sont détectés au sein des puces et permettent à l'équipement de corriger la position et rotation initiale du wafer de façon très précise. Dans le cas où aucun motif n'est présent, un alignement moins précis est appliqué par détection des bords de la plaque et du « notch » (petite encoche présente sur le bord des wafers de Si pour désigner la direction cristalline [110]).

Une fois le wafer aligné sur la plateforme de mesure, l'équipement vérifie que l'objectif est bien focalisé sur la surface de la plaque. Pour cela, le chemin optique d'autofocus est utilisé avec le laser correspondant. En fonction de la focalisation de l'objectif et de la distance entre celui-ci et le wafer, la caméra d'autofocus ne reçoit pas la même quantité de lumière réfléchi. L'objectif est alors focalisé sur la surface lorsque le signal mesuré par la caméra d'autofocus est maximum.

La mesure de spectroscopie de PL utilise au choix un laser d'excitation vert à 514 nm ou un laser rouge à 638 nm. À 514 nm, la profondeur de pénétration des photons dans le silicium est de 1,07 μm [2.12.]. À 638 nm, elle est de 3,27 μm . La mesure de PL avec le laser vert est donc légèrement plus sensible aux phénomènes de surface que le laser rouge. Néanmoins, les paires électron-trous sont libres de diffuser dans le silicium et de se recombiner à une profondeur différente de celle à laquelle elles ont été générées. Si les substrats sont de très bonne qualité, les porteurs peuvent même se recombiner en face arrière. L'objectif focalisé sur la surface possède une profondeur de champ de 9,5 μm à la longueur d'onde 1100 nm. Ainsi, seules les recombinaisons radiatives sur cette profondeur sont essentiellement détectées. Grâce à un iris positionné en amont du chemin optique de PL, la tâche d'excitation du laser sur l'échantillon peut être alternée entre 25 μm et 50 μm de diamètre. Il est ainsi possible de mesurer un signal de PL dans des petites structures métrologiques en ligne de production. Ce signal est par ailleurs résolu en longueur d'onde en passant dans un spectromètre, au bout du chemin optique.

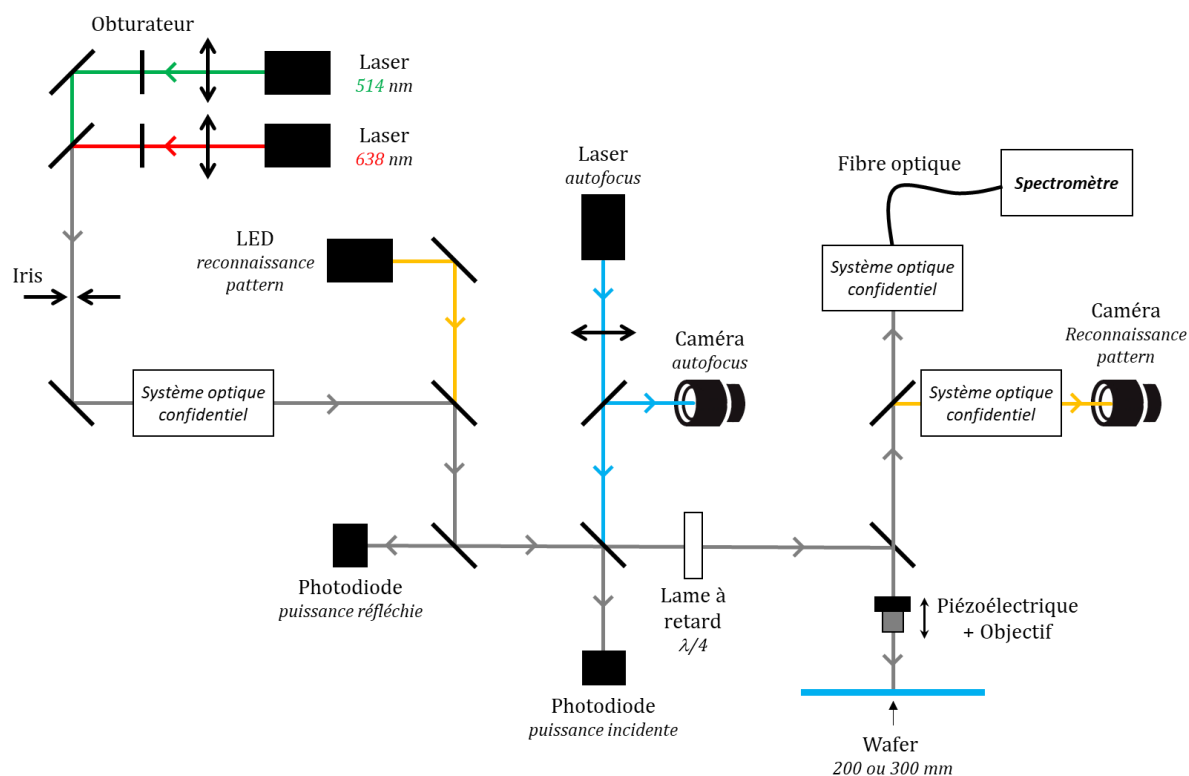


Figure 7 : Schéma de l'équipement de spectroscopie de photoluminescence (QSPL001) de ST

Le spectre de PL ainsi mesuré est ensuite corrigé dans un logiciel dédié, notamment pour appliquer la fonction de transfert du spectromètre et retirer le signal parasite de fond. Le spectre peut alors enfin y être analysé (aire, maximum, largeur à mi-hauteur, etc.) et un modèle numérique peut s'y adapter.

L'imagerie de photoluminescence (μ PL / MacroPL)

L'équipement d'imagerie de photoluminescence est un équipement également fabriqué par l'équipementier Semilab. Il a été confectionné et acheté en 2016 pour la détection de défauts cristallins dans le silicium, formés lors d'implantations à haute énergie [2.13.]. Cet équipement est également « bridge » et capable de mesurer à la fois des plaques vierges de motif, tout comme des plaques de production. Deux modes de mesure principaux sont disponibles : la μ PL et la MacroPL. La μ PL permet de « photographier » le signal de PL à l'échelle micrométrique dans une petite zone pouvant descendre à environ $0,025 \text{ mm}^2$. La MacroPL, quant à elle, permet de générer une image PL de l'intégralité du wafer, en moins de 6 minutes de mesure, avec une résolution tout de même intéressante. Comme discuté précédemment, la résolution spatiale est ici prioritaire devant la résolution énergétique. Le signal de PL est donc intégré sur certaines plages de longueurs d'ondes décrites dans les paragraphes suivants.

La Figure 8 présente un schéma détaillé du mode μ PL de l'équipement d'imagerie de PL. De la même façon que la SPL, il y a trois chemins optiques principaux, dont deux qui ont exactement les mêmes fonctionnalités dans les deux machines : autofocus et reconnaissance de motif. Pour le mode μ PL, un laser 532 nm est utilisé pour exciter le wafer de silicium. Le signal de PL passe ensuite par un filtre passe-bande avant d'être récupéré grâce à une caméra SWIR (Short-Wave Infrared). Les filtres passe-bande permettent notamment d'intégrer spécifiquement les recombinaisons dites « bande à bande » du silicium (B2B), entre 900 nm et 1300 nm ou les

recombinaisons avec les défauts peu profonds dans le gap du Si (D2B), entre 1400 nm et 1700 nm. Trois objectifs (x5, x20 et x100) sont finalement sélectionnables pour faire varier la taille de la zone « photographiée » et la résolution spatiale par la même occasion. Avec le plus grand objectif, x100, une image de l'intensité de PL, peut être obtenue sur une zone de 141 μm par 176 μm , avec une résolution spatiale de 0,26 μm .

La profondeur de champ de la mesure μPL à 1400 nm est de 3,6 μm . Les objets visibles et nets sur les clichés de PL sont donc positionnés entre la surface et cette profondeur. Durant la mesure, il est possible de défocaliser la caméra pour sonder et localiser des défauts plus profonds dans le substrat de Si. Ce type de mesure se nomme « depth profiling ».

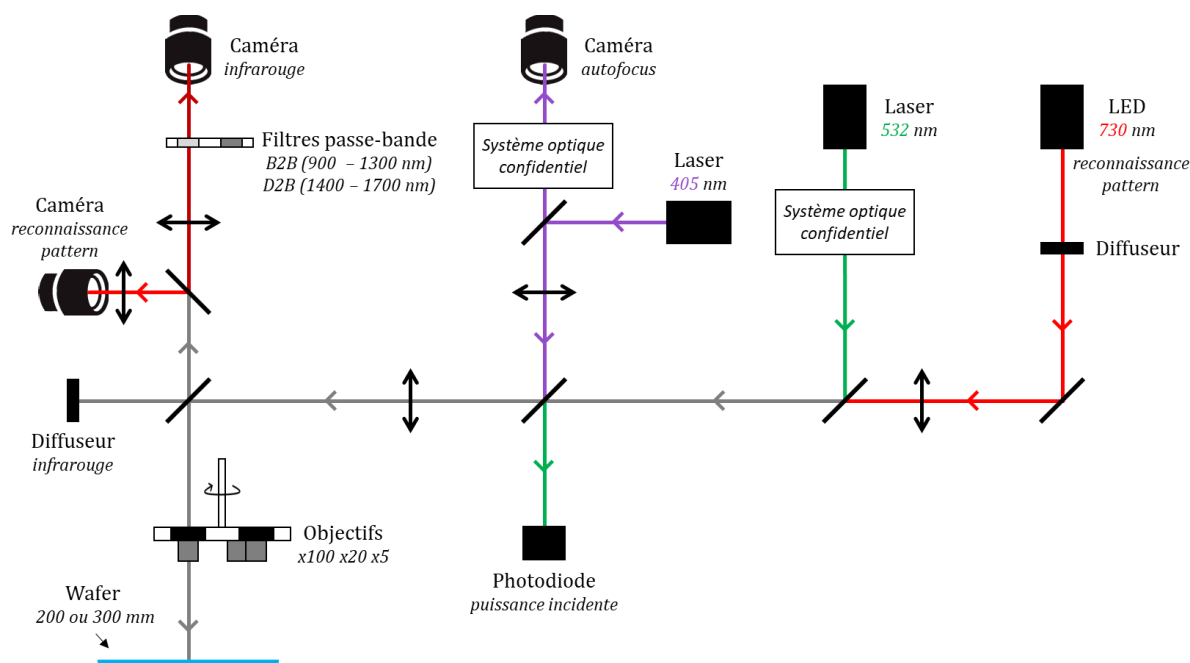


Figure 8 : Schéma de l'équipement d'imagerie de photoluminescence (QPL3001) de ST (mode μPL)

Lors de ces travaux de thèse, c'est essentiellement le second mode de mesure qui a été utilisé pour caractériser les wafers de silicium. La Figure 9 présente un schéma du module MacroPL de l'équipement d'imagerie de PL. Son fonctionnement est significativement différent de la μPL et un nouveau chemin optique est utilisé. Cette fois-ci c'est un laser 808 nm qui sert d'excitation, avec une profondeur d'excitation de 12,7 μm dans le Si. Dans le cas de la MacroPL, le chemin optique est dépourvu d'objectif, ce sont donc les recombinaisons radiatives dans l'intégralité de l'épaisseur du wafer qui peuvent être détectées par la caméra.

Lors d'une mesure MacroPL, le laser d'excitation est optiquement transformé en un faisceau rectangulaire de 80 mm par 200 μm . Ce faisceau balaye la surface du wafer à une vitesse fixée et le signal de photoluminescence B2B est mesuré pendant le balayage. En quatre passes, l'intégralité du wafer est alors traitée et les quatre bandes MacroPL peuvent être fusionnées. Des corrections optiques complémentaires par le logiciel ont lieu avant de pouvoir extraire l'image PL du wafer pour tenir compte des irrégularités d'excitation du laser et du chemin optique de détection.

Les clichés MacroPL sont des images dont le niveau de gris correspond à l'intensité de PL. Un exemple est disponible sur la Figure 10. Les zones noires correspondent ici à des zones contaminées par des atomes de fer. Nous reviendrons sur cette image dans le chapitre 5. La

marque triangulaire visible au centre de la plaque correspond au support de mesure utilisé durant l'acquisition de l'image MacroPL. Cette marque montre ainsi que même les recombinaisons radiatives en face arrière peuvent être observées si le substrat est de bonne qualité et permet la diffusion des porteurs de charges photogénérés sur l'intégralité de l'épaisseur de la plaque.

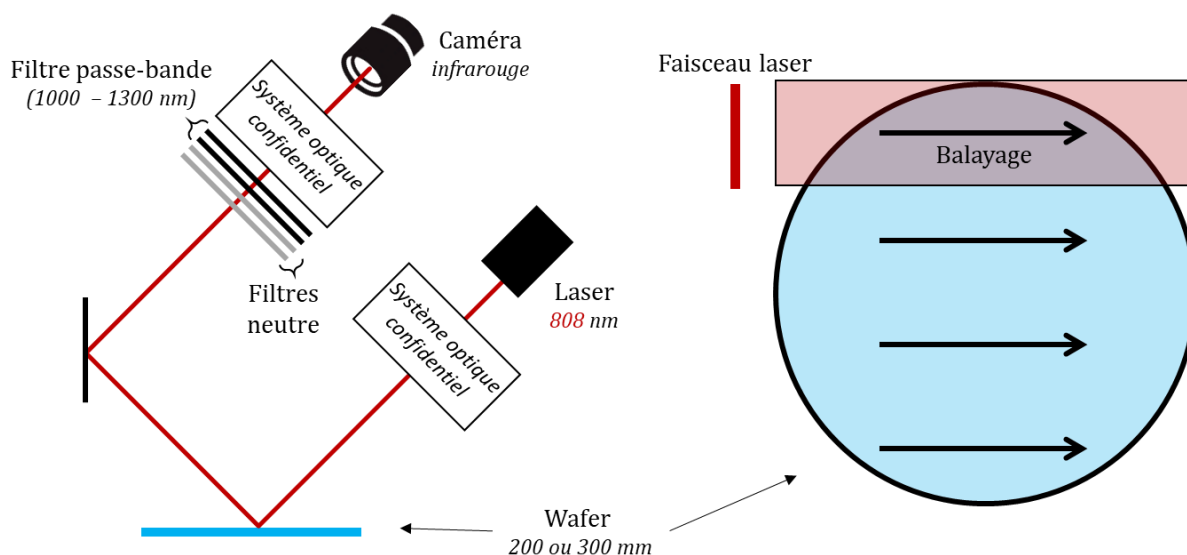


Figure 9 : Schéma de l'équipement d'imagerie de photoluminescence (QPL3001) de ST (mode MacroPL) et procédure de scan



Figure 10 : Image MacroPL d'un wafer de Si contaminé au fer sur un support distinctif

Bilan des montages à température ambiante

Le Tableau 4 ci-dessous présente un bilan résumé des caractéristiques des deux équipements industriels de photoluminescence utilisés chez STMicroelectronics.

	SPL	IPL (μ PL)	IPL (MacroPL)
Type de mesure	Spectre	Image (141 μ m x 176 μ m)	Image (pleine plaque)
Laser (λ)	514 nm / 638 nm	532 nm	808 nm
Zone d'excitation	\emptyset 25 μ m / 50 μ m	\emptyset 230 μ m	200 μ m x 80 mm
Puissance d'excitation typique	<u>514 nm</u> : 420 W/cm ² <u>638 nm</u> : 350 W/cm ²	<u>B2B</u> : 478 W/cm ² <u>D2B</u> : 1276 W/cm ²	125 W/cm ²
Puissance d'excitation maximale	<u>514 nm</u> : 840 W/cm ² <u>638 nm</u> : 1630 W/cm ²	3190 W/cm ²	281 W/cm ²
Profondeur de pénétration dans le Si	<u>514 nm</u> : 1,07 μ m <u>638 nm</u> : 3,27 μ m	1,30 μ m	12,7 μ m
Profondeur de champ	9,5 μ m (à 1100 nm)	3,6 μ m (à 1400 nm)	NA
Résolution spatiale maximale	25 μ m	0,26 μ m	150 μ m
Résolution spectrale	0,8 nm	Bandes (nm) <u>B2B</u> : 900 – 1300 <u>D2B</u> : 1400 – 1700	Bande (nm) 1000 – 1300
Temps d'intégration typique	0,1 sec \rightarrow 10 sec	<u>B2B</u> : 100 ms <u>D2B</u> : 650 ms	3275 μ s

Tableau 4 : Bilan des montages de photoluminescence à température ambiante

2.2.3. Note sur l'échauffement du Si fortement excité

Le silicium étant fortement excité lors des mesures de PL, il est intéressant de se demander si cette excitation donne lieu à un échauffement local du cristal au moment de la mesure. En considérant un cas extrême surestimé où toute l'excitation lumineuse est absorbée strictement en surface sur un disque de rayon « r », correspondant au rayon de la zone d'excitation, l'échauffement local en régime statique du Si « ΔT » est donné par :

$$\Delta T = \frac{P}{4\kappa_{Si}r} \quad (2.2)$$

où P est la puissance lumineuse atteignant la surface et κ_{Si} la conductivité thermique du Si. À température ambiante et à basse température, la conductivité thermique du Si est égale respectivement à $\kappa_{Si}^{300K} = 1,5 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ et à $\kappa_{Si}^{10K} = 20 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ [2.14.]. Les échauffements locaux en régime statique surestimés liés aux différentes techniques sont donnés dans Tableau 5. Leurs valeurs sont suffisamment faibles pour qu'ils soient négligés dans ces travaux de thèse.

	LTPL (7K)	SPL (300K)	μ PL (300K)	MacroPL (300K)
Échauffement typique	0,04 K	0,46 K	2,88 K	14,8 K
Échauffement maximal	0,07 K	2,13 K	19,2 K	33,2 K

Tableau 5 : Échauffements locaux du Si en régime statique liés aux différentes techniques de PL

3. PHOTOLUMINESCENCE ET DURÉE DE VIE

Le signal de photoluminescence émis par un semi-conducteur est grandement lié à la durée de vie des porteurs de charges photogénérés dans ce dernier. De manière simplifiée, on serait tenté de dire que plus les porteurs de charges se recombinent rapidement entre eux, plus le signal de photoluminescence est élevé. Néanmoins, cette dernière affirmation n'est pas correcte. Il est important de ne pas oublier que les recombinaisons entre porteurs de charges ne se font pas toujours de manière radiative, par les processus décrits dans la partie précédente. Il existe un certain nombre de processus de recombinaison qui n'impliquent pas l'émission de photons, on parle alors de recombinaisons non-radiatives. Leur présence impacte alors négativement le signal de PL émis par un matériau semi-conducteur.

L'équation (2.1), décrite dans la partie précédente, présente une formule générale pour calculer l'intensité de photoluminescence d'un semi-conducteur en fonction de la densité de porteurs photogénérés et de la probabilité de recombinaisons radiatives. L'intensité de PL peut également être décrite du point de vue des durées de vie et des modes de recombinaisons par la formule suivante [2.11.] :

$$I_{PL} = \gamma G_L \times \frac{\frac{1}{\tau_r}}{\frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{nr,S}} + \frac{1}{\tau_{nr,V}}} \quad (2.3)$$

où :

G_L est le taux de génération local des paires électrons – trous par photo-excitation.

τ_r est la durée de vie radiative des porteurs de charges.

$\tau_{nr,S}$ est la durée de vie non-radiative des porteurs de charges en surface.

$\tau_{nr,V}$ est la durée de vie non-radiative des porteurs de charges dans le volume.

On définit également le taux de recombinaison pour chaque mode de recombinaison « R_x » par l'équation :

$$R_x = \frac{\Delta n}{\tau_x} \quad (2.4)$$

L'objectif de cette partie est de décrire un peu plus en détails les équations associées aux différents modes de recombinaisons à température ambiante et, notamment, d'expliciter les différents processus de recombinaisons non-radiatifs se déroulant dans le volume et à la surface des semi-conducteurs. L'approche reste tout de même globale et inspirée de [2.15.], et un lecteur souhaitant davantage de détails concernant la plupart des équations présentées dans les prochains paragraphes peut se référer aux livres [2.16.][2.17.][2.18.].

3.1. LA DURÉE DE VIE DES PORTEURS DE CHARGES DANS LE VOLUME

3.1.1. La durée de vie radiative

Les recombinaisons radiatives bande à bande sont catégorisées dans le groupe des recombinaisons dites intrinsèques, c'est-à-dire les recombinaisons impliquant des niveaux énergétiques présents intrinsèquement dans le matériau. À ces recombinaisons est associé un taux de recombinaison, déterminé par la différence entre le produit des concentrations des électrons « $n = n_0 + \Delta n$ » et des trous « $p = p_0 + \Delta p$ » pendant l'excitation, avec ce même produit à l'équilibre thermodynamique, $n_0 p_0 = n_i^2$:

$$R_r = B_r(np - n_i^2) \quad (2.5)$$

Afin d'approfondir et de mieux comprendre les différents processus de recombinaison, il est intéressant de se limiter au cas d'étude principal de ces travaux de recherche, c'est-à-dire des échantillons de silicium dopés p. Les équations qui suivent restent tout de même valides pour des échantillons de silicium dopé n, il suffira pour cela de faire les transformations symétriques adéquates. Pour commencer, il est possible d'écrire les simplifications suivantes :

- $\Delta n = \Delta p$, car il y a autant de trous et d'électrons générés au moment de la photo-excitation.
- $n = \Delta n$, car la quantité d'électrons photogénérés est très grande devant la quantité d'électrons intrinsèquement présents dans le silicium de type p.
- $p = N_A + \Delta n$, avec N_A le dopage du substrat car, à température ambiante, tous les atomes accepteurs sont considérés ionisés et le dopage très grand devant la concentration intrinsèque de trous du substrat.

Il est également possible de discerner deux régimes d'excitation différents :

- La faible injection (li) $\Delta n \ll N_A$ d'où $n = \Delta n$ et $p = N_A$.
- La forte injection (hi) $\Delta n \gg N_A$ d'où $n = p = \Delta n$.

En faible et forte injection, le taux de recombinaison et la durée de vie radiative sont alors simplifiés respectivement de la façon suivante :

$$R_{r,li} = B_r \Delta n N_A \Leftrightarrow \tau_{r,li} = \frac{1}{B_r N_A} \quad (2.6)$$

$$R_{r,hi} = B_r \Delta n^2 \Leftrightarrow \tau_{r,hi} = \frac{1}{B_r \Delta n} \quad (2.7)$$

Dans les deux régimes d'injection, on notera que la durée de vie est inversement proportionnelle à la concentration de porteurs de charge majoritaires.

3.1.2. Les recombinaisons Auger

Les recombinaisons Auger font également partie du groupe des recombinaisons dites intrinsèques. Ces recombinaisons peuvent être décrites par une interaction entre trois particules où l'excès d'énergie dû à la recombinaison d'un électron avec un trou, au lieu d'être transformé en photon, est transféré vers un électron de la bande de conduction (processus *eeh*) ou vers un trou de la bande de valence (processus *ehh*). La Figure 11 présente une illustration de ces deux processus Auger qui se caractérisent donc comme des processus non radiatifs.

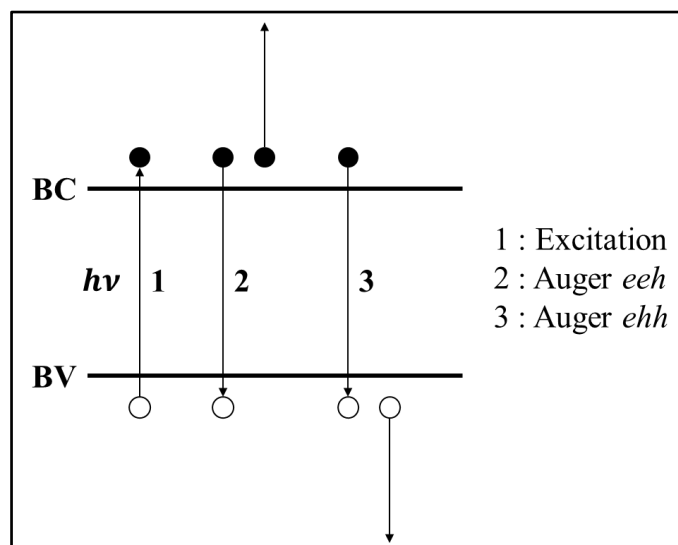


Figure 11 : Processus Auger dans un semi-conducteur

De la même façon que pour les recombinaisons radiatives, il existe un taux de recombinaison Auger. Ce dernier est divisé en deux termes, associés à l'un ou l'autre des deux processus *ehh* et *eeh* :

$$R_A = C_n(n^2p - n_i^2n_0) + C_p(np^2 - p_0n_i^2) \approx C_nn^2p + C_pnp^2 \quad (2.8)$$

où C_n et C_p sont les coefficient Auger du matériau étudié. Dans le silicium [2.19.], ils sont respectivement égaux à $C_n = 1,1 \times 10^{-30} \text{ cm}^6/\text{s}$ et $C_p = 0,3 \times 10^{-30} \text{ cm}^6/\text{s}$.

À faible et forte injection dans un silicium dopé p, l'équation (2.8) est simplifiée et devient respectivement :

$$R_{A,li} = C_p \Delta n N_A^2 \Leftrightarrow \tau_{A,li} = \frac{1}{C_p N_A^2} \quad (2.9)$$

$$R_{A,hi} = (C_p + C_n) \Delta n^3 \Leftrightarrow \tau_{A,hi} = \frac{1}{(C_n + C_p) \Delta n^2} \quad (2.10)$$

Dans les deux régimes d'injection, on notera que la durée de vie est inversement proportionnelle à la concentration de porteurs de charge majoritaires au carré. Ainsi, à très forte injection ou très fort dopage, les processus de recombinaison Auger deviennent les processus dominants.

En pratique, les mesures expérimentales ont montré que l'équation (2.8) surestimait les durées de vie pour les recombinaisons Auger. Cet effet a été attribué à l'interaction coulombienne entre les différents porteurs de charge, qui a pour conséquence d'augmenter le taux de recombinaison Auger. Pour corriger cette différence, plusieurs modèles ont été proposés, dont le modèle de M. Kerr et A. Cuevas [2.20.] et, plus récemment, celui de A. Richter et al. [2.21.]. Dans le modèle de M. Kerr et A. Cuevas, l'expression de la durée de vie Auger a été obtenue en ajustant empiriquement le modèle à un large ensemble de données :

$$\tau_A [2.20.] = \frac{\Delta n}{np(1,8 \times 10^{-24} n_0^{0,65} + 6,0 \times 10^{-25} p_0^{0,65} + 3,0 \times 10^{-27} \Delta n^{0,8})} \quad (2.11)$$

L'expression de A. Richter et al. se base quant-à-elle sur l'équation (2.11) en introduisant les facteurs d'amélioration g_{ehh} et g_{eeh} de la façon suivante :

$$\tau_A [2.21.] = \frac{\Delta n}{(np - n_i^2)(2,5 \times 10^{-31} g_{eeh} n_0 + 8,5 \times 10^{-32} g_{ehh} p_0 + 3,0 \times 10^{-29} \Delta n^{0,92})} \quad (2.12)$$

$$g_{eeh}(n_0) = 1 + 13 \left(1 - \tanh \left(\left(\frac{n_0}{3,3 \times 10^{17}} \right)^{0,66} \right) \right) \quad (2.13)$$

$$g_{ehh}(p_0) = 1 + 7,5 \left(1 - \tanh \left(\left(\frac{p_0}{7,0 \times 10^{17}} \right)^{0,63} \right) \right) \quad (2.14)$$

3.1.3. Les recombinaisons SRH

Les mécanismes de recombinaisons intrinsèques, décrits dans les paragraphes précédents, sont associés à la transition directe d'un électron de la bande de conduction vers un trou de la bande de valence. Ils sont indépendants de la qualité du semi-conducteur ; la durée de vie des porteurs de charges associée peut donc être considérée comme une limite supérieure de la durée de vie dans le matériau.

En parallèle des recombinaisons intrinsèques, il existe un second groupe de recombinaisons dites extrinsèques impliquant des niveaux énergétiques qui ne sont pas présents intrinsèquement dans le matériau. En particulier, les semi-conducteurs ne sont jamais idéaux et présentent toujours une certaine quantité de défauts structuraux (dislocations, défauts d'empilement, etc.) et ponctuels (lacunes, impuretés, métaux de transition, etc.) qui peuvent former des niveaux énergétiques discrets à l'intérieur de leur bande interdite. Ces niveaux peuvent grandement accroître le taux de recombinaisons des porteurs via un processus à deux étapes :

- Un électron de la bande de conduction se recombine avec le niveau énergétique positionné dans le gap du semi-conducteur.
- Cet électron se recombine ensuite avec un trou situé dans la bande de valence du semi-conducteur.

La dynamique de ce processus a été étudiée pour la première fois en 1952, par W. Shockley et W. Read [2.22.], en parallèle de R. Hall [2.23.]. Dès lors, ce processus de recombinaison est dénommé « recombinaisons Shockley-Read Hall (SRH) ».

Les recombinaisons SRH peuvent être radiatives ou non radiatives. Plus l'énergie de transition est faible, plus la relaxation a de chances d'être effectuée à l'aide de phonons, et donc sans émission de photon. En pratique, les dispositifs expérimentaux utilisés lors de cette thèse pour mesurer le signal de photoluminescence du silicium ne sont pas sensibles aux longueurs d'onde supérieures à 1600 nm ($\approx 0,78$ eV). Toutes les recombinaisons d'énergie inférieure, même radiatives, sont donc également invisibles. La Figure 12 présente les niveaux d'énergies, dans la bande interdite du silicium, où toutes les recombinaisons radiatives sont non détectables, donc considérés comme des recombinaisons non-radiatives.

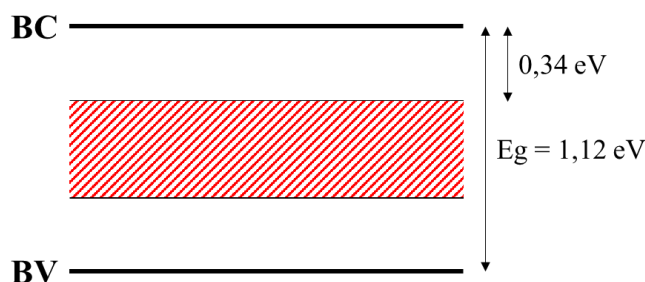


Figure 12 : niveaux énergétiques dans la bande interdite du silicium invisibles en photoluminescence avec nos montages expérimentaux

Conformément à la théorie des recombinaisons SRH, le taux de recombinaison et la durée de vie dû à un défaut d'énergie « E_t » à une concentration « N_t » sont donnés par :

$$R_{SRH} = \frac{np - n_i^2}{\tau_{p0}(n + n_1) + \tau_{n0}(p + p_1)} \quad (2.15)$$

$$\tau_{SRH} = \frac{\tau_{p0}(n_0 + n_1 + \Delta n) + \tau_{n0}(p_0 + p_1 + \Delta n)}{n_0 + p_0 + \Delta n} \quad (2.16)$$

où :

τ_{p0} et τ_{n0} sont les constantes de temps de capture des trous et des électrons définis par :

$$\tau_{p0} = \frac{1}{\sigma_p N_t v_{th}} , \quad \tau_{n0} = \frac{1}{\sigma_n N_t v_{th}} \quad (2.17)$$

σ_p et σ_n sont les sections transverses de capture des trous et des électrons.

v_{th} est la vitesse thermique des porteurs de charges (10^7 cm/s dans le silicium [2.12.]).

n_1 et p_1 sont des facteurs statistiques définissant à quoi correspondraient les concentrations d'électrons et de trous dans le cas où le niveau de fermi du matériau serait positionné au niveau énergétique du défaut :

$$n_1 = n_i \exp\left(\frac{E_t - E_{Fi}}{k_B T}\right) , \quad p_1 = n_i \exp\left(\frac{-(E_t - E_{Fi})}{k_B T}\right) \quad (2.18)$$

E_{Fi} est le niveau de Fermi intrinsèque du semi-conducteur.

À faible injection dans un silicium dopé p et en considérant un niveau énergétique profond ($p_1 \ll p_0$), l'équation (2.16) peut être simplifiée et on obtient $\tau_{SRH} = \tau_{n0}$. À forte injection, les recombinaisons SRH deviennent également indépendantes du niveau d'injection et on obtient $\tau_{SRH} = \tau_{n0} + \tau_{p0}$.

Expérimentalement, la détermination du taux de recombinaison SRH nécessite de sommer l'équation (2.15) pour chaque niveau énergétique E_t présent dans la bande interdite du semi-conducteur. On obtient ainsi l'expression suivante :

$$R_{SRH} = \sum_i R_{SRH,i} \Leftrightarrow \frac{1}{\tau_{SRH}} = \sum_i \frac{1}{\tau_{SRH,i}} \quad (2.19)$$

3.1.4. Les recombinaisons Auger assistées par SRH

Les deux modes de recombinaisons Auger et SRH peuvent s'associer pour former un troisième mode de recombinaison : les recombinaisons Auger assistées par SRH « TAA » (Trap Assisted Auger) où les niveaux énergétiques des défauts dans la bande interdite du semi-conducteur peuvent intervenir dans les processus Auger, impliquant alors des énergies plus faibles. Il y a quatre types de recombinaisons TAA décrites dans la Figure 13.

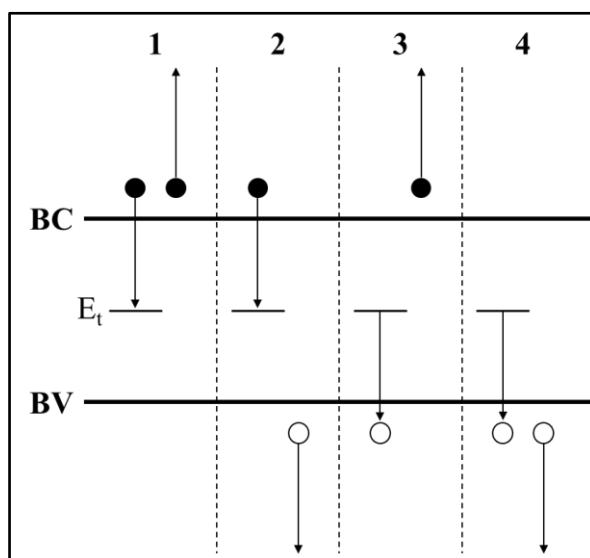


Figure 13 : Processus Auger assistés par SRH dans un semi-conducteur

Les recombinaisons TAA ont été étudiées au début des années 80 par A. Haug [2.24.], notamment dans le cas particulier des semi-conducteurs à gap indirect [2.25.]. Il est donc possible d'écrire l'équation donnant la durée de vie des porteurs de charges liés à ces recombinaisons particulières dans un cristal de silicium dopé p :

$$\tau_{TAA} = \frac{1}{T_p N_t (N_A + \Delta n)}, \quad T_p = \frac{4\hbar^3}{3} \left(\frac{\pi e^2}{m_c \epsilon_0 \epsilon_{Si}} \right)^2 \frac{R}{Q} \left(\frac{m_c}{m_v} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{(E_c - E_t)^3} \quad (2.20)$$

où :

m_c et m_v sont les masses des électrons et des trous respectivement dans la bande de conduction et la bande de valence.

R et Q sont des constantes : $R \approx 2,645$ et $Q = 0,5(m_0/m_c)^{3/2}(1 + m_c/m_0)^2$.

T_p est le coefficient des recombinaisons Auger assistées par SRH pour un semi-conducteur dopé p ($T_p \approx 10^{-26} \text{ cm}^6/\text{s}$).

De la même façon que pour les recombinaisons SRH seules, le taux de recombinaison TAA doit être sommé pour chaque niveau énergétique dans la bande interdite du semi-conducteur. La durée de vie obtenue est inversement proportionnelle à la concentration de porteurs majoritaires. À très forte injection, ce mode de recombinaison reste donc minoritaire par rapport aux recombinaisons Auger seules si la densité de défauts n'est pas significative.

3.2. LA DURÉE DE VIE DES PORTEURS DE CHARGES EN SURFACE

Les processus de recombinaison décrits dans les paragraphes précédents sont des mécanismes qui peuvent se produire dans le volume du semi-conducteur en question, c'est-à-dire à des profondeurs où la périodicité de la maille cristalline n'est pas brisée dans une direction en particulier. Le cas de la surface doit également être pris en compte dès lors que les phénomènes s'y déroulant sont non négligeables. C'est notamment l'objectif de la « passivation de surface » de réduire l'impact de ces phénomènes (Ch.1 3.3.2).

3.2.1. La vitesse de recombinaison de surface (SRV)

En surface, la périodicité de la maille cristalline est brisée, les atomes y ont tendance à se réorganiser pour former la configuration la plus faible en énergie, générant alors un stress local dans le matériau. Cette rupture de cristallinité entraîne également la présence d'une grande quantité de liaisons pendantes, les atomes du semi-conducteur ne trouvant pas de voisin pour partager leurs électrons de valence. Le stress local et les liaisons pendantes provoquent l'apparition de niveaux énergétiques actifs dans la bande interdite du semi-conducteur. Ces derniers peuvent intervenir dans des mécanismes de recombinaison connexes à ceux décrits dans le volume. Quel que soit la pureté et la perfection du cristal, ces types de défauts sont présents : on peut donc les qualifier de défauts intrinsèques.

Les atomes de surface peuvent compléter leurs liaisons pendantes avec des atomes étrangers. Des niveaux énergétiques extrinsèques se forment alors et peuvent, selon leur activité, participer aux différents processus de recombinaison. Par exemple certains semi-conducteurs réagissent rapidement avec les atomes d'oxygène présents dans l'air ambiant en s'oxydant. En particulier, le silicium forme rapidement une couche d'oxyde (SiO_2) de 1 à 2 nm d'épaisseur appelée « oxyde natif ». L'interface entre l'oxyde natif et le silicium est généralement de très mauvaise qualité. En microélectronique, on préférera généralement employer des processus d'oxydation mieux contrôlés ou des diélectriques de meilleure qualité pour réduire cette densité de défauts d'interface. La plupart du temps, ces couches superficielles peuvent être négligées en termes de génération et recombinaison de porteurs, à la vue de leur faible épaisseur et de leur grand gap électronique. Il n'est donc pas rare de mentionner le terme « interface » pour parler de la « surface » du semi-conducteur et vice-versa en photoluminescence.

Les recombinaisons de surface peuvent être décrites avec la même dynamique SRH que celle présentée dans le paragraphe 3.1.3. Cette fois-ci, le taux de recombinaison n'est pas défini par unité de volume, mais par unité d'aire. Néanmoins, la différence majeure se fait au niveau de l'expression de ce taux de recombinaison. En effet, les recombinaisons de surface ne sont pas limitées par une quantité discrète de niveaux énergétiques, mais par un continuum allant de la bande de valence jusqu'à la bande de conduction. Les niveaux d'énergie discrets se transforment en distribution, appelée densité de défauts d'interface « $D_{it}(E)$ ». L'expression du taux de recombinaison de surface « R_S » est donné par le formalisme étendu des travaux de Grove et Fitzgerald [2.26.][2.27.] :

$$R_S = (n_S p_S - n_i^2) v_{th} \int_{E_v}^{E_c} \frac{D_{it}(E)}{\frac{n_S + n_1(E)}{\sigma_p(E)} + \frac{p_S + p_1(E)}{\sigma_n(E)}} dE \quad (2.21)$$

où n_s et p_s sont respectivement les densités d'électrons et de trous à la surface. Le taux de recombinaison « R_s » est défini de façon surfacique, on ne peut donc plus utiliser l'équation (2.4) pour déterminer une durée de vie. Pour décrire ces phénomènes, on utilisera alors la notion de *vitesse de recombinaison de surface* (SRV), noté « S » et définie par :

$$S = \frac{R_s}{\Delta n_s} \quad (2.22)$$

où Δn_s est la densité de porteurs de charge excédentaires en surface. La SRV est définie de manière inverse à la durée de vie. Son augmentation indique l'augmentation de l'activité de recombinaison en surface.

Pour simplifier l'équation (2.21), il est courant de remplacer la densité de défauts d'interface sous forme de distribution en énergie « $D_{it}(E)$ » par un seul niveau énergétique de défaut à une concentration surfacique « N_{it} ». L'équation (2.21) devient alors :

$$R_s = \frac{S_{n0}S_{p0}(n_s p_s - n_i^2)}{S_{n0}(n_s + n_1) + S_{p0}(p_s + p_1)} \quad (2.23)$$

où S_{n0} et S_{p0} sont les paramètres de recombinaison effectifs, définis par :

$$S_{n0} = \sigma_n N_{it} v_{th}, \quad S_{p0} = \sigma_p N_{it} v_{th} \quad (2.24)$$

3.2.2. La SRV dans le régime de bandes plates

Dans la plupart des cas étudiés, des charges peuvent être présentes proches de la surface du semi-conducteur (charges fixes dans le diélectrique, tension appliquée sur un contact métallique, etc.). Ces charges ont pour conséquence d'attirer ou de repousser les porteurs de charge du semi-conducteur. Un champ électrique est alors formé et se caractérise par la courbure des bandes énergétiques au niveau de la surface. À cette courbure de bande est associée une notion de régime de surface qui sera abordée en détail dans la seconde partie de ce chapitre (Ch.2 P2 2.1.1).

On parle de régime de bandes plates lorsque les bandes ne sont pas courbées et le champ électrique nul dans le semi-conducteur. Dans ce régime, la structure de bande est similaire en surface à celle du volume du matériau, n_s et p_s sont ainsi respectivement égaux à n et p . La SRV est alors donné par :

$$S = (n_0 + p_0 + \Delta n) v_{th} \int_{E_v}^{E_c} \frac{D_{it}(E)}{\frac{n_0 + \Delta n + n_1(E)}{\sigma_p(E)} + \frac{p_0 + \Delta n + p_1(E)}{\sigma_n(E)}} dE \quad (2.25)$$

Dans un silicium dopé p, à faible injection et en considérant des niveaux énergétiques de défauts profonds ($n_1 \ll n$, $p_1 \ll p$), l'équation (2.25) se simplifie en $S_{li} = v_{th} \int_{E_v}^{E_c} D_{it}(E) \sigma_n(E) dE$. Si on ne considère alors qu'un seul niveau de défaut, l'expression se transforme en celle du paramètre de recombinaison effectif des porteurs minoritaires $S_{li} = v_{th} N_{it} \sigma_n = S_{n0}$.

À forte injection, pour un niveau de défaut unique, la SRV reste indépendante des porteurs de charge excédentaires et est simplifiée par :

$$S_{hi} = \frac{S_{p0}}{1 + \frac{S_{p0}}{S_{n0}}} \quad (2.26)$$

Il est intéressant de noter que le ratio S_{li}/S_{hi} est strictement supérieur à 1. S_{hi} est donc toujours inférieur à S_{li} . Cette observation peut s'expliquer de la manière suivante : à faible injection, le taux de recombinaison en surface est limité par la section transverse de capture des porteurs minoritaires seuls, car les porteurs majoritaires sont en excès. À forte injection, les deux types de porteurs sont présents en quantité significative et limitent tous deux ce taux de recombinaison et donc la SRV.

3.2.3. La SRV dans les autres régimes de surface

Dans les régimes d'accumulation, déplétion et inversion, un champ électrique est présent à la surface du semi-conducteur, formant une zone en profondeur appelée « Zone de Charge d'Espace » (ZCE). La présence de cette ZCE implique une modification de la concentration des porteurs de charge n_s et p_s qui s'accumulent alors en surface ou sont envoyés vers le volume du matériau. La détermination de la SRV dans ces régimes de bande commence donc par la détermination des paramètres n_s et p_s . Pour décrire le flux total de porteurs de charges vers la surface, il restera intéressant de corréliser la SRV avec le niveau d'injection dans le volume. On définit alors la SRV liée à la présence des défauts d'interface avec l'expression :

$$S_{it} = \frac{R_s}{\Delta n(x = w)} \quad (2.27)$$

où $\Delta n(x = w)$ est la densité de porteur excédentaires au bord de la ZCE et à une profondeur w .

Dans le volume d'un matériau semi-conducteur sous illumination, la concentration de charges n_V et p_V est donné par :

$$n_V = n_0 + \Delta n = n_i e^{-\beta \phi_n}, \quad p_V = p_0 + \Delta n = n_i e^{\beta \phi_p} \quad (2.28)$$

où $\beta \equiv \frac{q}{k_B T}$ et ϕ_n, ϕ_p sont respectivement les quasi-niveaux de Fermi pour les électrons et les trous. Sous l'influence d'un potentiel électrique $V(x)$, les concentrations de porteurs deviennent :

$$n(x) = n_V e^{\beta V(x)}, \quad p(x) = p_V e^{-\beta V(x)} \quad (2.29)$$

En surface, on introduit la notion de *potentiel de barrière* « V_{SB} » qui correspond à la courbure de bande liée au déplacement des charges dans le semi-conducteur. Cette notion sera définie en détail dans la seconde partie de ce chapitre (Ch.2 P2 2.1.1). La formule précédente nous permet alors de calculer n_s et p_s de la façon suivante :

$$n_s = n_V e^{\beta V_{SB}}, \quad p_s = p_V e^{-\beta V_{SB}} \quad (2.30)$$

Pour calculer la SRV dans les régimes de surface autres que le régime de bandes plates, il est donc nécessaire de pouvoir déterminer le potentiel de barrière. La solution exacte de ce paramètre est généralement obtenue en résolvant l'équation de Poisson, ainsi que les équations de continuité pour les électrons et les trous. Cependant, ces équations sont généralement irrésolvables analytiquement et nécessitent l'intervention de moyens numériques. Ce type de raisonnement est notamment utilisé dans le chapitre 3 lié à la passivation pour modéliser le signal de photoluminescence en fonction du potentiel de surface.

3.2.4. Mécanismes additionnels

Le formalisme étendu des travaux de Grove et Fitzgerald ne suffit pas toujours pour décrire quantitativement les résultats expérimentaux observés en termes de niveau d'injection et de dépendance avec le potentiel de surface. Des mécanismes additionnels peuvent se produire et avoir un impact significatif sur la SRV.

Glunz et al. [2.28.] propose, à la toute fin du XX^{ème} siècle, une double extension au modèle SRH. La première concerne la prise en compte des courants de shunt à travers la ZCE. En particulier, les effets quantiques offrent une probabilité non nulle pour que les porteurs de charge traversent la barrière de potentiel de surface par effet tunnel et se recombinent avec les défauts de surface. Ce mécanisme peut être décrit comme une perte de courant dans un conducteur shunt avec une résistance Z_{sh} . Pour un semi-conducteur dopé p, la SRV associée peut alors s'écrire :

$$S_{Z_{sh}} = \frac{(\phi_p - \phi_n)/Z_{sh}}{qn_0(e^{\beta V_{SB}} - 1)} \quad (2.31)$$

Le modèle de la « Dead Layer » est un modèle communément utilisé [2.29.] pour négliger tous les processus de recombinaisons se produisant dans la zone de charge d'espace. En pratique, les défauts sous la surface peuvent jouer le rôle de centres recombinants, de façon significative, particulièrement en régime d'inversion où la concentration de trous et d'électrons est similaire, ce qui induit un taux de recombinaison important. La seconde extension de Glunz, corrigée plus tard par Dauwe [2.30.] prend en compte ces recombinaisons sous la surface « SDR » (Subsurface Damage Region) en modélisant les pertes de courant à travers une jonction de type diode. Dans un semi-conducteur dopé p, la SRV associée s'écrit alors :

$$S_{SDR} = \frac{J_{02}}{q\Delta n} \left(e^{\frac{q(\phi_p - \phi_n)}{mk_B T}} - 1 \right) \quad (2.32)$$

où :

J_{02} est la densité de courant de saturation dans le modèle de la diode.

m est le facteur d'idéalité de la diode qui se situe dans la plage [1,5 ; 1,8] en fonction du niveau d'injection et des propriétés des défauts en question.

Si tous ces mécanismes de recombinaisons de surface sont présents dans le matériau semi-conducteur, la SRV total est obtenue en sommant les différentes contributions :

$$S_{eff} = S_{it} + S_{Z_{sh}} + S_{SDR} \quad (2.33)$$

3.3. LA DURÉE DE VIE EFFECTIVE DES PORTEURS DE CHARGES

Lors d'une mesure de photoluminescence, les différents mécanismes de recombinaison dans le volume (partie 3.1) et en surface (partie 3.2) se produisent simultanément. La durée de vie effective « τ_{eff} », qui correspond à la durée de vie mesurable expérimentalement, est une combinaison des durées de vie de tous les mécanismes.

3.3.1. La durée de vie effective dans le volume

Dans le volume, le taux de recombinaison R_V se calcule en sommant les taux de recombinaison radiative, SRH, Auger et Auger assistés par SRH : $R_V = R_r + R_{SRH} + R_A + R_{TAA}$. La durée de vie étant inversement proportionnelle au taux de recombinaison, la durée de vie dans le volume « τ_V » se détermine en sommant l'inverse de toutes les contributions en durée de vie :

$$\frac{1}{\tau_V} = \frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{SRH}} + \frac{1}{\tau_A} + \frac{1}{\tau_{TAA}} = \frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{nr,V}} \quad (2.34)$$

La Figure 14 présente schématiquement la contribution de tous les mécanismes de recombinaison mentionnés plus tôt pour la durée de vie des porteurs dans le volume. Le cas des Auger assistées par SRH est considéré à part (b) car il implique la présence de niveaux énergétiques de défauts à une concentration significative dans le volume du semi-conducteur pour avoir un impact sur la durée de vie totale (on a choisi de représenter le cas où $N_{it} = N_A$ pour montrer cet impact). On remarquera ainsi que la durée de vie dans le volume est dominée par les processus de recombinaison avec les durées de vie les plus faibles à une densité de porteurs excédentaires donnée.

Dans un silicium dopé p à une concentration $N_A = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, les régimes de faible et forte injection se distinguent de la façon suivante :

- En faible injection ($\Delta n \ll N_A$), la durée de vie dans le volume est principalement limitée par la durée de vie radiative. Les recombinaisons Auger sont négligeables devant les recombinaisons SRH et davantage encore si les recombinaisons Auger assistées par SRH sont possibles.
- En forte injection ($\Delta n \gg N_A$), la durée de vie dans le volume est principalement limitée par la durée de vie Auger. Les durées de vie radiative et SRH deviennent négligeables et seules les recombinaisons Auger assistées par SRH peuvent encore les concurrencer.

Lors de ces travaux de thèse, les mesures de photoluminescence sont généralement faites avec une densité de porteurs excédentaires supérieure à 10^{17} cm^{-3} . Ce sont ainsi les processus Auger qui sont généralement les processus qui limitent la durée de vie des porteurs de charges et donc le signal de PL mesuré.

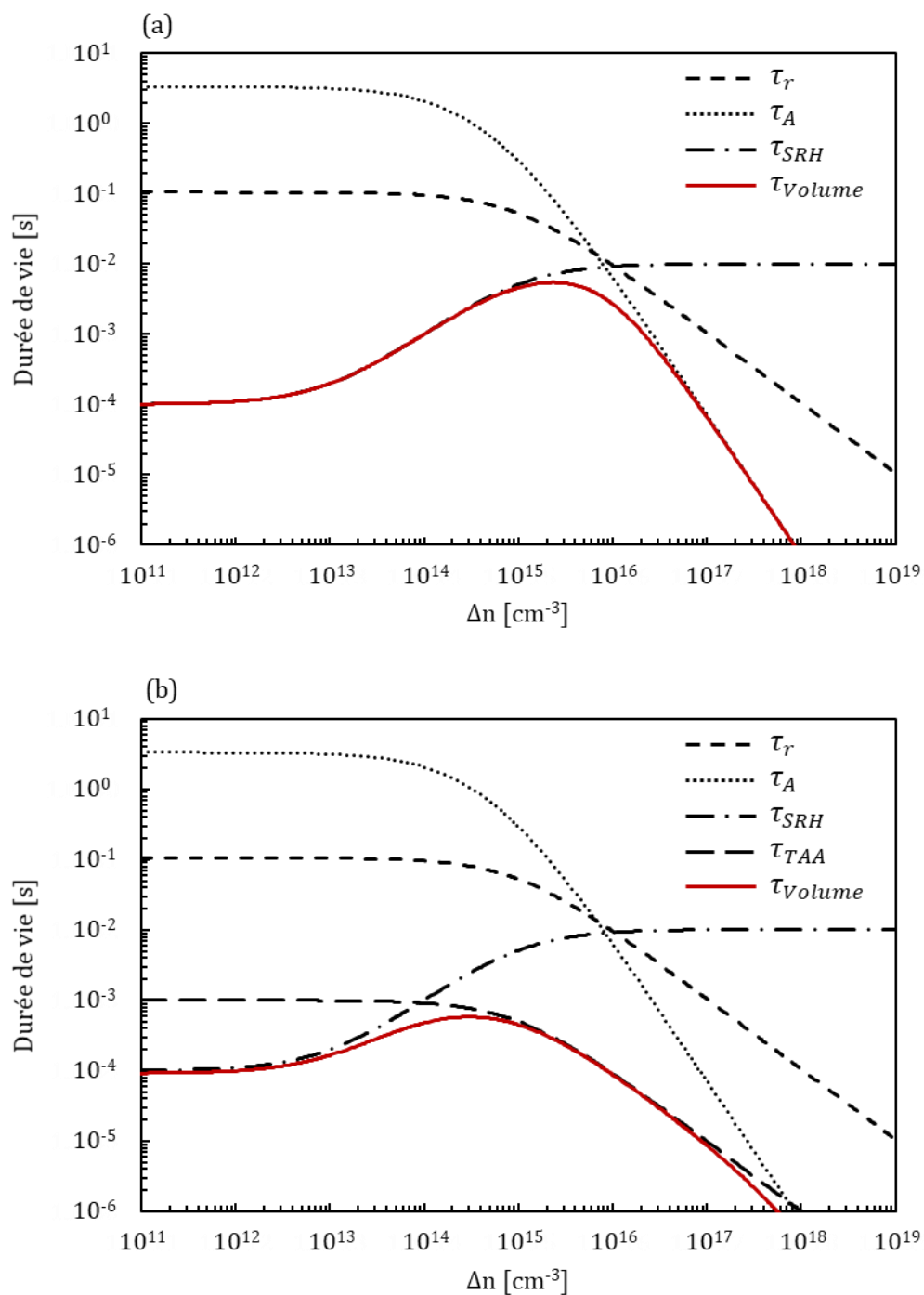


Figure 14 : Durée de vie des différents mécanismes de recombinaison dans le volume d'un silicium dopé p en fonction de la densité de porteurs excédentaires, sans (a) et avec (b) les recombinaisons Auger assistées par SRH. ($\tau_{n0} = 100 \mu s$, $\tau_{p0} = 10000 \mu s$, $N_A = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ et $N_{it} = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$).

3.3.2. La durée de vie effective totale

Pour prendre en compte les recombinaisons de surface, il n'est pas suffisant d'ajouter simplement la valeur de SRV à la durée de vie dans le volume. Il est nécessaire de résoudre l'équation différentielle ambipolaire du second ordre décrivant la diffusion et la recombinaison des porteurs de charge dans le semi-conducteur. Il est alors possible de déterminer une expression analytique décrivant l'effet des recombinaisons de volume et de surface sur la durée de vie effective totale dans le semi-conducteur. Dans un cas général, en considérant une SRV potentiellement différente aux deux surfaces avant (FS) et arrière (BS) d'un échantillon S_{FS} et S_{BS} , la solution de l'équation est donnée par :

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_V} + \alpha_0^2 D \quad (2.35)$$

où :

D est un coefficient de diffusion. À faible injection, il correspond au coefficient de diffusion des porteurs minoritaires dans le semi-conducteur et, à forte injection, au coefficient de diffusion ambipolaire D_a [2.31.].

α_0 est la plus petite valeur propre, solution de l'équation suivante :

$$\tan(\alpha_0 L) = \frac{S_{FS} + S_{BS}}{\alpha_0 t - \frac{S_{FS} S_{BS}}{\alpha_0 L}} \quad (2.36)$$

où t est l'épaisseur de l'échantillon.

Cette équation a pu être résolue numériquement par H. Haug [2.15.] durant ses travaux de thèse. Il a ainsi pu déterminer une solution exacte à 5% pour toutes les valeurs de SRV [2.31.] :

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_V} + \frac{2S_{eff}}{t} + D \left(\frac{\pi}{t} \right)^2 \quad (2.37)$$

4. RÉFÉRENCES

- [2.1.] B. Valeur, "L'énigme de la photoluminescence", Purlascience.fr, 2011.
- [2.2.] "Luminescence, fluorescence et phosphorescence des minéraux : histoire", Fluomin.org, 2010.
- [2.3.] T. Trupke et al., "Temperature dependence of the radiative recombination coefficient of intrinsic crystalline silicon", *Journal of Applied Physics*, vol. 94, n° 8, p. 4930, 2003.
- [2.4.] B. Schumann, "Properties of indium phosphide", *Crystal Research and Technology*, vol. 26, n° 8, pp. 1108-1108, 1991.
- [2.5.] T. Matsusue and H. Sakaki, "Radiative recombination coefficient of free carriers in GaAs-AlGaAs quantum wells and its dependence on temperature", *Applied Physics Letters*, vol. 50, n° 20, pp. 1429-1431, 1987.
- [2.6.] C. Henry, R. Logan, F. Merritt, and C. Bethea, "Radiative and nonradiative lifetimes in n-type and p-type 1.6 μm InGaAs", *Electronics Letters*, vol. 20, n° 9, p. 358, 1984.
- [2.7.] L. Masarotto, "Étude d'épitaxies et de substrats SiC par imagerie de photoluminescence", Thèse, Laboratoire de Physique de la Matière, INSA de Lyon, 2001.
- [2.8.] E. Weber, "Transition metals in silicon", *Applied Physics A Solids and Surfaces*, vol. 30, n° 1, pp. 1-22, 1983.
- [2.9.] K. Graff, "Metal Impurities in Silicon-Device Fabrication", Springer Series in Materials Science, 2000.
- [2.10.] R. Sauer and J. Weber, "Photoluminescence characterization of deep defects in silicon", *Physica B+C*, vol. 116, n° 1-3, pp. 195-209, 1983.
- [2.11.] M. Nakamura, S. Murakami, and H. Uono, "Characterization of iron in silicon by low-temperature photoluminescence and deep-level transient spectroscopy", *Journal of Applied Physics*, vol. 123, n° 10, p. 105101, 2018.
- [2.12.] S. Sze and K. Ng, *Physics of semiconductor devices*. New Jersey: John Wiley & Sons, 2007.
- [2.13.] R. Duru et al., "Photoluminescence Imaging for Buried Defects Detection in Silicon: Assessment and Use-Cases", *IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing*, vol. 32, n° 1, pp. 23-30, 2019.
- [2.14.] A. C. Sparavigna, "Thermal Conductivity of the Crystalline Silicon," *Philica*, pp.1143, 2017.
- [2.15.] H. Haug, "New methods for investigation of surface passivation layers for crystalline silicon solar cells", Ph.D., Department of Physics, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, University of Oslo, 2014.
- [2.16.] I. Pelant and J. Valenta, *Luminescence spectroscopy of semiconductors*. Oxford: Oxford University Press, 2016.
- [2.17.] S. Rein, "Lifetime Spectroscopy - A Method of Defect Characterization in Silicon for Photovoltaic Applications", Springer Series in Material Science, 2005.
- [2.18.] D. Schroder, "Semiconductor Material and Device Characterization", 3rd ed. John Wiley & Sons, Inc., 2006.
- [2.19.] W. Gerlach, H. Schlangenotto and H. Maeder, "On the radiative recombination rate in silicon", *physica status solidi (a)*, vol. 13, n° 1, pp. 277-283, 1972.
- [2.20.] M. Kerr and A. Cuevas, "General parameterization of Auger recombination in crystalline silicon", *Journal of Applied Physics*, vol. 91, n° 4, pp. 2473-2480, 2002.

- [2.21.] A. Richter, S. Glunz, F. Werner, J. Schmidt, and A. Cuevas, "Improved quantitative description of Auger recombination in crystalline silicon", *Physical Review B*, vol. 86, n° 16, 2012.
- [2.22.] W. Shockley and W. Read, "Statistics of the Recombinations of Holes and Electrons", *Physical Review*, vol. 87, n° 5, pp. 835-842, 1952.
- [2.23.] R. Hall, "Electron-Hole Recombination in Germanium", *Physical Review*, vol. 87, n° 2, pp. 387-387, 1952.
- [2.24.] A. Haug, "Auger Recombination with Traps", *physica status solidi (b)*, vol. 97, n° 2, pp. 481-490, 1980.
- [2.25.] A. Haug, "Auger Recombination with Deep Impurities in Indirect Band Gap Semiconductors", *physica status solidi (b)*, vol. 108, n° 2, pp. 443-448, 1981.
- [2.26.] A. S. Grove and D. J. Fitzgerald, "Surface effects on p-n junctions: Characteristics of surface space-charge regions under non-equilibrium conditions," *Solid. State. Electron.*, vol. 9, n° 8, pp. 783-806, 1966.
- [2.27.] D. J. Fitzgerald and a. S. Grove, "Surface recombination in semiconductors," *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 15, n° 6, pp. 426-427, 1968.
- [2.28.] S. W. Glunz, D. Biro, S. Rein, and W. Warta, "Field-effect passivation of the SiO₂/Si interface," *J. Appl. Phys.*, vol. 86, n° 1, p. 683, 1999.
- [2.29.] T. Gfroerer, "Photoluminescence in Analysis of Surfaces and Interfaces", *Encyclopedia of Analytical Chemistry* (eds R.A. Meyers and G.E. McGuire), 2006.
- [2.30.] S. Dauwe, "Low temperature surface passivation of crystalline silicon and its applications on the rear side of solar cells," PhD, University of Hannover, 2004.
- [2.31.] A. B. Sproul, "Dimensionless solution of the equation describing the effect of surface recombination on carrier decay in semiconductors," *J. Appl. Phys.*, vol. 76, n° 5, pp. 2851-2854, 1994.

CHAPITRE 2 – PARTIE 2

TECHNIQUES COMPLÉMENTAIRES

« Les sciences sont un labyrinthe où l'on s'enfoncé plus avant au moment même où l'on croyait en sortir. »

François-René de Chateaubriand, *Génie du christianisme*, 1802

1. INTRODUCTION	79
2. MESURE DES PROPRIÉTÉS DE SURFACE ET D'INTERFACE	79
2.1. LA CAPACITANCE EN FONCTION DU POTENTIEL DE SURFACE (C-V)	79
2.1.1. <i>Équations générales des mesures C-V</i>	80
2.1.2. <i>Exemples de courbes C-V à haute et basse fréquence et paramètres accessibles</i>	83
2.2. LA CARACTÉRISATION DE DIÉLECTRIQUES SUR SEMI-CONDUCTEURS PAR DÉCHARGES CORONA (COCOS)	84
2.2.1. <i>La mesure du potentiel de surface et du potentiel de barrière</i>	84
2.2.2. <i>Les décharges corona</i>	86
2.2.3. <i>L'extraction des paramètres de passivation</i>	87
3. MESURE DE LONGUEUR DE DIFFUSION DANS LE VOLUME : LE PHOTO-TENSION DE SURFACE (SPV)	90
3.1. GÉNÉRALITÉS DE LA MESURE SPV	90
3.2. LA DÉTECTION DU FER PAR SPV	91
3.2.1. <i>Les paires Fer-Bore dans le silicium dopé</i>	91
3.2.2. <i>La dynamique d'association des paires Fe-B</i>	92
3.2.3. <i>La dynamique de dissociation des paires Fe-B</i>	92
3.2.4. <i>Mesure quantitative de la concentration de fer par SPV</i>	94
4. RÉFÉRENCES	96

1. INTRODUCTION

La première partie de ce chapitre a permis de mettre en lumière le phénomène de photoluminescence (PL) et les propriétés physiques qui entrent en jeu dans sa manifestation. Lors de ces travaux de thèse, son utilisation a pour objectif de diagnostiquer, en amont de la ligne de production, certaines défauts rencontrés dans le milieu de la microélectronique. La PL s'y positionne alors comme une technique exploratoire, prometteuse, mais dépendant d'un grand nombre de paramètres physiques. Il est donc important de la confronter à des mesures de référence qui sont bien étalonnées en milieu industriel.

Parmi les techniques complémentaires utilisées au cours de ces travaux de recherche, une importance toute particulière a été apportée à trois d'entre elles. Ces dernières sont communément rencontrées en microélectronique pour caractériser le comportement des porteurs de charge et leur interaction avec des centres recombinants :

- La capacitance en fonction du potentiel de surface (C-V)
- La caractérisation de diélectriques sur semi-conducteurs par décharges corona (COCOS)
- La photo-tension de surface (SPV)

Les deux premières sont des techniques permettant essentiellement de caractériser la surface des échantillons et l'interface entre le silicium et le diélectrique, tandis que la dernière permet de mesurer la longueur de diffusion des porteurs de charge minoritaires dans le silicium. Cette dernière présente également la capacité de mesurer de manière quantitative la concentration de fer diffusé dans un substrat de Si dopé avec des atomes de bore. Nous reviendrons en détail sur cette particularité dans le paragraphe 3.2.4. Cette seconde partie de chapitre a donc pour objectif de fournir une vue d'ensemble de ces trois techniques expérimentales ayant présenté un intérêt et un poids significatif au cours de ces travaux de thèse.

2. MESURE DES PROPRIÉTÉS DE SURFACE ET D'INTERFACE

2.1. LA CAPACITANCE EN FONCTION DU POTENTIEL DE SURFACE (C-V)

Les mesures C-V sont des mesures dites « électriques » très performantes qui nécessitent des structures spécifiques pour pouvoir être effectuées, typiquement des structures MIS (Métal Isolant Semi-conducteur) comme illustré sur la Figure 1.

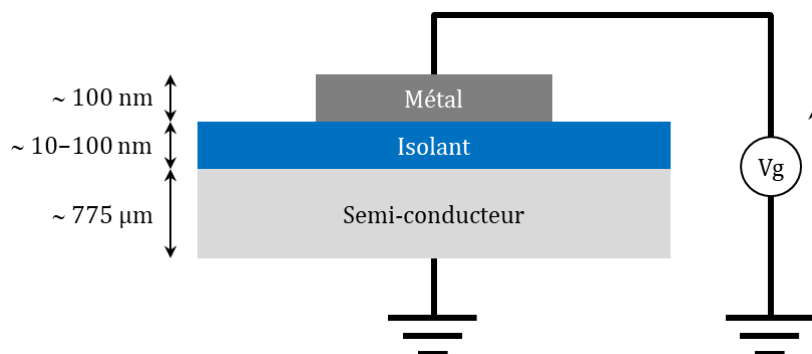


Figure 1 : Exemple de structure MIS (Métal Isolant Semi-conducteur)

Ces structures sont composées de niveaux métalliques qui ne sont formés généralement qu'en fin de ligne de production BEOL, avant la mise sous boîtier. Les mesures C-V ne peuvent donc être faites que très tard dans la ligne de production, ce qui en fait leur plus grand désavantage par rapport à la détection précoce de défauts. Le métal et le semi-conducteur étant tous deux conducteurs, ils forment alors les deux électrodes d'une capacité délimitée par l'aire de la zone métallisée.

Les mesures C-V permettent de sonder les variations de la zone de charge d'espace (ZCE) dans le semi-conducteur lors de l'application d'un potentiel $V_g = V_{cont} + V_{alt}$ sur l'électrode métallique. Ce dernier possède une composante continue V_{cont} qui permet de balayer les régimes de bande et une composante alternative V_{alt} qui permet de moduler la ZCE afin de mesurer la capacitance par une méthode différentielle. Lors d'une mesure C-V, les charges présentes à l'interface entre le semi-conducteur et le diélectrique reflètent les charges dans le diélectrique et celles apportées sur l'électrode métallique lors de l'application de la tension V_g . Il est ainsi possible de caractériser les centres de charges et de déterminer leur position dans le semi-conducteur et le diélectrique. En effet, chaque centre de charge ne présente pas la même réponse en fonction de la tension appliquée sur l'électrode métallique et de sa fréquence. En l'occurrence, en balayant les potentiels et en changeant les fréquences, les mesures C-V permettent d'extraire des paramètres comme la densité de défauts à l'interface entre le semi-conducteur et le diélectrique (D_{it}) ou le total des charges présentes dans le diélectrique (Q_{tot}).

Une méthode alternative de caractérisation C-V où l'électrode métallique est remplacée par une goutte de mercure est également possible [2.32.]. Grâce à cette dernière, il n'est alors pas nécessaire de fabriquer des structures spécifiques et les mesures peuvent être faites sur plaques sans motif. Néanmoins, l'interface entre le diélectrique et la goutte de mercure n'est pas d'aussi bonne qualité que pour une électrode générique, ce qui engendre généralement une surestimation des D_{it} .

2.1.1. Équations générales des mesures C-V

La Figure 2 présente un schéma du diagramme énergétique de bande d'une structure MIS en fonctionnement ($V_g \neq 0$) en parallèle de sa distribution de charges. ΔE_F correspond au « potentiel d'inversion », lié au déplacement du niveau de Fermi (E_F) par rapport à sa position intrinsèque (E_{Fi}), à la suite du dopage du semi-conducteur. Pour un semi-conducteur dopé p, le potentiel d'inversion est donné par :

$$\Delta E_F = k_B T \times \ln \frac{N_A}{n_i} \quad (2.38)$$

V_{SB} est le potentiel de barrière. Il correspond à la courbure de bande induite par les charges initialement présentes dans le diélectrique et l'application du potentiel V_g sur l'électrode métallique. Par convention pour un semi-conducteur dopé p, V_{SB} est positif lorsque les bandes sont courbées vers le bas. La notion de potentiel de barrière nous permet alors d'introduire les régimes de bandes suivants :

- Accumulation ($V_{SB} < 0$)
- Bandes plates ($V_{SB} = 0$)
- Déplétion ($0 < V_{SB} < \Delta E_F/q$)

- Seul d'inversion ($V_{SB} = \Delta E_F/q$)
- Inversion ($V_{SB} > \Delta E_F/q$)
- Forte inversion ($V_{SB} > 2\Delta E_F/q$)

En appliquant un potentiel V_g sur l'électrode métallique, les charges induites Q_g sont compensées par les charges dans le diélectrique (Q_i), les charges piégées à l'interface (Q_{it}) et les charges dans le semi-conducteur (Q_{SC}) pour conserver la neutralité électrique :

$$Q_g + Q_{SC} + Q_i + Q_{it} = 0 \tag{2.39}$$

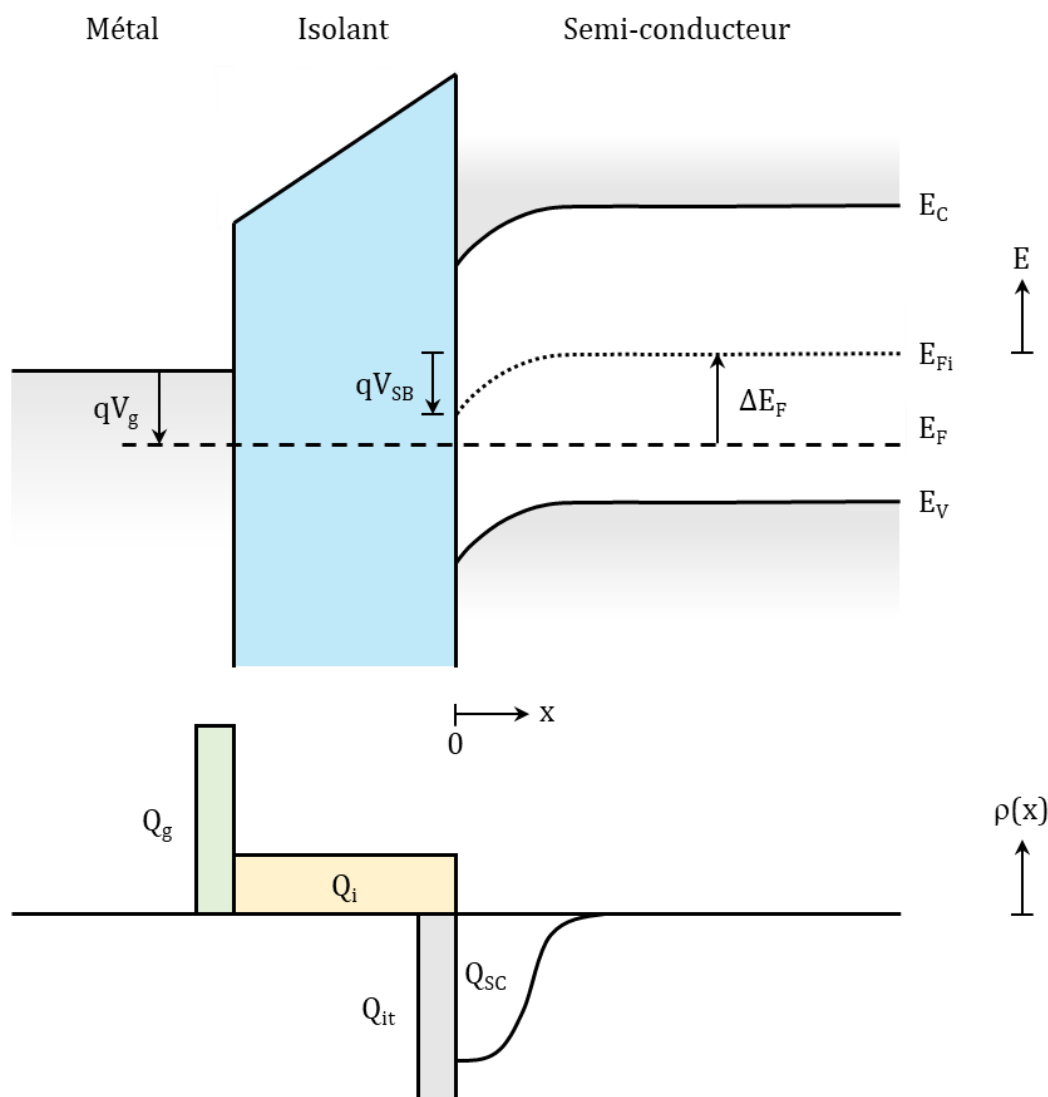


Figure 2 : Diagramme énergétique de bande d'une structure MIS et distribution de charge associée ($\rho(x)$) pour un semi-conducteur dopé p en régime de déplétion

L'équation liant V_g à V_{SB} et les différentes charges est donnée par [2.33.] :

$$V_g = - \frac{Q_{SC} + \left(1 + \frac{x_c}{t_i}\right) Q_i + Q_{it}}{\frac{C_i}{A}} + V_{SB} + \Phi_{ms} \tag{2.40}$$

où x_c est la position du centroïde des charges dans le diélectrique par rapport à l'interface entre le semi-conducteur et ce dernier ($x = 0$), t_i l'épaisseur du diélectrique, C_i sa capacitance, A est l'aire du contact métallique et Φ_{ms} la différence entre le travail de sortie du contact métallique et celui du semi-conducteur. On définit le potentiel de bandes plates V_{fb} par le potentiel appliqué pour obtenir un potentiel de barrière nul ($V_{SB} = 0$). En bandes plates :

$$V_{fb} = \frac{\left(1 + \frac{x_c}{t_i}\right) Q_i + Q_{it}}{\frac{C_i}{A}} + \Phi_{ms} \quad (2.41)$$

Les circuits équivalents à basse et haute fréquence d'une structure MIS sont donnés sur la Figure 3. À basse fréquence, la capacitance du diélectrique est connectée en série avec celles du semi-conducteur et des défauts d'interface, toutes deux en parallèle l'une avec l'autre. La capacitance mesurée est alors donnée par :

$$C_{bf}^{-1} = C_i^{-1} + (C_{SC} + C_{it})^{-1} \quad (2.42)$$

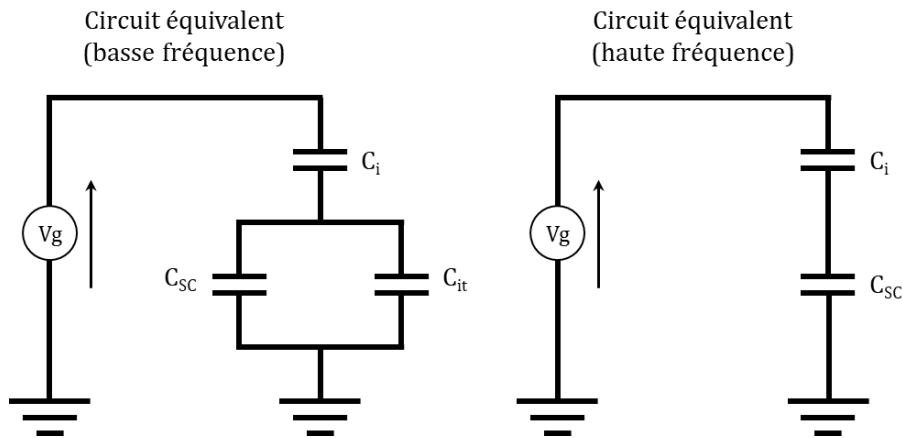
où les capacitances C_i , C_{SC} et C_{it} à basse fréquence sont décrites par les expressions suivantes :

$$C_i = \frac{\epsilon_i A}{t_i} \quad (2.43)$$

$$C_{it} = qAD_{it} \quad (2.44)$$

$$C_{SC} = \frac{q\epsilon_{SC}A}{Q_{SC}} \left[N_C F_{\frac{1}{2}} \left(\frac{E_F - E_C + V_{SB}}{k_b T} \right) - N_V F_{\frac{1}{2}} \left(\frac{E_V - E_F - V_{FB}}{k_b T} \right) + N_A - N_D \right] \quad (2.45)$$

avec ϵ_i et ϵ_{SC} respectivement les permittivités du diélectrique et du semi-conducteur, N_C et N_V respectivement les densités d'états dans la bande de conduction et la bande de valence et $F_{1/2}$ l'intégrale de Fermi-Dirac.



À haute fréquence, les défauts d'interface ne sont pas capables de suivre les variations engendrées par le signal alternatif et la capacitance C_{it} disparaît du circuit équivalent. La capacitance mesurée est alors réduite à :

$$C_{hf}^{-1} = C_i^{-1} + C_{SC}^{-1} \quad (2.46)$$

où C_i est identique à l'équation (2.43) et C_{SC} présente une équation résolue bien plus compliquée qu'à basse fréquence et disponible dans [2.34.]. Dès lors, C_i étant indépendante du potentiel appliqué, il est possible, par des mesures à haute et basse fréquence, d'isoler les autres composantes (notamment C_{it}) et d'extraire un certain nombre de paramètres d'intérêt décrits dans le paragraphe suivant.

2.1.2. Exemples de courbes C-V à haute et basse fréquence et paramètres accessibles

La Figure 4 présente un exemple typique de courbe C-V sur une structure MIS. À basse fréquence, en régime d'accumulation et d'inversion, C_{SC} est importante et C_{bf} se rapproche de C_i . En déplétion, la valeur de C_{bf} est essentiellement limitée par C_{SC} qui diminue de manière significative. À haute fréquence, les charges d'interface et les charges dans la couche d'inversion du semi-conducteur ne peuvent pas toutes les deux suivre les fluctuations de la composante alternative du potentiel appliqué, mais peuvent suivre les variations de sa composante continue. Par conséquent, C_{hf} sature à faible valeur en inversion et n'augmente pas comme à basse fréquence.

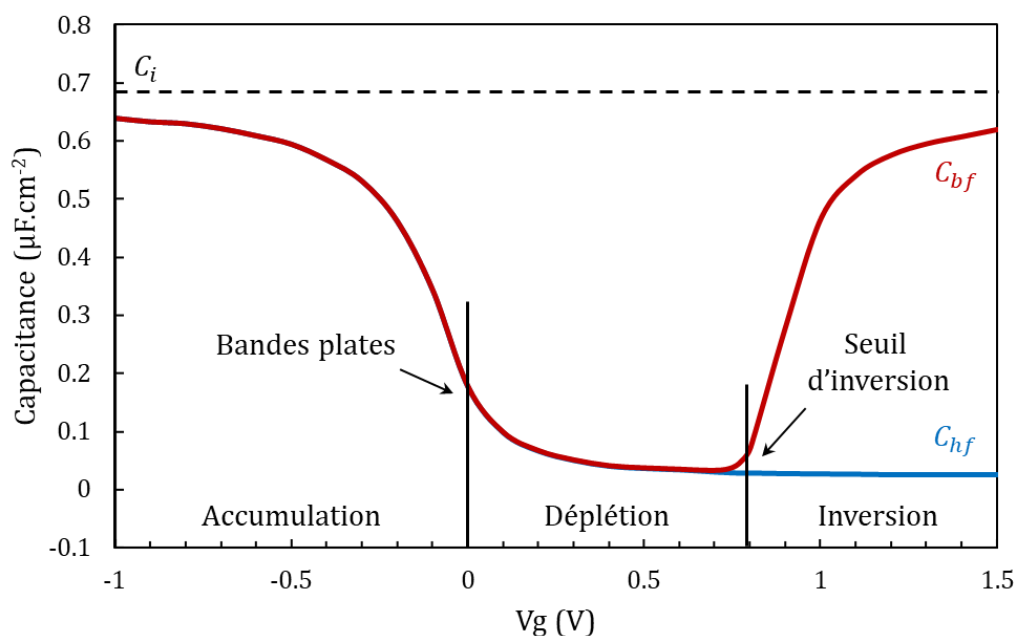


Figure 4 : Exemple de courbes C-V à haute et basse fréquence pour une capacité MIS ($V_{fb} = 0$)

Grâce aux mesures C-V à haute et basse fréquence, il est généralement possible d'extraire un certain nombre de paramètres significatif pour l'interface semi-conducteur / diélectrique. L'objectif ici n'est pas de détailler le moyen d'obtention de tous les paramètres. Un lecteur

intéressé pourra se référer par exemple aux explications données dans l'annexe A de [2.33.] ou dans [2.34.]. Voici néanmoins une liste exhaustive des paramètres qu'il est possible d'extraire :

- **La capacitance du diélectrique C_i** qui correspond généralement à la valeur maximale de capacitance mesurée en accumulation et inversion basse fréquence. Cette dernière permet par ailleurs de déterminer **la constante diélectrique ϵ_D** de ce dernier si son épaisseur est connue.
- **La concentration de dopants N_{dop}** par la mesure de la pente de la courbe C-V en déplétion.
- **Le potentiel de bandes plates V_{fb}** en calculant la capacitance théorique en bande plates avec les équations (2.45) et (2.46) et les valeurs extraites de C_i et N_{dop} , et en reportant cette capacitance sur la courbe C-V.
- **La quantité de charges totales dans le diélectrique $Q_{tot} = Q_i + Q_{it}$** grâce à la valeur obtenue de V_{fb} et l'équation (2.41).
- **La densité de défauts d'interface D_{it}** par la combinaison de mesures basse et haute fréquence, ainsi que les équations (2.42) et (2.46).

2.2. LA CARACTÉRISATION DE DIÉLECTRIQUES SUR SEMI-CONDUCTEURS PAR DÉCHARGES CORONA (COCOS)

Afin de permettre la caractérisation de l'interface semi-conducteur / diélectrique sur des wafers plus tôt dans la ligne de production, des techniques ont été nouvellement développées, ne nécessitant pas la formation d'une électrode métallique ou d'une structure de mesure dédiée. Parmi celles-ci, la mesure COCOS (Corona Oxide Characterization Of Semiconductors) a été introduite à la fin des années 60 dans les travaux de Williams et Willis [2.35.] et étendue par Wilson à la fin du XXème siècle [2.36.] afin d'obtenir des paramètres d'interface supplémentaires (Q_{tot} , D_{it} , V_{fb} , etc.). Malgré son utilisation sans contact, la technique COCOS reste une technique invasive où la surface du diélectrique est séquentiellement altérée par des décharges corona au cours de la mesure. Ces dernières permettent de modifier le potentiel de surface de la même façon que l'application d'un potentiel V_g lors d'une mesure C-V, sans utiliser de contacts métalliques et dans un mode quasi-statique où le potentiel appliqué ne possède pas de composante alternative. À l'issue de chaque décharge corona, le potentiel de barrière V_{SB} est mesuré de la manière décrite dans le paragraphe suivant, permettant alors l'extraction des paramètres de surface et d'interface décrits plus tôt.

2.2.1. La mesure du potentiel de surface et du potentiel de barrière

Le potentiel de surface V_{CPD} correspond à la différence de potentiel entre la surface du diélectrique et le volume du silicium. Il est mesuré grâce à une sonde de Kelvin [2.37.] associée à deux diodes à obturateur comme présenté sur la Figure 5. Ces deux diodes émettent des photons à une longueur d'onde de 532 nm avec une luminosité totale allant jusqu'à 80 cd. Combinées à la sonde, elles permettent notamment la mesure du potentiel de surface dans le noir complet V_{dark} et sous forte illumination V_{light} pour extraire le potentiel de barrière V_{SB} .

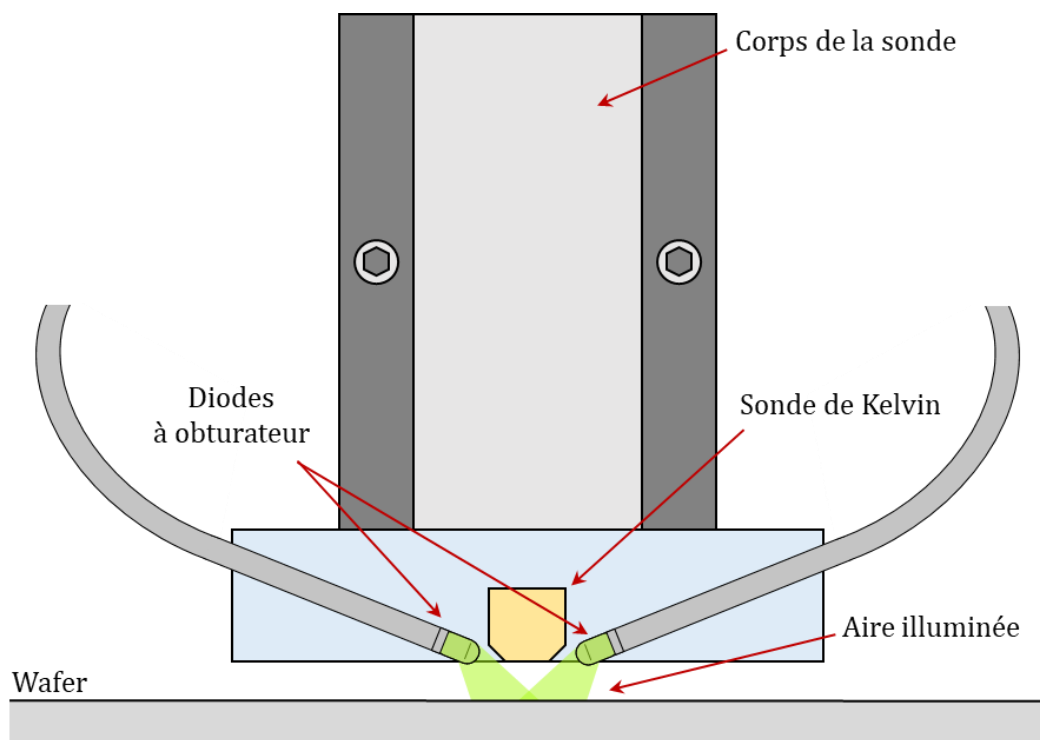


Figure 5 : Schéma de la sonde de Kelvin lors d'une mesure de potentiel de surface

Les diagrammes de bande de l'interface silicium / diélectrique en déplétion dans le noir et sous forte illumination sont présentés sur la Figure 6. Dans le noir, le potentiel de surface est donné par :

$$V_{dark} = V_D + X_{Si} + V_{SB} \quad (2.47)$$

où V_D est le potentiel du diélectrique et X_{Si} l'affinité électronique du Si. Sous très forte excitation lumineuse, dans un cas idéal, les porteurs de charges excédentaires photogénérés compensent et surpassent le dopage initial du substrat et les charges attirées à l'interface, ce qui inhibe le champ électrique de la ZCE. Sur le diagramme énergétique, cela se traduit par l'aplatissement des bandes avec un potentiel de barrière $V_{SB} = 0$. Le potentiel de surface est alors égal à :

$$V_{light} = V_D + X_{Si} \quad (2.48)$$

Par la mesure successive de V_{dark} et V_{light} , il est ainsi possible d'extraire la valeur du potentiel de barrière :

$$V_{SB} = V_{dark} - V_{light} \quad (2.49)$$

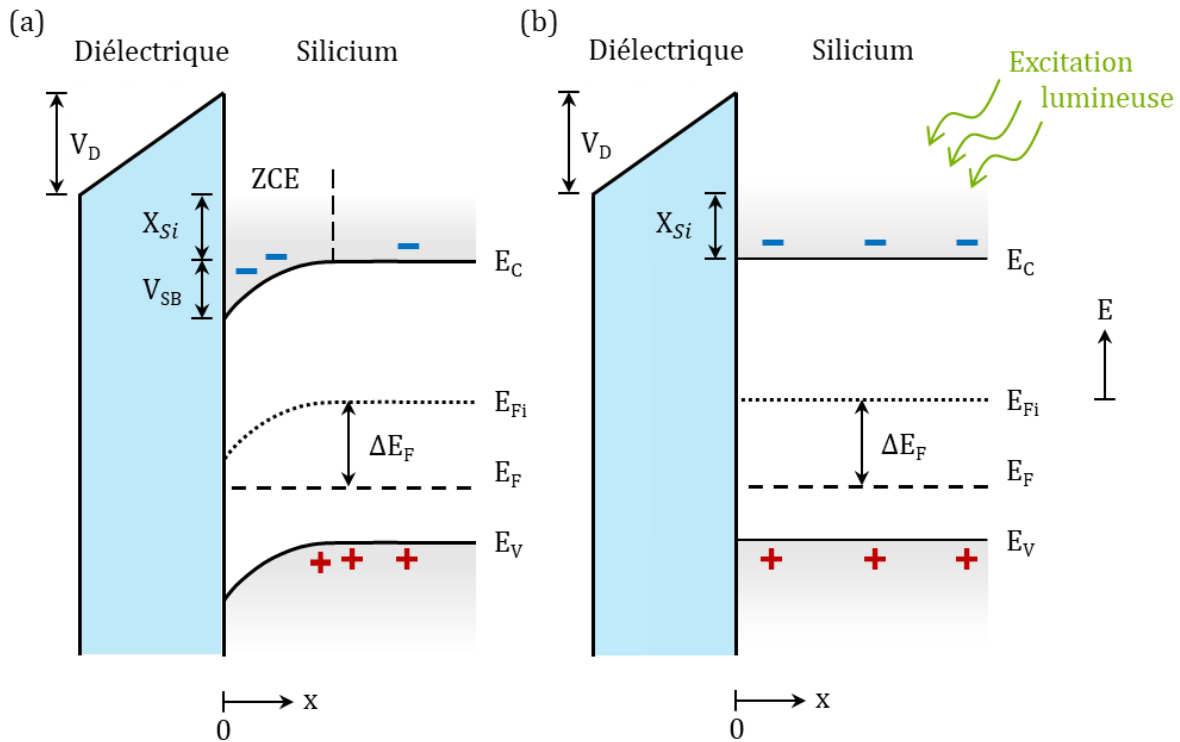


Figure 6 : Diagramme énergétique de bande d'une interface diélectrique / silicium dopé p en déplétion dans le noir (a) et sous forte illumination (b)

Dans les faits, les bandes ne sont pas totalement redressées par l'excitation lumineuse, mais seulement au 2/3 environ. En effet, la puissance lumineuse nécessaire pour redresser complètement les bandes est physiquement difficile d'accès et endommagerait les wafers pendant la mesure. Un facteur correctif est donc appliqué sur la mesure de V_{SB} pour obtenir une valeur proche de la réalité.

2.2.2. Les décharges corona

Les décharges corona sont des décharges électriques dues à l'ionisation de l'air autour d'une électrode métallique, sur laquelle une forte tension a été appliquée [2.38.]. En fonction de la polarité du potentiel, le plasma ainsi formé laisse échapper des ions positifs ou négatifs, qui se déposent librement à la surface d'un échantillon. En définissant un potentiel, son signe et une durée, il est alors possible de contrôler la quantité d'ions déposés Q_C . Connaissant l'épaisseur t_D et la constante diélectrique ϵ_D du diélectrique en surface, la variation du potentiel ΔV_C associée à ces charges déposées peut être estimée par :

$$\Delta V_C = \frac{t_D Q_C}{\epsilon_0 \epsilon_D} \quad (2.50)$$

Les décharges corona peuvent être locales (diamètre typique de 10 mm) ou peuvent être faites sur l'intégralité d'un wafer grâce à une barre ionisante balayant la surface. Une illustration de décharge corona négative est donnée sur la Figure 7 (a) et le diagramme de bande correspondant sur la Figure 7 (b). Dans cette illustration, les charges négatives déposées par corona ont déplacé le régime de bande de surface vers le régime d'accumulation ($V_{SB} < 0$).

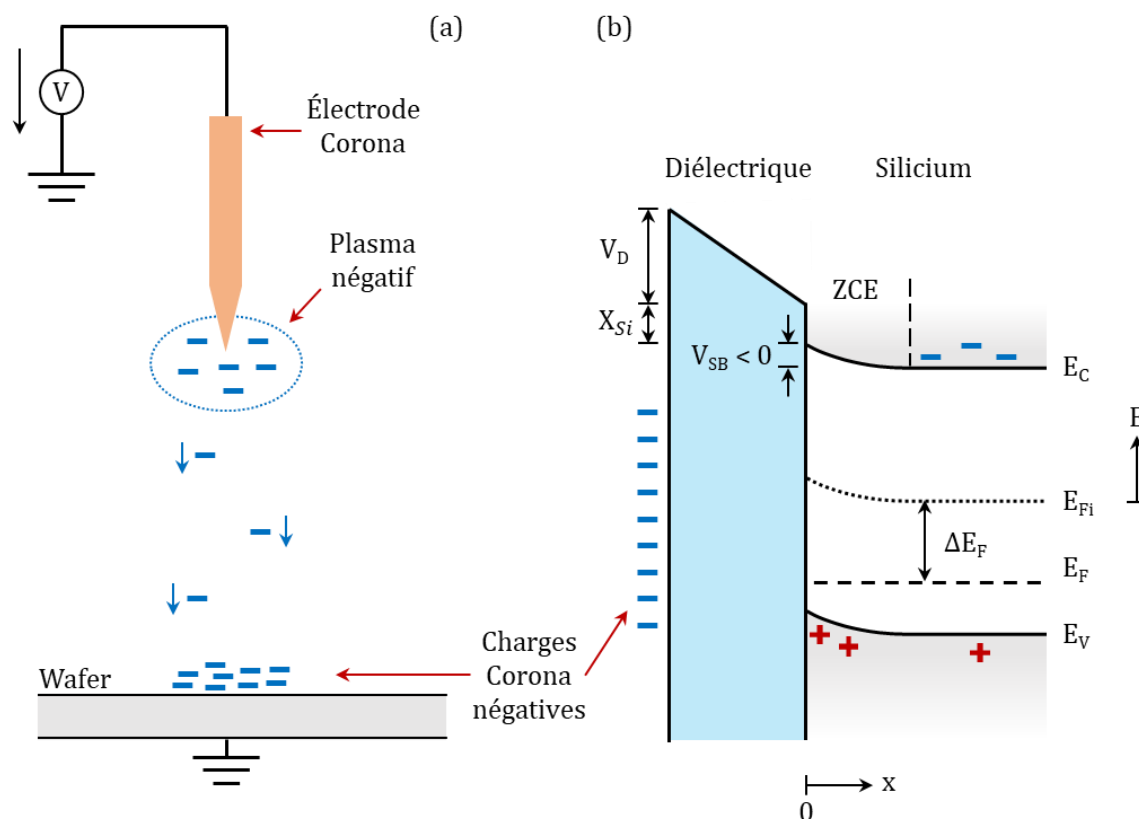


Figure 7: Schéma d'un dépôt d'ions négatifs par décharges corona (a) et diagramme de bande associé (b)

2.2.3. L'extraction des paramètres de passivation

La mesure COCOS est une mesure itérative dont la séquence est la suivante :

1. Mesure initiale du potentiel de surface V_{CPD} et du potentiel de barrière V_{SB} .
2. Dépôt de charges corona sur la plaque jusqu'à atteindre le régime de bandes plates ($V_{SB} = 0$).
3. Dépôt d'une petite quantité de charges positives ΔQ_C .
4. Mesure du potentiel de barrière V_{SB} .
5. Les étapes 3 et 4 sont reproduites jusqu'à atteindre ou s'approcher au maximum du régime de forte inversion ($V_{SB} = 2\Delta E_F$)

En régime de bandes plates, il n'y a pas de charges en excès dans la zone de charge d'espace du silicium car cette dernière n'existe pas ($Q_{SC} = 0$). Ainsi, à l'étape 2, les charges corona déposées en surface ont compensé les charges initialement présentes dans le diélectrique (Q_D) et à l'interface entre ce dernier et le silicium (Q_{it}). Ainsi, en reprenant l'équation (2.39) et remplaçant les charges sur l'électrode métallique (Q_g) par les charges corona déposées (Q_C), on obtient une valeur de Q_{tot} :

$$Q_{tot} = Q_D + Q_{it} = -Q_C \quad (2.51)$$

Le potentiel de surface mesuré en régime de bandes plates correspond par ailleurs au potentiel V_{fb} . Lors des étapes 3 à 5, il est possible de tracer la courbe des potentiels de V_{dark} et

V_{light} en fonction des charges déposées en surface. Un exemple est présenté sur la Figure 8 pour un échantillon de silicium sur lequel a été générée une couche de SiO_2 de 105 \AA .

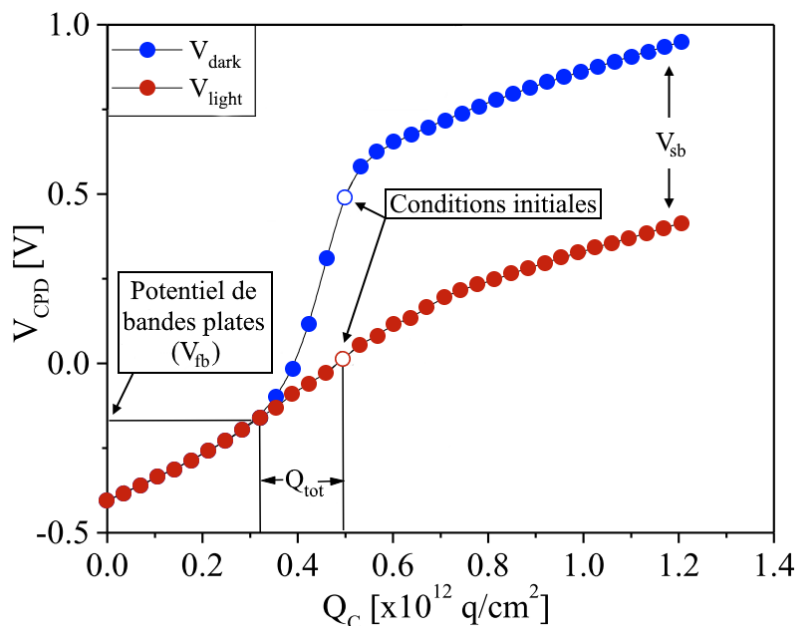


Figure 8 : Potentiel de surface dans le noir et sous illumination en fonction des charges corona déposées sur un échantillon de silicium avec une couche de SiO_2 de 105 \AA d'épaisseur

Chaque petit dépôt ΔQ_C induit la génération de charges miroir dans le silicium pour conserver la neutralité électrique, de la même façon que lors des mesures C-V. Une partie de ces charges apparaît alors dans la zone de charge d'espace (ΔQ_{SC}), tandis que l'autre mène à des variations d'états d'interface (ΔQ_{it}), en suivant la relation charge-charge (Q-Q) décrite dans [2.36.] :

$$\Delta Q_C = -(\Delta Q_{SC} + \Delta Q_{it}) \quad (2.52)$$

ΔQ_{SC} est accessible via la résolution de l'équation de Poisson à une valeur de V_{SB} définie et ΔQ_C est connue car sélectionnée lors de la mesure COCOS. La valeur de ΔQ_{it} peut ainsi être extraite et mener à la détermination de la densité de défauts d'interface D_{it} :

$$D_{it} = \frac{\Delta Q_{it}}{q \times \Delta V_{SB}} \quad (2.53)$$

où ΔV_{SB} est la modification de la barrière de surface induite par la dose de charge corona ΔQ_C . Les D_{it} sont ainsi représentés en fonction de V_{SB} , comme présenté sur la Figure 9 ci-dessous. Dans un contexte métrologique industriel de contrôle de procédés, il est de convention de considérer la valeur minimale de ce spectre de D_{it} pour comparer des échantillons entre eux. Dans les prochains chapitres, nous verrons que cette valeur n'est pas toujours suffisante et l'étude des spectres complets est nécessaire pour comprendre certaines variations plaque à plaque.

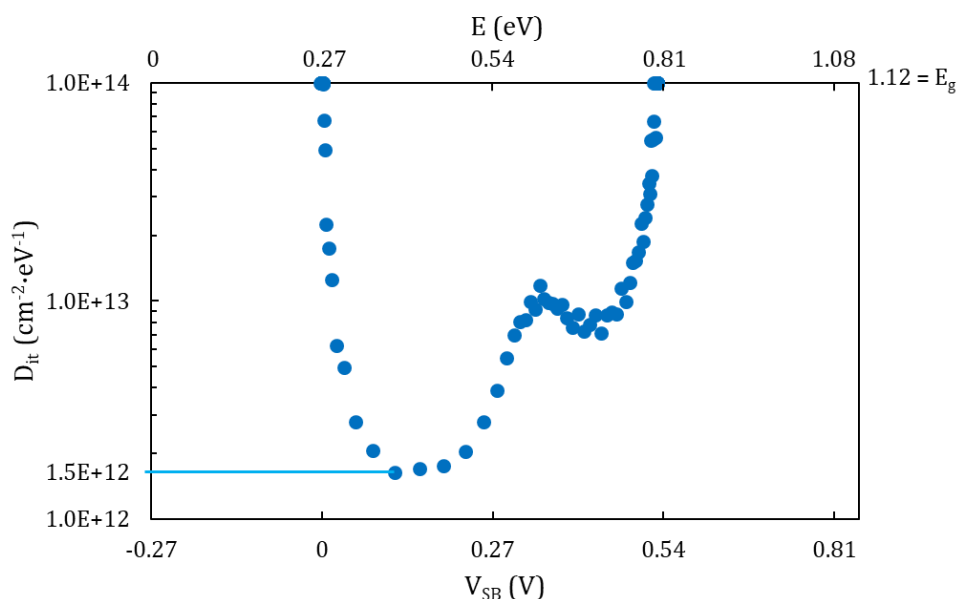


Figure 9 : Densité de défauts d'interface en fonction du potentiel de barrière, avec un D_{it} mesuré à $1.5E12 \text{ cm}^{-2}\cdot\text{eV}^{-1}$, d'un échantillon de silicium avec une couche de SiO_2 de 105 \AA d'épaisseur

Comme expliqué précédemment, les défauts d'interface se traduisent par l'apparition d'un continuum non uniforme de niveaux énergétiques dans la bande interdite du silicium. Dans un spectre de D_{it} , chaque valeur de V_{SB} équivaut à un niveau d'énergie E dans cette bande interdite. Cette correspondance s'obtient en appliquant le changement de variable suivant :

$$E = qV_{SB} + \frac{E_g}{2} - \Delta E_F \quad (2.54)$$

où « $E_g/2 - \Delta E_F$ » est la différence d'énergie entre le niveau de Fermi du silicium dopé et la bande de valence. Pour un silicium dopé p à $1E15 \text{ cm}^{-3}$, le décalage à appliquer est d'environ $0,27 \text{ eV}$. Sur le nouvel axe des abscisses en énergie, tracé sur la Figure 9, le « 0 » correspond alors à la bande de valence et E_g à la bande de conduction. On remarquera qu'en COCOS, les D_{it} ne sont pas mesurés sur l'intégralité du gap du Si, mais seulement entre la position du niveau de Fermi en bandes plates et celle en forte inversion (entre $E_g/2 - \Delta E_F$ et $E_g/2 + \Delta E_F$). Cette plage de mesure restreinte au centre de la bande interdite du Si est notamment liée à l'équipement de mesure qui ne peut pas mesurer des valeurs de D_{it} supérieures à $1E14 \text{ cm}^{-2}\cdot\text{eV}^{-1}$.

Chez STMicroelectronics, les mesures COCOS sont effectuées sur des équipements FAaST-350, présents en salle blanche et fabriqués par l'équipementier Semilab-SDI. Non seulement ces derniers peuvent être utilisés pour caractériser le Q_{tot} et le D_{it} de diélectriques dans une approche R&D, mais ils sont également régulièrement sollicités par la production pour contrôler les inhomogénéités ou variations de potentiel de surface et de barrière sur les wafers, après une étape de production donnée. Les FAaST sont des équipements multi-usages qui ne se cantonnent pas qu'aux mesures COCOS et proposent d'autres modes de caractérisation. Grâce à un module SPV (Surface Photo-Voltage), ils peuvent notamment aborder des problématiques de contamination métallique et de longueur de diffusion des porteurs de charge dans le volume.

3. MESURE DE LONGUEUR DE DIFFUSION DANS LE VOLUME : LE PHOTO-TENSION DE SURFACE (SPV)

3.1. GÉNÉRALITÉS DE LA MESURE SPV

La technique de photo-tension de surface (SPV) est une technique largement utilisée dans l'industrie du silicium pour mesurer la longueur de diffusion des porteurs minoritaires L_{eff} dans le substrat [2.39]. Cette longueur de diffusion est directement associée à la durée de vie de ces mêmes porteurs τ_{eff} par l'équation suivante :

$$L_{eff} = \sqrt{D\tau_{eff}} \quad (2.55)$$

où D est le coefficient de diffusion des porteurs minoritaires en jeu ici dans le silicium.

Lors d'une acquisition SPV, le potentiel de surface d'un échantillon est mesuré grâce à une sonde SPV de couplage capacitif dans le noir complet et sous faibles illuminations monochromatiques pulsées. Ces dernières permettent la génération de paires électrons trous à des profondeurs dépendant de la longueur d'onde d'excitation. Si les porteurs minoritaires arrivent à diffuser jusqu'à la zone de charge d'espace, ils vont légèrement modifier la courbure de bande en surface. Cette légère fluctuation de V_{SB} est présentée sur la Figure 10 et est appelée « signal SPV ».

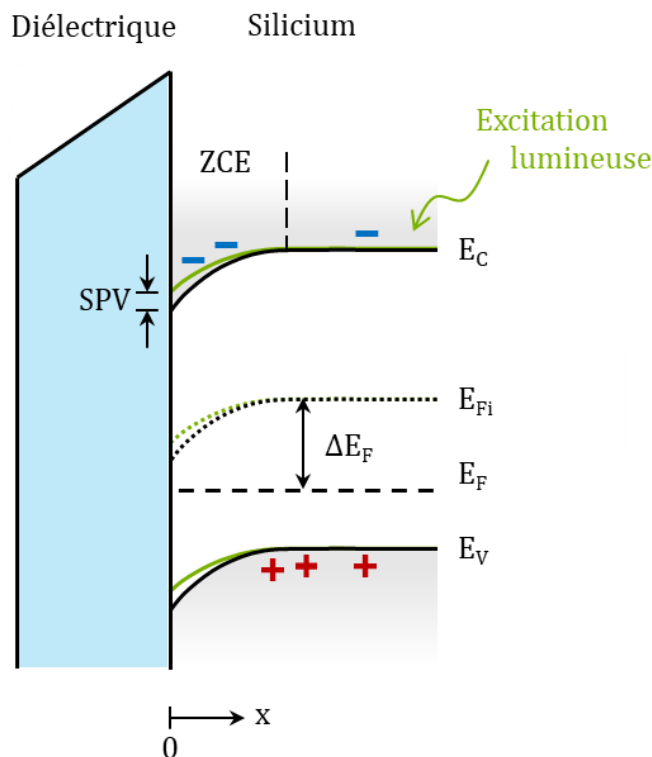


Figure 10 : Diagramme énergétique de bande d'une interface diélectrique / silicium dopé p en déplétion dans le noir (noir) et sous faible illumination monochromatique (vert)

En mesurant le signal SPV avec différentes longueurs d'onde d'excitation, il est possible de tracer une courbe de $\Phi/SPV(\lambda)$ en fonction de la profondeur de pénétration « α^{-1} », où Φ est le flux incident, calibré pour être identique pour chaque longueur d'onde. La longueur de diffusion correspond alors à l'abscisse de cette même courbe pour une ordonnée nulle. Une illustration est donnée sur la Figure 11.

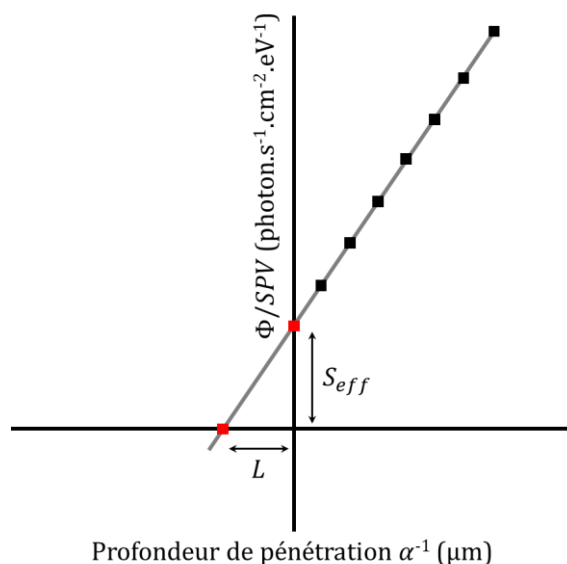


Figure 11 : Diagramme SPV en fonction de la profondeur de pénétration

Les mesures SPV sont des mesures dans le volume du Si et non en surface. En effet, il est communément considéré que la SPV est aveugle sur les 10 premiers μm de profondeur à cause de la profondeur de pénétration des sources monochromatiques utilisées. Dans le volume du Si, les principales causes pouvant entraver la diffusion des porteurs minoritaires sont les pièges et les centres actifs de recombinaison, formés par exemple par les contaminants métalliques. Ainsi la présence de contaminants métalliques a localement tendance à réduire significativement la longueur de diffusion des porteurs minoritaires. En cartographiant des wafers par SPV, il est ainsi possible de déterminer des zones contaminées où la longueur de diffusion est anormalement basse.

Les mesures SPV pour la détection de zones contaminées ne sont pas des mesures sélectives, c'est-à-dire qu'il n'est pas possible de différencier un contaminant parmi d'autres. Il existe néanmoins un cas particulier où la SPV peut déterminer quantitativement la concentration d'espèce contaminante. C'est le cas du fer présent dans un substrat de Si dopé au bore [2.40].

3.2. LA DÉTECTION DU FER PAR SPV

3.2.1. Les paires Fer-Bore dans le silicium dopé

Dans le silicium dopé au bore $B_{(s)}$, les atomes de fer placés sur site interstitiels $Fe_{(i)}$ ont tendance à former des paires électrostatiques avec les atomes de dopant [2.41]. L'énergie de liaison de ces paires $Fe_{(i)}-B_{(s)}$ est de l'ordre de $E_b = 0.5 \text{ eV}$ en considérant le fer positionné en site interstitiel tétraédrique et le bore positionné en site substitutionnel. Ces paires sont électriquement actives dans le silicium et forment les deux niveaux énergétiques suivants :

$$E_V + 0,1 \text{ eV}, \quad E_C - 0,27 \text{ eV}$$

D'autres états du Fe-B sont également connus mais sont métastables et se désagrègent à des températures inférieures à 300K.

En fonction de la température, la fraction $f(Fe-B)$ de fer associé au bore est définie par la relation suivante :

$$f(Fe-B) = \frac{[B]}{ZN} \exp\left(\frac{E_b}{k_B T}\right) = 5 \times 10^{-24} [B] \exp\left(\frac{E_b}{k_B T}\right) \quad (2.56)$$

où N correspond à la densité de sites disponibles dans la maille de silicium ($5 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$) et Z est le nombre de configurations possibles pour les paires Fe-B (4 pour les sites tétraédriques). Le bore étant généralement présent en quantité bien supérieure aux atomes de fer, il est supposé qu'à l'équilibre thermodynamique la contribution du fer seul est négligeable dans les différentes propriétés électriques étudiées.

3.2.2. La dynamique d'association des paire Fe-B

La formation des paires Fe-B est liée, dans un premier temps, à l'interaction coulombienne entre les ions $[Fe^+]$ et $[B^-]$. La neutralisation de l'un de ces ions stoppe immédiatement la réaction de formation. C'est pour cela que cette association est impossible dans un substrat de type n, même si des atomes de bore sont également présents. De plus, une inversion de dopage à l'interface du silicium aura les mêmes effets qu'un substrat dopé n et les paires Fe-B ne se formeront pas dans cette zone d'inversion à cause de la neutralisation des atomes de bore.

La constante de temps d'association peut s'exprimer de la façon suivante :

$$\tau = \frac{\epsilon k_B T}{4\pi q^2 D(Fe)[B]} = \frac{557 \times T}{D(Fe)[B]} \quad (2.57)$$

avec $D(Fe)$ la diffusivité du Fer interstitiel et $[B]$ la concentration de bore. D'après [2.42.], cette dernière pourrait également s'exprimer sous la forme :

$$\tau = \frac{\epsilon \epsilon_0 k_B T}{q^2 D(Fe)[B]} = \frac{5.7 \times 10^5 T}{[B]} \exp\left(\frac{0.66}{k_B T}\right) \quad (2.58)$$

L'ordre de grandeur de cette constante de temps se situe autour de la dizaine d'heures à température ambiante. Il est courant de dire que 24h à 48h sont nécessaires à la plupart des paires Fe-B pour se réassocier après dissociation. Ce taux étant fortement dépendant de la température, il est montré qu'à 80°C, ce temps peut être diminué jusqu'à la vingtaine de minutes en fonction du dopage du substrat [2.40.].

3.2.3. La dynamique de dissociation des paires Fe-B

La dissociation des paires Fe-B peut se faire de différentes façons :

- Thermiquement.
- Grâce à l'injection électrique de porteurs minoritaires.
- Grâce à une excitation lumineuse.

Les taux de dissociation en fonction de la température pour les excitations thermique et électronique sont présentés sur la Figure 12 [2.41.]. Ainsi, plus la température est élevée, plus le taux de dissociation est élevé. Il est quand même important de préciser qu'il existe une température seuil à partir de laquelle cette dissociation peut se faire. Avant cela, c'est le taux de recombinaison qui est prédominant comme expliqué dans la partie précédente. Ainsi, lors d'une activation thermique, une trempe est nécessaire (ou autre refroidissement rapide) pour éviter cette bande de températures où les paires Fe-B se reforment rapidement.

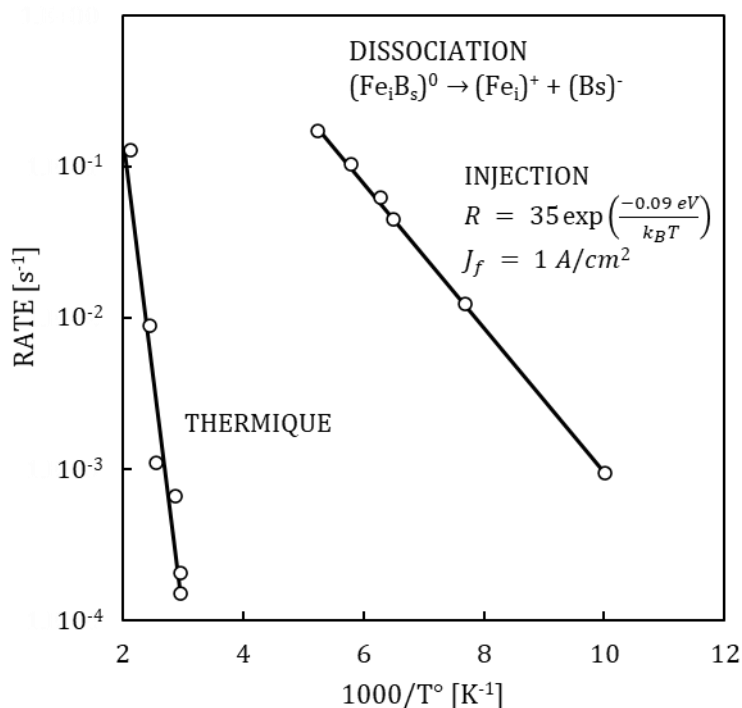


Figure 12 : Taux de dissociation thermique et par injection électrique des paires Fe-B [2.41.]

Plus récemment, pour donner suite au développement des techniques de SPV, c'est la photoactivation des paires qui a été de plus en plus utilisée. En effet elle permet l'injection rapide et sans contact de porteurs de charges, sans pour autant augmenter la température des échantillons et donc éviter la plage de températures où le taux de recombinaison des paires est amplifié. Dans la Figure 13 [2.40.], la décroissance de la densité de paires Fe-B est présentée en fonction du temps d'exposition, pour deux puissances d'excitation différentes (1 et 5 W/cm²). À 5 W/cm², 25 secondes seraient suffisantes pour dissocier 90% des paires Fe-B, pour des concentrations de fer dans allant jusqu'à 10¹³ cm⁻³. Le taux de dissociation suivrait alors une loi exponentielle constante avec le temps d'exposition et dépendant fortement du flux lumineux d'injection.

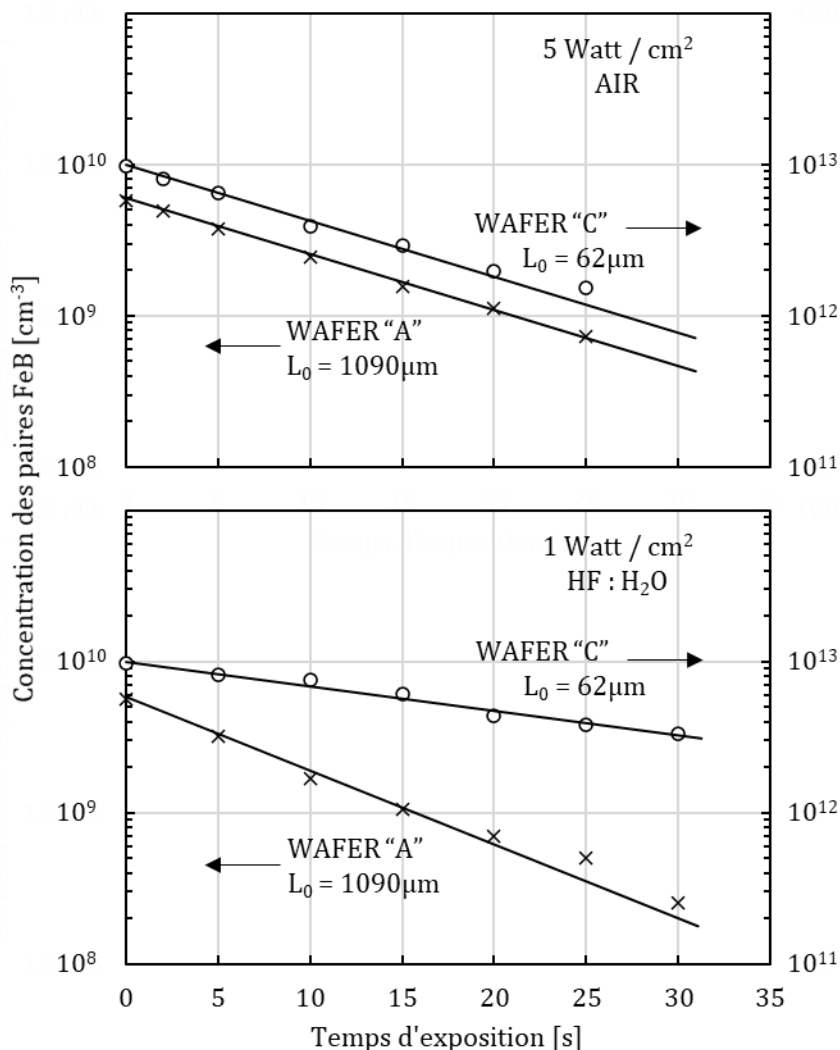


Figure 13 : Concentration de paires Fe-B en fonction du temps d'exposition à une lumière blanche et sa puissance d'excitation. Les « x » correspondent au wafer A avec $[B]=1.8E15 \text{ cm}^{-3}$ et les « o » au wafer C avec $[B]=1.38E16 \text{ cm}^{-3}$ [2.40.]

La photoactivation est un effet qui est très fortement affecté par les recombinaisons de surface. Une meilleure passivation peut drastiquement augmenter le taux de dissociation car il y a moins de pertes de photons venant se recombiner élastiquement aux défauts d'interface.

Que ce soit association ou dissociation, ces deux phénomènes impliquent les niveaux énergétiques formés par le Fer dans le gap du silicium. Dans le cas de la photoactivation, les défauts de surface entrent également en jeu et une simple passivation, qu'elle soit chimique ou par effet de champ, permet une bien meilleure dissociation des paires Fe-B.

3.2.4. Mesure quantitative de la concentration de fer par SPV

Sous forme interstitielle, à température ambiante, le fer agit comme un centre recombinant. Sa présence a donc un effet tueur sur la durée de vie des porteurs de charge. L'activité électrique des paires fer-bore n'est pas identique au fer interstitiel seul et dépend fortement du taux de porteurs de charges excédentaires apportés par une excitation lumineuse ou électrique [2.43.]. La courbe présentant ce phénomène est donnée sur la Figure 14. La durée de vie liée aux paires fer-bore est assez stable avec la densité de porteurs en excès alors que la durée de vie liée au fer

interstitiel seul fluctue énormément. Dès lors, il existe une région où la durée de vie diminue après dissociation et une zone où cette dernière augmente.

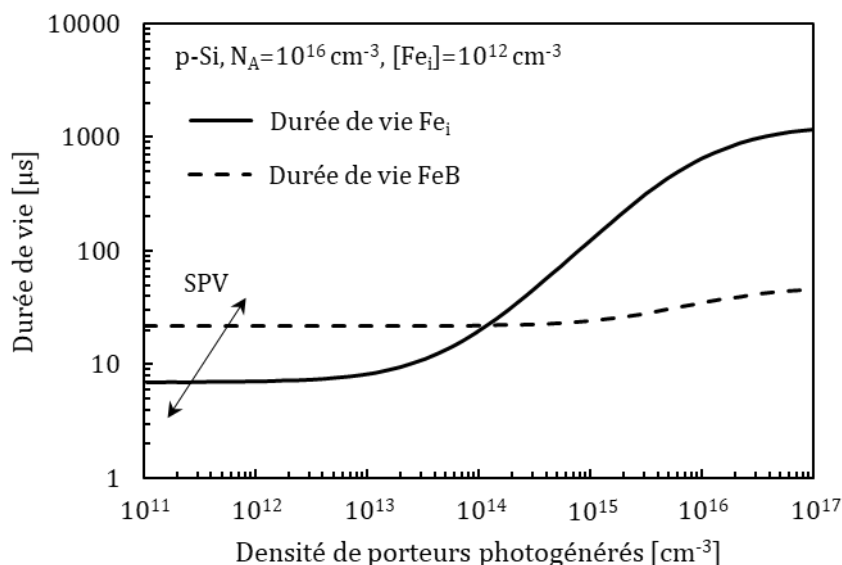


Figure 14 : Durées de vie attendues pour le fer interstitiel et pour les paires Fe-B dans un silicium dopé p à $N_A = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ avec une concentration de fer égale à 10^{12} cm^{-3} en fonction de la densité de porteur photogénérés. La flèche correspond à la gamme d'excitation lors des mesures SPV [2.43.]

Lors d'une mesure SPV, la dissociation des paires Fe-B entraîne une diminution de durée de vie des porteurs de charge minoritaires. Une mesure de longueur de diffusion avant L_{bef} et après L_{aft} dissociation permet alors de remonter à une concentration de fer :

$$[Fe] = 1.05 \cdot 10^{16} (L_{aft}^{-2} - L_{bef}^{-2}) \quad (2.59)$$

Cette même mesure permet également de déterminer la concentration des autres centres recombinants dans la bande interdite du Si qui ne sont pas associés au fer :

$$[Nr] = 1.1 \cdot 10^{16} (P \cdot L_{aft}^{-2} - L_{bef}^{-2}) \quad (2.60)$$

avec $P \sim 11$.

Dans les faits, le fer n'est pas le seul contaminant métallique qui présente les mêmes propriétés dans le Si dopé au bore. Le chrome par exemple forme également des paires Cr-B de faible énergie avec le bore qui peuvent être brisées de la même façon que les paires Fe-B [2.44.]. Pour la suite de ce manuscrit, nous parlerons donc « d'équivalent fer » lorsque nous mentionnerons le fer associé à des problématiques de photoactivation.

4. RÉFÉRENCES

- [2.32.] P. Severin and G. Poodt, "Capacitance-Voltage Measurements with a Mercury-Silicon Diode", *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 119, n° 10, p. 1384, 1972.
- [2.33.] L. Black, "New Perspectives on Surface Passivation: Understanding the Si-Al₂O₃ Interface", Springer Theses, 2016.
- [2.34.] E. Nicollian and J. Brews, MOS (Metal Oxide Semiconductor) Physics and Technology. Hoboken, N.J.: Wiley-Interscience, 1982.
- [2.35.] R. Williams and A. Willis, "Electron Multiplication and Surface Charge on Zinc Oxide Single Crystals", *Journal of Applied Physics*, vol. 39, n° 8, pp. 3731-3736, 1968.
- [2.36.] M. Wilson, J. Lagowski, A. Savtchouk, L. Jastrzebski and J. D'Amico, "COCOS (Corona Oxide Characterization of Semiconductor) Metrology: Physical Principles and Applications", Gate Dielectric Integrity: Material, Process, and Tool Qualification, ed. D. Gupta and G. Brown (West Conshohocken, PA: ASTM International) pp. 74-90, 2000.
- [2.37.] W. Zisman, "A NEW METHOD OF MEASURING CONTACT POTENTIAL DIFFERENCES IN METALS", *Review of Scientific Instruments*, vol. 3, n° 7, pp. 367-370, 1932.
- [2.38.] L. Loeb, Electrical coronas: their basic physical mechanisms. Berkeley: University of California Press, 1965.
- [2.39.] D. Schroder, "Surface voltage and surface photovoltage: history, theory and applications", *Measurement Science and Technology*, vol. 12, n° 3, pp. R16-R31, 2001.
- [2.40.] J. Lagowski et al., "Iron detection in the part per quadrillion range in silicon using surface photovoltage and photodissociation of iron-boron pairs", *Applied Physics Letters*, vol. 63, n° 22, pp. 3043-3045, 1993.
- [2.41.] L. Kimberling and J. Benton, "Electronically controlled reactions of interstitial iron in silicon", *Physica B+C*, vol. 116, n° 1-3, pp. 297-300, 1983.
- [2.42.] J. Tan, D. Macdonald, F. Rougieux and A. Cuevas, "Accurate measurement of the formation rate of iron-boron pairs in silicon", *Semiconductor Science and Technology*, vol. 26, n° 5, p. 055019, 2011.
- [2.43.] D. Macdonald, J. Tan and T. Trupke, "Imaging interstitial iron concentrations in boron-doped crystalline silicon using photoluminescence", *Journal of Applied Physics*, vol. 103, n° 7, p. 073710, 2008.
- [2.44.] O. Palais and P. Hidalgo, "Investigation and Identification of Transition Metals in p-Type Boron-Doped Silicon by Non-Invasive Techniques", *Defect and Diffusion Forum*, vol. 230-232, pp. 125-134, 2004.

CHAPITRE 3

PHOTOLUMINESCENCE ET PASSIVATION DE SURFACE

« La chose la plus incompréhensible de l'Univers, c'est qu'il soit compréhensible. »
Stephen Hawkins, *Y a-t-il un grand architecte dans l'univers ?* 2011

1. INTRODUCTION	99
2. MESURES PRÉLIMINAIRES	99
2.1. CHOIX ET PREPARATION DES ECHANTILLONS	99
2.2. MESURES ELECTRIQUES	101
2.3. MESURES DE PHOTOLUMINESCENCE ET COMPARAISON AUX PARAMETRES ELECTRIQUES	103
3. LA PHOTOLUMINESCENCE EN FONCTION DU POTENTIEL DE SURFACE (PL-V)	105
3.1. PROTOCOLE EXPERIMENTAL	105
3.2. LA COURBE PL-V	107
3.3. LA PL-V DES ECHANTILLONS INITIAUX	110
3.4. LA SENSIBILITE DES COURBES PL-V A LA PUISSANCE D'EXCITATION	112
3.5. LA SENSIBILITE DES COURBES PL-V AUX PARAMETRES DE PASSIVATION	113
3.5.1. <i>Choix des échantillons</i>	113
3.5.2. <i>La sensibilité de la PL-V au D_{it}</i>	114
4. DEVELOPPEMENT D'UN MODÈLE THÉORIQUE	115
4.1. ÉQUATIONS DU MODELE	115
4.1.1. <i>Résolution de l'équation de Poisson</i>	115
4.1.2. <i>Influence des défauts d'interface et des charges dans le diélectrique</i>	116
4.1.3. <i>Le modèle linéarisé de PL dans le silicium</i>	117
4.2. INFLUENCE DES PARAMETRES DU MODELE SUR LES COURBES PL-V	118
4.3. CORRESPONDANCE DU MODELE AVEC LES COURBES EXPERIMENTALES	121
4.4. VALIDITE PHYSIQUE DU MODELE	124
5. CONCLUSION	126
6. RÉFÉRENCES	127

1. INTRODUCTION

Ce troisième chapitre présente l'étude de la sensibilité de la photoluminescence aux phénomènes de passivation de surface. Avant de s'intéresser aux mesures centrées sur des problématiques et travaux davantage liés à des applications industrielles, abordés dans le chapitre 5, il est essentiel de comprendre le comportement du signal de PL sur des échantillons dis NPW (« Non Product Wafer ») où aucun motif n'est présent sur la surface de la plaque et où les étapes de fabrication sont faites de manière plus ou moins homogène. La première étude présentée dans ce chapitre couvre un panel diversifié de diélectriques, avec pour objectif d'explorer la sensibilité du signal PL à leur qualité respective d'interface. De cette étude découle la mise en place d'un nouveau mode de mesure permettant d'analyser l'évolution de la PL avec le potentiel de surface et le développement d'un modèle numérique pour soutenir théoriquement les observations expérimentales.

Les mesures de PL présentées dans cette partie ont été effectuées avec l'équipement de SPL et le laser 638 nm. Le laser 514 nm, proposant une plus faible profondeur de pénétration, est théoriquement plus sensible aux phénomènes de surface que le laser sélectionné. Néanmoins, le laser 638 nm permet d'obtenir des signaux de PL d'intensité équivalente pour un temps d'intégration plus faible et propose également une meilleure stabilité dans le temps de son excitation, confirmé par un contrôle régulier de l'équipement (suivi SPC). Les temps d'intégration plus faibles permettent notamment de réduire le temps passé sur l'équipement de SPL et, par là même, le temps global d'acquisition des signaux PL-V.

2. MESURES PRÉLIMINAIRES

La première étape pour identifier la sensibilité de la photoluminescence à la passivation de surface est de vérifier s'il existe une corrélation directe entre le signal mesuré en PL et les mesures électriques effectuées sur des couches de diélectriques régulièrement utilisées, dans l'industrie microélectronique pour passiver des dispositifs. Dans ce but, un certain nombre d'échantillons ont été préparés avec des diélectriques procurant une qualité de passivation variable, allant de l'oxyde de silicium de base jusqu'à des empilements anti-réfléchifs plus complexes à base d'oxydes d'aluminium ou de tantale.

2.1. Choix et préparation des échantillons

Lors de ces mesures préliminaires, les couches de diélectrique présentées dans le Tableau 1 ont été générées sur des wafers de Si de 300 mm, dopés p à $N_A = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, puis recuites à 400°C pendant 2 heures sous une atmosphère mixte H_2/N_2 . Ce recuit complémentaire permet notamment d'améliorer la passivation chimique de ces diélectriques, en réduisant la densité de défauts d'interface. Pour certains d'entre eux, ce recuit permet également d'influer sur la densité de charges et, par conséquent, sur la passivation par effet champ [3.1.]. Avant chaque procédé de création d'une couche diélectrique, les wafers ont été également nettoyés par RCA-1 [3.2.] avec une étape supplémentaire impliquant une solution d'acide fluoridrique diluée. Ce nettoyage correspond au protocole standard pour préparer la surface et s'assurer de la meilleure qualité et

reproductibilité d'interface avec le diélectrique. De cette façon, les mesures COCOS permettent d'isoler les paramètres de passivation spécifiquement associés à ce dernier.

- **SiO₂** :

L'oxyde de silicium est le diélectrique le plus courant dans l'industrie microélectronique. Sa génération se fait essentiellement en oxydant directement une plaque de silicium, lors de procédés thermiques long (four) ou courts (RTO « Rapid Thermal Oxidation ») et sous une atmosphère composée en grande partie d'oxygène. En fonction du type d'oxydation, il est possible de faire varier la qualité de l'interface entre le silicium et son oxyde. Ce sujet sera notamment abordé grâce à un exemple dans la partie 3.4 de ce chapitre. Le SiO₂ est un diélectrique pauvrement chargé positivement [3.5.], ce qui en fait un mauvais candidat pour la passivation par effet de champ du silicium puisqu'il a tendance à positionner l'interface dans le régime de déplétion qui maximise les recombinaisons de surface (cf. 3.2). Il peut néanmoins être utilisé comme couche fine de transition vers un autre diélectrique proposant des propriétés électriques plus intéressantes mais n'offrant pas une interface de qualité suffisante.

- **Si₃N₄ (SiN)** :

Le nitrure de silicium est un diélectrique qui n'est utilisé dans l'industrie microélectronique que pour des applications spécifiques. Il se génère généralement par CVD (« Chemical Vapor Deposition ») ou par ses variantes PECVD (« Plasma Enhanced CVD ») et PACVD (« Photo Assisted CVD »). C'est essentiellement dans l'industrie photovoltaïque qu'il s'est démocratisé pour passiver la face arrière des cellules solaires et leur émetteur dopé n+ en face avant [3.6.]. En effet, le SiN présente à la fois une très bonne qualité d'interface avec le Si, mais également une densité de charges positives bien plus importante que le SiO₂, ce qui en fait un excellent candidat pour passiver les pixels de type P.

- **HfO₂** :

L'oxyde d'hafnium est le premier diélectrique high-k présenté dans cette partie. Dans l'industrie microélectronique, il est généralement généré par ALD (« Atomic Layer Deposition ») directement sur une couche préalable de SiO₂. Sa plus-value par rapport au SiO₂ seul se manifeste sous deux formes [3.1.]. Le HfO₂ contient de l'hydrogène qui va pouvoir passiver les défauts entre le Si et le SiO₂. Il présente également une densité de charges qui peut être positive ou négative en fonction des conditions de dépôt et de recuit. Dès lors, on comprend bien son intérêt et sa versatilité qui en font un bon candidat pour passiver tout type de dispositifs. En plus de posséder un précurseur sans risque pour la salle blanche (HfCl₄), le HfO₂ possède un indice de réfraction (~ 2,1) proche de l'indice idéal pour être utilisé comme couche antireflet sur silicium dans la gamme 400-800 nm [3.1.].

- **Al₂O₃** :

L'alumine est un second diélectrique high-k, également généré par ALD directement sur une couche préalable de SiO₂. Il présente les mêmes propriétés de passivation chimique que le HfO₂, et il a l'avantage de contenir une quantité de charges négatives bien plus importante, ce qui lui permet de favoriser la passivation par effet de champ [3.1.]. L'alumine présente deux défauts majeurs : son précurseur pyrophorique (TMA) peut poser des problèmes de sécurité pour la salle

blanche et son indice de réfraction est plus faible que l'indice de l'antireflet idéal pour le Si. Il est alors généralement utilisé en combinaison avec un autre diélectrique, le Ta₂O₅.

- **Ta₂O₅** :

L'oxyde de tantale est le dernier diélectrique high-k présenté dans cette partie. Également généré par ALD, il est généralement utilisé en combinaison avec un autre matériau pour renforcer ses propriétés. En particulier, le Ta₂O₅ apporte une forte quantité de charges négatives à l'empilement qu'il compose. Associé à l'alumine par exemple, il permet de maximiser la passivation par effet de champ. De plus, le Ta₂O₅ présente un indice optique idéal pour être utilisé comme couche antireflet avec le Si.

Diélectrique	Méthode de génération	Épaisseur	Constante diélectrique statique	Indice optique (587,6 nm)
SiO ₂	Four	100 nm	3,9	1,46
SiO ₂	RTO	10,5 nm	3,9	1,46
Si ₃ N ₄ (SiN)	PECVD	50 nm	7,5	2,05
HfO ₂	O ₃ -ALD	7 nm	25	2,11
Al ₂ O ₃	H ₂ O-ALD	7 nm	8,8 - 12	1,76
Al ₂ O ₃ + Ta ₂ O ₅	H ₂ O-ALD	7 nm + 53 nm	8,8 - 12 24 - 26	2,13

Tableau 1 : Diélectriques générés pour les mesures préliminaires, leur constante diélectrique statique [3.3.] et leur indice optique à 587,6 nm [3.4.]

Tous ces diélectriques sont plus ou moins viables pour passiver des dispositifs imageurs basés sur des pixels de type N. L'empilement Al₂O₃ + Ta₂O₅ reste néanmoins le plus intéressant grâce à ses propriétés de passivation par effet de champ et antireflet. En théorie, c'est le SiO₂ qui présente les propriétés de passivation les moins intéressantes. Malgré une interface avec le Si qui peut être de très bonne qualité, ses charges positives dégradent la passivation par effet de champ en attirant les électrons à l'interface. Dans la partie suivante, les mesures électriques permettront de vérifier les comportements théoriques de chaque diélectrique et ainsi d'obtenir une base de comparaison pour les mesures de PL.

2.2. Mesures électriques

La Figure 1 présente les densités de défauts d'interface D_{it} , mesurées avec la technique COCOS, entre le Si et le diélectrique, sur les échantillons initiaux. Ici, toutes les valeurs de D_{it} sont positionnées dans le même ordre de grandeur mais les variations inter-plaques restent significatives. Comme expliqué précédemment, la densité de défauts à l'interface Si/SiO₂ dépend essentiellement de la méthode de génération de l'oxyde de silicium. Il n'est donc pas étonnant d'observer une variation de D_{it} entre les SiO₂ Four et RTO. Même s'ils ne présentent pas les mêmes propriétés physiques, le SiO₂ RTO, le SiN et le HfO₂ proposent une interface de qualité similaire avec le Si. L'alumine néanmoins se démarque du reste des diélectriques avec une

interface significativement dégradée qui est compensée par une forte quantité de charges négatives, mesurée également en COCOS et affichée sur la Figure 2.

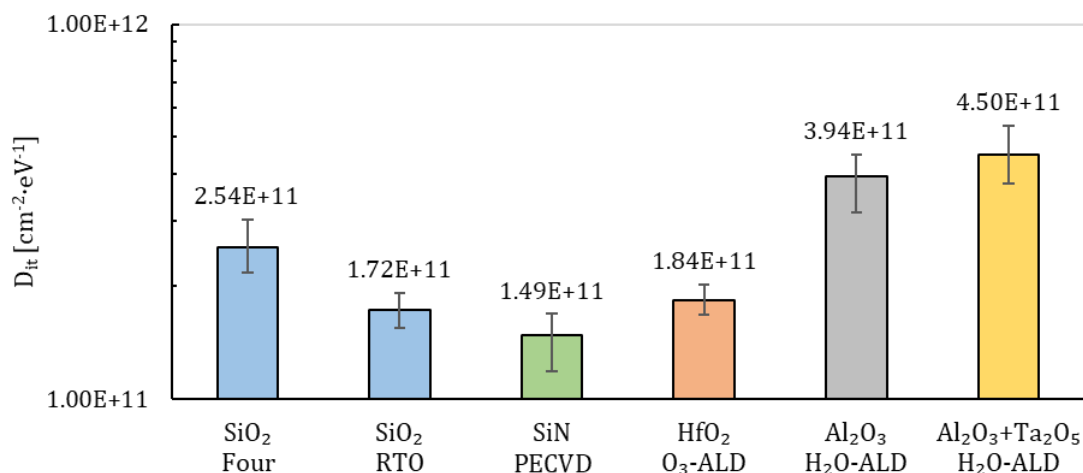


Figure 1 : Densité de défauts d'interface (D_{it}) des échantillons initiaux, obtenue grâce à des mesures COCOS. Les barres d'erreur correspondent aux valeurs min et max mesurées sur chaque plaque

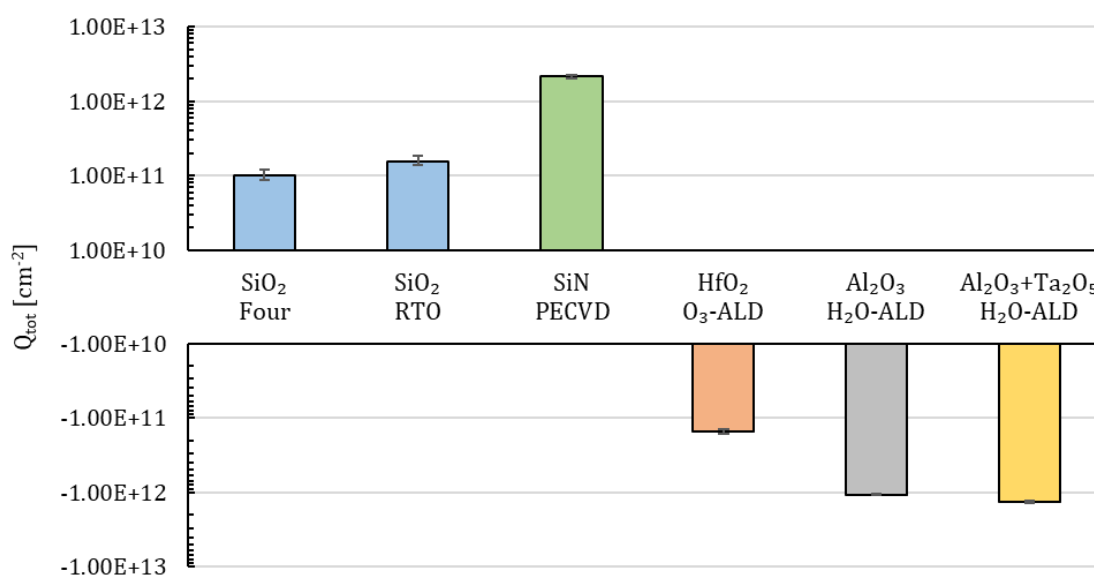


Figure 2 : Total des charges (Q_{tot}) présentes dans le diélectrique des échantillons initiaux, obtenu grâce à des mesures COCOS. Les barres d'erreur correspondent aux valeurs min et max mesurées sur chaque plaque

Les variations de Q_{tot} entre les échantillons initiaux s'étendent sur plusieurs ordres de grandeur. Comme attendu théoriquement, le signe du Q_{tot} dépend également du diélectrique. On peut donc isoler deux groupes d'échantillons : les diélectriques chargés positivement (SiO₂ et SiN) et ceux chargés négativement (HfO₂, Al₂O₃ et Ta₂O₅). Parmi le premier groupe, c'est le SiN qui propose la densité de charges positives la plus importante avec un ordre de grandeur de plus que le SiO₂. On comprend donc son fort intérêt pour la passivation de dispositifs basés sur la capture de trous. Du côté du second groupe, la même variation s'observe entre l'oxyde d'hafnium et les deux diélectriques comprenant de l'alumine. Ces derniers sont bien plus chargés négativement que le HfO₂ et présentent donc un avantage significatif de passivation par effet de champ. Si la

valeur du Q_{tot} peut être difficile à interpréter, elle se reflète néanmoins directement sur le potentiel de barrière et, par la même occasion, sur le régime de bandes de l'interface Si/diélectrique, tous deux présentés sur la Figure 3.

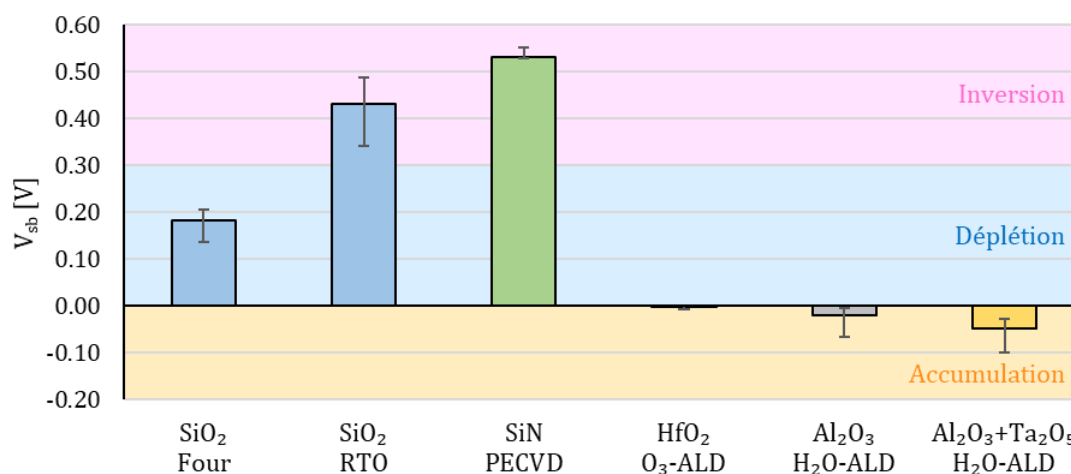


Figure 3 : Potentiel de barrière (V_{sb}) des échantillons initiaux et délimitation des régimes de bandes pour un Si dopé p à $N_A = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Les barres d'erreur correspondent aux valeurs min et max mesurées sur chaque plaque

Pour un wafer de silicium dopé à $N_A = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, le seuil d'inversion ΔE_F est obtenu grâce à l'équation (2.34) et est égal à 0,30 V. Il est alors possible de délimiter les différents régimes de bandes décrit dans la seconde partie du chapitre 2 (Ch.2 P2 2.1.1). Dès lors, on observe que le SiO₂ Four est positionné en déplétion et le SiO₂ RTO dans la première partie du régime d'inversion. Grâce à une forte quantité de charges positives, le SiN est positionné plus profondément dans le régime d'inversion et s'approche du régime de forte inversion à $2\Delta E_F$. Les autres échantillons sont eux tous en accumulation grâce à leurs charges négatives. On notera que la forte quantité de charges des diélectriques contenant de l'alumine leur permet d'accentuer davantage le régime d'accumulation et donc de renforcer le champ électrique de surface.

2.3. Mesures de photoluminescence et comparaison aux paramètres électriques

Les échantillons initiaux proposent un catalogue de paramètres de passivation variés avec différentes densités de défauts d'interface et des diélectriques chargés positivement ou négativement qui positionnent la surface dans les trois régimes de bande principaux. Leur étude en photoluminescence est donc intéressante car elle permet de tester la corrélation entre la PL et ces paramètres de passivation. Les mesures de photoluminescence obtenues avec le laser 638 nm de l'équipement de SPL sont présentées sur la Figure 4. Il est important de noter que la réflectivité des différentes couches de passivation n'est pas la même en fonction du diélectrique et de son épaisseur (Tableau 2). Les échantillons n'absorbent donc pas la même quantité de photons lors d'une mesure de PL et le signal doit donc être corrigé pour prendre en compte cette différence de réflectivité de façon à pouvoir comparer les réponses en intensité.

Diélectrique	SiO ₂ Four	SiO ₂ RTO	SiN	HfO ₂	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ + Ta ₂ O ₅
Réfectivité (638 nm)	0.092	0.359	0.164	0.396	0.399	0.005

Tableau 2 : Mesures de réfectivité à 638 nm des échantillons initiaux effectuées sur le banc expérimental de réfectivité de l'INL

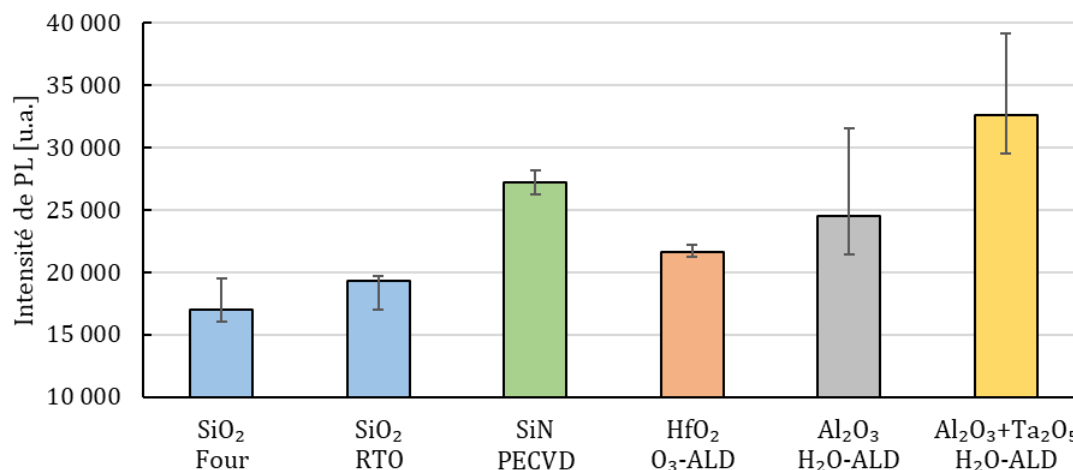


Figure 4 : Intensité de PL des échantillons initiaux obtenue sur l'équipement de SPL avec le laser 638 nm à une puissance d'excitation de $3,05E21$ photon/s/cm². Les barres d'erreur correspondent aux valeurs min et max mesurés sur chaque plaque

Les mesures de PL corrigées présentent des variations inter-plaques qui ne corrént ni avec les mesures de Q_{tot} , ni avec les mesures D_{it} . En première approche, plus le D_{it} est élevé, plus le signal de PL devrait être faible. Cette propriété liée aux recombinaisons de surface est néanmoins fortement affectée par le régime de bande et donc les charges dans le diélectrique. Par conséquent, la PL se retrouve sensible non pas à un seul de ces paramètres de passivation, mais à une combinaison de tous les paramètres, ce qui en fait un outil performant s'il est possible de décorréler les différentes composantes entre elles, mais difficile d'interprétation dans des cas comme celui-ci.

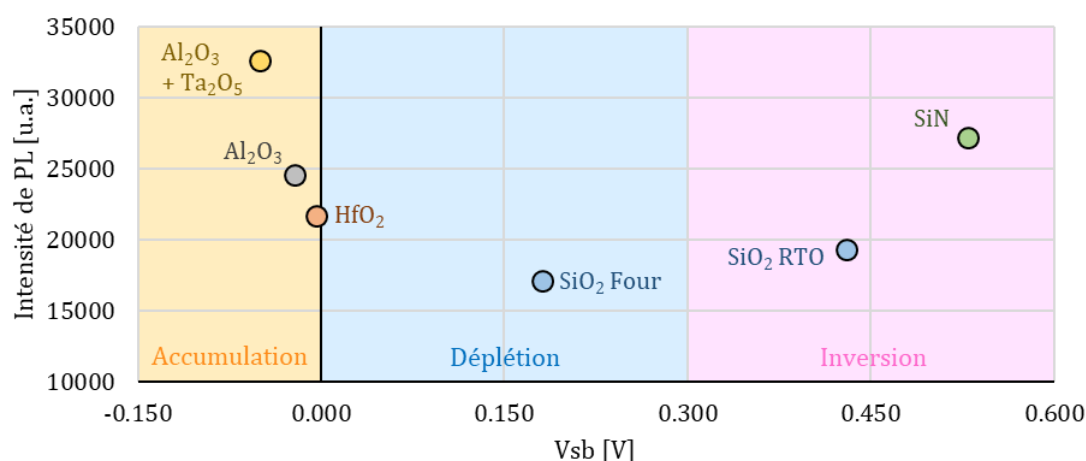


Figure 5 : Intensité de PL en fonction du potentiel de barrière des échantillons initiaux

Sur la Figure 5, on remarque que le signal de PL présente une sensibilité importante au régime de bande de surface. En particulier, le signal de PL semble minimum dans le régime de

déplétion et tend à augmenter vers l'accumulation et l'inversion. Cette observation confirme que la passivation par effet de champ agit au premier ordre par rapport à la passivation chimique [3.1.]. Elle est également essentielle pour la suite des travaux de recherche et de ce manuscrit, et sera étudiée et décrite en détail dans la partie suivante.

3. LA PHOTOLUMINESCENCE EN FONCTION DU POTENTIEL DE SURFACE (PL-V)

La sensibilité de la PL au régime de bande et au potentiel de surface a été reportée dans le passé à travers les travaux de N. Stein [3.7.] et, plus récemment, dans ceux de H. Haug [3.8.]. Si l'acquisition du signal de PL ne pose généralement pas de problème, la modification du potentiel de surface est notamment le point bloquant dans l'obtention des courbes PL-V. Dans les travaux de N. Stein, les échantillons sont plongés dans une cellule électrolytique afin de modifier leur potentiel de surface et le signal de PL est mesuré à travers un panneau transparent de la cellule. Les échantillons doivent alors être de petite taille et sont directement plongés dans une solution aqueuse. H. Haug a, quant à lui, étudié des wafers entiers de Si. Pour modifier le potentiel de surface, une tension est appliquée sur des contacts métalliques préalablement générés en face arrière des wafers. Cette méthode est la plus efficace car elle permet une acquisition rapide des courbes PL-V, mais elle nécessite le dépôt préalable de ces contacts métalliques et un banc de mesure dédié pour appliquer un potentiel aux échantillons tout en mesurant le signal de PL. La réflectivité des métaux en face arrière a également un impact sur le signal de PL et un facteur correctif doit être calculé et appliqué. Dans un cas comme dans l'autre, les méthodes de mesure des courbes PL-V ne sont pas compatibles avec les exigences d'un environnement industriel, que ce soit à cause de la taille des échantillons ou le besoin de contacts métalliques en face arrière.

L'approche décrite dans cette partie s'appuie sur l'utilisation des deux équipements industriels, SPL et FAaST, déjà présents dans la salle blanche de STMicroelectronics [3.9.] et décrits dans le chapitre 2 (Ch.2 P1 2.2.2 et Ch.2 P2 2.2). Dans un premier temps le protocole expérimental d'obtention des courbes PL-V sera exposé et les phénomènes physiques expliquant leur forme seront ensuite expliqués dans chaque régime de surface. Dans un second temps, la sensibilité des courbes PL-V à différents paramètres sera détaillée, notamment en fonction de la densité de défauts d'interface.

3.1. Protocole expérimental

Le protocole expérimental des mesures PL-V effectuées chez STMicroelectronics et développé lors de ces travaux de thèse est illustré sur la Figure 6. Il fait intervenir les deux équipements industriels SPL (QSPL) et FAaST (QFAST) entre lesquels les échantillons effectuent des allers-retours grâce à système de transport automatisé appelé AMHS (« Automated Material Handling System »).

- QSPL : sur l'équipement SPL, seule la mesure de photoluminescence est effectuée. La durée totale de l'acquisition dépend du nombre d'échantillons à traiter et des paramètres à explorer. Les plus faibles densités d'excitation par exemple requièrent des temps d'intégration plus longs (typiquement 30 secondes) et donc accroissent significativement le temps total passé sur l'équipement.

- QFAST : l'équipement FAaST est utilisé à la fois pour mesurer les potentiels de surface (V_{CPD}) et de barrière (V_{sb}), mais également pour déposer des ions à la surface des diélectriques grâce à son module Corona. C'est de cette façon que le potentiel de surface est modifié et contrôlé.

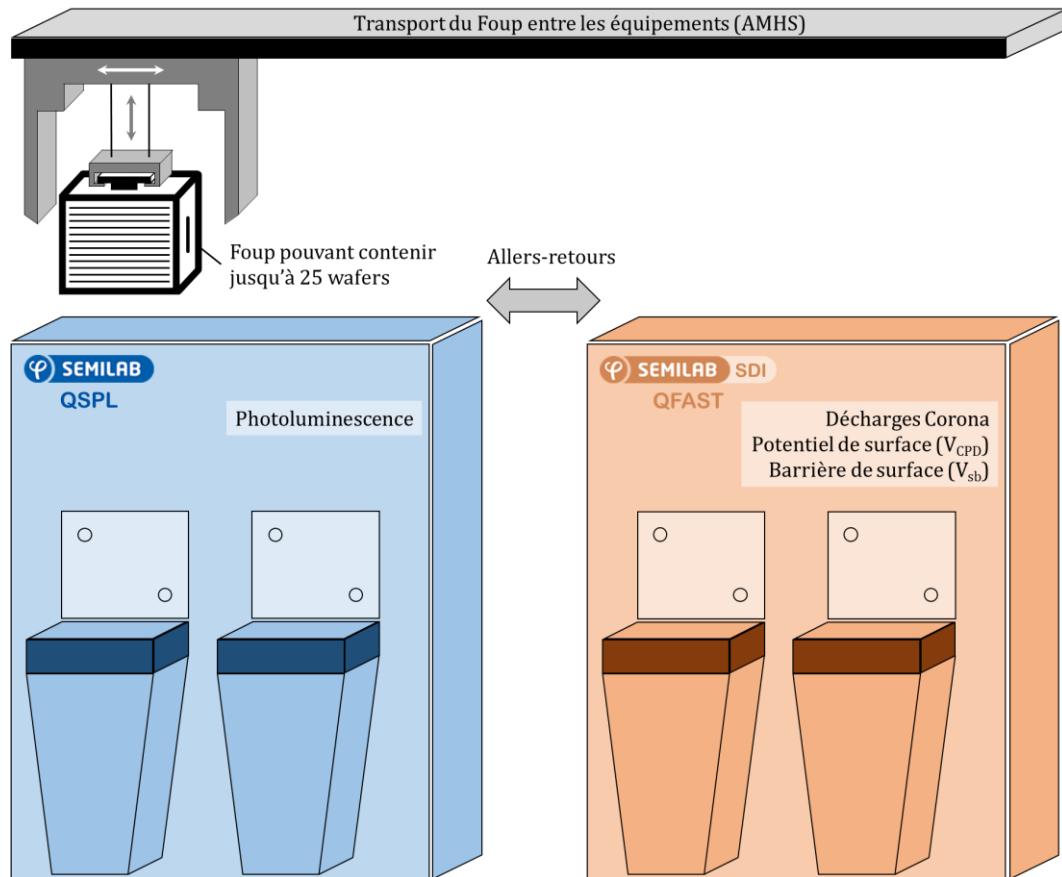


Figure 6 : Schéma du processus expérimental des mesures PL-V

Le protocole expérimental des mesures PL-V est le suivant :

1. Mesure des conditions initiales de la surface : PL^i , V_{sb}^i et V_{CPD}^i (QFAST & QSPL).
2. Dépôt d'une quantité conséquente de charges Corona négatives pour positionner la surface des échantillons profondément en accumulation (QFAST).
3. Mesure des nouveaux potentiels : V_{sb} et V_{CPD} (QFAST)
4. Mesure du signal de PL (QSPL)
5. Dépôt d'une petite quantité de charges Corona positives (QFAST)
6. Retour aux étapes 3 à 5 jusqu'à avoir parcouru tous les régimes de bande et les potentiels de surface souhaités ou accessibles pour chaque échantillon.

Si le temps de mesure peut être optimisé sur chaque équipement, une perte de temps fixe est liée au déplacement des échantillons d'un équipement à un autre du fait de la distance qui les sépare en salle blanche. Il faut en moyenne 5 minutes au Foup pour être transporté du QSPL au QFAST, ce qui correspond à 10 minutes par aller-retour. En comptant la mesure de PL qui peut prendre quelques dizaines de minutes dans les pires conditions, le temps entre les dépôts de charges Corona peut être suffisant pour que le potentiel de surface des plaques évolue avant leur retour sur le FAaST. Pour cette raison, une mesure supplémentaire de potentiel est ajoutée entre

les étapes 4 et 5, avant chaque nouvelle décharge Corona. La valeur de potentiel retenue correspond alors à la moyenne des deux mesures.

Dans le cas de diélectriques ne présentant pas localement de problèmes d'homogénéité, il est possible de réduire le temps global d'acquisition en doublant les sites de mesure avec un second site suffisamment à proximité du premier, mais isolé spatialement de ses charges Corona. À partir des conditions initiales, un site sur deux ne voit alors uniquement que des petites décharges Corona négatives tandis que l'autre ne voit que des petites décharges positives. Cette façon de procéder permet également d'éviter de potentiels effets d'hystérésis liés à des piègeages de charges dans le diélectrique. Le protocole expérimental se réécrit alors de la façon suivante :

1. Mesure des conditions initiales de la surface : PL^i , V_{sb}^i et V_{CPD}^i (QFAST & QSPL).
2. Site 1 : dépôt d'une petite quantité de charges Corona positives (QFAST)
Site 2 : dépôt d'une petite quantité de charges Corona négatives (QFAST)
3. Mesure des nouveaux potentiels : V_{sb} et V_{CPD} (QFAST)
4. Mesure du signal de PL (QSPL)
5. Mesure a posteriori des potentiels : V_{sb} et V_{CPD} (QFAST)
6. Retour aux étapes 2 à 5 jusqu'à avoir parcouru tous les régimes de bande et les potentiels de surface souhaités ou accessibles pour chaque échantillon.

3.2. La courbe PL-V

L'objectif de ce paragraphe n'est pas de rentrer en détails dans les paramètres de mesure de l'acquisition, ni dans ceux de l'échantillon, mais de donner une justification physique aux variations observées des courbes PL-V. Les études complètes seront détaillées dans les deux parties suivantes.

La Figure 7 présente une mesure typique du signal de PL effectuée en fonction du potentiel de barrière (a) et du potentiel de surface (b) sur un échantillon où une couche de SiO_2 de 105 Å a été générée par RTO. Les mesures de V_{sb} et de V_{CPD} sont faites simultanément ; il est donc assez facile de passer d'une courbe à l'autre et de positionner les régimes de bande sur chacune. La mesure du V_{sb} sur l'équipement QFAST est cependant limitée en régime d'accumulation et les valeurs négatives obtenues ne correspondent pas à la courbure des bandes réelle dans ce régime. C'est pour cette raison que l'étude de la PL en fonction du potentiel de surface V_{CPD} est privilégiée dans le reste de ce manuscrit. Par ailleurs, la courbe PL-V de la Figure 7 (b) présente une forme similaire aux courbes C-V à basse fréquence [3.9.]. Cette constatation se justifiera par la suite par une sensibilité commune aux défauts d'interface et aux recombinaisons de surface.

Avant de discuter du comportement de la PL dans les différents régimes de surface, la Figure 8 propose une illustration des différents diagrammes de bande associés à chaque régime pour un silicium dopé p à $N_A = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ avec $\Delta E_F = 0,3 \text{ V}$. Les charges en surface correspondent ici aux ions déposés par décharges Corona dans le cadre du premier protocole expérimental décrit précédemment.

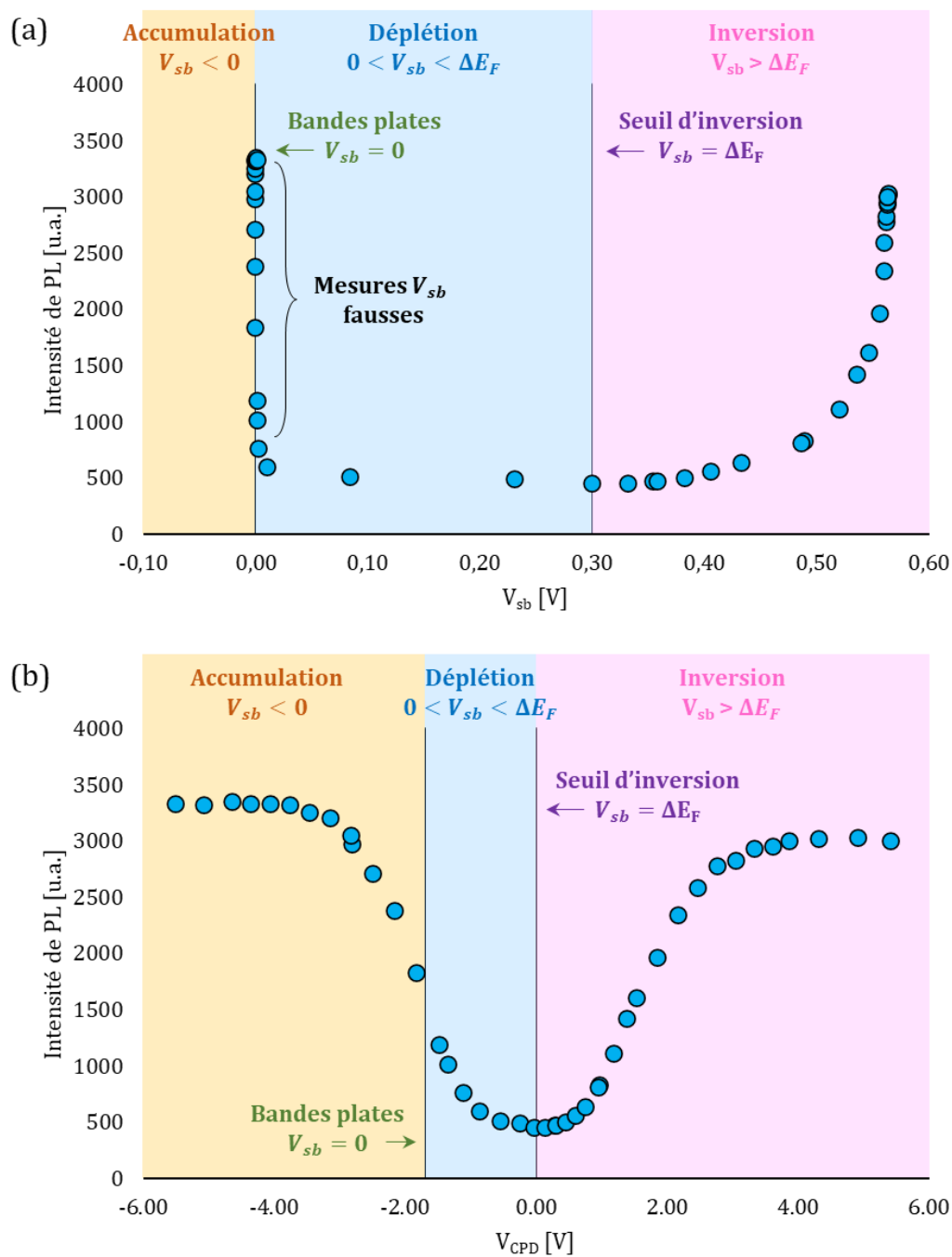


Figure 7 : (a) PL en fonction du potentiel de barrière (PL- V_{sb}) et (b) PL en fonction du potentiel de surface (PL- V) d'une interface entre un Si dopé p et un SiO_2 RTO de 105 Å

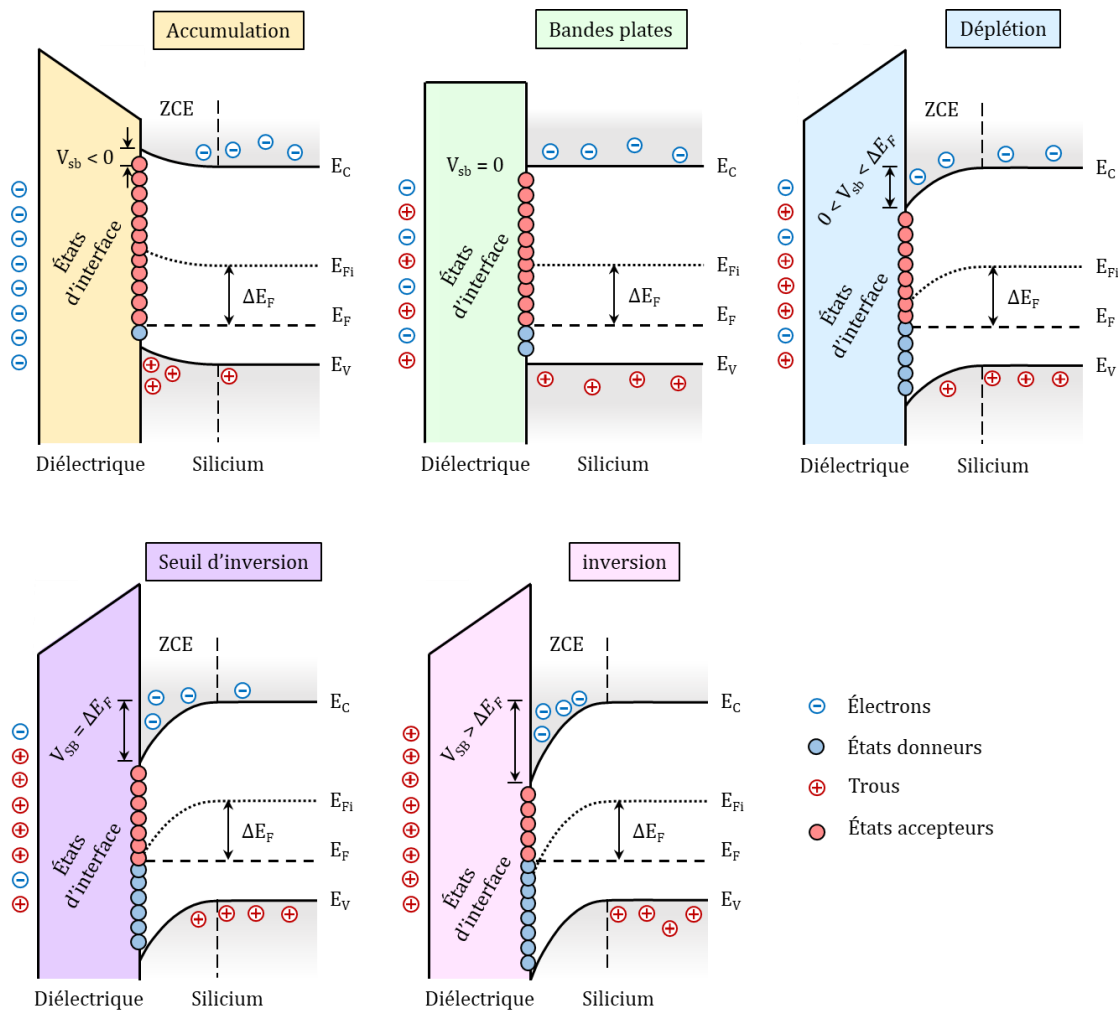


Figure 8 : Diagrammes de bande des différents régimes de surface pour un silicium dopé p

• Le régime d'accumulation

Dans un silicium dopé p, le régime d'accumulation est atteint lorsque le champ électrique en surface attire les trous de la bande de valence vers l'interface Si-diélectrique et repousse les électrons de la bande de conduction vers le volume du Si. La quantité de paires électrons-trous disponibles à l'interface et pouvant être impliquées dans les mécanismes de recombinaison est alors réduite. Si les électrons sont isolés de la surface, les trous y sont attirés et peuvent donc s'y recombiner. La courbure des bandes, ici vers le haut, réduit néanmoins la quantité des états d'interfaces donneurs, en dessous du niveau de Fermi, accessibles aux trous. Plus la surface est profondément en accumulation, plus le champ électrique est élevé et moins les porteurs de charges photogénérés pendant la mesure PL sont susceptibles de se recombiner avec les défauts d'interface via des processus non-radiatifs. Par conséquent la probabilité des recombinaisons en surface est minimisée au profit de la réponse radiative de PL.

En plus faible accumulation, proche du régime de bandes plates, les porteurs de charges sont moins efficacement séparés par le champ électrique de surface et il y a davantage d'états donneurs accessibles pour les trous. La probabilité des recombinaisons de surface est plus élevée et le signal de PL diminue.

- **Les régimes de bandes plates et de déplétion**

En bandes plates, la zone de charge d'espace disparaît en même temps que le champ électrique de surface. Les paires électron-trou photogénérées proche de l'interface pendant la mesure PL sont libres de se recombiner avec les états de surface par n'importe quel processus de recombinaison. Le signal à la tension de bande plate (V_{fb}) est par conséquent plus faible qu'en accumulation, sans pour autant atteindre sa valeur minimale.

En déplétion, le champ électrique de surface est inversé par rapport à l'accumulation et les bandes sont courbées vers le bas : les électrons sont entraînés vers l'interface et les trous vers le volume du Si. En raison du dopage initial du substrat, pour tout électron atteignant l'interface, un trou est disponible et lui permet de se recombiner. La probabilité de recombinaison en surface est augmentée, le signal PL est encore plus faible qu'en bandes plates et atteint sa valeur minimale au seuil d'inversion.

- **Le régime d'inversion**

Le régime d'inversion dans un silicium de type p est atteint lorsque l'accumulation d'électrons en surface a compensé le dopage initial en trous du substrat. Par conséquent, il y a autant d'électrons que de trous disponibles à la surface qui peuvent être impliqués dans les processus de recombinaison avec les défauts d'interface. À ce stade, les recombinaisons de surface sont maximisées, au détriment du signal de PL.

L'augmentation du champ électrique de surface provoque un processus symétrique au régime d'accumulation. Les trous sont activement repoussés vers le volume, ce qui entraîne une diminution du nombre de paires électron-trou disponibles pour la recombinaison avec les défauts d'interface et il y a moins d'états accepteurs accessibles aux électrons. Par conséquent, le signal de PL augmente à nouveau, atteignant un second maximum en forte inversion.

En raison de la dissymétrie de la probabilité des processus Auger eeh (électron-électron-trou) et ehh (électron-trou-trou) et de la section de capture des électrons et des trous dans le Si, les valeurs PL en accumulation et en forte inversion peuvent être différentes et sensibles à la puissance d'excitation. Ce phénomène est précisé dans les paragraphes 3.4 et 4.3.

3.3. La PL-V des échantillons initiaux

Avant de rentrer en détails dans l'étude des paramètres influençant la forme des courbes PL-V, il peut être intéressant de regarder de façon globale comment répondent les échantillons initiaux aux mesures PL-V. La Figure 9 propose une vue d'ensemble des résultats obtenus en utilisant une irradianance de $3.1E21$ photon/s/cm². Les points extrêmes en potentiel de chaque courbe correspondent aux potentiels maximums atteignables sur chaque échantillon. En effet, en fonction de chaque diélectrique et de leur épaisseur, la quantité de charges stables qui peuvent être déposées à la surface est différente. En dépassant cette limite, des fuites de charges peuvent apparaître et le potentiel de surface n'évolue plus. C'est essentiellement pour cette raison que certaines courbes PL-V n'ont pas pu être construites entièrement et sont donc difficilement exploitables. Plus faible est la capacité de la couche diélectrique plus il faut déposer de charges à sa surface pour faire varier la courbure des bandes à l'interface. Comme les charges sont déposées en surface du diélectrique, plus celui-ci est épais, moins ces dernières ont un impact sur les

charges à l'interface. L'équation (2.50) du chapitre 2 donne les variations du potentiel de surface en fonction des charges Corona déposées. Le potentiel de surface varie linéairement avec l'épaisseur du diélectrique pour une même quantité de charges déposées. Par conséquent, il est normal que certains échantillons initiaux présentent des plages de potentiels plus larges que d'autres. En particulier, le potentiel de surface du SiO₂ Four peut varier sur plusieurs dizaines de volts tandis que les diélectriques plus fins ne proposent qu'une plage restreinte de potentiels.

Une propriété des courbes PL-V qui reste néanmoins intéressante à observer sur ces échantillons est sa relation avec le Q_{tot} . Même si la forme des différentes courbes PL-V obtenue ne peut pas être comparée à cause de la multitude des paramètres variables, on peut tout de même observer un décalage de la courbe vers les potentiels négatifs pour les diélectriques chargés positivement et vers les potentiels positifs pour les diélectriques chargés négativement. Cet effet est d'autant plus marqué pour le SiN et l'empilement Al₂O₃ + Ta₂O₅ qui présentent les Q_{tot} les plus élevés parmi tous les échantillons initiaux (Figure 2).

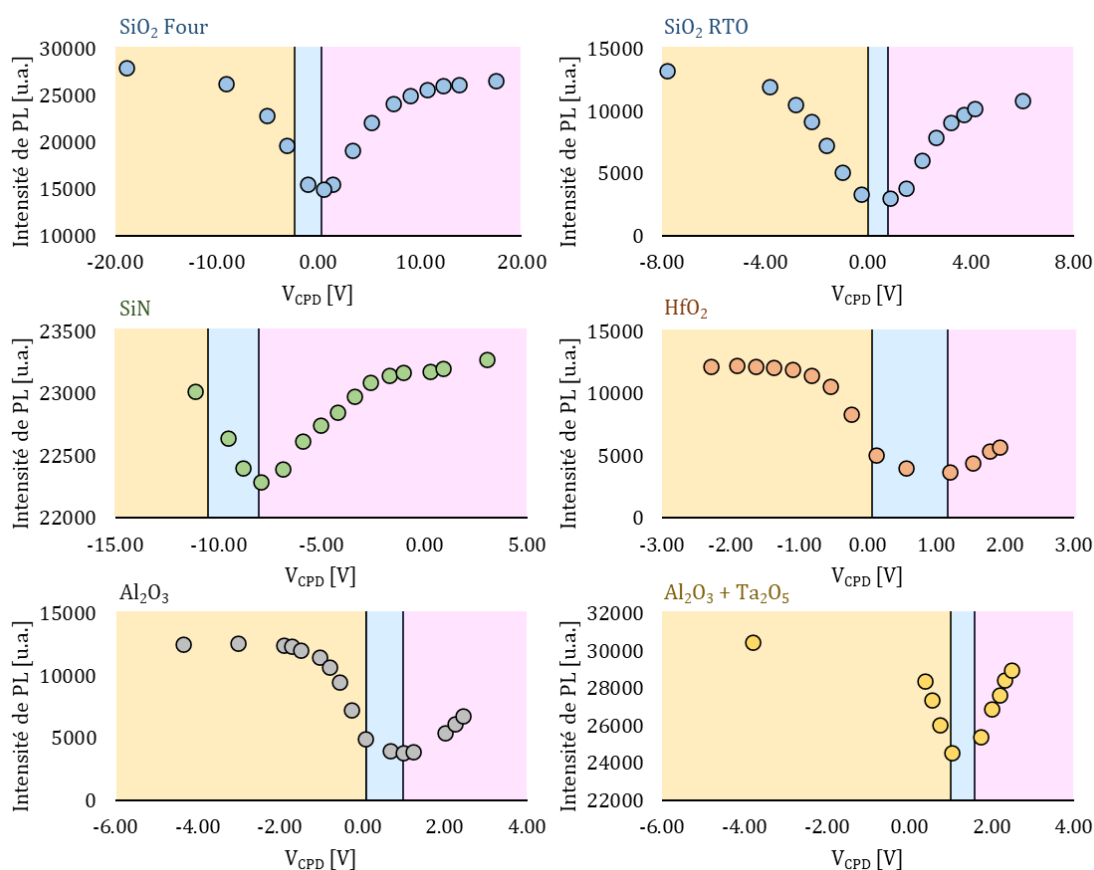


Figure 9 : PL en fonction du potentiel de surface des échantillons initiaux à une irradiance de $I_0=3.1E21$ photon/s/cm²

Dans les prochains paragraphes, les propriétés physiques des échantillons seront fixées pour permettre l'étude des variations des courbes PL-V liées à un paramètre isolé. En particulier, la dépendance des courbes PL-V à la densité de défauts d'interface présente un fort intérêt pour la qualification des diélectriques. Leur dépendance à l'irradiance est également importante dans le contexte industriel de cette thèse où de fortes excitations lumineuses doivent être utilisées.

3.4. La sensibilité des courbes PL-V à la puissance d'excitation

La principale conséquence de l'augmentation de la puissance d'excitation (ou irradiance) pendant la mesure du signal de PL est la forte croissance de la génération de paires électron-trou photogénérés. Ainsi, tous les mécanismes de recombinaison, qu'ils soient radiatifs ou non radiatifs, sont plus fréquents, et le signal de PL émis par les échantillons augmente en intensité. Par conséquent, afin de pouvoir comparer les courbes PL-V en fonction de l'irradiance et d'identifier les mécanismes de recombinaisons associés, il est nécessaire de les normaliser par rapport au signal maximum obtenu dans le régime d'accumulation.

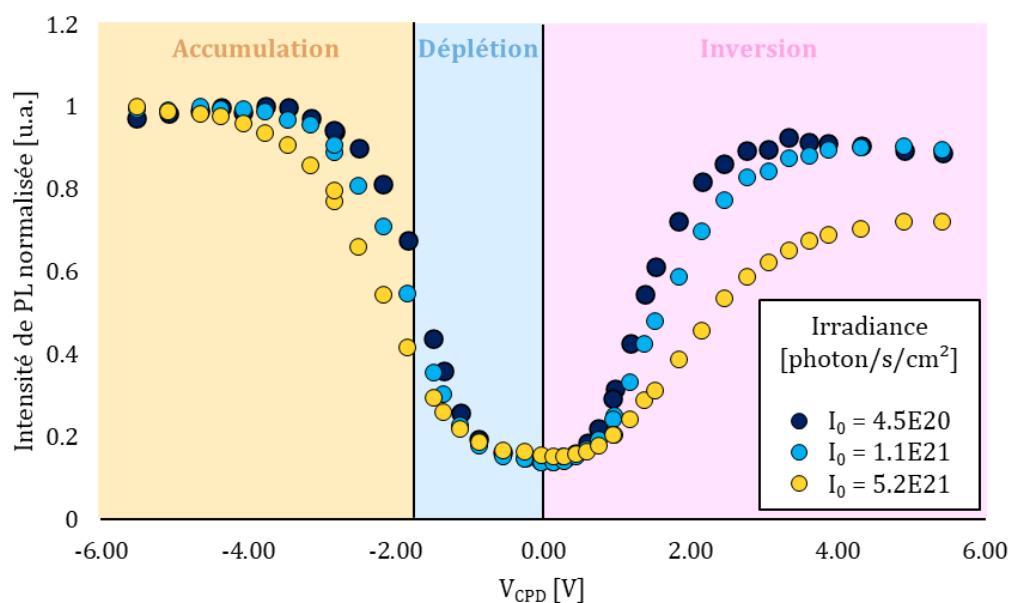


Figure 10 : PL normalisée en fonction du potentiel de surface (PL-V) d'une interface entre un Si dopé p et un SiO₂ RTO de 105 Å à différentes puissances d'excitation (irradiance)

La Figure 10 présente l'impact d'une forte densité d'excitation sur les courbes PL-V d'un wafer de Si sur lequel une couche d'oxyde de 105 Å a été générée par RTO. L'augmentation de l'irradiance conduit à une augmentation de la largeur à mi-hauteur (FWHM) des courbes et à une intensification de la dissymétrie entre les maxima locaux de PL en accumulation et en forte inversion. L'augmentation de la FWHM avec l'irradiance a été reportée dans le passé par N. Stein [3.7.] pour des densités d'excitation plus faibles. Dans son papier, il attribuait ce phénomène à l'accroissement de l'importance des recombinaisons de surface dans le régime de déplétion lorsque la densité de porteurs photogénérés est plus importante. Le signal de PL est plus fortement diminué dans ce régime, ce qui induit des courbes PL-V plus profondes et donc plus larges. Cependant, Stein n'observait quant à lui pas d'évolution de la dissymétrie entre les valeurs de PL en accumulation et en forte inversion. Dans la première partie du chapitre 2 (Ch.2 P1 3.3.1), nous avons montré par le calcul que les phénomènes Auger sont négligeables à faible excitation, mais prédominants aux densités d'excitation utilisés lors de ces travaux de thèse. De plus, à forte irradiance, les recombinaisons SRH ne dépendent plus de la densité de porteurs photogénérés. Nous pouvons alors facilement supposer que cette dissymétrie et son accroissement sont directement liés à la dissymétrie des coefficients Auger du Si et à la dépendance en irradiance de

ces types de recombinaisons. Cette hypothèse sera renforcée dans la partie 4 grâce au développement d'un modèle théorique du signal PL-V.

D'un point de vue industriel et dans le contexte d'utiliser la PL pour contrôler la qualité de la passivation de produits fabriqués chez STMicroelectronics, il est important de minimiser les paramètres annexes qui peuvent affecter le signal de PL en conservant un temps de mesure acceptable pour la production. Par conséquent, les recombinaisons Auger doivent être minimisées, c'est-à-dire que la densité d'excitation doit être réduite, tout en maintenant un rapport signal/bruit suffisant pour permettre l'exploitation du signal. Pour cette raison, l'irradiance de la section suivante, dédiée à l'étude de l'influence du D_{it} sur les courbes PL-V, a été fixée à $1,1E21$ photon/s/cm² (laser à 22% de sa puissance maximale).

3.5. La sensibilité des courbes PL-V aux paramètres de passivation

3.5.1. Choix des échantillons

Dans l'objectif de minimiser le nombre de paramètres variables, les échantillons présentés dans le Tableau 3 ont été générés sur les équipements de traitement thermique (TT) chez STMicroelectronics. Ce sont des plaques sans motif dites « monitor » générées par les équipements de TT et mesurées en métrologie pour contrôler la régularité de leurs procédés d'oxydation et enrichir leurs cartes de contrôle SPC (cf. Ch.1 2.3.1).

Échantillons	Génération du SiO ₂	D _{it} mesuré par COCOS [cm ⁻² ·eV ⁻¹]	Épaisseur de SiO ₂ [Å]
#1	RTO ISSG (1050°C)*	1.51E11	104,7
#2	RTO ISSG (1050°C)	3.30E11	104,2
#3	Recuit four sous O ₂ (945°C)*	6.76E11	106,5
#4	Recuit four sous O ₂ (945°C)	7.70E11	106,5
#5	RTO DRY (1100°C)*	9.95E11	106,0
#6	RTO DRY (1100°C)	1.20E12	105,0

Tableau 3 : Récapitulatif des échantillons, des méthodes de génération de la couche de SiO₂, de leur D_{it} mesurée par COCOS et de leur épaisseur mesurée par ellipsométrie. * Correspond au recuit additionnel à 400°C pendant 2h sous atmosphère N₂/H₂ [3.10.]

En choisissant différents équipements et des chambres de génération différentes, il a été ainsi possible d'obtenir des échantillons de Si avec des SiO₂ d'environ 105 Å en surface et notamment des D_{it} variés. Parmi les plaques récupérées, la moitié d'entre elles a additionnellement été recuite à 400°C pendant 2h sous atmosphère N₂/H₂ pour passiver chimiquement certains de leurs défauts d'interface et légèrement réduire leur D_{it}. Les six échantillons présentent ainsi des paramètres globaux similaires, mais des densités de défauts d'interface qui varient, sur un ordre de grandeur, entre 10¹¹ et 10¹² cm⁻²·eV⁻¹. Parmi les procédés de génération d'oxyde, c'est l'oxydation humide RTO ISSG (« In-Situ Steam Generation ») qui génère le moins de défauts d'interface, à la différence de l'oxydation RTO sèche (« DRY ») qui présente un ordre de grandeur de D_{it} supplémentaire [3.11.] et la plus mauvaise interface des trois procédés d'oxydation. L'oxydation four a le désavantage d'être un processus plus long que les RTO, mais avec une interface tout de même de meilleure qualité que le RTO DRY.

3.5.2. La sensibilité de la PL-V au D_{it}

Les principaux effets de l'augmentation du D_{it} sur les courbes PL-V sont présentées sur la Figure 11. Une plus grande densité de défauts d'interface augmente non seulement la largeur (FWHM) des courbes, mais creuse également plus profondément le creux en déplétion. En particulier, l'intensité de PL au seuil d'inversion diminue de 14% pour l'échantillon #1 et de 86% pour l'échantillon #6 par rapport au régime d'accumulation. L'augmentation du D_{it} réduit globalement l'intensité PL, non seulement dans le creux du régime de déplétion, mais également pour tous les régimes de bande, avec une plus grande sensibilité au seuil d'inversion où la probabilité de recombinaison avec les défauts d'interface est la plus importante.

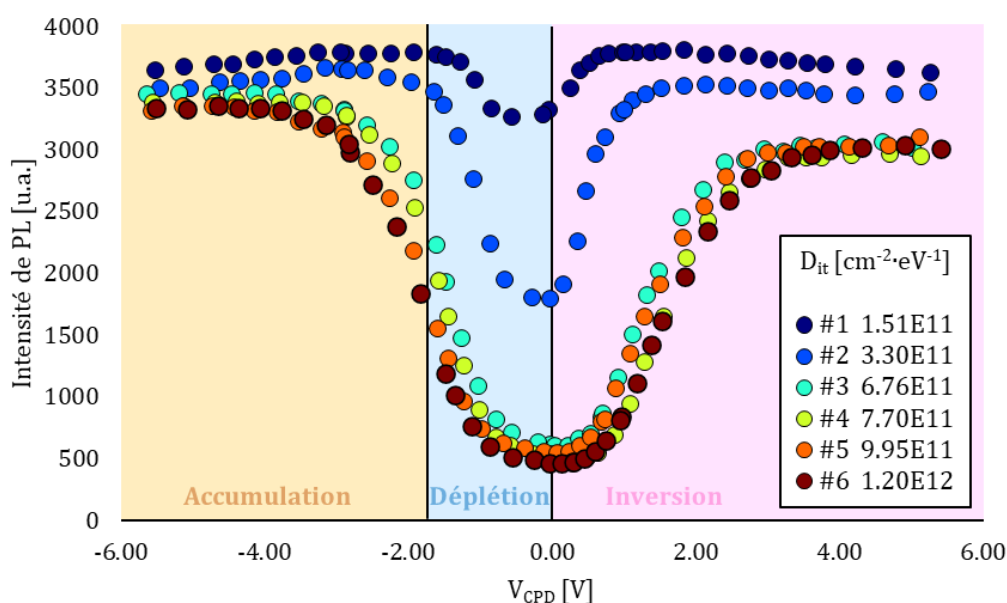


Figure 11 : PL en fonction du potentiel de surface (PL-V) des échantillons #1 à #6, obtenue en fixant l'irradiance à $I_0 = 1.1E21$ photon/s/cm²

Du point de vue industriel, les mesures présentées sur la Figure 11 nous permettent de déduire deux propriétés essentielles de la PL concernant sa sensibilité aux phénomènes de passivation :

- Passivation chimique : à potentiel de surface fixe, ou à régime de bande fixe, l'augmentation de la densité de défauts d'interface entraîne systématiquement la diminution du signal de PL. Cette diminution peut être plus ou moins marquée en fonction du positionnement initial en potentiel de la surface, mais elle toujours présente.
- Passivation par effet de champ : à D_{it} fixe, une dégradation de la passivation par effet de champ, et donc de la quantité de charges dans le diélectrique, entraîne généralement la surface vers le régime de déplétion. Sur les courbes PL-V, cela revient à se déplacer vers le creux de déplétion et donc à diminuer le signal de PL.

Quel que soit le phénomène de passivation étudié, sa dégradation impacte négativement le signal de PL. Les variations des paramètres de passivation en ligne de production sont néanmoins généralement des variations faibles, surtout après avoir atteint les derniers niveaux de maturité (MAT 20, MAT 30). Sur la Figure 11, on montre que la PL en accumulation ne varie que d'une dizaine de pourcents entre les échantillons #1 et #6 alors qu'ils présentent un ordre de grandeur de différence en D_{it} . Sans optimisation de l'équipement de SPL, il est alors fort possible que de

petites variations de passivation soient noyées dans le bruit de la mesure et ne puissent donc pas être détectées. La technique de PL reste tout de même intéressante pour détecter des variations de passivation plus significatives qui pourraient entraîner une détérioration importante du courant d'obscurité des dispositifs de capture d'images.

Jusqu'à présent, les variations observées des courbes PL-V et les phénomènes physique associés n'ont été décrits que de manière superficielle. Afin de proposer une description plus robuste des mécanismes de recombinaison prédominants dans chaque régime de bande et de leur évolution en fonction des paramètres variables étudiés, un modèle mathématique a été développé par les équipes de modélisation de STMicroelectronics. Ce modèle n'a pas été développé de façon indépendante aux mesures expérimentales mais s'est appuyé sur les mesures PL-V effectuées au cours des travaux de thèse pour gagner en maturité. Les vérifications effectuées au cours des derniers mois ont néanmoins montré qu'il n'atteignait pas un niveau de robustesse suffisant pour permettre l'utilisation et l'extraction de paramètres physiques quantitatifs, mais qu'il pouvait être utilisé de façon phénoménologique pour aider à l'explication des variations expérimentales observées.

4. DEVELOPPEMENT D'UN MODÈLE THÉORIQUE

Le modèle présenté dans cette partie a été développé pour soutenir les travaux présentés dans [3.9.] et [3.10.]. Même si les mesures expérimentales sont faites sous forte injection de lumière, le modèle se positionne dans l'approximation de faible injection pour certaines de ses expressions. En effet, à forte injection, la résolution de l'équation ambipolaire devient plus compliquée car elle fait intervenir un ordre supplémentaire dans l'équation différentielle, ce qui aurait requis un temps de développement supplémentaire malheureusement indisponible. Malgré cette approximation, les variations observées du modèle correspondent aux variations expérimentales pour un paramètre donné et prouvent son intérêt en tant que complément d'interprétation des mesures expérimentales.

4.1. Équations du modèle

4.1.1. Résolution de l'équation de Poisson

Le modèle présenté dans cette partie est basé sur la résolution numérique de l'équation de Poisson dans l'approximation unidimensionnelle x pour décrire les charges et les champs électriques dans une capacité MIS, et la diffusion des porteurs photogénérés dans la ZCE [3.12.].

$$\frac{d^2 V_s}{dx^2} = \frac{k_B T}{\varepsilon_{Si}} \left(n_0 e^{\frac{qV_s}{k_B T}} - p_0 e^{-\frac{qV_s}{k_B T}} + N_A - N_D \right) \quad (3.1)$$

où V_s est le potentiel de surface, n_0 et p_0 les concentrations initiales respectives d'électrons et de trous dans le substrat de Si, N_D et N_A les densités respectives de dopants ionisés donneurs et accepteurs.

L'intégration de l'équation (3.1) après multiplication par dV_s/dx conduit à l'expression du champ électrique donnée par l'équation (3.2) :

$$\left(\frac{dV_s}{dx}\right)^2 = \frac{2k_B T}{\varepsilon_{Si}} \left(n_0 \left(e^{\frac{qV_s}{k_B T}} - 1 \right) + p_0 \left(e^{-\frac{qV_s}{k_B T}} - 1 \right) + V_s (N_A - N_D) \right) \quad (3.2)$$

L'équation du champ électrique à l'intérieur du diélectrique permet d'obtenir l'expression complète du potentiel de surface en fonction de la tension de bandes plates V_{fb} et du potentiel appliqué v_g à la surface du diélectrique, d'épaisseur t_D . Dans notre cas, ce n'est pas un potentiel qui est appliqué mais des charges Corona déposées à la surface. La nomenclature V_g est tout de même conservée en référence à la nomenclature classique pour le transistor MIS utilisée dans le chapitre 2 (Ch.2 P2 2.1.1) :

$$V_g^* = V_g - V_{fb} \quad (3.3)$$

$$V_s - V_g^* = \pm \frac{t_D \varepsilon_{Si}}{\varepsilon_D} \sqrt{\frac{dV_s^2}{dx}} \quad (3.4)$$

4.1.2. Influence des défauts d'interface et des charges dans le diélectrique

Comme le montre l'équation (3.3), la tension de grille V_g est normalisée par rapport à la tension de bandes plates V_{fb} . Cette dernière est calculée par la différence entre le travail de sortie de la grille Φ_g et celle du semi-conducteur Φ_{Si} , ainsi que toutes les charges piégées dans le diélectrique Q_{tot} . Parmi ces charges, on retrouve les charges fixes Q_f avec une distribution ρ_D , les charges mobiles Q_m et les charges piégées à l'interface entre le diélectrique et le silicium Q_{it} :

$$V_{fb} = \Phi_g - \Phi_{Si} - \frac{qQ_{tot}t_D}{\varepsilon_D} - \frac{1}{\varepsilon_D} \int_0^{t_D} \rho_D(x) x dx \quad (3.5)$$

Pour prendre en compte les défauts d'interface D_{it} dans l'équation (3.4), on utilise l'expression de la conservation des charges (2.35) donnée dans le chapitre précédent, sans appliquer de potentiel et en isolant les charges fixes et mobiles :

$$Q_{it} + Q_m + Q_f + Q_{sc} = Q_{tot} + Q_{sc} = 0 \quad (3.6)$$

Par conséquent, l'expression (3.4) se transforme de la façon suivante :

$$V_g - V_{fb} = V_s \pm \frac{t_D \varepsilon_{Si}}{\varepsilon_D} \sqrt{\frac{dV_s^2}{dx}} + \frac{qt_D}{\varepsilon_D} (D_{it}^D - D_{it}^A + Q_{tot}) \quad (3.7)$$

Le signe de l'équation (3.7) dépend du régime de bande, avec D_{it}^D et D_{it}^A qui correspondent respectivement aux densités d'états d'interface donneurs et accepteurs. Pour simplifier les calculs et l'implémentation du modèle, un seul niveau énergétique accepteur ou donneur est considéré, positionné au milieu de la bande interdite du Si. Cette simplification est notamment une piste d'amélioration qui pourra être apportée, par la suite, à la version du modèle ici présentée.

4.1.3. Le modèle linéarisé de PL dans le silicium

Le calcul d'une expression de l'évolution du signal de PL en fonction de V_g démarre par l'équation de diffusion unipolaire à une dimension reportée dans [3.7.] et [3.13.]. Pour ce modèle, il a été également supposé l'absence d'un courant de dérive à l'intérieur de la ZCE :

$$g(x) - \frac{n_g}{\tau} + \mu \cdot \frac{k_B T}{q} \cdot \frac{d^2 n_g}{dx^2} = 0 \quad (3.8)$$

où $g(x)$ est le taux de photogénération des porteurs, n_g leur densité et τ leur durée de vie. Cette dernière prend en compte tous les phénomènes de recombinaisons dans le Si décrit dans la première partie du chapitre 2 (Ch.2 P1 3) :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{SRH}} + \frac{1}{\tau_A} + \frac{1}{\tau_{TAA}} \quad (3.9)$$

Les substrats de Si utilisés chez STMicroelectronics sont homogènes et non altérés au cours du processus expérimental. Dès lors, la durée de vie des porteurs de charges est considérée comme constante dans le volume du silicium, de l'extrémité de la ZCE jusqu'à la face arrière des plaques. Les variations de durée de vie sont donc uniquement associées aux fluctuations des régimes de bande en surface et des phénomènes de recombinaison qui s'y déroulent. On suppose également qu'aucun porteur de charge n'est généré à l'infini, et on appelle S_{it} la vitesse de recombinaison des charges en surface :

$$-S_{it} \cdot n_g^s + \mu \cdot \frac{k_B T}{q} \cdot \frac{d^2 n_g^s}{dx^2} = 0 ; n_g(\infty) = 0 \quad (3.10)$$

En considérant les conditions aux limites et hypothèses précédemment énoncées, l'expression de la densité de porteurs photogénérés en fonction de la profondeur est donnée par :

$$n_g(x) = \frac{g_0 \cdot \tau}{1 - L_d^2 \cdot \alpha^2} \cdot \left(e^{-\alpha x} - \frac{L_d^2 \cdot \alpha^2 - S_{it} \cdot \tau}{1 - S_{it} \cdot \tau} \cdot e^{\frac{-x}{L_d}} \right) \quad (3.11)$$

où α est le coefficient d'absorption du silicium, g_0 le coefficient de génération des paires électrons-trous et L_d la longueur de diffusion des porteurs photogénérés. Enfin, cela nous conduit à l'expression simplifiée du signal de PL suivante en intégrant sur x l'expression (3.11) :

$$I_{PL} \propto \frac{g_0}{\alpha} \frac{1}{\tau_r} \cdot \frac{\tau}{1 - L_d^2 \cdot \alpha^2} \cdot \left(1 - \frac{L_d^2 \cdot \alpha^2 - S_{it} \cdot \tau}{1 - S_{it} \cdot \tau} \cdot L_d \cdot \alpha \right) \quad (3.12)$$

où la composante liée au potentiel de surface est contenue dans S_{it} et dans la dépendance des différentes durées de vie aux porteurs de charges attirés ou repoussés de l'interface.

4.2. Influence des paramètres du modèle sur les courbes PL-V

Même en gagnant en maturité au fil des expériences, le modèle présenté dans le paragraphe précédent reste un modèle phénoménologique ; c'est-à-dire que tous les paramètres utilisés ne sont pas tous physiquement corrects, mais que leur variation correspond théoriquement aux variations réelles observables au cours des expériences associés aux courbes PL-V. En particulier, on dénombre huit paramètres variables du modèle qui, modifiés conjointement, permettent de superposer les courbes du modèle aux courbes PL-V obtenues expérimentalement. Ces paramètres sont présentés dans le Tableau 4, accompagnés des valeurs utilisées pour obtenir la courbe PL-V présentées sur la Figure 12. Dans le paragraphe 4.3, on verra que cette courbe théorique se superpose assez bien avec la courbe PL-V expérimentale présentée plus tôt sur la Figure 7 (b) en modifiant le paramètre de proportionnalité en intensité PL et le potentiel de bandes plates. C'est également dans ce paragraphe que l'on s'appuiera sur les durées de vie des différents processus de recombinaison, extraites du modèle, pour apporter un complément aux explications physiques des courbes PL-V données dans la partie 3.2.

Paramètre variable	Symbole	Valeur utilisée pour la Figure 12	
Facteur de proportionnalité	β_{PL}	1	
Coefficient Auger eeh	C_n	2,24E-43	$\text{cm}^6 \cdot \text{s}^{-1}$
Coefficient Auger ehh	C_p	2,00E-43	$\text{cm}^6 \cdot \text{s}^{-1}$
Densité de défauts d'interface	D_{it}	6,0E11	$\text{cm}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1}$
Section efficace de capture des électrons	σ_n	4,0E-17	cm^2
Section efficace de capture des trous	σ_p	9,6E-17	cm^2
Irradiance	I_0	5,0E19	$\text{photon} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
Potentiel de bandes plates	V_{fb}	0	V

Tableau 4 : Paramètres variables du modèle PL-V et valeurs utilisées pour obtenir la Figure 12

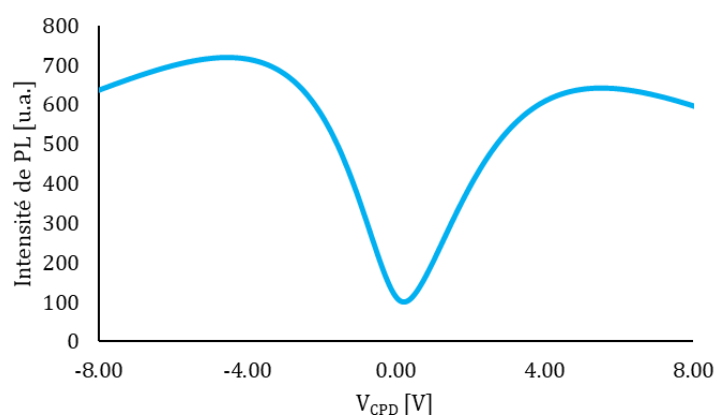


Figure 12 : Courbe PL-V obtenue avec le modèle et les paramètres présentés dans le Tableau 4

Pour présenter l'influence de la variation des paramètres sur la forme des courbes PL-V extraites du modèle, nous sommes partis des valeurs présentées dans le Tableau 4. Ces dernières seront définies par la suite grâce à la notation « 100% ». La variation individuelle des paramètres est alors également définie grâce à des pourcentages correspondant aux variations autour de la valeur initiale. Il est intéressant de préciser que les modes de recombinaison et leurs paramètres sont associés aux phénomènes se déroulant dans la ZCE et à l'interface entre le Si et le

diélectrique. En effet, les recombinaisons dans le volume ne sont pas affectées par le potentiel de surface et font donc partie des composantes altérant la valeur minimale de la courbe PL-V.

La Figure 13 présente l'influence de l'augmentation et de la diminution des coefficients Auger sur les courbes PL-V extraites du modèle. Les coefficients C_n et C_p affectent respectivement les courbes PL-V uniquement dans les régimes d'inversion et d'accumulation. Les processus Auger « eeh » et « ehh » sont en effet asymétriques et dépendent fortement de la présence d'un certain type de porteur pour pouvoir exister. En accumulation, ce sont les trous qui sont majoritaires à l'interface. Dès lors le processus Auger impliquant deux trous a plus de chance de se produire que celui impliquant deux électrons. Par conséquent, la PL diminue avec l'augmentation du potentiel appliqué après avoir atteint un maximum local. Ce phénomène est observable plus ou moins facilement sur l'ensemble des courbes PL-V obtenues expérimentalement et présentées jusqu'à présent. En inversion, c'est le phénomène inverse qui se produit et les processus qui eeh sont prédominants. L'augmentation des coefficients Auger souligne une augmentation de ces recombinaisons et les courbes PL-V fléchissent de façon plus prononcée en accumulation et en inversion.

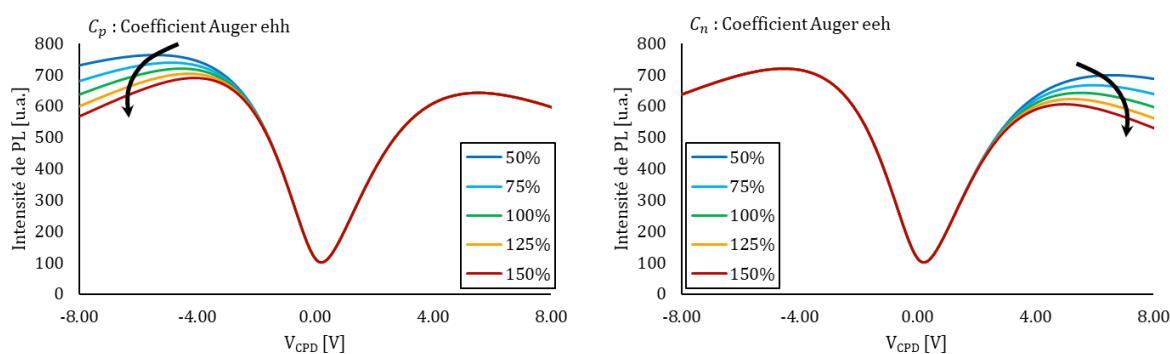


Figure 13 : Influence des coefficients Auger sur la forme des courbes PL-V

La Figure 14 présente l'influence des sections efficaces de capture sur la forme des courbes PL-V. Au contraire des coefficients Auger, les sections efficaces de capture ne modifient la forme des courbes essentiellement qu'à l'intérieur du « creux ». Jusqu'au seuil d'inversion dans un Si dopé p, ce sont les électrons qui sont les porteurs de charge minoritaires, et donc ceux qui ont le plus d'impact sur les phénomènes de recombinaison radiatifs. Si les électrons ont plus de chance de se recombiner de façon non-radiative avec les défauts d'interface (augmentation de leur section efficace de capture), ils ne pourront alors pas être impliqués dans un phénomène radiatif, ce qui a pour conséquence de diminuer le signal de PL. L'augmentation de σ_n diminue par conséquent globalement le signal de PL de la faible accumulation jusqu'au seuil d'inversion. Dans ces mêmes régimes de surface, augmenter la probabilité de capture des trous qui sont en excès ne diminue que de façon négligeable le taux de recombinaison radiatif des paires électrons-trous. De façon symétrique, augmenter σ_p diminue le signal de PL à partir du seuil d'inversion, jusqu'à la faible inversion. Sur la courbe PL-V, cette diminution d'un côté ou de l'autre se traduit également par une augmentation de la FWHM.

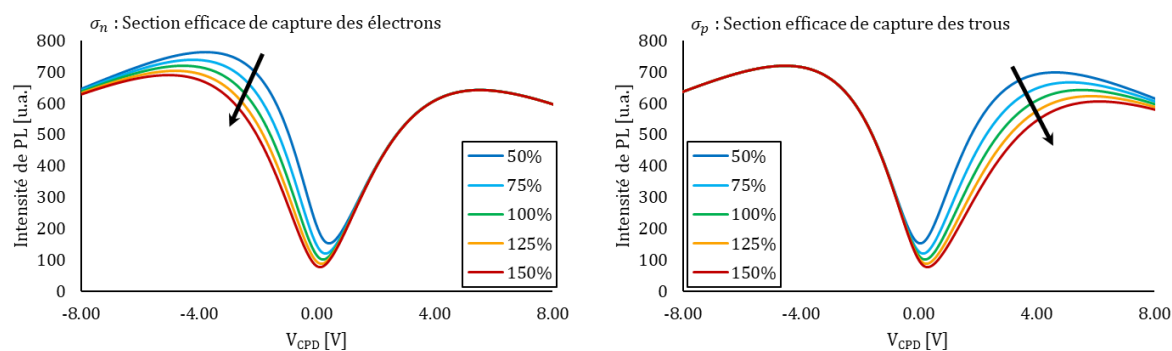


Figure 14 : Influence des sections efficaces de capture sur la forme des courbes PL-V

La Figure 15 présente enfin l'influence de la densité de défauts d'interface et de l'irradiance sur la forme des courbes PL-V. L'augmentation du D_{it} a physiquement le même impact sur le signal PL que l'augmentation conjointe des sections efficaces des trous et des électrons. En effet, augmenter le nombre d'états disponibles revient au même que d'augmenter la probabilité d'un état de capturer un porteur de charge. Ainsi, les variations observables sur la Figure 15 correspondent à l'association des deux variations de la Figure 14, ce qui se traduit par une augmentation de la FWHM et un creux plus marqué, correspondant aux variations présentées sur la Figure 11.

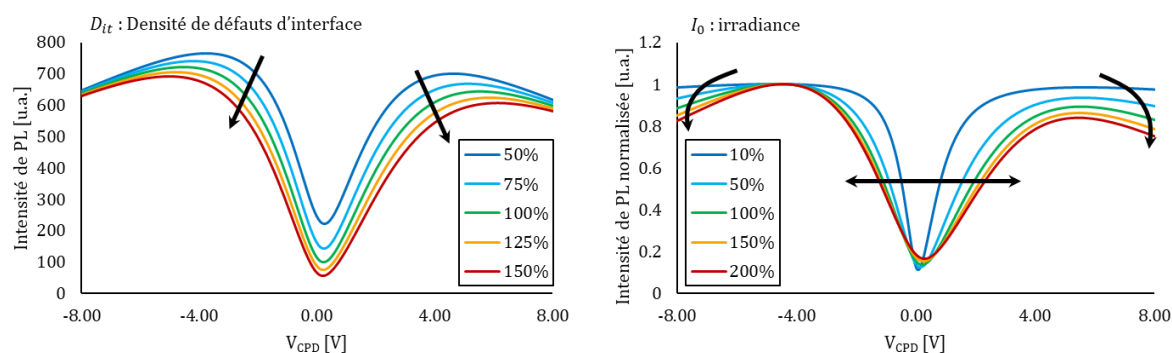


Figure 15 : Influence de la densité de défauts d'interface et de l'irradiance sur la forme des courbes PL-V

Comme expliqué dans la partie 3.4 les courbes PL-V en fonction de l'irradiance doivent être normalisées pour pouvoir être correctement comparées les unes avec les autres. De cette façon la dépendance de la FWHM à l'irradiance est facilement identifiée. De plus on observe une sensibilité à fort potentiel de surface aussi bien positif que négatif. En effet, les phénomènes de recombinaisons Auger sont dominants à forte excitation lumineuse (Ch.2 P1 3.1.2). À faible irradiance, la courbe est plate de part et d'autre du creux ; quand elle augmente, les effets décrits sur la Figure 13 apparaissent. Si une dissymétrie est présente initialement sur la courbe PL-V, augmenter l'irradiance amplifie cette dissymétrie. Ce comportement concorde avec celui observé sur les courbes expérimentales de la Figure 10.

Parmi les huit paramètres exposés dans le Tableau 4, seuls les six ayant un impact direct sur la forme des courbes PL-V ont été présentés. Parmi les deux restants, le potentiel de bandes plates V_{fb} permet d'appliquer un offset aux courbes PL-V sur l'axe des potentiels, lié aux charges présentes dans le diélectrique Q_{tot} . Le facteur de proportionnalité β_{PL} quant à lui permet de

compenser les pertes du signal PL dues au système d'acquisition et des variations liées au temps d'intégration.

4.3. Correspondance du modèle avec les courbes expérimentales

• La courbe PL-V

La Figure 16 (a) présente une superposition de la courbe PL-V présentée précédemment sur la Figure 7 (b) et de la courbe PL-V de la Figure 12, extraite du modèle. Pour obtenir cette superposition, le potentiel de bandes plates et le facteur de proportionnalité ont été respectivement pris égaux à $V_{fb} = -0,68 V$ et $\beta_{PL} = 4,65$. La corrélation entre les deux courbes est assez bonne, surtout en accumulation et en forte inversion. Comme expliqué précédemment, le modèle numérique ne prend en compte qu'un seul niveau de défaut positionné au milieu de la bande interdite du Si. Cette simplification est probablement la raison principale pour laquelle la superposition n'est pas parfaite dans le creux du régime de déplétion et de faible inversion, où la durée de vie des porteurs de charge en surface est principalement sensible aux mécanismes de recombinaison SRH avec les défauts d'interface. Ce phénomène est illustré grâce aux courbes de la Figure 16 (b), obtenues avec le modèle. Celles-ci montrent que la durée de vie totale des porteurs de charges dans les régimes de déplétion et de faible inversion suit la durée de vie liée aux recombinaisons SRH. Cette figure montre également que la durée de vie totale en forte accumulation et inversion est essentiellement sensible aux recombinaisons Auger, qui deviennent prépondérantes puisque nos mesures sont effectuées sous forte photo-injection de porteurs de charges.

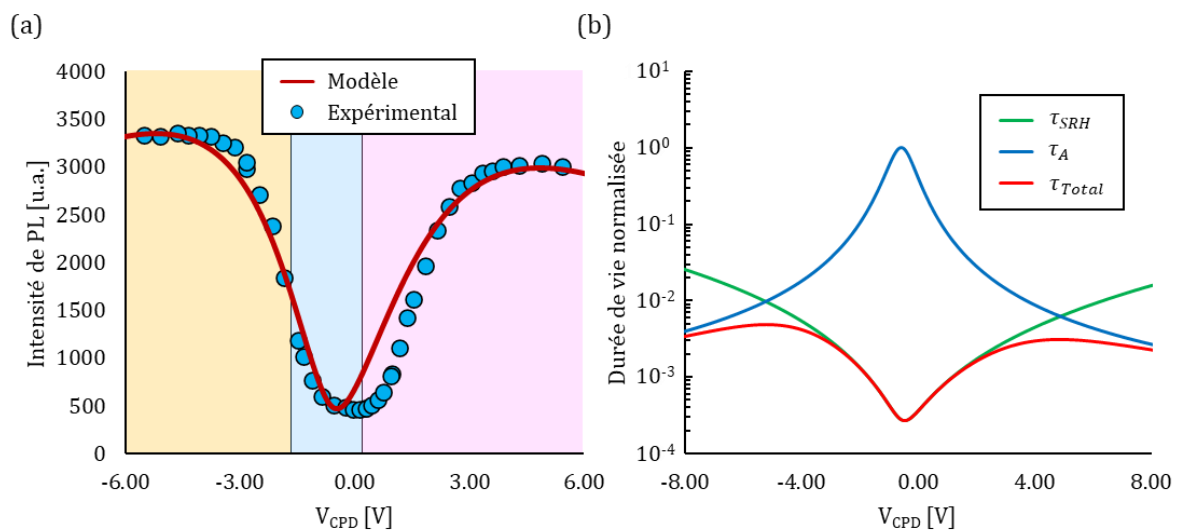


Figure 16 : (a) Superposition de la courbe PL-V de la Figure 7 (b) et de la courbe extraite du modèle en utilisant les paramètres du Tableau 4, $V_{fb} = -0,68 V$ et $\beta_{PL} = 4,65$. (b) Durées de vie SRH, Auger et totale en fonction du potentiel de surface extraites du modèle avec les paramètres précédents et normalisées en fonction de la durée de vie Auger

- **Dépendance de la PL-V à l'irradiance**

La Figure 17 propose un parallèle entre les courbes PL-V respectivement obtenues grâce au modèle et expérimentalement avec les mêmes variations d'irradiance. En effet, les irradiances utilisées dans le modèle sont environ vingt fois plus faibles que celles utilisées réellement. Cette différence montre que le modèle n'est physiquement pas totalement juste mais que les variations des paramètres impliquent les mêmes variations que celles observées expérimentalement. Toutes les courbes étant normalisées, le facteur de proportionnalité n'a pas été utilisé cette fois-ci dans le calcul des courbes. La correspondance entre les deux figures reste tout de même très bonne et démontre la pertinence du calcul numérique.

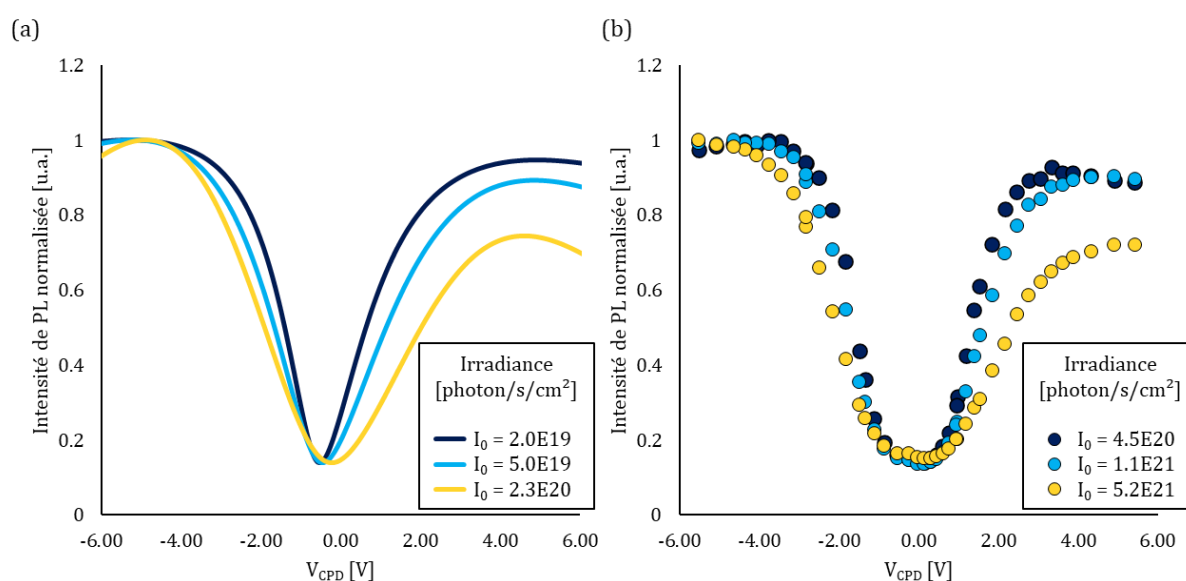


Figure 17 : (a) Courbes PL-V en fonction de l'irradiance extraites du modèle en comparaison (b) aux courbes expérimentales présentées sur la Figure 10

L'impact de l'irradiance sur les deux processus de recombinaisons de surface SRH et Auger est illustré sur les courbes (a) et (b) de la Figure 18. Alors que la durée de vie des recombinaisons Auger diminue presque constamment pour tous les régimes de bande, la durée de vie des recombinaisons SRH, quant à elle, reste quasiment constante en déplétion et en faible inversion. En effet, les recombinaisons SRH à forte irradiance ne dépendent essentiellement que de la densité des défauts d'interface à ces régimes de surface. Les deux courbes (a) et (b) de la Figure 18 sont légèrement dissymétriques. Ceci peut s'expliquer respectivement par la différence entre la section efficace de capture des trous et des électrons par les défauts d'interface ($\sigma_n > \sigma_p$) [3.14.] et la différence entre les coefficients Auger eeh et ehh dans le Si ($C_n > C_p$) [3.15.]. Cette dissymétrie s'amplifie avec l'irradiance, de manière combinée avec l'augmentation de l'impact des recombinaisons Auger, ce qui se reflète sur les courbes PL-V de la Figure 17 (a). Enfin, l'augmentation de la FWHM des courbes PL-V est directement liée à l'augmentation des durées de vies des deux mécanismes SRH et Auger en fonction du potentiel de surface.

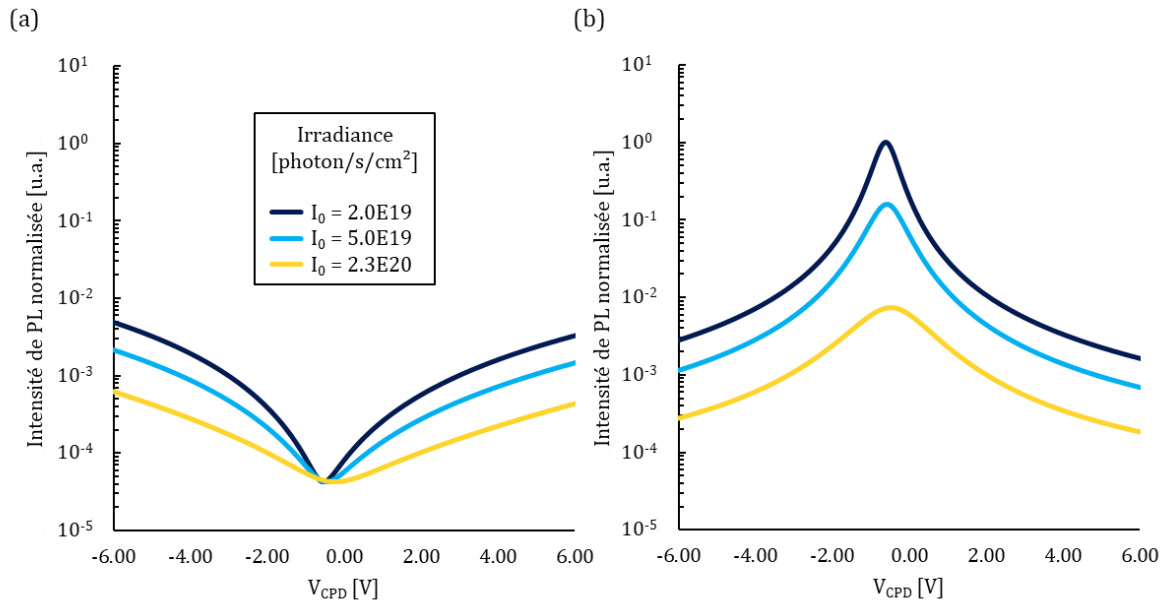


Figure 18 : Durées de vie SRH (a) et Auger (b) en fonction du potentiel de surface et de l'irradiance extraites du modèle et normalisées en fonction de la durée de vie Auger à $I_0=2.0E19$ photon/s/cm²

• Dépendance de la PL-V au D_{it}

La Figure 19 propose un parallèle entre les courbes PL-V respectivement obtenues grâce au modèle et expérimentalement, avec des valeurs de D_{it} proches de celles mesurées grâce à la caractérisation COCOS des échantillons #1 à #6. Si l'ensemble des valeurs de D_{it} sélectionnées est proche des valeurs mesurées par COCOS, celle de l'échantillon #1 reste cependant bien plus faible afin de pouvoir obtenir une courbe semblable à la courbe expérimentale. En dehors de ce point, la correspondance entre les deux figures est très bonne malgré la forme très pointue des courbes théoriques, évoquée plus haut, dans les régimes de déplétion et de faible inversion.

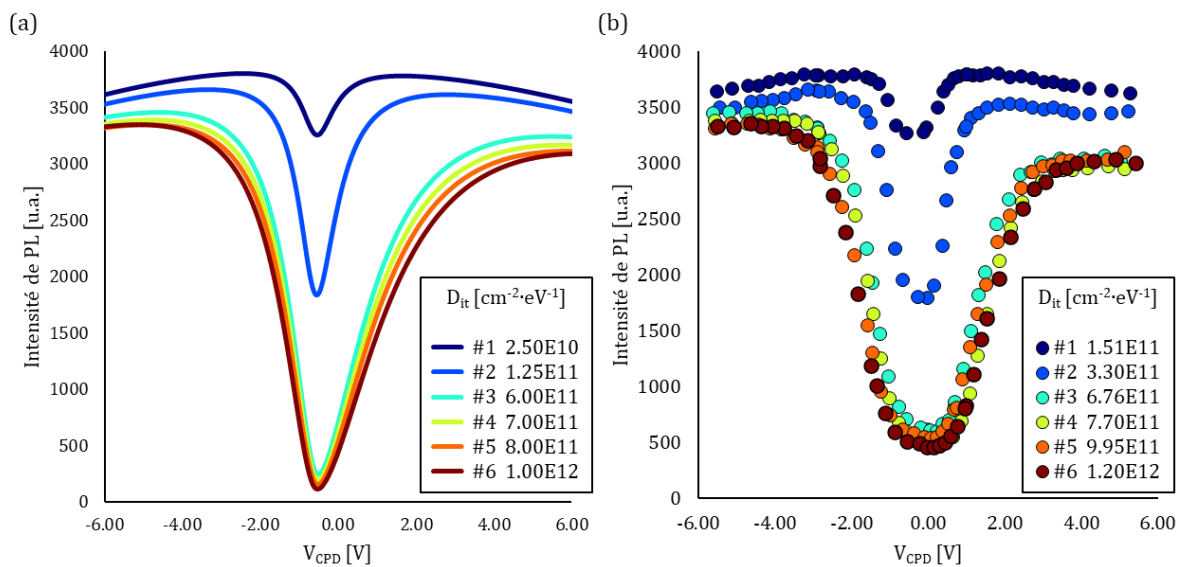


Figure 19 : (a) Courbes PL-V en fonction du D_{it} extraites du modèle en comparaison (b) au courbes expérimentales présentées sur la Figure 11

Comme le montre la Figure 20, les recombinaisons Auger sont indépendantes du D_{it} dans les régimes d'accumulation et de forte inversion. Les recombinaisons Auger assistées par SRH (TAA) pourraient néanmoins être un processus sensible au D_{it} dans tous les régimes de bande. Cependant, ce mode de recombinaison est négligé puisqu'une densité de défauts plus importante est nécessaire pour qu'il présente un impact significatif sur la durée de vie totale des porteurs de charges. Nous verrons en particulier dans le chapitre 4 que la présence de contaminants métalliques peut être suffisant pour activer les TAA. Le processus principal derrière les variations des courbes PL-V en fonction du D_{it} est par conséquent le mode de recombinaison SRH (Figure 20 (a)).

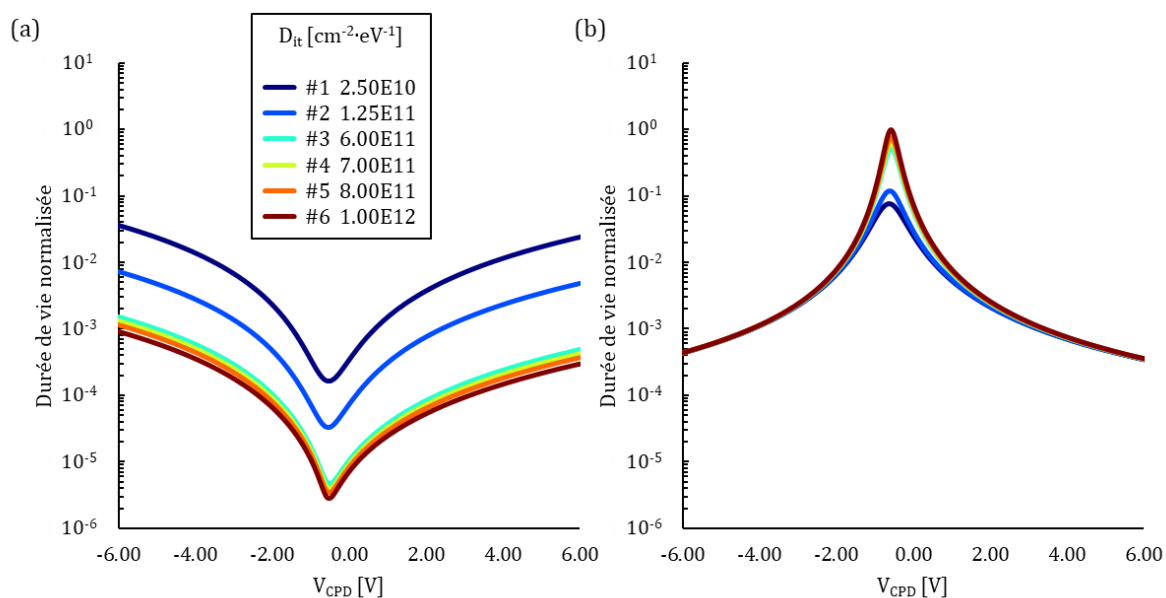


Figure 20 : Durées de vie SRH (a) et Auger (b) en fonction du potentiel de surface et du D_{it} extraites du modèle et normalisées en fonction de la durée de vie Auger avec $D_{it}=1.0E12 \text{ cm}^{-2}\cdot\text{eV}^{-1}$

Une autre observation intéressante concerne les seuils de tension de surface où les recombinaisons Auger deviennent dominantes par rapport aux recombinaisons SRH. Sur la Figure 16 (b), cela correspond aux intersections entre les durées de vie Auger et SRH, autour de -5 V et +5 V. Plus le D_{it} est faible, plus la durée de vie des recombinaisons SRH est élevée alors que celle des effets Auger est inchangée en accumulation et en forte inversion. Par conséquent, les deux seuils se rapprochent de 0 V lorsque le D_{it} diminue. Cet effet est particulièrement visible sur la Figure 19, pour les échantillons #1 et #2, où l'intensité de PL diminue faiblement sur des tensions négatives et positives élevées en raison des recombinaisons Auger.

4.4. Validité physique du modèle

Peu avant la fin des travaux de thèse, le modèle présenté plus tôt était considéré comme physiquement juste avec des paramètres physiques réels et cohérent avec les valeurs connues dans la littérature et celles mesurées expérimentalement. Néanmoins, nous nous sommes aperçus de la présence d'erreurs mineures dans l'implémentation des équations, ainsi qu'une erreur de signe sur l'ordre de grandeur du coefficient d'absorption qui était alors égal à $3,09\cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ au lieu de $3,09\cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$. En plus de suggérer une absorption du signal très faible

pour le Si, ces six ordres de grandeur diminuent également significativement le taux de génération des paires électrons-trous, et donc la densité de porteurs photogénérés. Cela induit alors non pas un régime de forte excitation, mais un régime de faible irradiance correspondant aux hypothèses effectuées pour obtenir les différentes équations présentées plus tôt. Le problème principal qui en découle est l'impossibilité d'obtenir une courbe PL-V cohérente avec l'utilisation du coefficient α_{Si} réel. C'est pour cette raison que le modèle a été présenté plus tôt comme un modèle phénoménologique, dont les variations de certains paramètres corrèlent avec les variations des courbes PL-V observées expérimentalement.

Pour corriger ce problème, la solution la plus évidente est la modification et la correction des équations de la photoluminescence dans le cas de la forte injection. Comme expliqué plus tôt, les équations différentielles d'un ordre supérieur décrivant les variations de PL sont plus compliquées à implémenter car il n'existe pas de solution analytique à ces dernières. Le temps de développement alors requis n'est pas compatible avec les contraintes des équipes de modélisation de STMicroelectronics. Un modèle robuste permettrait néanmoins d'extraire quantitativement les paramètres de passivation (D_{it} , Q_{tot}), ce qui apporterait une plus-value majeure à la technique de PL-V.

5. CONCLUSION

Le développement combiné du mode de mesure PL-V associé à un modèle numérique a permis d'expliquer la sensibilité de la PL à l'irradiance et à la densité des états d'interface entre le silicium et un diélectrique, en particulier dans les régimes de déplétion et de faible inversion. En fixant la densité d'excitation, les variations de PL sont alors en forte corrélation avec les propriétés de la surface et la qualité de l'interface. La modélisation numérique, même si elle n'est que phénoménologique, propose une très bonne concordance avec les données expérimentales et a été activement utilisée pour comprendre en profondeur les paramètres physiques derrière les courbes PL-V, en particulier la contribution des différents mécanismes de recombinaison de surface.

Les mesures PL-V effectuées dans les mêmes conditions qu'au cours de ces travaux ne sont pas compatibles avec le contrôle de procédés en ligne de production. En effet, elles requièrent l'utilisation de décharges Corona de taille millimétrique et ne peuvent donc pas être utilisées sur des plaques de production. Il existe néanmoins des systèmes Corona avec des décharges de taille micrométriques qui peuvent être compatibles avec des dépôts localisés sur structures de test. La photoluminescence a été réalisée avec des contraintes industrielles qui restreignent également la taille du spot d'excitation à la taille des structures de test. Ainsi, une forte irradiance a été maintenue pendant les mesures et nous avons montré que les propriétés physiques et les comportements de la surface peuvent être déterminés même avec l'utilisation de simplifications à faible injection. Du point de vue du contrôle de la qualité de la passivation, les expériences ont montré que toute diminution de la PL peut être associée soit à une augmentation de la densité des défauts d'interface, soit à une passivation à effet de champ moins efficace. Par conséquent, la mesure de l'intensité relative de la photoluminescence est une technique à fort potentiel pour surveiller la qualité et détecter une dégradation ou dérive de la qualité de la passivation à conditions de production industrielles fixées.

6. RÉFÉRENCES

- [3.1.] E. Oudot, "Oxydes métalliques pour la passivation de l'interface Si / SiO₂ des capteurs d'images CMOS," Thèse, LTM, Université de Grenoble, 2018.
- [3.2.] W. Kern, "The evolution of silicon wafer cleaning technology," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 137, n° 6, pp. 1887-1892, 1990.
- [3.3.] Marie-Laure Locatelli, Karine Isoird, Sorin Dinculescu, Vincent Bley, Thierry Lebey, et al. "Study of suitable dielectric material properties for high electric field and high temperature power semiconductor environment," *10th European Conference on Power Electronics and Applications (EPE'2003)*, 2003.
- [3.4.] M. Polyanskiy, "Refractive index database," refractiveindex.info, 2021.
- [3.5.] S. W. Glunz and F. Feldmann, "SiO₂ surface passivation layers – a key technology for silicon solar cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 185, pp. 260-269, 2018.
- [3.6.] A. Cuevas, M. J. Kerr, J. Schmidt, "Passivation of crystalline silicon using silicon nitride," *3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, 2003*. Proceedings of, pp. 913-918 Vol.1, 2003.
- [3.7.] N. Stein and H. Röppischer, "Interface Recombination Velocity at the Si/SiO₂ Interface Determined from Bias-Dependent Photoluminescence," *Physica Status Solidi (a)*, vol. 123, n° 1, pp. 139-150, 1991.
- [3.8.] H. Haug, O. Nordseth, E. Monakhov and E. Marstein, "Investigation of Carrier Recombination at the SiO₂/c-Si Interface by Photoluminescence Imaging Under Applied Bias," *IEEE Journal of Photovoltaics*, vol. 4, n° 1, pp. 374-379, 2014.
- [3.9.] T. Nassiet, R. Duru, D. Le-Cunff, A. Arnaud, J. Bluet and G. Bremond, "Investigation of Photoluminescence Voltage PL-V Measurement: Correlation to Capacitance Voltage C-V for Si/Dielectric Interface Characterization," *2020 31st Annual SEMI Advanced Semiconductor Manufacturing Conference (ASMC)*, 2020.
- [3.10.] T. Nassiet, R. Duru, D. Le-Cunff, A. Arnaud, J. Bluet and G. Bremond, "Photoluminescence-Voltage Measurement for the Characterization of Silicon Passivation," *Unpublished manuscript*, 2021.
- [3.11.] S. Bruyère, F. Guyader, W. De Coster, E. Vincent, M. Saadeddine, N. Revil, G. Ghibaudo, "Wet or dry ultrathin oxides: impact on gate oxide and device reliability," *Microelectronics Reliability*, vol. 40, n° 4-5, pp. 691-695, 2000.
- [3.12.] S. Sze and K. Ng, *Physics of semiconductor devices*. New Jersey: John Wiley & Sons, 2007.
- [3.13.] D. Schroder, "Carrier lifetimes in silicon", *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 44, n° 1, pp. 160-170, 1997.
- [3.14.] S. Glunz, D. Biro, S. Rein and W. Warta, "Field-effect passivation of the SiO₂/Si interface," *Journal of Applied Physics*, vol. 86, no. 1, pp. 683-691, 1999.
- [3.15.] M. Kerr and A. Cuevas, "General parameterization of Auger recombination in crystalline silicon," *Journal of Applied Physics*, vol. 91, no. 4, pp. 2473-2480, 2002.

CHAPITRE 4

PHOTOLUMINESCENCE ET CONTAMINATION MÉTALLIQUE

« Rien n'est indifférent, rien n'est impuissant dans l'univers ; un atome peut tout dissoudre, un atome peut tout sauver. »

Gérard de Nerval, *Aurélia*, 1855

1. INTRODUCTION	131
2. CONTAMINATION PAR IMPLANTATION	131
2.1. PRÉSENTATION DES ÉCHANTILLONS	131
2.2. LES VARIATIONS DU SIGNAL RTPL	133
2.3. LES SPECTRES LTPL	136
2.4. LA CARACTÉRISATION PHYSIQUE DES DÉFAUTS D'IMPLANTATION	140
3. CONTAMINATION PAR DIFFUSION	142
3.1. CHOIX DES CONTAMINANTS ET PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS	142
3.2. LE SIGNAL DE PL SANS MODIFICATION DE LA SURFACE	146
3.3. LES PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES DE LA SURFACE	148
3.4. LA PL-V SUR ÉCHANTILLONS CONTAMINÉS	149
4. LA DÉTECTION DU FER PAR PHOTOLUMINESCENCE	154
4.1. CORRÉLATION ENTRE MACRO PL ET SPV	154
4.2. LA PHOTOACTIVATION DU FER	155
4.3. LA DÉTECTION SÉLECTIVE DU FER PAR MACRO PL	157
5. CONCLUSION	160
6. RÉFÉRENCES	161

1. INTRODUCTION

Ce quatrième chapitre présente les travaux réalisés pour étudier la sensibilité de la photoluminescence à la contamination métallique. De la même façon que pour le chapitre précédent, celui-ci se focalise sur l'étude d'échantillons NPW ne présentant pas de motifs associés à un produit en particulier. De cette façon, les signaux de PL sont seulement altérés par des effets physiques liés à la présence ou l'introduction d'atomes métalliques. Dans le chapitre 5, des exemples concrets de contamination sur dispositifs seront détaillés afin de proposer des solutions de détection grâce aux équipements de PL industriels.

Il y a deux manières principales d'introduire de la contamination métallique dans des substrats de Si. La première consiste à implanter directement les atomes à plus ou moins haute énergie, et cela afin de faire varier la profondeur à laquelle ils se positionnent dans le monocristal de Si. Cette méthode a le désavantage d'endommager la maille cristalline qui doit ensuite être réparée grâce à un recuit. La seconde méthode consiste à déposer les contaminants en surface et les faire diffuser par l'une des deux faces grâce à un recuit à haute température. De cette façon le cristal n'est pas endommagé par une implantation, mais les atomes peuvent rencontrer des difficultés à diffuser dans le cristal et atteindre les profondeurs désirées. Les deux premières études présentées dans ce chapitre concernent respectivement la contamination implantée et la contamination diffusée. C'est notamment grâce au comportement des atomes métalliques en surface et l'introduction des mesures PL-V, présentées dans le chapitre précédent, que le lien étroit entre contamination et passivation a été mise en évidence. Le comportement particulier du fer dans des substrats de Si dopés au bore est également traité dans un troisième temps.

2. CONTAMINATION PAR IMPLANTATION

La génération d'échantillons implantés est impossible chez STMicroelectronics en raison des contraintes strictes concernant la contamination métallique au sein de la salle blanche. Cette première étude portant sur la contamination par implantation est donc héritée des travaux de F. Domengie [4.1.]. Les échantillons analysés dans cette partie sont issus de sa thèse et ont été générés à l'Ion Beam Center de l'Université de Surrey.

2.1. PRÉSENTATION DES ÉCHANTILLONS

La préparation des échantillons est illustrée sur la Figure 1. Des plaques de Si de 300 mm de diamètre ont été implantées à 200 keV directement à travers l'oxyde natif, dans un disque centré de 20 cm de diamètre afin de laisser une zone de référence non contaminée autour de la zone implantée. Les échantillons sélectionnés ont été implantés avec du titane, du fer, du cuivre, de l'argent ou du tantale, à des doses variant de 10^{10} cm⁻² à 10^{12} cm⁻². Ils ont été ensuite recuits à 1100°C pendant 20 minutes au CEA-LETI pour permettre au cristal de guérir les défauts formés lors de l'implantation et faire diffuser les contaminants.

Il est important de préciser que les wafers implantés n'ont pas été passivés en surface et que seul est présent un oxyde natif d'environ 2 nm. Ce dernier est insuffisant pour permettre une réduction significative des recombinaisons de surface, ce qui réduit globalement l'intensité de PL.

Les zones non contaminées servent alors de référence pour permettre une comparaison plaque à plaque des signaux mesurés dans les zones centrales.

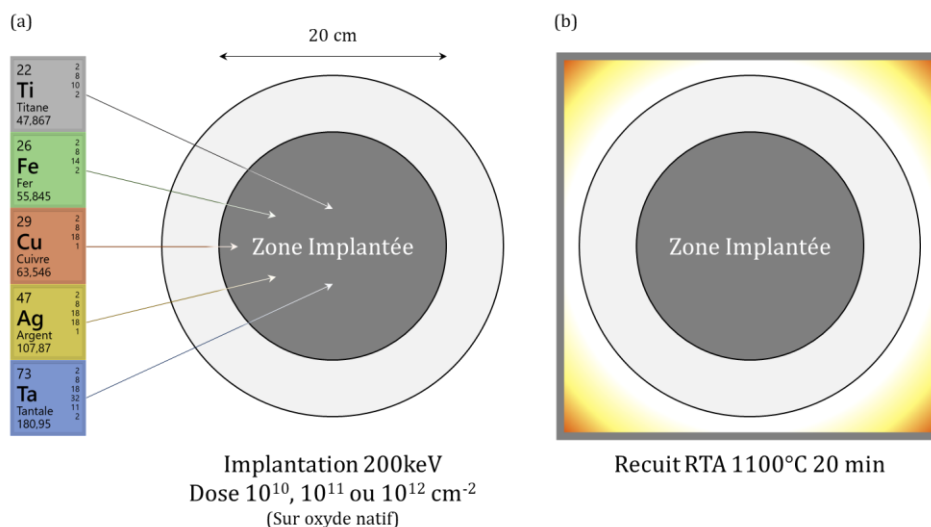


Figure 1 : Génération des échantillons par implantation ionique (a) suivie d'un recuit (b)

Les contaminants sélectionnés diffusent plus ou moins bien dans le Si au cours d'un budget thermique. Le Tableau 1 propose les valeurs de diffusivité pour chaque contaminant [4.2.]. En particulier, la diffusivité à 1100°C permet de calculer la distance moyenne L parcourue par les atomes au cours du recuit effectuée au CEA-LETI :

$$L = \sqrt{D \times \tau} \quad (4.1)$$

où D est la diffusivité du métal dans le Si à une température donnée et τ le temps du recuit. Si le tantale et le titane diffusent très peu à 1100°C, les autres contaminants investissent à minima l'ensemble de l'épaisseur des wafers de Si ($\approx 730 \mu\text{m}$). Leur diffusion est néanmoins négligeable sur le diamètre des plaques et on peut considérer que les zones non implantées n'ont été que très peu contaminées après recuit.

Contaminant	Diffusivité dans le Si [cm ² /s]		Longueur de diffusion 1100°C 20min [μm]
Titane	Faible	$D_{\text{Ti}} = 1,2 \cdot 10^{-1} e^{-2,05/k_B T}$ $D_{\text{Ti}}^{1100^\circ\text{C}} = 3,6 \cdot 10^{-9}$	$L_{\text{Ti}} = 21$
Fer	Moyenne	$D_{\text{Fe}} = 1,3 \cdot 10^{-3} e^{-0,68/k_B T}$ $D_{\text{Fe}}^{1100^\circ\text{C}} = 4,2 \cdot 10^{-6}$	$L_{\text{Fe}} = 706$
Cuivre	Forte	$D_{\text{Cu}} = 4,7 \cdot 10^{-3} e^{-0,43/k_B T}$ $D_{\text{Cu}}^{1100^\circ\text{C}} = 1,2 \cdot 10^{-4}$	$L_{\text{Cu}} = 3857$
Argent	Forte	$D_{\text{Ag}} = 0,6 e^{-1,15/k_B T}$ $D_{\text{Ag}}^{1100^\circ\text{C}} = 3,6 \cdot 10^{-5}$	$L_{\text{Ag}} = 2081$
Tantale	Faible	Non déterminé	$L_{\text{Ta}} < 1$

Tableau 1 : Diffusivité des différents métaux implantés dans le Si [4.2.]

Après implantation et diffusion des atomes métalliques, la concentration d'espèce contaminante n'a pas pu être mesurée par les méthodes de détection usuelles (SIMS, EDX, TXRF, etc.) et se positionne donc en dessous de leur limite de détection. Si la PL proposait une solution de détection fiable et répétable de ces contaminants métallique à très faible concentration, cela en ferait un outil très intéressant de contrôle de la ligne de production. C'est essentiellement pour cette raison que des études comme celle-ci sont effectuées au cours de ces travaux de thèse.

2.2. LES VARIATIONS DU SIGNAL RTPL

La technique de PL la plus intéressante pour analyser la signature formée par l'implantation est l'imagerie MacroPL. La Figure 2 présente les clichés obtenus sur les échantillons implantés au fer et ceux implantés au titane. Les clichés effectués sur les plaques titane sont représentatifs de tous les autres clichés obtenus pour le cuivre, l'argent et le tantale et sont donc les seuls présentés sur la Figure 2. Même si elle n'est pas parfaitement centrée, une zone plus sombre de 20 cm de diamètre apparaît sur l'essentiel des images et correspond bien à la zone implantée. Cette dernière n'est pas parfaitement circulaire et les encoches visibles doivent probablement être associées au cache utilisé au moment du procédé d'implantation à l'université de Surrey.

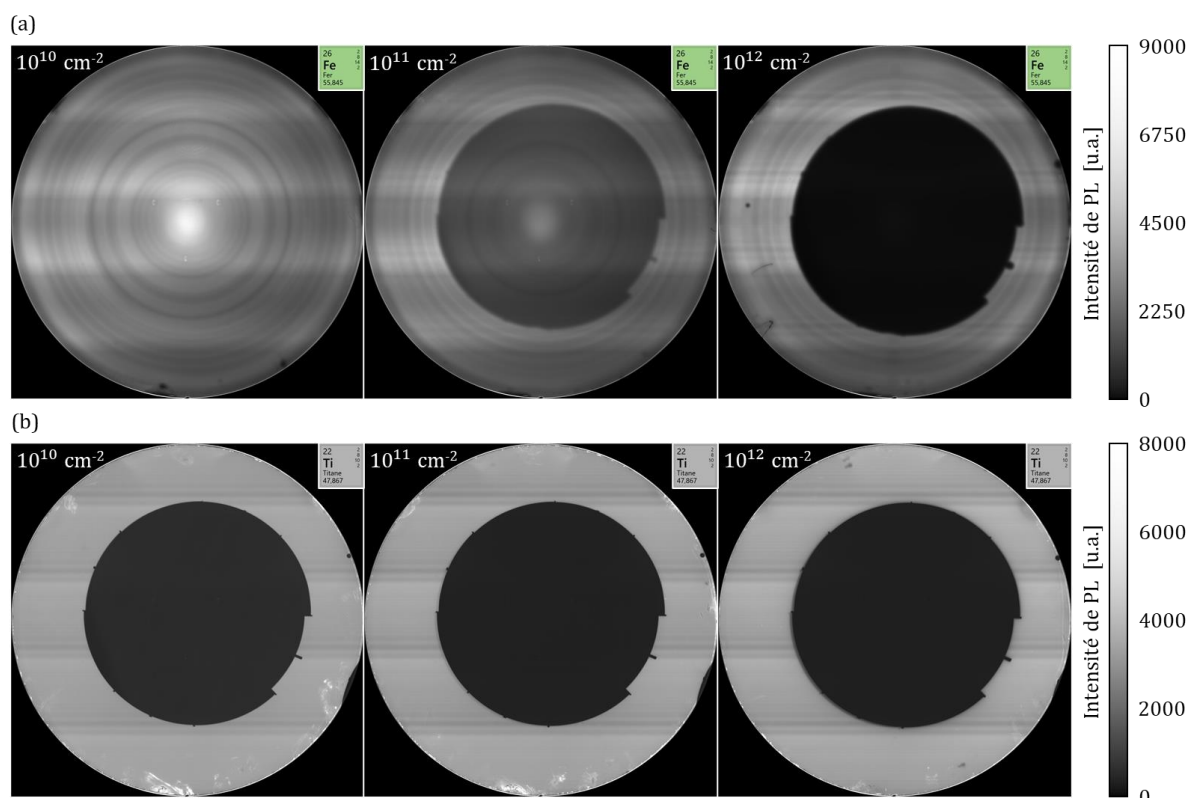


Figure 2 : Images MacroPL obtenues à 35W et 45W respectivement sur les échantillons implantés au fer (a) et au titane (b)

Seuls les wafers implantés avec des atomes de fer se démarquent des quatre autres éléments implantés. Le disque central plus sombre n'apparaît qu'à partir de 10^{11} cm⁻² et devient significativement plus sombre à 10^{12} cm⁻² alors qu'il est visible, déjà très sombre, à toutes les doses pour le titane. Cet effet suggère une limite de détectabilité pour le fer avec la MacroPL entre

ces deux doses d'implantation après le recuit précédemment décrit. Les variations de PL de la zone centrale sont bien moins marquées pour les autres contaminants mais restent identifiables entre les doses d'implantation à 10^{10} cm^{-2} et 10^{11} cm^{-2} .

Il est important de préciser que les lignes horizontales observées sur les images MacroPL sont des artéfacts de mesure liés à la collecte des signaux et l'assemblage imparfait des différentes bandes de PL, aujourd'hui mieux corrigés qu'au moment où ces clichés ont été effectués. Les cercles concentriques sur les plaques implantées au fer sont néanmoins réels et suggèrent une non-uniformité des propriétés de la surface que nous validerons plus tard dans cette partie. De la même façon, les zones blanches sur les plaques implantées au titane seront par la suite associées à des zones où la surface est localement mieux passivée.

Les signaux moyens de PL dans la zone centrale et dans la zone périphérique sont respectivement présentés sur la Figure 3 et la Figure 4. Même si les plaques implantées au fer proposent un signal de PL et des variations significativement supérieurs, tous les wafers voient leur intensité de PL diminuer avec l'augmentation de la dose d'implantation. À l'exception des échantillons implantés au fer, les diminutions du signal de PL de la zone centrale ne sont pas linéaires avec la dose, mais plus importantes entre 10^{10} cm^{-2} et 10^{11} cm^{-2} . À 10^{12} cm^{-2} , le signal de PL est très faible et pourrait difficilement être encore mesuré à des doses supérieures. Les variations de PL sont indépendantes de la nature chimique du contaminant, ce qui suggère une non-sélectivité de la PL à la détection de contamination implantée, mais qui reste tout de même intéressant pour un potentiel contrôle en ligne.

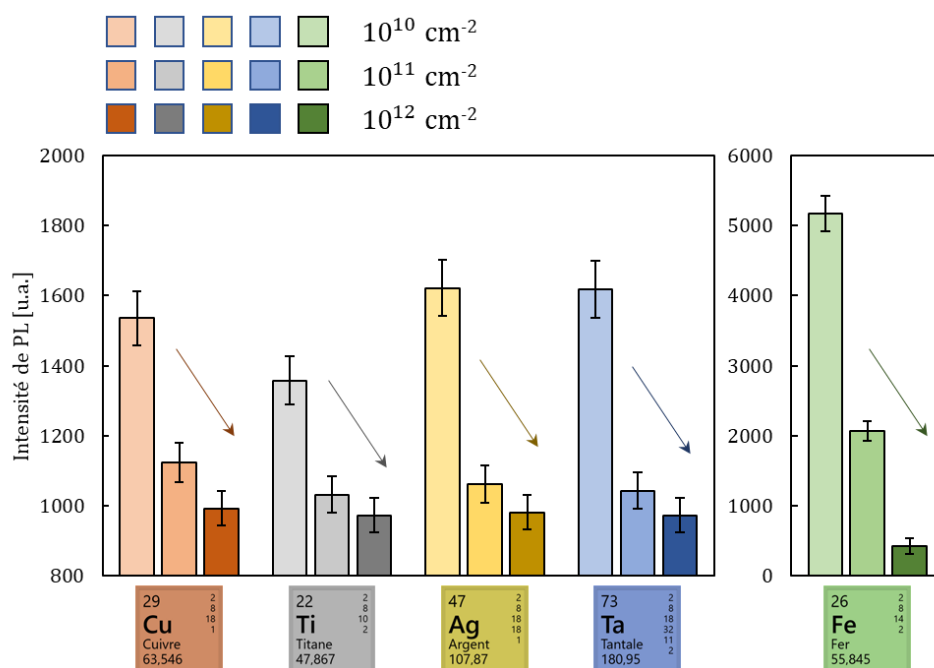


Figure 3 : Mesures de l'intensité MacroPL de la zone implantée

Pour chaque contaminant, le signal de PL de l'anneau extérieur est insensible aux doses d'implantation de la zone centrale (Figure 4), ce qui confirme qu'ils n'ont pas été impactés lors de leur préparation. Néanmoins, le signal de PL n'est pas uniforme d'un contaminant à un autre. En particulier, les plaques implantées au cuivre présentent des signaux de PL significativement plus faibles dans la zone périphérique. Les plaques ont été stockées pendant six ans environ après leur

préparation avant d'être mesurées sur les équipements de PL, il ne serait donc pas étonnant que le cuivre ait pu diffuser en partie dans l'ensemble des plaques, entraînant alors les diminutions de PL observées. À température ambiante, le coefficient de diffusion du cuivre dans le Si est égal à $D_{Cu}^{25^{\circ}C} = 1.15 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^{-2}$ [4.2.]. Pendant une durée de six ans, la longueur de diffusion des atomes de cuivre est alors d'environ 5 mm, ce qui reste faible par rapport à la largeur de l'anneau (100 mm). En ajoutant la longueur de diffusion pendant le recuit à $1100^{\circ}C$, la distance moyenne parcourue est d'environ à 9 mm, ce qui ne peut justifier qu'une partie de la chute du signal PL moyen. Le fer, quant à lui, ne diffuse pas aussi bien que le cuivre dans le silicium. Il est donc peu probable que sa diffusion à long terme justifie la légère chute de PL. C'est donc l'historique incertain et la préparation dans un autre laboratoire de ces plaques qui est la cause la plus probable de ces variations de PL, et non pas un effet lié aux contaminants ou à la surface.

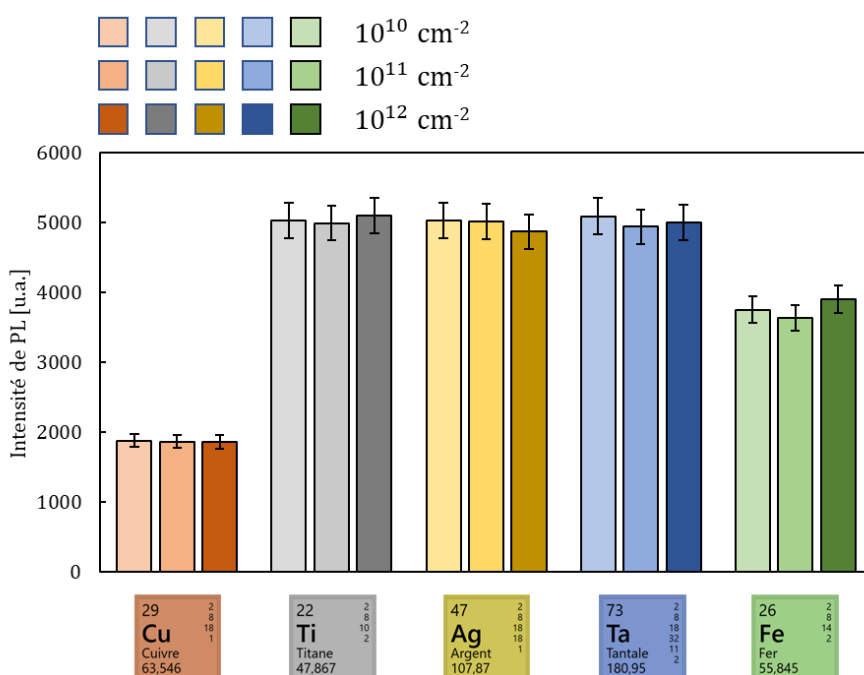


Figure 4 : Mesures de l'intensité MacroPL de la zone non implantée

La Figure 5 présente les cartographies de potentiel de barrière pour les échantillons implantés au fer et au titane. De la même façon que la Figure 2, les cartographies associées au titane sont représentatives de celles obtenues pour le cuivre, l'argent et le tantale. Sur ces plaques, la zone non implantée est positionnée dans le régime de déplétion alors que la zone centrale implantée tend davantage vers le régime d'accumulation. Avec les doses croissantes, cette dernière se rapproche encore plus des bandes plates. La baisse d'intensité au centre et avec la dose anti-corrèle donc avec les variations de PL en fonction du régime de surface présentées dans le chapitre 3 (Ch.3 3). Cela montre que les variations de PL présentées sur la Figure 3 ne sont pas dominées par les variations de potentiel de surface et de barrière. En ce qui concerne les plaques implantées au fer, le potentiel de barrière n'est pas homogène dans la zone périphérique et diffère des autres contaminants, ce qui atteste d'une disparité de préparation entre les différentes plaques. En particulier, le gradient de V_{sb} atteint le régime d'inversion qui présente normalement des intensités de PL plus faibles qu'en déplétion. C'est cette signature qui pourrait justifier le plus faible signal de PL moyen pour l'anneau périphérique vu sur la Figure 4.

Il est intéressant de relever que les petites zones blanches en bas des cartographies MacroPL de la Figure 2 (b) correspondent aux zones plus proches du régime d'accumulation sur la Figure 5 (b). Cette fois-ci les variations du signal de PL corrént bien avec les variations attendues en fonction du régime de bande.

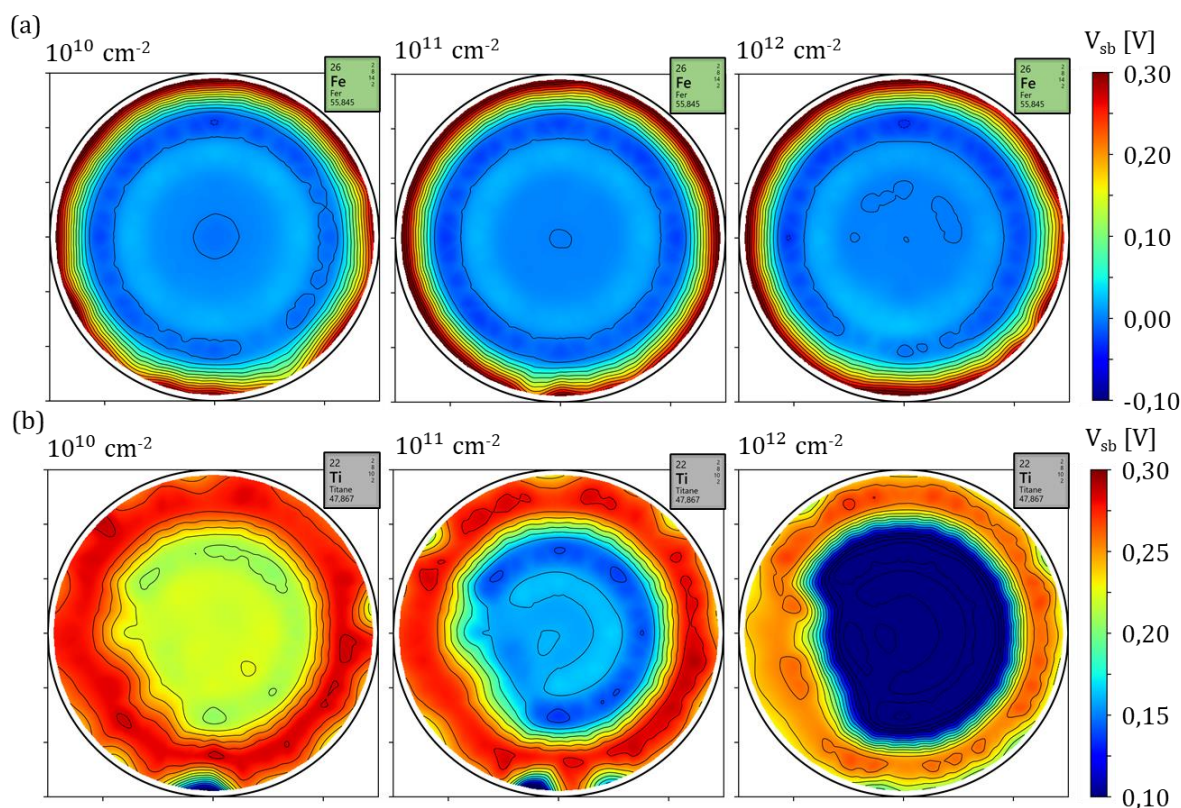


Figure 5 : Cartographie des potentiels de barrière sur les échantillons implantés au fer (a) et au titane (b)

Si les fluctuations du signal MacroPL dans la zone implantée sont effectivement bien associées à la présence de contaminants métalliques dans la maille du silicium, il est intéressant d'identifier un moyen de différencier les contaminants entre eux. Une solution est l'utilisation de la PL à basse température qui peut être sensible aux niveaux énergétiques formés par les contaminants dans la bande interdite du silicium (Ch.2 P1 2.1.1).

2.3. LES SPECTRES LTPL

Les niveaux énergétiques stables formés dans la bande interdite du silicium par les métaux de transition étudiés dans cette partie sont présentés dans le Tableau 2 [4.2.]. La longueur d'onde de la transition bande - niveau énergétique de défaut a également été déterminée en considérant un gap de 1,17 eV pour le Si à basse température. Sur les spectres de LTPL, ces longueurs d'onde correspondent à celles qui seraient observables dans le cas de recombinaisons radiatives bande - impureté neutre. Néanmoins, ce type de recombinaison est peu probable dans le cas de semi-conducteur à gap indirect, au profit des recombinaisons associées aux excitons liés. Les longueurs d'onde attendues sur les spectres LTPL sont donc réduites de l'énergie de liaison des excitons dans le Si ($E_X^{Si} = 14,7 \text{ meV}$), ce qui correspond à une hausse d'une dizaine de nanomètres dans la bande de défauts. Il est important de préciser que la présence d'un niveau énergétique

n'implique pas toujours la possibilité de transitions radiatives associées à ce dernier. Le fer par exemple ne présente généralement pas de raies caractéristiques à basse température [4.3.] et son étude se cantonne à l'étude des variations des recombinaisons bande à bande standards du Si.

Contaminant	Niveaux énergétiques stables à basse température		Longueur d'onde d'une éventuelle transition Bande - Défaut
Titane	Ti _i	$E_V + 0,28 \text{ eV}$	1392 nm
		$E_C - 0,08 \text{ eV}$	1137 nm
		$E_C - 0,27 \text{ eV}$	1377 nm
Fer	Fe _i	$E_V + 0,39 \text{ eV}$	1589 nm
	FeB	$E_V + 0,10 \text{ eV}$	1158 nm
Cuivre	Cu _s	$E_V + 0,46 \text{ eV}$	1745 nm
		$E_V + 0,22 \text{ eV}$	1304 nm
		$E_C - 0,16 \text{ eV}$	1227 nm
Argent	Ag _s	$E_V + 0,37 \text{ eV}$	1549 nm
		$E_C - 0,55 \text{ eV}$	1999 nm
Tantale	Ta _i	$E_V + 0,19 \text{ eV}$	1265 nm
		$E_C - 0,22 \text{ eV}$	1304 nm
		$E_C - 0,58 \text{ eV}$	2100 nm

Tableau 2 : Niveaux énergétiques stables formés dans la bande interdite du silicium par les métaux implantés étudiés [4.2.]

Avant de présenter les spectres LTPL obtenus sur les échantillons implantés, il est important de préciser que l'intensité mesurée de PL dépend significativement du positionnement des échantillons dans le cryostat. En effet, le cache métallique utilisé pour descendre à 8K peut empêcher une partie du signal de PL d'être récupérée par le système optique de mesure. Dès lors, les spectres obtenus sont difficilement comparables les uns avec les autres en termes d'intensité de PL absolue. Les spectres présentés dans cette partie sont donc tous normalisés en fonction de l'intensité maximale détectée, ce qui ne correspond pas toujours au même pic.

La Figure 6 présente les spectres LTPL obtenus sur les échantillons implantés au fer et au tantale. Encore une fois, tous les métaux implantés répondent de la même façon, à l'exception du fer. C'est le tantale qui est présenté ici car les courbes obtenues avec ce dernier proposent le meilleur rapport signal/bruit. Sur tous les spectres de LTPL sont observables les recombinaisons standards associées au Si et décrites dans le chapitre 2 (Ch2. P1. 2.1.2). Le cuivre, le titane, l'argent et le tantale présentent également une série de raies supplémentaires positionnées dans la bande de défauts :

- Une première raie de faible intensité à 1200 nm.
- Une seconde raie très intense à 1218 nm.
- Trois séries de raies d'intensités décroissantes autour de 1245 nm, 1265 nm et 1285 nm.

La présence de ces raies pour plusieurs contaminants suggère qu'elles ne sont pas liées spécifiquement à chaque élément, mais à une propriété commune des wafers. Rappelons que les plaques ont été implantées à très forte énergie. Même après le recuit de 20 min à 1100°C, il est probable que des défauts structuraux soient encore présents dans la maille du Si et provoquent l'apparition de ces raies.

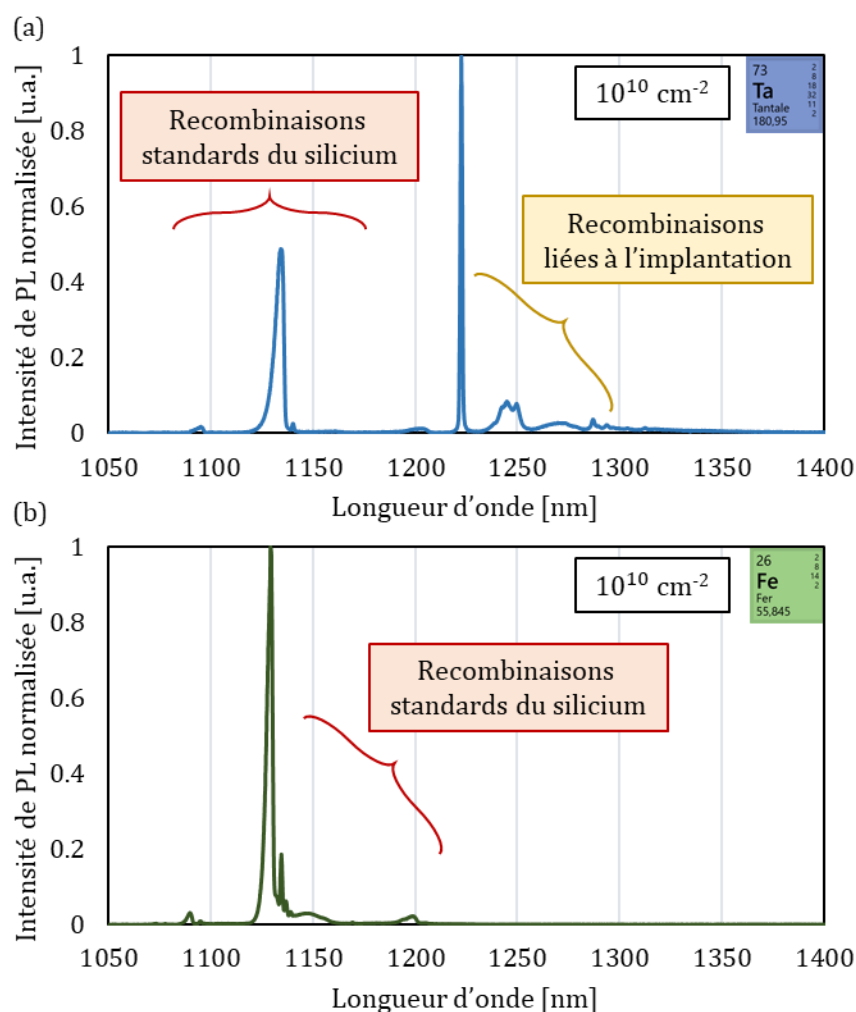


Figure 6 : Spectres LTPL normalisés obtenus à 8K pour les échantillons implantés au tantale (a) et au fer (b) à une dose de 10^{10} cm^{-2}

Ces raies ont déjà été décrites dans la littérature [4.4.] et ont été associées à des clusters self-interstitiels dans le silicium, c'est-à-dire des zones dans lesquelles la densité d'atomes positionnés en site interstitiel est significativement plus grande, ce qui induit des contraintes sur la maille cristalline du Si et forme des défauts ponctuels électriquement actifs. Ces clusters sont généralement positionnés en dessous des zones d'implantation et les atomes en site interstitiels correspondent aux atomes de Si qui sont délogés du monocristal au moment de l'implantation, d'où le terme de « self-interstitiels ». Une comparaison entre le spectre LTPL du wafer implanté au tantale à 10^{10} cm^{-2} et celui présenté dans [4.4.] pour une implantation phosphore à haute énergie est proposée sur la Figure 7. La raie à 1200 nm correspond à la raie « X » associée à la présence de gros clusters interstitiels et celle à 1218 nm à la raie « W » liée à de plus petits clusters. Les trois séries de raies suivantes d'intensité décroissante sont des répliques phonon « W' » de la raie W. Une raie à 1280 nm est également identifiable et pourrait être associée au centre « G » que forment les atomes de carbone dans le Si, qui auraient pu être introduits involontairement lors de l'implantation [4.5.]. La présence des raies X et W est indépendant des atomes implantés. Il est donc normal de les observer pour la plupart des échantillons mesurés. Les plaques implantées au fer, quant-à-elles, ont peut-être été significativement mieux guéri au moment du recuit, ce qui expliquerait l'absence de ces recombinaisons.

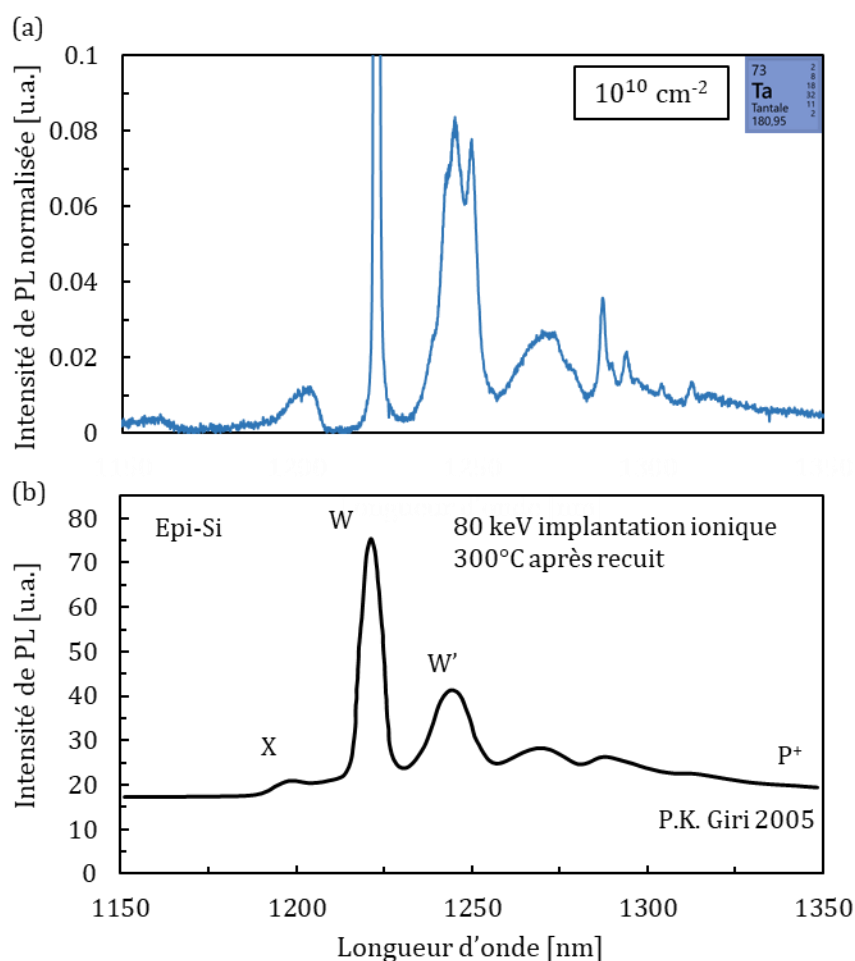


Figure 7 : Spectres de LTPL obtenus (a) à 8K pour l'échantillon implanté au tantale à une dose de 10^{10} cm^{-2} et (b) à 17K pour un échantillon Si-n épitaxié implanté au phosphore à 80 keV puis recuit à 300°C pendant 1h [4.4.]

La Figure 8 présente l'évolution des différentes raies en fonction de la dose d'implantation de tantale. Les courbes ont été normalisées en fonction de l'intensité de la raie W et montrent une augmentation du rapport entre le signal lié au Si et celui lié aux clusters avec l'augmentation de la dose d'implantation. Cet effet concorde avec la réduction du signal de PL vue en MacroPL au profit des centres de défauts plus profonds, non radiatifs à température ambiante. On remarque également l'extinction de la raie X pour la plus forte dose d'implantation, au profit de la raie W', ce qui suggère la disparition des gros clusters interstitiels et une présence plus importante des plus petits. Ce dernier phénomène est contre-intuitif et ne trouve pas d'explication dans ce manuscrit.

Ces études à basse température ont permis de détecter la présence de défauts d'implantation résiduels dans les plaques mesurées. Dès lors, hormis les plaques implantées au fer, il est fortement probable que les variations du signal de PL observées en MacroPL ne soient pas totalement associées aux contaminants métalliques implantés ; elles peuvent venir également des dommages dus à l'implantation elle-même. Pour cette raison, la partie suivante de ce chapitre sera consacrée à la validation de la présence de ces défauts résiduels d'implantation.

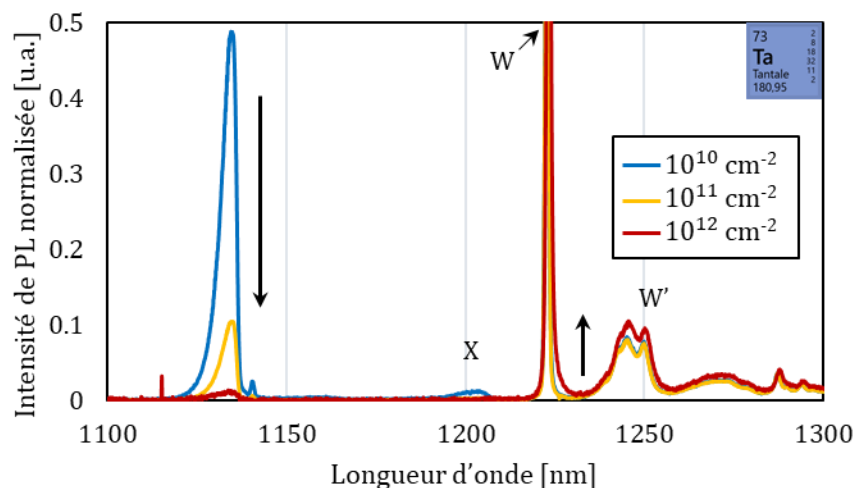


Figure 8 : Spectres de LTPL obtenus à 8K pour les échantillons implantés au tantale en fonction de la dose d'implantation et normalisés en fonction de l'intensité de la raie W

2.4. LA CARACTÉRISATION PHYSIQUE DES DÉFAUTS D'IMPLANTATION

Une étude complémentaire sur les échantillons implantés a été réalisée dans le laboratoire de caractérisation physique chez STMicroelectronics. L'objectif était de confirmer de la présence des clusters interstitiels de Si identifiés grâce aux mesures LTPL. Les échantillons implantés fer et titane avec la plus forte dose ont été préparés grâce à un faisceau d'ions focalisé (FIB) afin d'obtenir des lamelles fines. Ces dernières ont ensuite pu être mesurées sur des équipements de microscopie électronique à transmission (TEM). Les clichés obtenus à faible et forte résolution sont présentés sur la Figure 9.

Si les clichés à plus faible résolution ne permettent pas de détecter de défauts cristallins, les mesures TEM à l'échelle atomique permettent d'identifier des petites dislocations, des lacunes et des interstitiels pour les deux contaminants. Ces défauts correspondent très probablement à des résidus de défauts dus au procédé d'implantation des plaques. Cependant, comme le wafer contaminé au fer présente les mêmes types de défauts que celui contaminé au titane, on peut supposer que les défauts observés ne correspondent pas à ceux impliqués dans les recombinaisons radiatives des raies X et W.

Les défauts décrits dans [4.4.] sont positionnés au-delà de la profondeur d'implantation qui dépend également de l'énergie utilisée. Des recherches plus poussées pourraient probablement permettre de prouver la présence de ces clusters interstitiels. Le temps qui devrait être consacré à des recherches supplémentaires est néanmoins incompatible avec les contraintes des équipes de caractérisation physique. Cette étude ne sera donc jamais poussée à son terme, même si la présence des clusters est fortement probable à la vue de la corrélation entre nos spectres LTPL et ceux de P. K. Giri [4.4.].

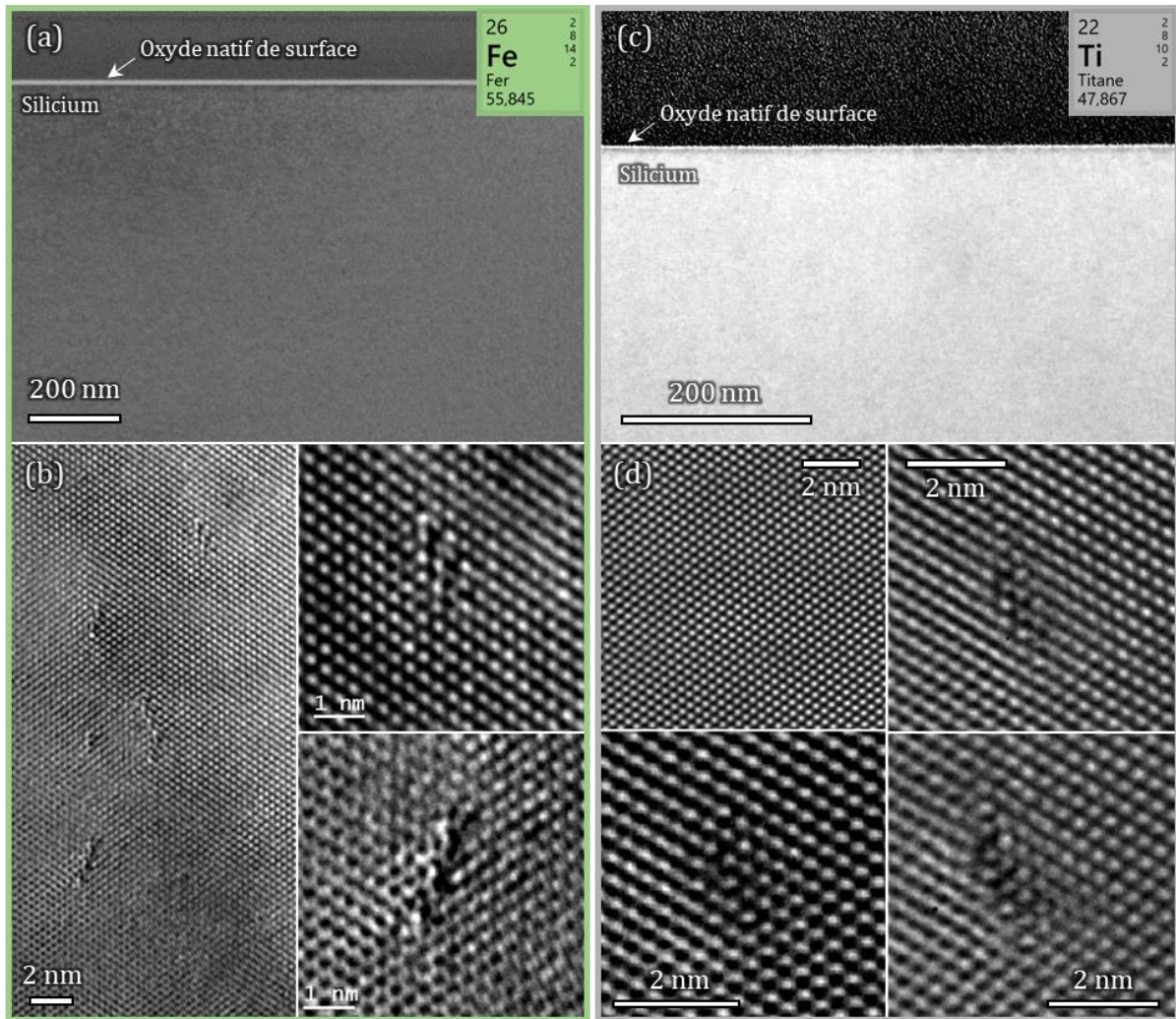


Figure 9 : Clichés TEM à basse et haute résolution des plaques implantées au fer (a)(b) et au titane (c)(d) à 10^{12} cm^{-2}

3. CONTAMINATION PAR DIFFUSION

La génération de plaques de Si où la contamination est intégrée par diffusion est trop risquée en salle blanche de production chez STMicroelectronics, en particulier à l'étape du recuit de diffusion qui a de grandes chances de contaminer l'atmosphère du four. Les échantillons présentés dans cette partie ont donc été préparés par l'équipe de Delphine BOURTY au CEA-LETI et recuits dans des fours répondant à des exigences de propretés moins strictes que celles de STMicroelectronics, et ne pouvant atteindre que 750°C au maximum. La contamination métallique dans ces derniers en surface est tout de même suivie par TXRF et les fours sont considérés comme fonctionnels si les concentrations de métaux sont inférieures des valeurs seuils définies en fonction de l'élément chimique (typiquement 10^{11} cm⁻²).

3.1. CHOIX DES CONTAMINANTS ET PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS

Pour cette étude [4.6.], le fer et le cuivre ont été sélectionnés car ils font partie des contaminants métalliques les plus communs en microélectronique. Ces derniers ont été également abondamment étudiés dans la littérature et nous permettent de confronter les résultats obtenus aux publications scientifiques des précédentes années. Le palladium et le nickel sont quant à eux des contaminants qui présentent un intérêt croissant ces dernières années. En effet, ils sont généralement présents dans les siliciures, au niveau des contacts métalliques, lors de la fabrication des puces. Le nickel se retrouve également dans les pièces en INOX qui sont utilisés dans tous les équipements de la salle blanche. Ils peuvent donc, dans certaines circonstances, impacter le fonctionnement des dispositifs.

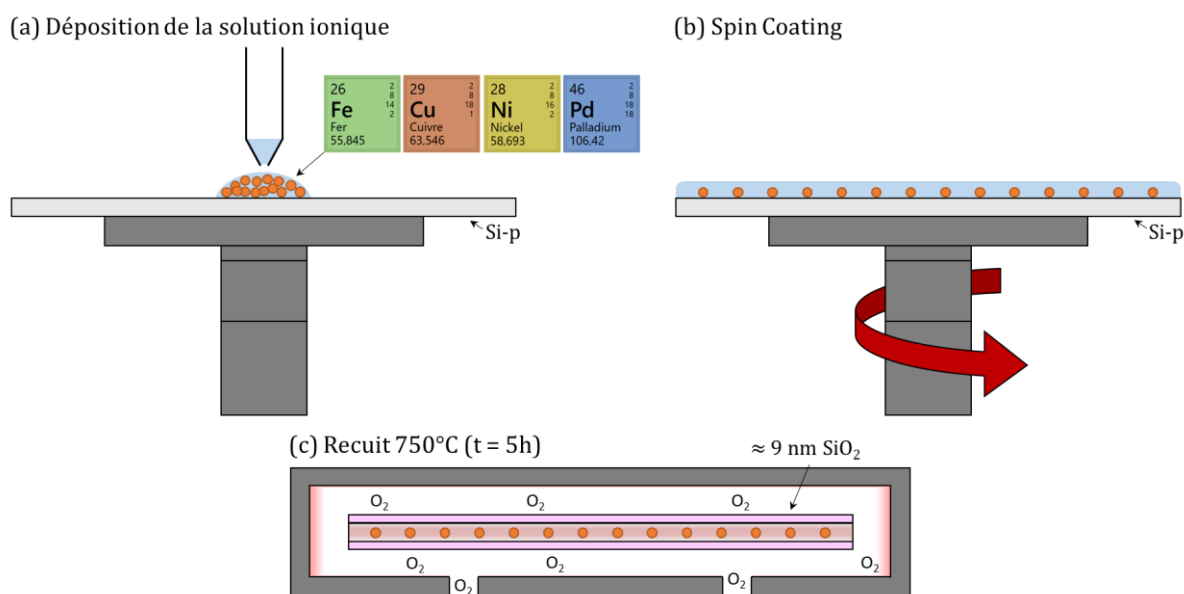


Figure 10 : Génération des échantillons déposés en solution ionique (a), puis répartis sur les wafers par spin coating (b). Les plaques sont ensuite recuites à 750°C sous O₂ pendant 5h pour permettre la diffusion des contaminants dans le volume (c)

La Figure 10 représente schématiquement le processus expérimental de génération des plaques contaminées réalisé au LETI [4.7].

(a) Déposition de la solution ionique :

Les contaminants sont initialement déposés au centre des wafers de Si sous la forme d'une solution ionique. Cette dernière est plus ou moins diluée à partir d'une solution commerciale calibrée afin de faire varier sa concentration en espèce contaminante et, par conséquent, la quantité d'atomes sujets à interagir avec le cristal de Si.

(b) Spin-coating :

La solution ionique est homogènement répartie sur le wafer en le faisant tourner rapidement sur lui-même (« spin-coating »). Après cette étape, la contamination surfacique est mesurée par TXRF. Les valeurs moyennes obtenues sont présentées dans le Tableau 3 (TXRF avant recuit). Les concentrations surfaciques de dopants varient donc sur plusieurs ordres de grandeur, entre 10^{10} cm⁻² jusqu'à 10^{13} cm⁻². Dans le chapitre 1 (Ch.1 3.4.2), nous avons vu que le niveau de dangerosité des contaminants pour les dispositifs imageurs était estimé à 10^{12} cm⁻² pour le cuivre, le nickel et le fer, et à 10^{10} cm⁻² pour le palladium. Grâce à un développement sur plusieurs années au LETI, des doses ciblées à la fois en dessous et au-dessus de cette limite ont pu être directement obtenues et vérifiées en TXRF.

Les échantillons sont ensuite introduits dans un four pour être recuits à 750°C pendant 5h sous une atmosphère saturée en dioxygène. L'entrée et la sortie du four se font à 100°C et la rampe de température qui permet d'atteindre les 750°C est de 10°C par minute. Dans le four, les plaques sont séparées les unes des autres par des wafers sacrificiels appelés « dummies ». Leur objectif est d'éviter la contamination croisée d'une plaque par la diffusion gazeuse d'un contaminant présent sur une autre.

(c) Recuit 750°C (t = 5h) :

Après 5h de recuit sous atmosphère oxydante, une couche de SiO₂ s'est formée à la surface des wafers de Si. Son épaisseur variant de 8,6 à 9,2 nm dépend essentiellement de l'espèce contaminante et de sa concentration [4.8]. Dans cette partie, nous négligeons les variations d'épaisseur qui, à cette échelle, n'ont que très peu d'impact sur le signal de PL. Néanmoins, cette couche de diélectrique a plusieurs intérêts. Elle permet de passiver la surface, donc d'accroître le signal de PL et elle laisse la possibilité de déposer des charges Corona pour modifier les propriétés de la surface. Par mesure de sécurité pour les équipements en salle blanche, les plaques subissent un nettoyage face arrière complémentaire avant de réintégrer la salle blanche de STMicroelectronics.

Les concentrations surfaciques de contaminants mesurés par TXRF après le recuit sont présentées dans le Tableau 3 (TXRF après recuit). Les contaminants ont diffusé dans le volume des échantillons, il est donc normal que toutes les valeurs mesurées aient diminué d'un ordre de grandeur environ en fonction du contaminant par rapport à la mesure après dépôt. De plus, le TXRF n'est sensible qu'aux 10-20 premiers nm de profondeur, ce qui inclut également l'oxyde en surface.

La diffusivité et la solubilité des différents contaminants étudiés sont présentés dans le Tableau 4 [4.2.]. Les longueurs de diffusion pour chaque élément dans le Si sont supérieures à l'épaisseur des wafers, ce qui suggère que la contamination s'est répartie dans le volume des plaques. La solubilité du fer à 750°C n'est cependant pas suffisante pour que tout le fer déposé en surface puisse intégrer le volume du cristal. La concentration dans le volume est donc limitée par la solubilité et le temps de recuit. Les atomes restants s'accumulent principalement en surface, ce

qui se confirme par les profils de fer mesurés en SIMS et présentés sur la Figure 11. Seule la plaque Fe#2 contaminée à $1,9 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ présente une contamination qui s'étend sur les 200 premiers nm. La concentration de contaminant pour les autres doses n'est détectable qu'en dessous de 40 nm. Ce phénomène est difficilement justifiable physiquement et ne trouve pas d'explication dans ce manuscrit. La concentration moyenne d'espèce contaminante obtenue par SIMS dans les 40 premiers nm pour le fer et le cuivre est également donnée dans le Tableau 3.

Parmi les échantillons, trois plaques de référence ont été préparées en parallèle :

- Référence #1 : plaque de Si vierge sans recuit.
- Référence #2 : plaque de Si vierge avec recuit à 750°C pendant 5h.
- Référence #3 : plaque de Si sur laquelle la solution aqueuse non contaminée a été déposée, suivie du recuit à 750°C pendant 5h.

Échantillon	TXRF avant recuit [cm ⁻²]	TXRF après recuit [cm ⁻²]	SIMS* [cm ⁻³]	SPV [Fe] [cm ⁻³]
Référence #1	ND**	ND	/	$5,53 \cdot 10^8$
Référence #2	ND	ND	/	$3,15 \cdot 10^{10}$
Référence #3	ND	ND	/	$4,63 \cdot 10^9$
Cuivre #1	$1,9 \cdot 10^{10}$	ND	$1,8 \cdot 10^{16}$	$6,67 \cdot 10^9$
Cuivre #2	$2,6 \cdot 10^{11}$	ND	$3,0 \cdot 10^{16}$	$7,38 \cdot 10^9$
Cuivre #3	$3,3 \cdot 10^{12}$	$9,8 \cdot 10^{10}$	$5,2 \cdot 10^{16}$	$4,33 \cdot 10^9$
Cuivre #4	$3,1 \cdot 10^{13}$	$1,0 \cdot 10^{11}$	$7,8 \cdot 10^{16}$	$5,81 \cdot 10^9$
Nickel #1	$2,6 \cdot 10^{10}$	ND	/	$3,78 \cdot 10^9$
Nickel #2	$1,6 \cdot 10^{11}$	$1,9 \cdot 10^{10}$	/	$3,67 \cdot 10^9$
Nickel #3	$1,4 \cdot 10^{12}$	$8,5 \cdot 10^{10}$	/	$6,17 \cdot 10^9$
Nickel #4	$1,4 \cdot 10^{13}$	$7,0 \cdot 10^{11}$	/	$1,67 \cdot 10^{10}$
Palladium #1	ND	ND	/	$3,77 \cdot 10^9$
Palladium #2	ND	ND	/	$3,79 \cdot 10^9$
Palladium #3	$1,8 \cdot 10^{12}$	$3,2 \cdot 10^{11}$	/	$4,89 \cdot 10^9$
Palladium #4	$1,2 \cdot 10^{13}$	$2,5 \cdot 10^{12}$	/	$1,98 \cdot 10^{10}$
Fer #1	$2,3 \cdot 10^{10}$	ND	$3,30 \cdot 10^{15}$	$3,75 \cdot 10^{11}$
Fer #2	$1,9 \cdot 10^{11}$	$5,0 \cdot 10^{10}$	$2,75 \cdot 10^{16}$	$2,60 \cdot 10^{12}$
Fer #3	$1,7 \cdot 10^{12}$	$3,8 \cdot 10^{11}$	$2,35 \cdot 10^{17}$	$1,24 \cdot 10^{12}$
Fer #4	$1,6 \cdot 10^{13}$	$4,3 \cdot 10^{12}$	$1,28 \cdot 10^{18}$	$8,93 \cdot 10^{11}$

Tableau 3 : Mesures de contamination surfacique et volumique des échantillons diffusés.. *Les mesures SIMS correspondent à la moyenne de contamination dans les 40 premiers nm. **« ND » est noté lorsque la mesure de contamination est inférieure à la limite de détection de la technique

Toutes les plaques ont été également mesurées en SPV afin d'obtenir une quantification de la contamination au fer. La limite de détection du fer par SPV est de l'ordre de $5 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$. Les valeurs inférieures correspondent alors au bruit de mesure. Seules certaines plaques présentent une contamination fer significative, ce qui suggère qu'elles ont été à un moment donné en contact avec de la contamination fer à très faible dose. Nous verrons dans la partie suivante que l'utilisation d'une pipette pour déplacer les plaques peut être la cause principale de cette contamination, en plus des atomes résiduels présents dans le four. Les plaques intentionnellement contaminées au

fer présentent quant à elles des concentrations d'un à deux ordres de grandeur plus fortes que le reste des wafers. Cependant, ces concentrations mesurées ne corrèlent pas avec les mesures effectuées en SIMS. Le SPV est une technique qui est considérée insensible à la contamination présente dans les premiers micromètres de profondeur, en particulier en raison de la profondeur de génération des paires électrons-trous et de la ZCE qui les sépare et empêche leurs recombinaisons avec les niveaux énergétiques formés par le fer. Il est alors normal que les mesures SPV ne soient pas comparables au signal de PL dans le cas où la contamination est essentiellement présente de façon très surfacique.

Contaminant	Diffusivité dans le Si [cm ² /s]	Solubilité dans le Si [cm ⁻³]
Fer	$D_{Fe} = 1,3 \cdot 10^{-3} e^{-0,68/k_B T}$ $D_{Fe}^{750^\circ C} = 5,8 \cdot 10^{-7}$ $L_{Fe}^* = 1023 \mu m$	$S_{Fe} = 5 \cdot 10^{22} e^{(8,2-2,94/k_B T)}$ $S_{Fe}^{750^\circ C} = 6,0 \cdot 10^{11}$
Cuivre	$D_{Cu} = 4,7 \cdot 10^{-3} e^{-0,43/k_B T}$ $D_{Cu}^{750^\circ C} = 3,6 \cdot 10^{-5}$ $L_{Cu}^* = 8028 \mu m$	$S_{Cu} = 5 \cdot 10^{22} e^{(2,4-1,49/k_B T)}$ $S_{Cu}^{750^\circ C} = 2,5 \cdot 10^{16}$
Nickel	$D_{Ni} = 2,0 \cdot 10^{-3} e^{-0,47/k_B T}$ $D_{Ni}^{750^\circ C} = 9,7 \cdot 10^{-6}$ $L_{Ni}^* = 4174 \mu m$	$S_{Ni} = 5 \cdot 10^{22} e^{(3,2-1,68/k_B T)}$ $S_{Ni}^{750^\circ C} = 6,5 \cdot 10^{15}$
Palladium	$D_{Pd} = 2,6 \cdot 10^{-3} e^{-0,48/k_B T}$ $D_{Pd}^{750^\circ C} = 1,1 \cdot 10^{-5}$ $L_{Pd}^* = 4497 \mu m$	$S_{Pd} = 5 \cdot 10^{22} e^{(-0,73-1,61/k_B T)}$ $S_{Pd}^{750^\circ C} = 2,8 \cdot 10^{14}$

Tableau 4 : Diffusivité et solubilité des différents métaux diffusés dans le Si [4.2.]. *Les longueurs de diffusion sont calculées à 750°C pendant 5h

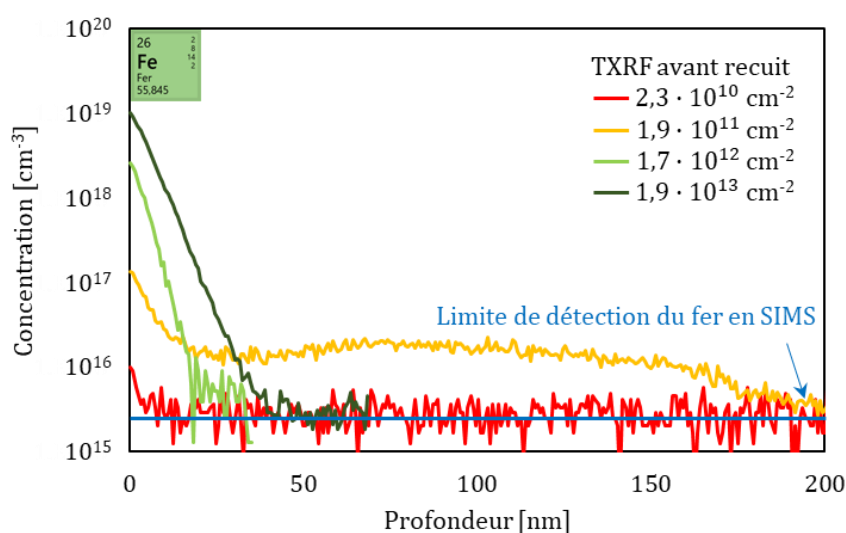


Figure 11 : Profils SIMS des plaques contaminées au fer

3.2. LE SIGNAL DE PL SANS MODIFICATION DE LA SURFACE

Après réintroduction des plaques intentionnellement contaminées dans la salle blanche de STMicroelectronics, ces dernières ont été initialement mesurées sur les équipements de PL. Il a été décrit dans le chapitre 3 que les propriétés de la surface pouvaient fortement impacter le signal de PL. Lors de la fabrication de dispositifs, il n'est pas possible de sélectionner un régime de bande de façon non invasive à tous les niveaux de la chaîne de production. Nous avons donc choisi d'effectuer une première mesure de PL sans ajuster l'état de la surface.

La Figure 12 propose une comparaison entre les cartographies MacroPL et SPV obtenues sur la plaque de référence #3 et les plaques les plus contaminées avec des atomes de fer et de nickel. La plaque de référence #3 et celle contaminée au nickel présentent toutes deux des taches noires au positionnement plus ou moins erratique. Grâce aux mesures SPV, ces taches peuvent être directement associées à de la contamination volumique au fer pouvant atteindre localement 10^{11} cm⁻³. La forme rectangulaire de certaines de ces taches suggère que la contamination a été essentiellement apportée par la face arrière lors de la manipulation des wafers à la pipette. Ces taches peuvent être observées sur l'ensemble des wafers contaminés. Par la suite, le signal de PL sera mesuré sur les zones non affectées. Une étude plus approfondie concernant la détection du fer grâce à la PL sera également présentée dans la partie 4 de ce chapitre.

Les plaques contaminées au fer, quant à elles, ne présentent pas de taches localisées sur leurs cartographies SPV et la contamination fer dans le volume semble bien répartie sur l'intégralité du wafer, hormis au bord de plaque où elle est légèrement plus faible. En MacroPL, les images obtenues présentent un motif qui correspond sans aucun doute à des marques de spin-coating. Comme expliqué plus tôt, la solubilité du fer dans le Si à 750°C n'est pas suffisante pour permettre à tous les atomes de pénétrer dans le cristal de Si. C'est pour cette raison que ces marques disparaissent pour les autres contaminants, mais sont encore visibles pour le fer.

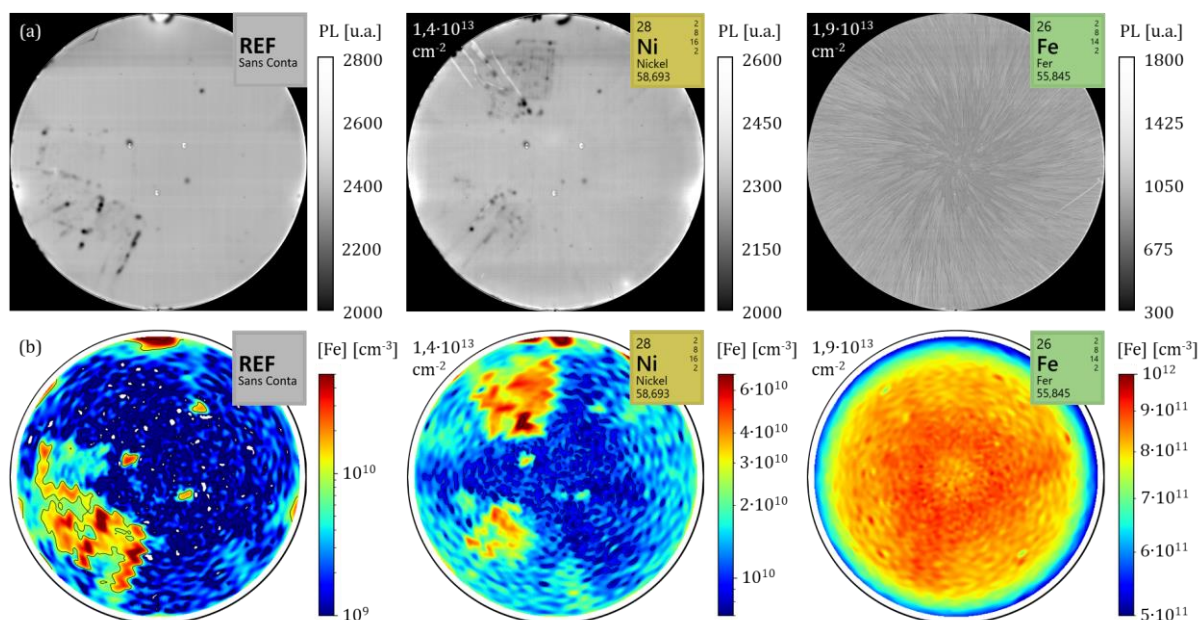


Figure 12 : Image MacroPL (a) et cartographie SPV [Fe] (b) de la plaque de référence #3 et des plaques les plus contaminées en nickel et en fer

Le signal moyen de MacroPL mesuré sur les différents échantillons est présenté sur la Figure 13.

- **Plaques de référence :**

L'augmentation du signal de PL entre l'échantillon Ref#1 et les échantillons Ref#2 et Ref#3 est essentiellement due à la couche d'oxyde en surface qui passive chimiquement les défauts d'interface. On notera également que la solution ionique non contaminée n'a pas d'impact significatif sur le signal de PL. La valeur de PL autour de 2500 est donc une valeur de référence pour cette étude. On s'attend donc à ce que l'impact des contaminants métalliques dans le cristal de Si sur la durée de vie des porteurs de charge implique une diminution de PL par rapport à cette intensité mesurée.

- **Cuivre :**

Le comportement en PL du cuivre est singulier et ne correspond pas aux variations attendues pour un métal de transition dans le Si. Le signal de PL augmente significativement pour l'échantillon Cu#3 avant de diminuer au niveau des échantillons de référence à une contamination plus forte Cu#4. Ce comportement a en fait déjà été observé dans la littérature [4.9.] et a été associé à une passivation chimique de l'interface Si-SiO₂ par les atomes de cuivre. Ce phénomène sera vérifié dans la partie suivante grâce à des mesures COCOS.

- **Nickel :**

Le nickel présente un comportement plus intuitif avec une diminution du signal de PL lorsque la dose diffusée augmente. Les variations restent tout de même très faibles voire négligeables en prenant en compte les incertitudes de mesure (Figure 13). De façon inattendue, seule la plaque la moins contaminée Ni#1 présente un signal plus élevé que les plaques de référence, ce qui suggérerait un effet de passivation, comme pour le cuivre.

- **Palladium :**

Les échantillons Pd#1 à Pd#3 contaminés au palladium ne présentent pas de variations de PL significatives par rapport aux échantillons de référence. Seul le signal mesuré pour la plaque Pd#4 est plus faible. Le minimum de contamination nécessaire pour que le palladium ait un impact sur le signal de PL est donc probablement positionné entre les doses mesurées des échantillons Pd#3 et Pd#4.

- **Fer :**

Le fer est connu dans la littérature pour diminuer la durée de vie des porteurs de charge, et par la même occasion le signal de PL à partir de faibles concentrations [4.10.]. Les variations de PL des plaques contaminées au fer (signal de PL plus élevé pour les plaques Fe#3 et Fe#4 que Fe#2) sont donc inattendues car elles ne corrént pas avec les concentrations mesurées en SIMS dans les premiers 40 nm. La contamination de la plaque Fe#2 est cependant étendue plus profondément dans le volume que les autres plaques, ce qui pourrait justifier un impact plus important sur la diminution du signal de MacroPL qui sonde l'intégralité du volume du Si.

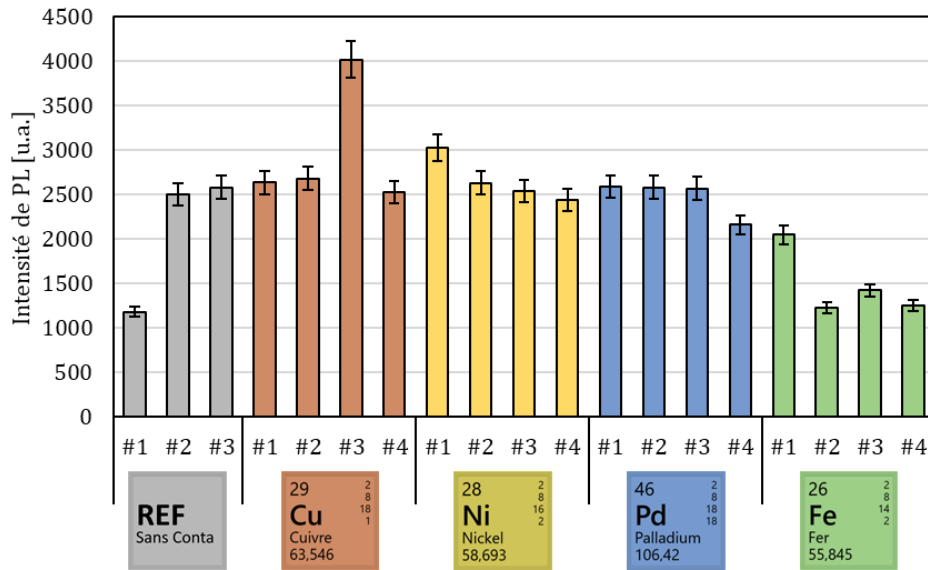


Figure 13 : Signal de MacroPL moyen sur les plaques contaminées par diffusion

3.3. LES PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES DE LA SURFACE

Nous avons vu dans le chapitre précédent que la PL pouvait être très sensible aux variations du régime de bande en surface. La Figure 14 présente les potentiels de barrière mesurés sur les échantillons contaminés par diffusion, ainsi qu’une comparaison avec le signal de PL. Toutes les plaques sont positionnées après le seuil d’inversion et donc dans la pente croissante des courbes PL-V. Dès lors, il est normal que des V_{sb} plus forts impliquent également une composante du signal PL plus élevée comme suggère la Figure 14 (b).

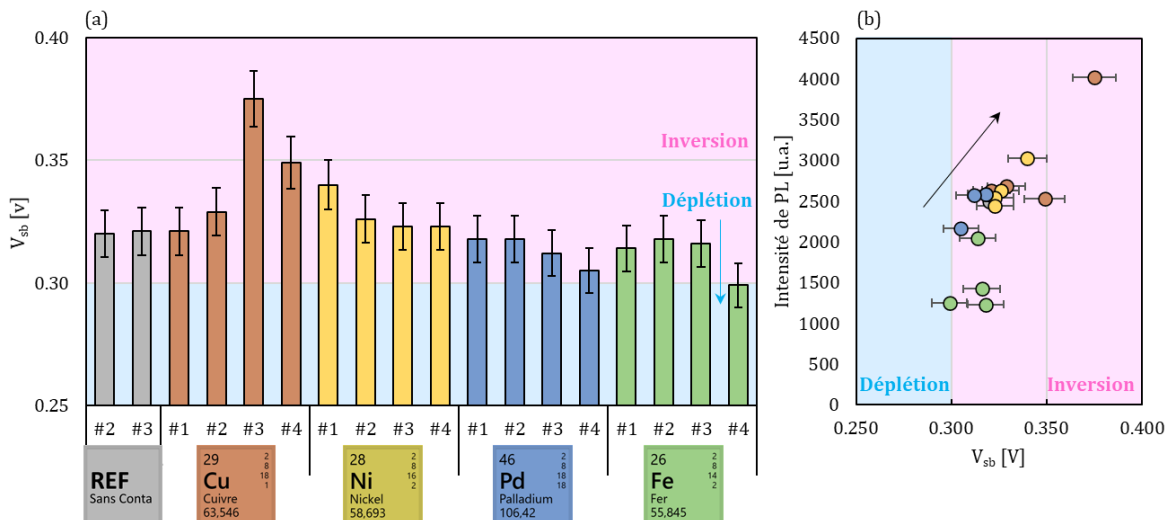


Figure 14 : Potentiel de barrière moyen des plaques contaminées par diffusion (a) et comparaison avec les mesures MacroPL (b)

Quand le régime de bandes est positionné proche du régime d’inversion, la réponse PL est très sensible à la densité de défauts d’interface. Les mesures COCOS effectuées sur les wafers contaminés sont présentées sur la Figure 15. De la même façon que les potentiels de barrière, la diminution des D_{it} semble correspondre à l’augmentation du signal de PL, mais de façon très globale. En effet, les D_{it} seuls ne peuvent pas expliquer les variations de PL sur toutes les plaques

contaminées. Le fer par exemple présente des D_{it} équivalents pour toutes les doses, mais un signal de PL variable. Les mesures COCOS permettent également de confirmer l'hypothèse précédente concernant l'impact du cuivre sur les défauts d'interface. En effet les D_{it} des échantillons Cu#3 et Cu#4 sont significativement plus faibles que ceux des plaques de référence, ce qui suggère que le cuivre a effectivement aidé à la passivation chimique des états de surface.

Ces derniers résultats laissent entendre que les variations observées de PL ne sont pas associées à la présence de contamination métallique dans le volume du Si, mais aux variations des propriétés de la surface. Le seul moyen de vérifier l'une ou l'autre de ces hypothèses est d'homogénéiser les régimes de bande. En accumulation par exemple, la PL est maximisée et peu sensible aux D_{it} . Positionner toutes les surfaces dans ce régime pourrait donc permettre de vérifier la sensibilité de la PL à la contamination métallique, en s'affranchissant des effets de la surface. Dans la partie suivante, nous avons fait le choix de mesurer entièrement les courbes PL-V des échantillons contaminés avec du cuivre et du fer. Ainsi tous les régimes de bande sont étudiés et il est plus facile d'identifier des états de surface optimaux où la PL est essentiellement sensible à la contamination métallique.

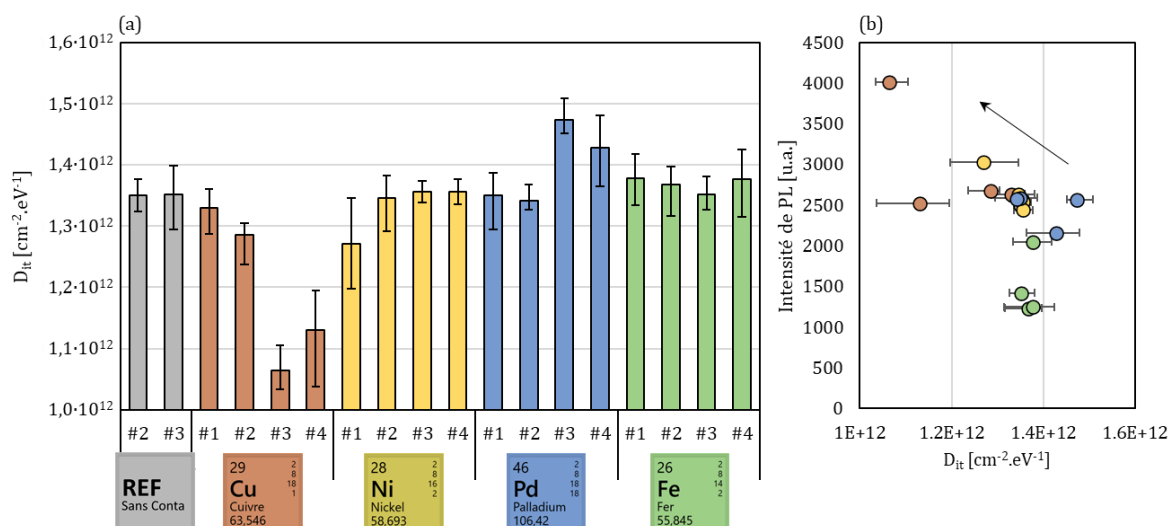


Figure 15 : Densité de défauts d'interface moyen des plaques contaminées par diffusion (a) et comparaison avec les mesures MacroPL (b)

3.4. LA PL-V SUR ÉCHANTILLONS CONTAMINÉS

Avant de réaliser des mesures PL-V sur les plaques contaminées, toutes ces dernières ont été localement positionnées en accumulation, à un potentiel de surface de -5 V. Les mesures PL-V sont des mesures très longues à réaliser en suivant le processus expérimental décrit dans le chapitre 3 (Ch.3 3). Pour cette raison, nous avons sélectionné les deux contaminants dont les réponses semblaient les plus intéressantes.

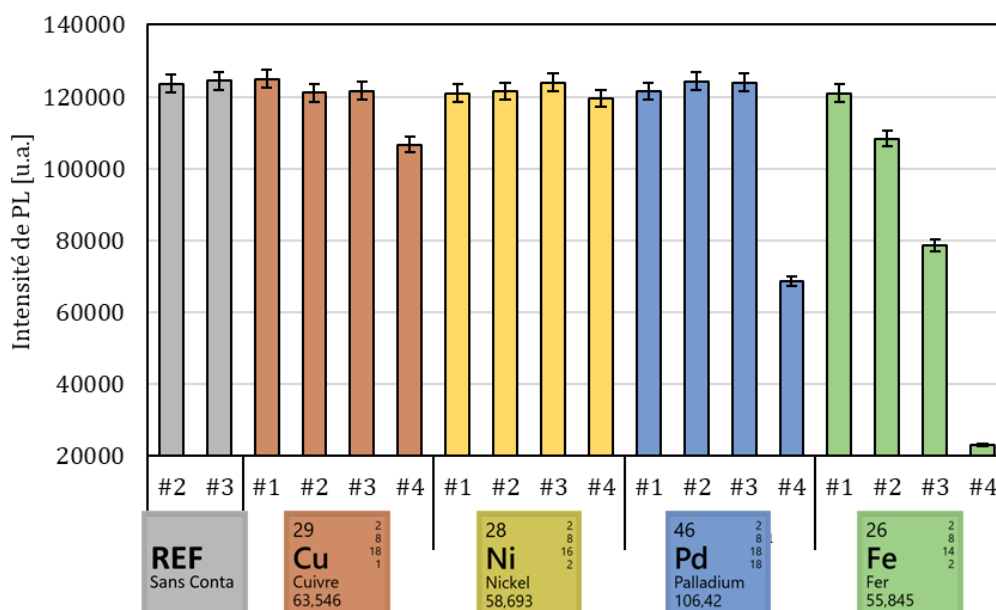


Figure 16 : Signal de PL mesuré en SPL après avoir positionné localement les surfaces des plaques à un potentiel de -5 V (régime d'accumulation) grâce à des décharges Corona

La Figure 16 présente le signal de SPL mesuré sur les échantillons contaminés par diffusion après avoir positionné leur régime de surface en accumulation grâce à des décharges Corona. La technique de mesure n'est pas la même que celle utilisée pour mesurer le signal de PL sur la Figure 13. Dès lors, l'intensité absolue n'est pas comparable d'une figure à l'autre, mais les variations de signal peuvent être confrontées. On remarque ainsi qu'en accumulation, toutes les variations de PL se rapprochent davantage des variations de PL connues dans la littérature. En particulier, le fer révèle une chute de signal beaucoup plus marquée avec l'augmentation de la contamination que celle observée dans son régime de bandes initial. Les plaques contaminées au cuivre en accumulation présentent également une variation décroissante avec l'augmentation de la contamination, même si l'échantillon Cu#3 semble conserver une composante de PL plus forte liée à son D_{it} plus faible. Ce sont donc les plaques contaminées au fer et au cuivre qui ont été sélectionnées pour les études PL-V car les deux autres contaminants ne montrent pas des variations de signal significatives avec la dose pour les échantillons Ni#1 à Ni#4 et Pd#1 à Pd#3.

- **Fer :**

La Figure 17 présente les courbes PL-V obtenues pour les échantillons contaminés au fer par diffusion. Toutes les plaques ont été initialement mesurées proches du seuil d'inversion. Ainsi, dans ce régime de bande, les variations de PL sont identiques à celles présentées sur la Figure 13 et seule la baisse d'intensité PL de l'échantillon le plus contaminé Fe#4 est perceptible entre tous les échantillons. Dans les régimes d'accumulation et de forte inversion, les variations des courbes PL-V en fonction de la contamination sont bien plus marquées qu'au seuil d'inversion et sont cohérentes avec les concentrations de fer mesurées en SIMS après le recuit de diffusion. Ces variations ne correspondent pas aux variations mesurées en SPV. Ce comportement est certainement associé au mécanisme de solubilité expliqué précédemment et à la faible diffusivité du fer dans le Si à 750°C qui s'accumule dans le volume proche de la surface.

Dans le régime d'accumulation, le champ électrique induit par les charges Corona passive la surface et minimise les recombinaisons possibles avec les états d'interface, car la plupart des

électrons ont diffusé vers le volume et la quantité des paires électrons-trous disponibles à la recombinaison en surface est minimisée (Ch.3 3.2). Les paires électrons-trous générées pendant le processus PL sont alors libres de se recombinaison dans le volume du Si et la probabilité de recombinaison avec les niveaux de défauts potentiels dus à la contamination par le fer devient la plus élevée. En termes de processus de recombinaison, les SRH de surface sont minimisés, et le signal PL est alors plus sensible au SRH de volume et au TAA qui dépendent tous deux de la densité des niveaux de défauts dans la bande interdite du Si. Toutes les plaques contaminées par le fer présentent alors une diminution de l'intensité PL qui suit le niveau de contamination, avec une chute de 90% pour l'échantillon le plus contaminé par rapport à la référence.

Contrairement à l'accumulation, le seuil d'inversion favorise les recombinaisons en surface, notamment car la plupart des électrons photogénérés sont dirigés vers cette dernière. Les recombinaisons de surface deviennent ainsi dominantes par rapport aux SRH et TAA dans le volume, et dépendent fortement de la densité des états d'interface et de leur probabilité de capture. Comme le D_{it} est quasiment identique pour toutes les doses de contamination fer, nous observons toujours une diminution du signal PL avec l'augmentation de la contamination, mais avec une sensibilité moindre à la contamination volumique car les variations sont plus limitées avec seulement une baisse de 30% pour l'échantillon le plus contaminé par rapport à la référence.

En inversion, la surface est passivée avec un processus symétrique par rapport à l'accumulation, car les trous diffusent dans le volume et se recombinaison moins activement avec les défauts d'interface. La sensibilité aux états énergétiques liés au fer est à nouveau augmentée, mais pas autant qu'en accumulation. Cette différence réside dans la dissymétrie des sections efficaces de capture des trous et des électrons dans le Si.

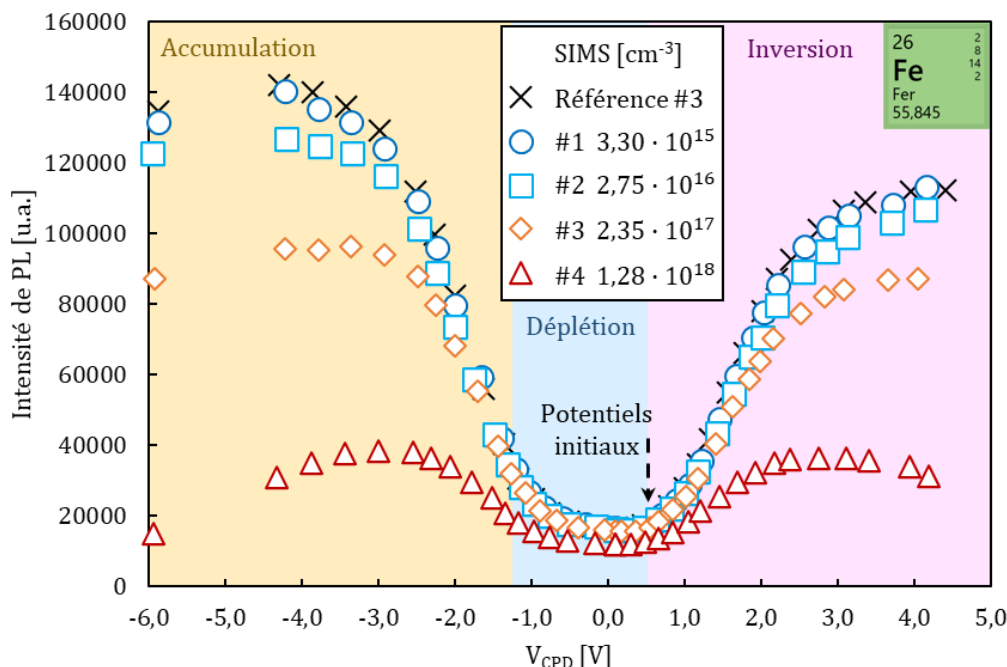


Figure 17 : Courbes PL-V obtenues pour les échantillons contaminés au fer par diffusion

• Cuivre :

La Figure 18 présente les courbes PL-V obtenues pour les échantillons contaminés au cuivre par diffusion. Les variations de PL entre les plaques sont asymétriques et moins

importantes que celles des plaques contaminées au fer mais, contrairement à ces dernières, la contamination de surface en cuivre ne varie que d'un ordre de grandeur entre les échantillons Cu#1 et Cu#4.

En accumulation, les intensités PL de toutes les plaques sont très proches de celle de l'échantillon de référence, hormis la plaque la plus contaminée Cu#4 dont le signal est inférieur d'environ 10%. Comme pour les échantillons contaminés au fer, les plaques cuivre étaient toutes initialement positionnées proches du seuil d'inversion, ainsi les variations observées sont les mêmes que celles de la Figure 13. En forte inversion, la plaque la plus contaminée Cu#4 affiche à nouveau l'intensité PL la plus faible, tandis que la deuxième plaque la plus contaminée Cu#3 conserve le signal le plus élevé.

Le comportement observé peut être expliqué de la même manière que le fer en accumulation, déplétion et inversion. La principale différence réside dans les densités de défauts d'interface qui varient avec la dose de contamination. En particulier, au seuil d'inversion, les variations du signal de PL sont cohérentes avec les densités de défauts d'interface mesurées et le signal de la plaque Cu#3 est prédominant. La sensibilité à la contamination au cuivre au seuil d'inversion est améliorée de manière indirecte en raison de la réduction des D_{it} due au comportement passivant des atomes de cuivre à l'interface. Cette diminution de D_{it} impacte positivement le signal de PL jusqu'au régime de forte inversion, où l'échantillon Cu#4 le plus contaminé présente à nouveau l'intensité PL la plus faible, puisque les charges Corona augmentent à nouveau le champ électrique en surface et y réduisent les recombinaisons. Comme expliqué pour les plaques contaminées au fer, la dissymétrie des sections efficaces de capture des électrons et des trous dans le Si réduit l'efficacité de la passivation de surface dans le régime de forte inversion. Par conséquent, l'échantillon de cuivre Cu#3 avec le D_{it} le plus faible présente toujours le signal PL le plus élevé.

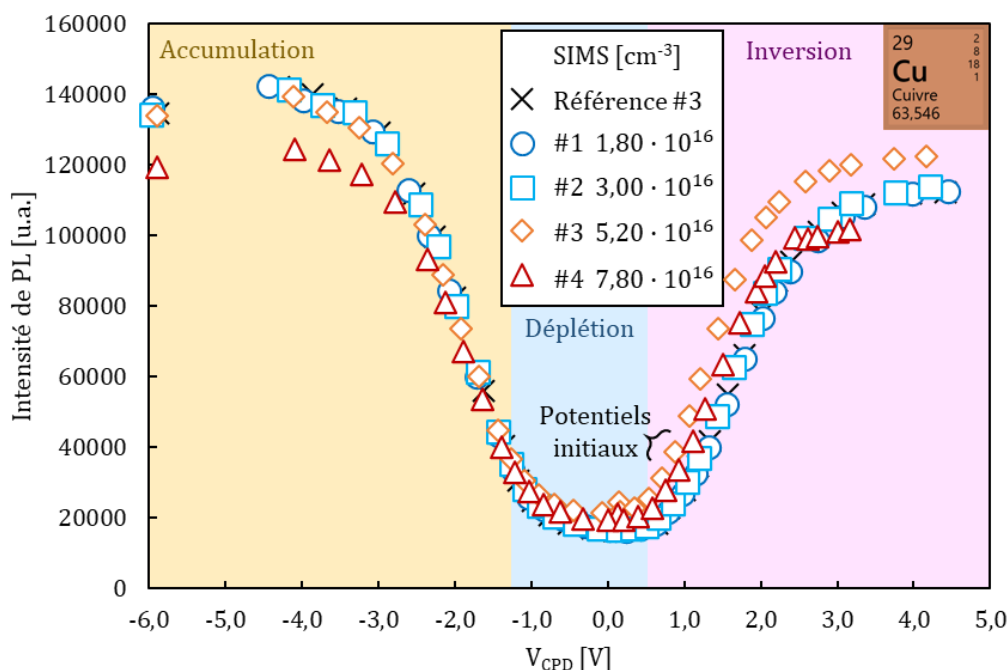


Figure 18 : Courbes PL-V obtenues pour les échantillons contaminés au cuivre par diffusion

En accumulation, la contamination métallique réduit essentiellement le signal de PL en introduisant des niveaux électriquement actifs supplémentaires dans la bande interdite du Si. En déplétion et au seuil d'inversion, non seulement la PL est sensible à la contamination métallique, mais aussi aux recombinaisons de surface dues à une mauvaise passivation de l'interface. Ainsi, la contamination métallique ne peut pas toujours être directement associée à une diminution de l'intensité PL, comme cela a été montré avec le cuivre. En positionnant les échantillons caractérisés en accumulation ou en forte inversion, les recombinaisons de surface sont réduites et la sensibilité du signal de PL à la contamination métallique peut être fortement améliorée, comme cela a été montré avec le fer. Les décharges Corona sont néanmoins invasives, par conséquent elles ne sont pas compatibles avec des mesures en ligne de production. La méthode présentée pourrait néanmoins apporter une valeur ajoutée lors d'événements de contamination pour aider au diagnostic des plaques.

Du point de vue de la détection en ligne de la contamination sur des plaques entières, la passivation de surface est rarement homogène. Par conséquent, la MacroPL pourrait être utilisée pour détecter la contamination sous la forme de petites zones localisées d'intensité de PL inhabituelle. Par exemple, des zones plus claires pourraient être associées au cuivre ou à d'autres métaux qui partagent les mêmes propriétés de passivation à faible dose, tandis que les zones plus sombres pourraient être associées à la plupart des autres métaux de transition. Le comportement du fer étant particulier dans le silicium dopé au bore, sa détection spécifique grâce à la PL peut également être envisagée et est étudiée dans la prochaine partie.

4. LA DÉTECTION DU FER PAR PHOTOLUMINESCENCE

Les échantillons présentés dans cette partie n'ont pas été intentionnellement contaminés au fer, mais ont été récupérés au fil du temps, à la suite d'évènements de contamination par diffusion. Ces évènements ont été détectés au cours de contrôles en ligne d'équipements de production et la présence de fer a été avérée grâce à des mesures SPV. Il est intéressant de noter que la stabilité du fer dans le silicium permet à ce type d'échantillons de devenir des plaques de référence pour contrôler les dérives temporelles des mesures SPV et calibrer les nouveaux équipements.

L'étude précédente a montré que la PL a une sensibilité avérée à la présence de fer diffusé dans le substrat de Si. Jusqu'alors, nous ne nous sommes pas intéressés à la forme chimique du fer dans le Si lors des mesures de PL. En effet, le comportement du fer dans le Si dopé au bore est atypique et a été décrit dans la seconde partie du chapitre 2 (Ch. 2 3.2). La forte irradiance utilisée pour obtenir un signal de PL exploitable peut être suffisante pour briser une partie des paires Fe-B et, par conséquent, altérer la durée de vie et la longueur de diffusion des porteurs de charges dans le matériau. Néanmoins, avant de mentionner ces effets de photoactivation, nous allons d'abord présenter des exemples supplémentaires de forte corrélation entre PL et SPV.

4.1. CORRÉLATION ENTRE MACRO PL ET SPV

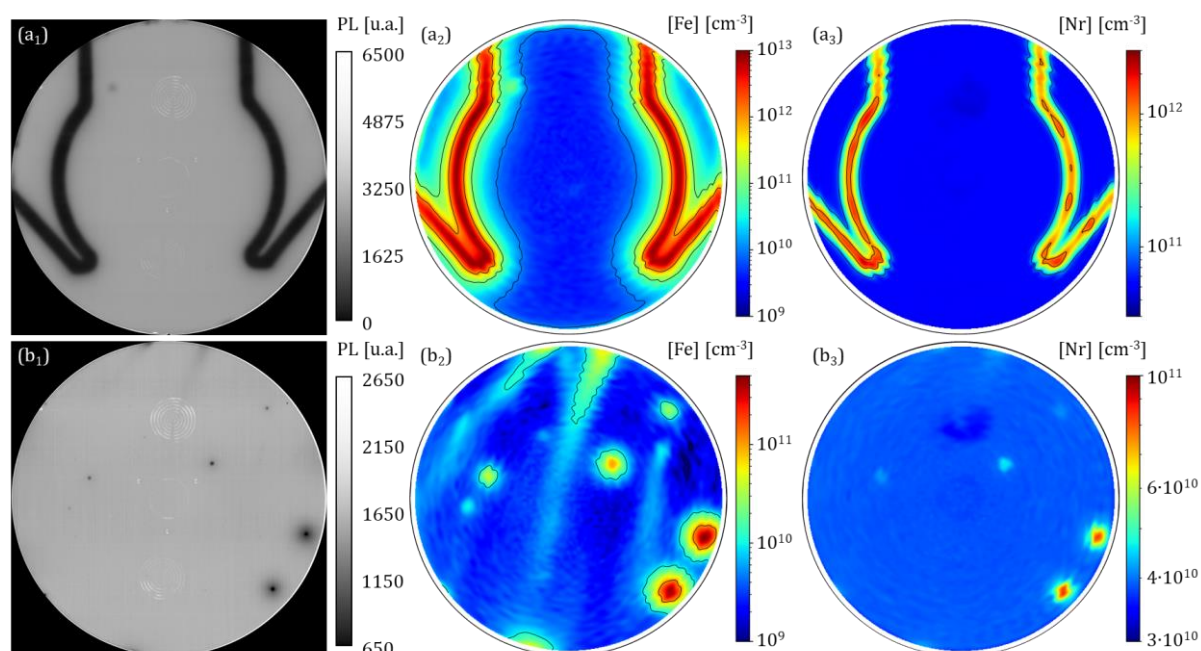


Figure 19 : Images MacroPL de deux plaques contaminées au fer (a₁)(b₁) et comparaison à leur cartographie SPV respective [Fe] (a₂)(b₂) et [Nr] (a₃)(b₃)

La Figure 19 ci-dessus permet la comparaison des mesures PL et SPV effectuées sur deux plaques NPW contaminées. Si la signature observée pour la plaque (a) est significative et correspond au support de la plaque pendant le recuit, les tâches noires sur la plaque (b) sont positionnées plus aléatoirement. Les mesures SPV présentent ici des concentrations en fer [Fe] et en centres recombinants autres que le fer [Nr] avec des signatures qui correspondent à la signature MacroPL. Pour être différencié des autres contaminants, le fer est photoactivé dans

l'équipement de SPV (Ch2 P2 3.2). Si les concentrations de fer sont trop élevées, la totalité des paires Fe-B ne sont pas séparées et leur contribution est attribuée au « Nr ». C'est probablement le cas ici, puisque l'on retrouve une signature identique entre [Fe] et [Nr] sur les zones où la concentration en fer dépasse 10^{12} cm^{-3} . Il est également possible qu'un contaminant supplémentaire (typiquement le nickel) soit présent et justifie la signature en [Nr].

La Figure 20 ci-dessous présente une version agrandie du cliché MacroPL de la Figure 19 (b1) sur lequel a été superposé les isoplèthes de contamination [Fe] à 10^{10} et 10^{11} cm^{-3} de la mesure SPV. Ici la corrélation entre les deux techniques est évidente et la MacroPL propose une résolution spatiale plus fine que le SPV, mais avec une limite de détection plus élevée. Certaines taches de contamination tout juste inférieures à 10^{10} cm^{-3} sont tout de même vues par la MacroPL et illustrées par des flèches.

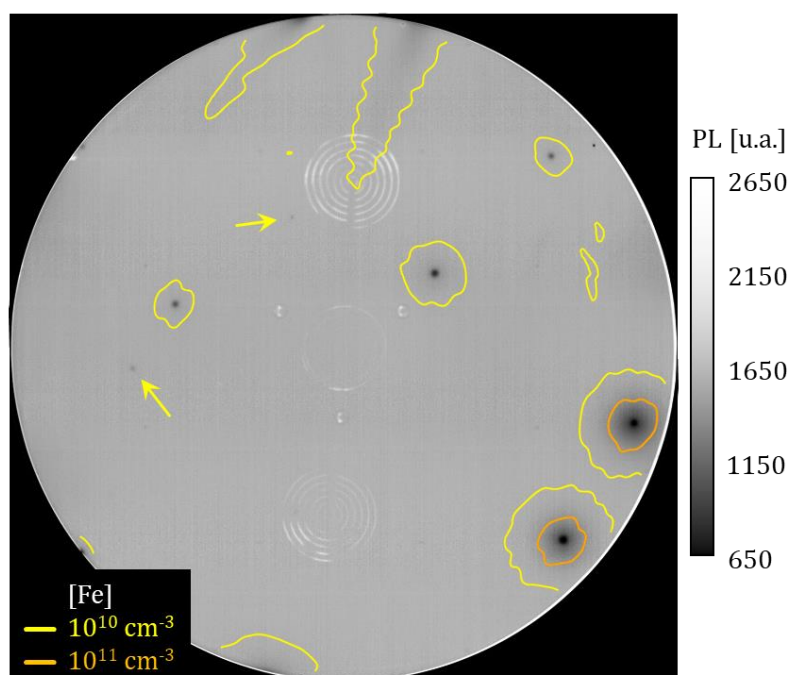


Figure 20 : Superposition du cliché MacroPL d'une plaque contaminée au fer et de ses isoplèthes de contamination [Fe] mesurés par SPV

Pour obtenir le cliché MacroPL ci-dessus, le wafer est excité avec une puissance de 20 W, une vitesse de balayage de 25 mm/s et un temps d'intégration de 3,3 ms. Ainsi, chaque zone de la plaque est excitée pendant une durée de 8 ms avec une irradiancance de $5 \cdot 10^{20} \text{ photons/s/cm}^2$. Ces paramètres peuvent être suffisants pour dissocier une partie des paires Fe-B, ce qui est vérifié et exploité dans les paragraphes suivants.

4.2. LA PHOTOACTIVATION DU FER

La Figure 21 (a) présente la longueur de diffusion mesurée localement par SPV sur la tache de contamination localisée sur la Figure 21 (b), pour différents degrés d'activation des paires Fe-B. La photoactivation a été réalisée d'un côté par mesures MacroPL successives avec les paramètres définis plus tôt et d'un autre côté grâce au module de photoactivation présent dans l'équipement de SPV. Ce dernier, conçu pour cette fonction, est donc optimisé pour obtenir une séparation maximale des atomes de fer et de bore. En SPV, l'activation des paires Fe-B induit une

réduction de la durée de vie des porteurs de charge [4.11.] (Ch.2 P2 3.2.4), et par conséquent de leur longueur de diffusion. C'est pour cette raison que les activations successives impliquent une diminution de la longueur de diffusion sur la Figure 21 (a). La MacroPL, quant-à-elle, présente également un effet activateur comme supposé plus tôt. L'activation n'est néanmoins pas aussi efficace que l'équipement de SPV et la longueur de diffusion ne descend pas aussi bas. En utilisant l'équation (2.59) et en considérant que l'équipement de SPV active 100 % des paires Fe-B, la MacroPL 20 W dans ce cas-là n'en dissocierait au maximum que 25 % au bout d'une dizaine de mesures consécutives et 2,5 % en une seule mesure. Par conséquent, la dissociation des paires Fe-B avec les conditions expérimentales utilisée en MacroPL peut être négligée.

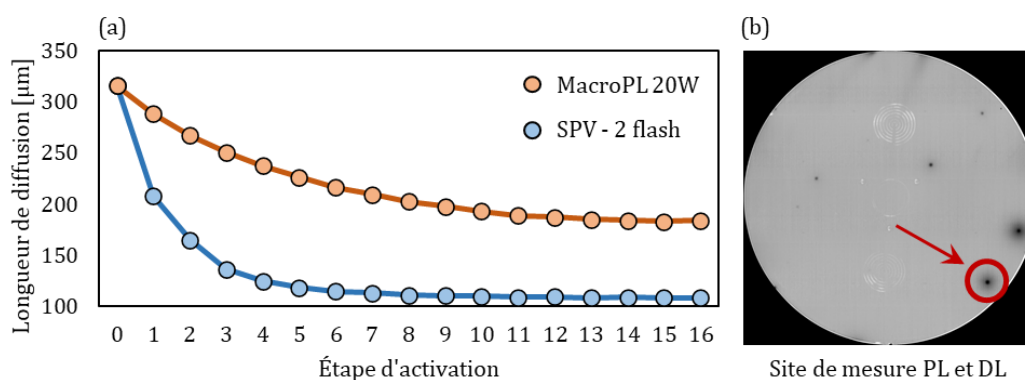


Figure 21 : (a) Longueur de diffusion mesurée par SPV en fonction des étapes d'activation successives des paires Fe-B par MacroPL ou sur l'équipement de SPV. (b) Site mesuré pour obtenir la courbe (a)

Afin de mieux réaliser cette photoactivation, des mesures MacroPL à 45 W avec une vitesse de balayage de 10 mm/s, ce qui correspond à une irradiance de 10^{21} photons/s/cm² pendant 20 ms, ont été réalisées. Ces conditions sont l'équivalent d'au moins 5 mesures MacroPL 20 W successives. De plus, l'intégralité de la plaque a été positionnée dans le régime d'accumulation afin d'améliorer le signal de PL et la capacité de photoactivation de la MacroPL. Ainsi, en deux mesures à 45 W, la dissociation maximale possible avec l'équipement de PL est quasiment atteinte. Les résultats sont présentés sur la Figure 22.

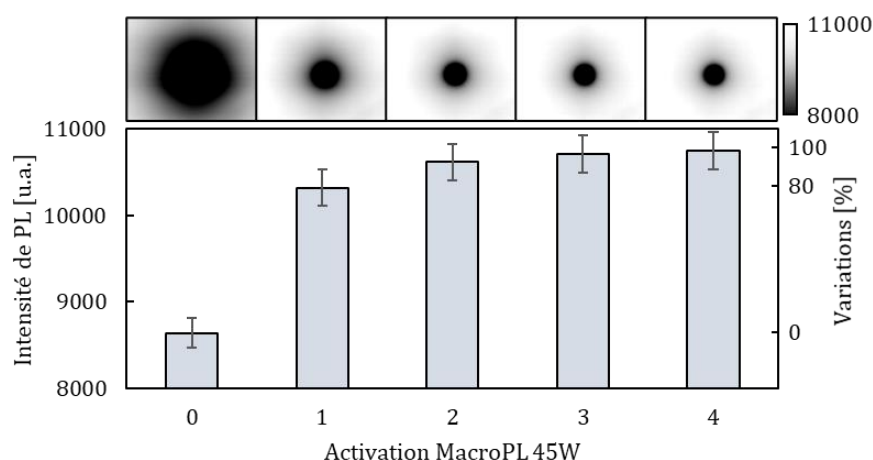


Figure 22 : Intensité de PL en fonction des activations successives des paires Fe-B par MacroPL 45W et images MacroPL 20W locales associées

Contrairement aux mesures SPV qui se positionnent en régime de faible injection, les mesures de PL génèrent une quantité significative de paires électrons-trous, bien supérieure au dopage initial du substrat de Si. Dans ce régime d'excitation, la séparation des paires Fe-B implique une augmentation de la durée de vie des porteurs photogénérés et donc de leur longueur de diffusion [4.11.]. Cela se traduit par une augmentation du signal de PL mesuré, comme illustré également sur la Figure 22.

Sur les clichés MacroPL 20 W à échelle constante, la séparation des paires Fe-B se traduit par une diminution du rayon de la tache, ce qui correspond à la disparition des zones les moins contaminées. La photoactivation n'est cependant pas suffisante pour améliorer significativement la durée de vie des zones centrales très contaminées qui restent alors noires. De la même façon que les mesures SPV, la comparaison des clichés MacroPL avant et après photoactivation pourrait permettre une détection sélective du fer lié aux atomes de bore, avec l'avantage de pouvoir dissocier les paires Fe-B directement sur l'équipement de PL.

4.3. LA DÉTECTION SÉLECTIVE DU FER PAR MACRO PL

La mesure quantitative de contamination fer dans le Si dopé au bore grâce à la PL a été proposée dans la littérature à la fin des années 2000 par D. Macdonald [4.11.]. Grâce à une calibration en durée de vie par μ PCD du banc de mesure PL, il était capable de mesurer une concentration en fer par la comparaison des longueurs de diffusion avant et après photoactivation. Ses mesures, certes quantitatives, se limitaient néanmoins à un environnement académique sur de petits échantillons contaminés.

Dans l'objectif d'un contrôle de contamination en ligne de production, la mesure quantitative de la concentration de fer n'est pas obligatoire d'un point de vue industriel. Ainsi, en utilisant le mode MacroPL de façon détournée, il est possible de localiser des zones contaminées au fer sur des wafer entiers de Si. La procédure de détection décrite ci-dessous est illustrée par un exemple sur la Figure 23 :

- (a) Une première mesure MacroPL est effectuée. Pour éviter une dissociation significative des paires Fe-B, une puissance d'excitation minimale est sélectionnée tout en conservant un rapport signal/bruit permettant l'exploitation des clichés obtenus. Pour conserver des conditions identiques à celles des figures précédentes, le cliché (a) a été mesuré avec une excitation de 20 W.
- (b) Le wafer contaminé est ensuite mesuré à 45 W (puissance maximale) avec un balayage plus lent dans l'objectif de dissocier au mieux les potentielles paires Fe-B. Cette mesure n'a bien entendu pas l'objectif d'être exploitée par la suite et est utilisée de façon détournée comme un module de photoactivation. Un second cliché MacroPL est ensuite récupéré avec les mêmes paramètres que la première étape (20 W pour le cliché (b)). La disparition de certaines tâches et la diminution en rayon des autres confirme ici que la photoactivation a bien physiquement impacté les paramètres du wafer.
- (c) Pour mieux exploiter les clichés (a) et (b), il est intéressant de faire le rapport de leurs intensités respectives. L'image résultante (c) présente alors des zones sombres d'intensité inférieure à 1 qui correspondent aux zones où le signal de PL a augmenté après photoactivation. Dès lors, il est facile de localiser des zones contaminées au fer sur des wafer de Si dopés au bore grâce à la photoluminescence.

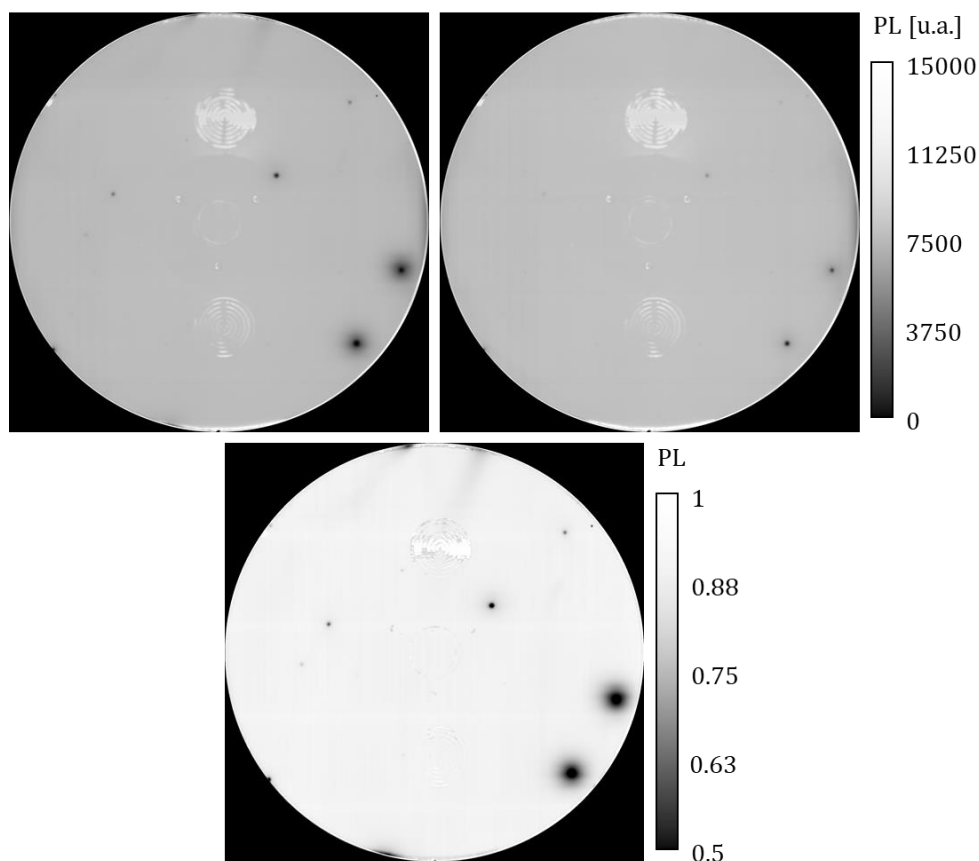


Figure 23 : Cartographies MacroPL d'une plaque contaminée au fer avant (a) et après (b) photoactivation par MacroPL à 45W et (c) image résultat du ratio (a)/(b)

Pour compléter cette étude et faire le lien avec les propriétés de la surface, le ratio du signal de PL avant et après photoactivation « ζ » a été mesuré sur 6 zones contaminées du même wafer, dans les régimes de déplétion et d'accumulation. Les résultats sont présentés sur la Figure 24.

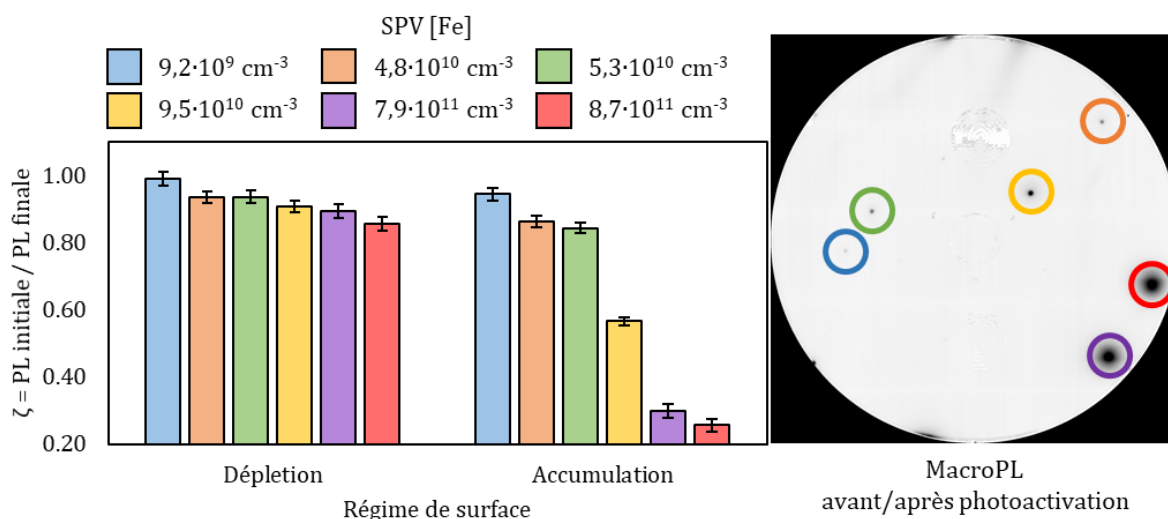


Figure 24 : Ratio avant/après photoactivation pour les différentes zones contaminées en fonction du régime de bande de surface

La concentration en fer mesurée par SPV de ces tâches varie de $9,2 \cdot 10^9$ à $8,7 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$. En déplétion, le ratio ζ diminue avec l'augmentation de la contamination, mais de façon peu marquée. Entre la plus faible et la plus forte concentration, ζ ne varie alors que de 0,99 à 0,86. En accumulation néanmoins, les variations de ζ sont bien plus significatives et parcourent des valeurs allant de 0,99 à 0,26 pour la zone la plus contaminée. Ce résultat corrobore les observations de la partie 3.4 qui suggéraient une amélioration significative de la sensibilité de la PL à la contamination volumique lorsque les recombinaisons de surface sont minimisées.

Grâce à ses interactions faibles avec les atomes de bore, le fer fait partie des seuls contaminants métalliques aisément détectables par des mesures de PL, et reconnaissables parmi les autres métaux de transition. Dans le cas de la salle blanche de STMicroelectronics, l'utilisation de la MacroPL présente l'avantage d'une mesure en ligne rapide d'un wafer entier et compatible avec les contraintes de la production. Pour permettre une implémentation de la procédure de mesure décrite précédemment, des outils de détection automatique de zones doivent être intégrés et capables de faire la différence entre des signatures connues, liés par exemple à un équipement en particulier, et des signatures inattendues. Pour cette raison, des travaux connexes d'un autre doctorant en métrologie sont en cours afin d'implémenter des outils de réseaux neuronaux venant supporter les mesures MacroPL [4.12.].

5. CONCLUSION

La sensibilité de la photoluminescence à la contamination métallique est avérée quel que soit la forme prise par les métaux dans le silicium ou la façon dont ils y ont été introduits, du moment qu'ils impactent la durée de vie des porteurs de charge. La PL est cependant difficilement sélective car elle présente une sensibilité à d'autres paramètres qui peuvent masquer, à différentes échelles, les effets liés aux contaminants.

La contamination par implantation, par exemple, est généralement accompagnée de défauts cristallins qui sont générés au moment de l'implantation. Si le Si n'est pas suffisamment guéri, ces défauts structurels entraînent la réduction de la durée de vie des porteurs photogénérés et donc le signal de PL. La contamination par diffusion, quant-à-elle, implique une interaction avec la surface des plaques de Si pour atteindre leur volume. Pour cette raison, elle peut affecter les paramètres de la surface, que ce soit le régime de bande, les défauts d'interface, ou apporter des charges supplémentaires dans l'oxyde natif. Dès lors, la comparaison des plaques entre elles nécessite d'homogénéiser les états de surface ou, à minima, de connaître les régimes de bande dans lesquels se positionnent les échantillons mesurés. En effet, étant donné la profondeur de pénétration des excitations laser utilisées, la PL est sensible en premier ordre aux effets de surface. La détection de contaminants, qu'ils soient plus ou moins profonds dans le volume, est alors généralement améliorée en réduisant la vitesse de recombinaison de la surface par son positionnement dans les régimes d'accumulation ou de forte inversion. L'utilisation des décharges Corona n'est cependant pas encore possible de manière non invasive sur les produits industrialisés en salle blanche à cause des tailles disponibles de décharge qui ne sont pas compatibles avec des contrôles sur structures de test.

Du point de vue de la production, la meilleure solution reste donc la comparaison du signal de PL sur une même plaque grâce à la MacroPL. Les processus de fabrication sont normalement homogènes et cette technique peut permettre de détecter des signatures particulières liées à la contamination métallique. Le fer en particulier possède un comportement caractéristique dans le Si dopé au bore qui le rend spécifiquement détectable grâce à la PL. C'est notamment le développement d'outils connexes de traitement d'images qui pourra permettre par la suite une implémentation industrielle de la MacroPL en ligne de production.

6. RÉFÉRENCES

- [4.1.] F. Domengie, “Étude des défauts électriquement actifs dans les matériaux des capteurs d’image CMOS,” Thèse, IMEP, Université de Grenoble, 2011.
- [4.2.] K. Graff, “Metal impurities in silicon-device fabrication,” 2nd ed., vol. 24. Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2000.
- [4.3.] M. Nakamura, S. Murakami, and H. Uono, “Characterization of iron in silicon by low-temperature photoluminescence and deep-level transient spectroscopy,” *Journal of Applied Physics*, vol. 123, n° 10, p. 105101, 2018.
- [4.4.] P. K. Giri, “Photoluminescence signature of silicon interstitial cluster evolution from compact to extended structures in ion-implanted silicon,” *Semiconductor Science and Technology*, vol. 20, n° 6, pp. 638–644, 2005.
- [4.5.] E. Rotem, J. M. Shainline, and J. M. Xu, “Stimulated emission and emission efficiency enhancement in nanopatterned Silicon,” *Active and Passive Optical Components for Communications VII*, 2007.
- [4.6.] T. Nassiet, R. Duru, D. Le-Cunff, J. Bluet and G. Bremond, “The impact of surface voltage on photoluminescence response for the detection of copper and iron contamination in silicon,” *Phys. Status Solidi A*, p. 2100410, 2021.
- [4.7.] C. Maljournal-Beraldin, “Comportement de contaminants métalliques au cours d’un budget thermique,” PFE, CEA LETI, Polytech Grenoble, 2019.
- [4.8.] W. D. Scott and A. Stevenson, “Effect of selected ionic inorganic surface contaminants on thermal oxidation of p-type polished silicon wafers,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 151, n° 1, 2004.
- [4.9.] M. Nakamura and S. Murakami, “Unusual band-edge photoluminescence intensity emitted by Cu-Diffused silicon crystals,” *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 49, n° 6, p. 061301, 2010.
- [4.10.] I. Rapoport, P. Taylor, S.-B. Kim, and B. Orschel, “Photoluminescence as complimentary technique for metals Contamination monitoring After thermal processing,” *ECS Transactions*, vol. 2, no. 10, pp. 77–81, 2019.
- [4.11.] D. Macdonald, J. Tan and T. Trupke, “Imaging interstitial iron concentrations in boron-doped crystalline silicon using photoluminescence,” *Journal of Applied Physics*, vol. 103, n° 7, p. 073710, 2008.
- [4.12.] T. Alcaire, “Détection de la dérive de procédés pleine plaque par approche Deep Learning,” Thèse, LTM, Université de Grenoble, en cours.

CHAPITRE 5

APPLICATIONS ET PERSPECTIVES

« Sans contraintes il n'est pas de progrès. Attraction et Répulsion, Raison et Energie, Amour et Haine, sont nécessaires à l'existence de l'homme. »

William Blake, *Le mariage du Ciel et de l'Enfer*, 1793

1. INTRODUCTION	165
2. APPLICATIONS DE LA PL À LA DÉTECTION DE CONTAMINATION EN LIGNE DE PRODUCTION	166
2.1. LA DETECTABILITE D'ÉVÉNEMENTS DE CONTAMINATION	166
2.2. DIFFÉRENCIATION DES CONTAMINANTS IMPACTANTS ET DES DÉFAUTS COSMÉTIQUES	169
2.2.1. <i>Différentiation par photoactivation</i>	169
2.2.2. <i>Différentiation à l'aide de l'intelligence artificielle</i>	170
2.3. LA DÉTECTION EN LIGNE DE CONTAMINANTS MÉTALLIQUES AVEC LA PL	171
3. APPLICATIONS DE LA PL AU CONTRÔLE DE LA PASSIVATION EN LIGNE DE PRODUCTION	174
3.1. LE SUPPORT DE LA PL A LA R&D	174
3.1.1. <i>Dégradation des conditions de passivation par les procédés plasma</i>	174
3.1.2. <i>Remplacement des tranchées d'isolation capacitives (CDTI) par des diélectriques chargés</i>	176
3.2. LE CONTRÔLE EN LIGNE DE LA QUALITÉ DE PASSIVATION AVEC LA PL	179
4. CONCLUSION	181
5. RÉFÉRENCES	182

1. INTRODUCTION

Les deux chapitres précédents ont permis de détailler des études distinctes relatives à la qualité de passivation et la présence de contaminations métalliques sur des plaques de silicium sans motif en surface. Ils ont également montré le lien fort entre ces deux problématiques qui ne peuvent pas être étudiées indépendamment l'une de l'autre sans utiliser la méthode invasive des décharges Corona. Même si la photoluminescence est une technique ancienne dans le domaine scientifique, les travaux présentés jusqu'ici ont permis une progression significative de la compréhension de la PL dans le cadre applicatif de la microélectronique sur substrat de Si.

Il est important de préciser que la présence de motifs en surface des plaques de Si et les différentes étapes de production antérieures à la mesure PL peuvent plus ou moins significativement impacter le signal mesuré. Les spectres de PL obtenus dans une matrice de pixels, par exemple, présentent généralement des chutes de signal localisées ou des décalages en énergie des recombinaisons radiatives qui dépendent de la forme et de la taille des pixels, et qui les rendent plus difficilement exploitables. Ces phénomènes peuvent être provoqués par des effets de diffraction liés aux motifs en surface ou des effets d'interférence liés à l'empilement des couches de films minces. Un exemple de spectre de SPL obtenu sur une matrice de pixels est proposé sur la Figure 1 en comparaison avec un spectre de PL standard. C'est essentiellement pour cette raison que la dépendance en longueur d'onde n'est pas mentionnée dans ce chapitre et que seule l'intensité intégrée mesurée en PL est exploitée. En effet, l'intensité maximale des spectres peut être significativement impactée par ces phénomènes, essentiellement s'ils apparaissent à une longueur d'onde proche de 1130 nm, au contraire du signal intégré qui n'est que peu impacté dans son ensemble.

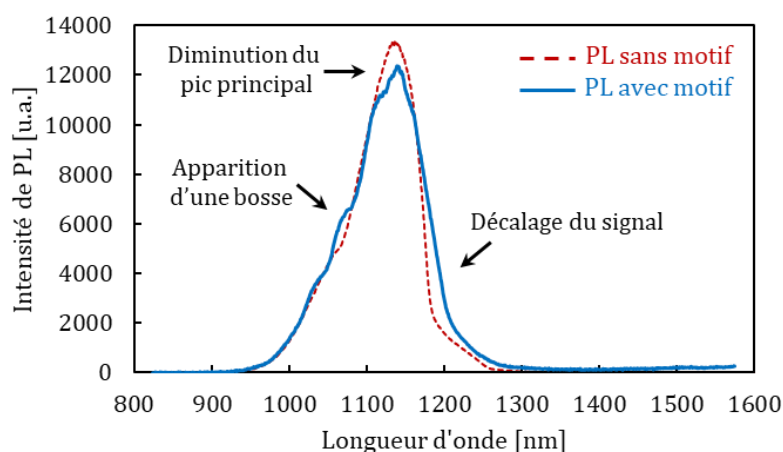


Figure 1 : Interférences identifiables sur un spectre SPL mesuré dans une matrice de pixels

Afin de conclure sur une approche davantage centrée sur l'intérêt de la PL pour la production, ce dernier chapitre offre donc un aperçu plus qualitatif des applications industrielles qui pourraient découler de ces travaux de thèse. Nous présenterons alors, dans deux parties distinctes, les applications, perspectives et directives associées à l'une ou l'autre des problématiques de contamination métallique et de passivation des interfaces.

2. APPLICATIONS DE LA PL À LA DÉTECTION DE CONTAMINATION EN LIGNE DE PRODUCTION

2.1. La détectabilité d'évènements de contamination

Il a été montré dans le chapitre 4 que la PL pouvait être significativement sensible à la contamination métallique introduite, volontairement et involontairement dans le Si, à des doses où sa présence est un risque majeur pour le fonctionnement des dispositifs microélectroniques. La contamination à des doses plus faibles que celles présentées dans le premier chapitre (Ch.1 3.4.1), peut être aujourd'hui suffisante pour empêcher le fonctionnement de certains dispositifs récents. Avec l'amélioration de la propreté des étapes de fabrication, les évènements de contamination métallique deviennent de plus en plus rares. C'est pour cette raison qu'il est important de détecter au mieux leur occurrence, au plus tôt possible dans la ligne de production. Une analyse quantitative n'est donc pas essentielle et seule une mesure qualitative répétable et stable dans le temps est suffisante pour justifier une implémentation durant le parcours de production. C'est pour cette raison que la MacroPL est un outil proposé ici comme un moyen de détection qualitative de zones où la durée de vie et la longueur de diffusion des porteurs de charges est affectée.

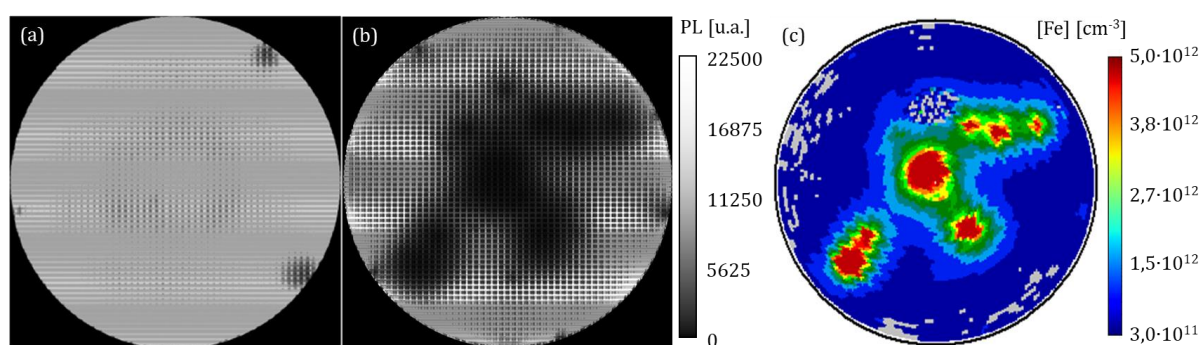


Figure 2 : Mesures MacroPL effectuées sur une plaque de production (a) non contaminée et (b) contaminée. (c) cartographie SPV de la plaque contaminée

La Figure 2 ci-dessus présente des clichés MacroPL obtenus sur deux plaques de production mesurées après la même étape de production FEOL, juste après la formation des STI. Le wafer mesuré sur la Figure 2 (a) n'est pas contaminé tandis que celui présenté sur la Figure 2 (b) a été involontairement contaminé au fer, ce qui est confirmé par la cartographie SPV de la Figure 2 (c). À cette étape de fabrication, la profondeur de champ et l'excitation laser intrinsèques à la méthode de mesure permettent de visualiser le signal de PL provenant du dispositif fabriqué, ainsi que des zones sous-jacentes. En intégrant des étapes de production supplémentaires, la sensibilité de la MacroPL au volume et à la face arrière a tendance à diminuer avec les phénomènes ajoutés. Il est donc intéressant de trouver le bon compromis entre la détectabilité des contaminants et le nombre d'étapes de fabrication à risque en testant les plaques à différents niveaux d'intégration des dispositifs. Par ailleurs, pour être détectés par la PL, les contaminants métalliques doivent avoir été diffusés dans le Si et activés électriquement. Dès lors, un budget thermique antérieur à la mesure est nécessaire au moment du choix de l'étape d'inspection.

La présence d'un motif à la surface de la plaque peut poser un problème de quantification de la longueur de diffusion par SPV. En effet, les motifs formés peuvent significativement accroître les recombinaisons de surface, ce qui impacte l'estimation de la longueur de diffusion dans le volume. En particulier, les mesures SPV sont optimisées pour des mesures sur substrat p- avec une couche de SiO_2 en surface. Une étape d'implantation ou l'utilisation d'un diélectrique différent faussent alors également les mesures SPV. La cartographie de la Figure 2 (c) a donc été obtenue en retournant la plaque et en mesurant par la face arrière. Pour cette raison, les wafers de production mesurés en SPV ne peuvent pas ensuite réintégrer la ligne de production, ce qui accroît l'intérêt de la MacroPL qui, en plus d'être non invasive, propose une mesure plus rapide et mieux résolue spatialement. Enfin, les mesures MacroPL ont l'avantage de pouvoir être faites dans n'importe quel régime de bande tandis que la SPV requiert une surface en déplétion, ce qui n'est pas le cas à toutes les étapes de fabrication.

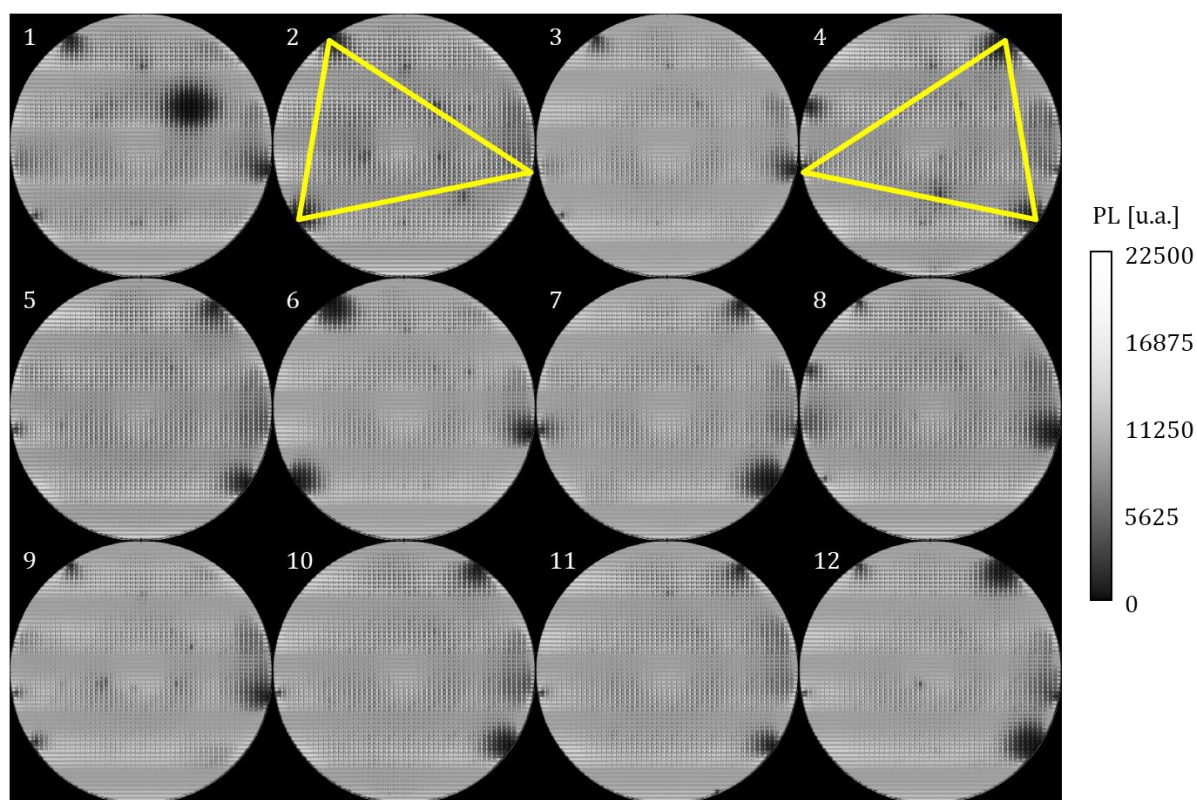


Figure 3 : Cartographies MacroPL de 12 plaques d'un lot de production

La Figure 3 propose les clichés MacroPL d'un ensemble de douze plaques d'un même lot de production, mesurés à la même étape que les wafers de la Figure 2. En plus de présenter une signature triangulaire récurrente en bord de plaque, certains clichés montrent des zones sombres supplémentaires, suggérant une contamination locale involontaire lors de leur fabrication. En la circonstance, il est important de rappeler que ces zones peuvent également être provoquées par des fluctuations locales des paramètres de surface. Avec la MacroPL, il est difficile de différencier les effets de passivation de la contamination, ce qui a déjà été abordé dans le chapitre 4 et sera discuté dans un cadre applicatif dans la partie suivante (2.2).

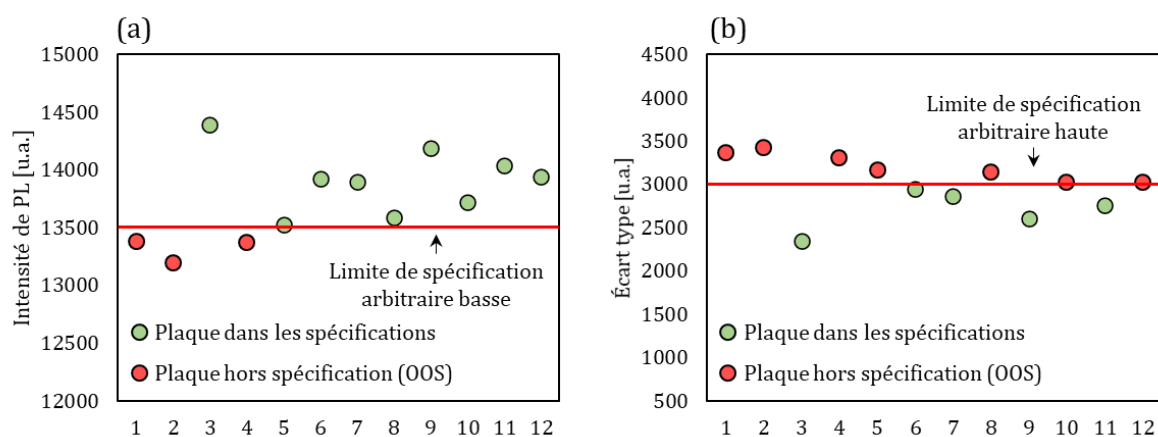


Figure 4 : Intensité de PL moyenne (a) et écart type (b) des clichés MacroPL des 12 plaques présentées sur la Figure 3

Une première solution pour détecter les événements de contamination en ligne de production grâce à la MacroPL est le contrôle du signal de PL moyen mesuré ou de son écart type. Le signal de PL moyen permet de s'affranchir des effets locaux qui peuvent être négligeables et de se focaliser sur des variations plus globales entre différentes plaques tandis que l'écart type illustre les variations intraplaques. Cette stratégie n'a pas été développée lors de cette thèse, mais a été implémentée et testée par un autre membre de l'équipe de métrologie au cours de travaux transverses. La Figure 4 présente les mesures d'intensité de PL moyennes et d'écart types pour les douze plaques de la Figure 3. La mise en place de limites de spécification sur l'un ou l'autre de ces paramètres mesurés pourrait alors permettre de détecter les wafers hors spécification (OOS) qui imagent un éventuel problème dans la ligne de production. Ici les limites de spécification ont été placées arbitrairement pour illustrer cette discussion. Les points « verts » correspondent alors aux plaques qui rentrent dans ces limites tandis que les points « rouges » correspondent aux plaques OOS. Dans les faits, ces limites ne sont définies qu'après une étude statistique significative sur de nombreuses références non contaminées qui entrent dans les spécifications de la production.

Même si elle peut permettre de détecter des événements de contamination, une étude globale du signal de PL implique l'abandon de la composante spatiale qui pourrait être tout aussi intéressante et permettre des comparaisons plus locales avec les tests électriques effectués en fin de ligne de production. La difficulté principale réside en l'estimation de la dangerosité des taches détectées pour les dispositifs fabriqués. Si la contamination est positionnée profondément dans le substrat de Si, hors de la zone active des dispositifs, elle sera tout de même détectée en MacroPL, sans pour autant impacter leur fonctionnement. On parle alors de défauts cosmétiques. En particulier, les substrats SOI peuvent isoler physiquement le volume du Si de la zone active des dispositifs pour certains contaminants. Leur contamination n'est alors pas risquée pour le produit, mais révèle tout de même un problème de propreté au niveau des étapes de production antérieures. Les variations de PL liées aux charges de surface sont également considérées comme des défauts cosmétiques et, dans l'idéal, devraient être exclues des zones dangereuses. C'est pour les raisons citées précédemment qu'il serait intéressant de différencier les zones réellement contaminées des défauts cosmétiques.

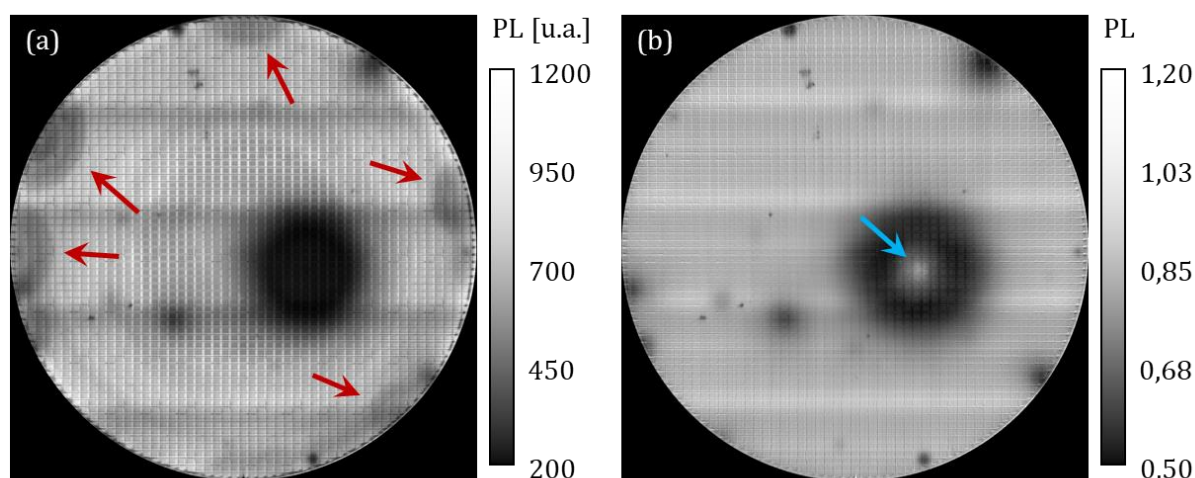
2.2. Différenciation des contaminants impactants et des défauts cosmétiques

2.2.1. Différenciation par photoactivation

Une première piste pour différencier les zones contaminées au fer des autres métaux et des effets de potentiel de surface réside dans le protocole expérimental décrit dans le chapitre précédent (Ch.4 4.3). Grâce à une photoactivation faite directement sur l'équipement de PL, il est possible d'identifier les zones altérées par le flux lumineux, et donc potentiellement contaminées avec des atomes de fer. Non seulement ce processus expérimental fonctionne sur des plaques sans motif, mais également sur des wafers de production comme le montre la Figure 5.

En plus de localiser les zones contaminées au fer (taches noires sur la Figure 5 (b)), cette figure nous présente deux effets supplémentaires qui n'avaient pas été traités dans le chapitre 4 :

- La Figure 5 (a) correspond au cliché de MacroPL initial avant photoactivation. Sur ce dernier, des flèches rouges permettent d'identifier des zones en bord de plaque qui disparaissent sur la Figure 5 (b) correspondant au rapport des intensités PL avant et après photoactivation. Par conséquent, ces zones ne sont pas contaminées au fer, mais suggèrent la présence d'un autre contaminant ou d'effets de surface.
- Sur la Figure 5 (b) une flèche bleue signale une zone où l'intensité de PL n'a pas ou très peu évolué au centre d'une tache de contamination. Cette zone est tellement contaminée que l'intensité de PL initiale est déjà très faible. La photoactivation faite en MacroPL n'est alors pas suffisante pour augmenter significativement la durée de vie des porteurs de charge et donc le signal de PL.



- Pas de variation de la PL après photoactivation
- Zone très contaminée (photoactivation insuffisante)

Figure 5 : Cliché MacroPL d'une plaque de production contaminée avant photoactivation (a) et rapport d'intensité des clichés avant et après photoactivation (b)

La MacroPL seule utilisée de manière détournée est donc suffisante pour détecter qualitativement des zones contaminées au fer sur plaques de production. Une évolution de ce protocole de mesure et la fabrication d'un nouvel équipement pourrait alors permettre une détection optimisée voire quantitative de la contamination fer. Les nouvelles applications et équipements qui pourraient alors en découler sont les suivants :

- Un module de photoactivation optimisé pourrait être intégré dans un équipement de PL. De cette façon, les zones sans variation illustrées par la flèche bleue sur la Figure 5 (b) seraient moins fréquentes.
- L'utilisation d'un équipement de μ PCD (Microwaved Photo-Conductance Decay) pour calibrer le signal de PL à une étape de fabrication donnée permettrait de mesurer des durées de vie et de remonter à une mesure quantitative de la concentration de fer dans le substrat (Ch.2 P2 3.2.4).
- De manière plus invasive, un module Corona pleine plaque ajouté à l'équipement de PL pourrait permettre d'homogénéiser les potentiels de surface en face avant et donc d'isoler les inhomogénéités liées aux charges locales en surface. Ce module pourrait également permettre de positionner les wafers dans les régimes d'accumulation ou de forte inversion afin d'optimiser la sensibilité de la technique à la contamination volumique et, par la même occasion, optimiser la capacité de photoactivation de la MacroPL. Les décharges Corona pleine plaque ne sont néanmoins possibles qu'après une étape de dépôt pleine plaque, avant les procédés de lithographie ou de planarisation mécano-chimique.
- Pour optimiser la sensibilité de la MacroPL au signal de PL provenant des dispositifs, la profondeur de champ du système de détection pourrait être réduite, voire devenir un paramètre de mesure en modifiant le système optique de capture du signal et en ajoutant des lentilles par exemple. La profondeur de champ actuelle reste tout de même intéressante pour identifier les chutes de durée de vie dans l'intégralité du volume.
- Au lieu de poser les plaques à mesurer sur une plateforme de mesure, ces dernières pourraient être tenues par leur bord EG (« Edge Grip »). De cette façon, les plaques pourraient être retournées et mesurées de façon non invasive à la fois en face avant et en face arrière. Il serait ainsi possible de s'affranchir de certains effets de charges en surface et des fluctuations liées au motif de lithographie. De plus, l'EG permettrait de retirer les effets réfléchissants liés à la plateforme de mesure et donc de potentielles zones récurrentes d'intensité variable sur les clichés MacroPL.
- De manière plus globale, l'ajout d'une sonde de Kelvin pour la mesure du potentiel de surface et de barrière servirait à repérer les inhomogénéités des états de surface impactants le signal de PL.

2.2.2. Différentiation à l'aide de l'intelligence artificielle

Une seconde piste pour différencier les défauts cosmétiques des contaminants pouvant dégrader les dispositifs est liée à des travaux menés par T. Alcaire [5.1.] également dans l'équipe de métrologie de STMicroelectronics. Pour un produit et une étape de mesure donnés, il est possible d'identifier des signatures en MacroPL qui n'ont pas d'impact sur le rendement des dispositifs (Figure 6 (a)). Si ces signatures étaient détectées et isolées, il serait alors possible d'ignorer leur contribution au signal de PL. Les autres variations de PL pourraient alors être classifiées comme des signatures atypiques avec des éventuels impacts sur le fonctionnement des dispositifs.

Cette approche se nomme R-CNN (Regional-Convolutional Neural Network) et correspond à un traitement d'image par intelligence artificielle permettant de détecter et classifier des objets contenus dans une image. L'entraînement du réseau neuronal se fait alors par l'identification et la classification manuelle des défauts sur les images MacroPL. Le programme est ensuite capable

de détecter et classifier les défauts par lui-même en les positionnant spatialement sur les wafers mesurés. Un exemple de détection R-CNN est disponible sur la Figure 6 (b) et la Figure 6 (c). Les zones rouges, bleue et la zone violette sont alors considérées comme connues et sans impact sur le rendement, tandis que les zones vertes et la zone jaune sont classifiés comme atypiques.

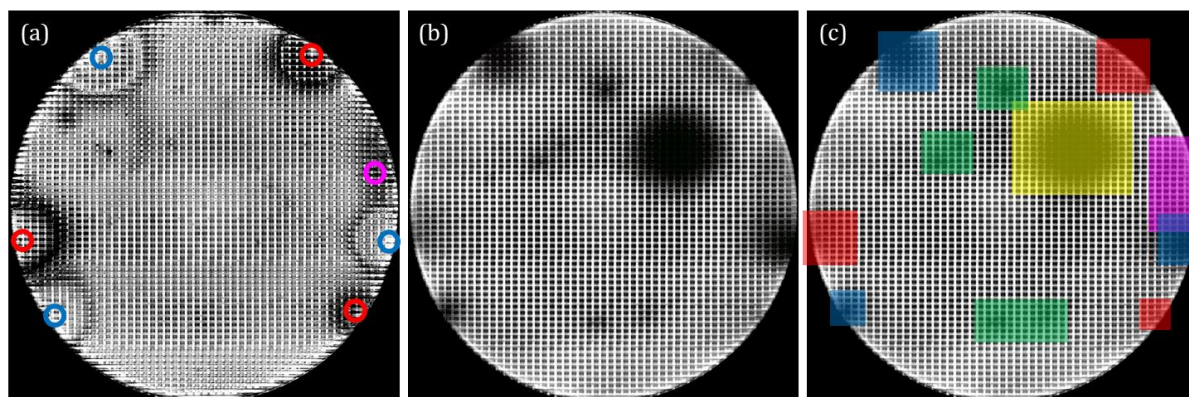


Figure 6 : (a) superposition d'un grand nombre de clichés MacroPL afin d'identifier des signatures redondantes. Cliché MacroPL d'une plaque présentant des taches noires (b), et détection et classification des taches par R-CNN (c)

Le R-CNN peut être fait directement sur l'image MacroPL, mais également être combiné avec l'approche du paragraphe précédent pour détecter spécifiquement le fer diffusé dans les substrats. Que ce soit grâce à une photoactivation ou l'utilisation du R-CNN, il reste tout de même compliqué pour la MacroPL actuellement de différencier les phénomènes de surface des réels effets liés à la contamination métallique. Sa mise en œuvre facile et rapide et sa forte sensibilité à la durée de vie des porteurs de charge demeurent néanmoins ses points les plus forts et peuvent justifier une implémentation en ligne de production.

2.3. La détection en ligne de contaminants métalliques avec la PL

Le Tableau 1 conclue cette première partie en donnant quelques recommandations pour l'utilisation de la PL dans l'objectif de détecter des contaminants métalliques dans le Si.

Thème	Commentaire
Imagerie ou spectroscopie	À température ambiante, les défauts formés par les contaminants métalliques ne sont généralement pas radiatifs. Seule varie la recombinaison principale du Si avec la durée de vie des porteurs de charges. L'imagerie est donc à privilégier pour obtenir une information spatiale résolue que la spectroscopie ne peut pas fournir.

Longueur d'onde d'excitation et profondeur de champ	<p>La longueur d'onde d'excitation et la profondeur de champ doivent être en accord l'une avec l'autre :</p> <ul style="list-style-type: none"> - Pour une étude surfacique, il vaut mieux privilégier les faibles longueurs d'onde (514 nm, 532 nm, 638 nm) et les profondeurs de champ dans le même ordre de grandeur que la profondeur de pénétration du laser (1,3 μm, 3,2 μm) avec des systèmes optiques optimisés. - Pour des études volumiques, il vaut mieux privilégier de plus fortes longueurs d'onde (808 nm) qui excitent plus profondément le Si (12,6 μm). La profondeur de champ n'a alors pas besoin d'être limitée et peut englober l'intégralité de l'épaisseur des échantillons mesurés.
Puissance d'excitation	<p>L'idéal est de sélectionner une puissance d'excitation qui offre un bon compromis entre temps de mesure et rapport signal/bruit. Dans un cadre industriel, les structures de mesures sont limitées en taille et nécessitent de fortement exciter les plaques de Si pour obtenir un signal exploitable. Un compromis doit tout de même être trouvé pour éviter les effets de photoactivation des contaminants.</p>
Photoactivation	<p>Pour séparer les paires Fe-B par photoactivation grâce à la PL, il faut utiliser des puissances d'excitation et des temps d'exposition importants. Attention tout de même à éviter d'échauffer localement le Si qui pourrait alors se retrouver dans une gamme de températures favorable à la recombinaison des paires Fe-B. Grâce à l'équation (2.2), on peut estimer qu'il ne faudrait pas dépasser un flux de $5 \cdot 10^{22}$ photons $\text{s}^{-1} \text{cm}^{-2}$, correspondant à un échauffement de 20°.</p>
Étape de fabrication	<p>La PL est une technique qui n'est plus sensible au substrat de Si à partir du moment où des matériaux réfléchifs ou des matériaux qui jouent un rôle d'écran sont déposés en surface. Il est typiquement inutile de mesurer les plaques après les premiers dépôts de Si polycristallin par exemple. Pour impacter le signal de PL, les contaminants doivent être électriquement actifs et donc avoir été diffusés dans le Si. La MacroPL doit donc être faite au minimum après la première étape de recuit suivant l'étape de fabrication suspectée.</p>

Dopage et type de substrat	<p>La PL peut être effectuée sur tout type de substrat afin de détecter de la contamination métallique (SOI, p-, p+, n-, n+). Le dopage du substrat influe sur le régime d'excitation et donc sur le signal de PL mesuré. Il est donc important de vérifier son homogénéité.</p> <p>Sur substrat SOI, le risque est de détecter des phénomènes isolés de la zone active des dispositifs. Il vaut alors mieux adapter la longueur d'onde d'excitation et la profondeur de champ pour une étude davantage surfacique.</p> <p>Pour détecter spécifiquement du fer, un dopage p au bore est nécessaire. Une sur-implantation d'atomes donneurs (dopage n) sur une plaque dopée au bore annihile également les liaisons électrostatiques possibles entre le fer et le bore.</p>
Contaminants accessibles	<p>Toutes les impuretés qui forment de façon directe ou indirecte des niveaux énergétiques dans la bande interdite du Si peuvent avoir un impact plus ou moins significatif sur la durée de vie des porteurs de charge. Ce sont ces fluctuations de durée de vie qui sont détectées en PL. Dès lors, tous les métaux de transition introduits dans la maille du Si peuvent être détectés par la PL de façon non spécifique sans sélectivité. Seuls le fer et le chrome présentent un comportement singulier avec les atomes de bore et sont identifiables parmi les autres contaminants.</p>
Limite de détection	<p>La limite de détection dépend du signal et donc de l'état des bandes et de la vitesse de recombinaison des porteurs en surface. Pour la plupart des contaminants, leur limite de détection n'a pas été établie jusqu'à présent. Des concentrations de fer aussi basses que 10¹⁰ cm⁻³ ont néanmoins déjà pu être observées grâce à la PL.</p>
Amélioration de la sensibilité	<p>Des décharges Corona pleines plaques peuvent être utilisées pour positionner l'intégralité de la surface des wafers dans le régime d'accumulation ou de forte inversion et améliorer la sensibilité de la PL à la contamination métallique. Ces dépôts d'ions chargés sont néanmoins invasifs.</p>
Temps de mesure	<p>Une acquisition MacroPL seule dure en moyenne 6 min par plaque. Une double acquisition avec photoactivation dure en moyenne 15 min par plaque.</p>
Automatisation du traitement des données	<p>Des algorithmes ou des outils d'intelligence artificielle performant peuvent être utilisés automatiquement pour isoler les zones d'intérêt et contrôler les variations du signal de PL.</p>

Tableau 1 : Directives et recommandations pour la détection de contamination métallique avec la PL

3. APPLICATIONS DE LA PL AU CONTRÔLE DE LA PASSIVATION EN LIGNE DE PRODUCTION

3.1. Le support de la PL à la R&D

Les deux applications identifiées dans cette partie sont davantage centrées autour de la R&D que de la production en tant que telle. En effet, les variations de qualité de passivation lors d'expériences de R&D sont généralement plus importantes que sur produit mature et permettent alors d'observer des variations de PL significatives. Nous ne rejetons tout de même pas la possibilité d'un contrôle en ligne de production. Les recommandations associées sont données dans le paragraphe 3.2.

3.1.1. Dégradation des conditions de passivation par les procédés plasma

Cette première application découle d'une partie des travaux menés par Y. Sacchetti au cours de sa thèse [5.2.]. Son objectif était d'identifier les conséquences de procédés plasma sur les paramètres de passivation et le courant d'obscurité de dispositifs FSI.

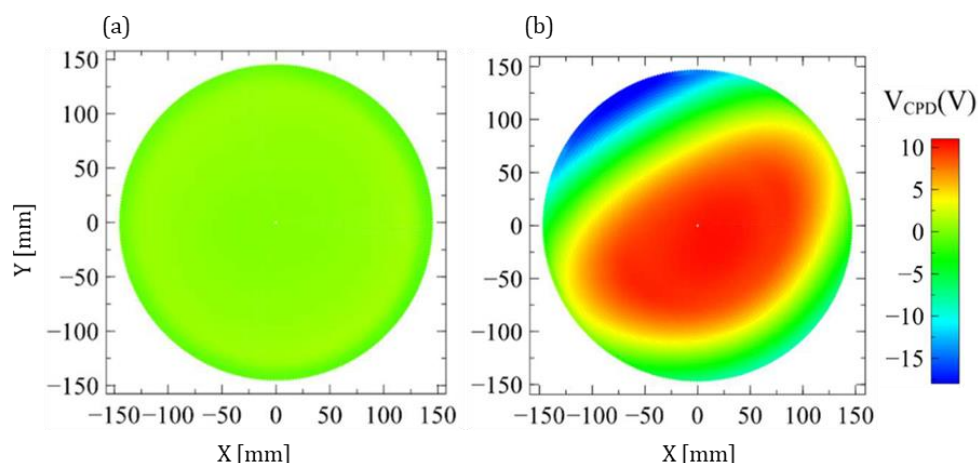


Figure 7 : Cartographies des potentiels de surface avant (a) et après (b) endommagement par des procédés plasma sur une plaque passivée par une multicouche Oxyde-Nitride [5.2.]

La Figure 7 présente les cartographies des potentiels de surface, avant et après exposition à un plasma, d'une plaque sur laquelle a été déposée une multicouche diélectrique « ON » (Oxyde Nitride) composée d'un SiO_2 (10-50 nm) et d'un SiN (50 nm). Le procédé plasma rend non seulement les potentiels de surface inhomogènes, mais augmente significativement leur dispersion. Ces variations des propriétés de surface impactent localement le signal de PL mesuré sur cette même plaque. Une cartographie des intensités locales est présentée sur la Figure 8 (a).

La Figure 8 (b) propose une corrélation entre le signal de PL et le potentiel de barrière V_{sb} , mesurés sur cette multicouche « ON » grâce à l'équipement FAaST décrit dans la seconde partie du chapitre 2 (Ch.2 P2 2.2.1). Le résultat obtenu est très proche de ce qui a déjà été présenté dans le chapitre 3 où le signal de PL est maximum en accumulation et en forte inversion et minimum en déplétion et au seuil d'inversion. Dès lors, les inhomogénéités de passivation formées à la suite d'une exposition plasma peuvent être identifiées en PL. Il n'est cependant pas possible de différencier l'accumulation de la forte inversion.

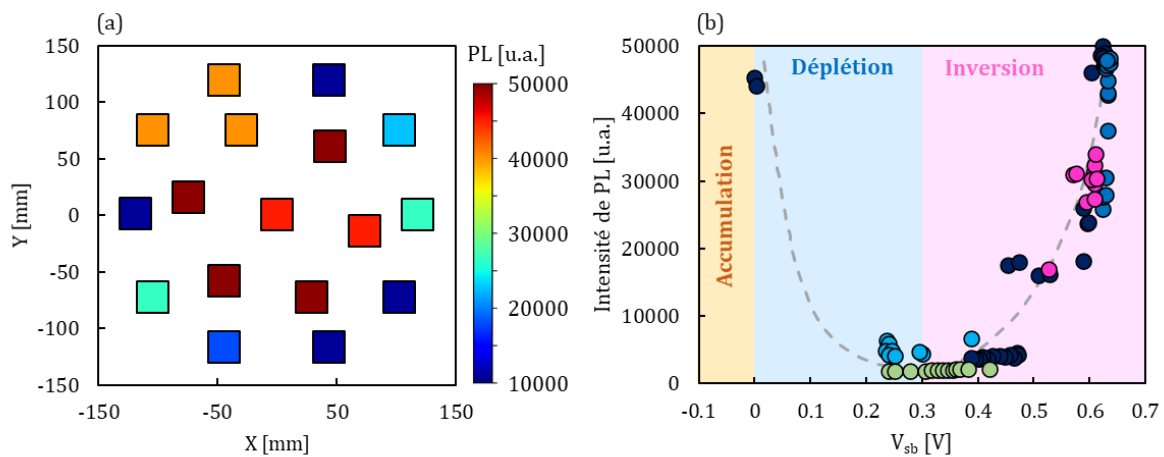


Figure 8 : (a) Signal de PL mesuré sur la plaque présentant la multicouche de passivation « ON » après exposition au plasma et (b) PL en fonction du potentiel de barrière [5.2.]

La multicouche « ON » a été intégrée à la surface de la zone photo-active de dispositifs de capteur d'image FSI en combinaison avec une couche d'oxyde supplémentaire de 500 nm. On parle alors d'empilement « ONO ». Des mesures électriques sur produit final donnent le courant d'obscurité des pixels (I_{dark}) en fonction de leurs positions radiales sur la plaque. Les variations de ce dernier coïncident avec les variations du total des charges dans le diélectrique Q_{tot} , ce qui suggère que le courant d'obscurité est causé principalement par le régime de bande de la surface du photodétecteur.

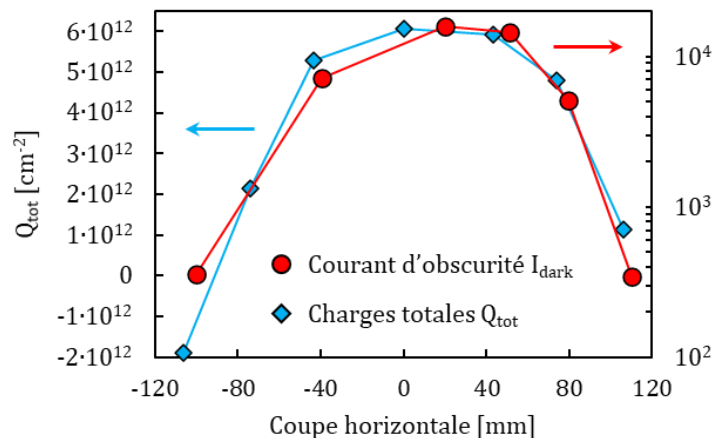


Figure 9 : Mesure sur coupe horizontale des charges totales et du courant d'obscurité sur des produits FSI intégrant la multicouche de passivation « ONO » [5.2.]

En effet, les procédés plasma viennent imposer des charges supplémentaires dans le diélectrique, ce qui modifie le potentiel de surface et le régime de bande dans lequel se trouvent les wafers. La réduction de passivation par effet de champ qui peut être engendrée localement provoque une augmentation du courant d'obscurité. Dans cette application, les variations de I_{dark} sont liées essentiellement aux charges dans le diélectrique. Du point de vue de la PL, cela revient à se déplacer sur une courbe PL-V du même type que celle de la figure 8 (b). Ici, la PL et le I_{dark} sont donc intimement liés l'un avec l'autre et la PL peut être utilisée pour prédire indirectement

des augmentations de courant d'obscurité par la dégradation des processus de passivation de surface.

3.1.2. Remplacement des tranchées d'isolation capacitives (CDTI) par des diélectriques chargés

L'intérêt des CDTI en microélectronique a été présenté précédemment dans ce manuscrit (Ch. 1 3.2.1). Grâce à l'application d'un potentiel, le régime de bandes du Si à l'interface avec le CDTI peut être positionné au choix en accumulation ou en forte inversion, en fonction du type de pixel fabriqué. Même si cette méthode est très efficace pour passiver électriquement l'interface et réduire le courant d'obscurité, elle est énergivore et accroît la consommation des dispositifs. Une alternative suggérée dans la thèse de T. Dalleau [5.3.] est le remplacement du polysilicium par un diélectrique suffisamment chargé pour que la passivation par effet de champ accède aux niveaux de passivation que peuvent atteindre les CDTI.

Les travaux de T. Dalleau se basent sur la fabrication de pixels de type P, où le porteur d'intérêt pour la conversion des photons en signal électrique est le trou. Le diélectrique utilisé pour remplacer le polysilicium doit donc être chargé positivement. C'est le SiN qui a été choisi pour jouer ce rôle. Les schémas des tranchées d'isolation CDTI et DTI Nitruré sont présentés sur la Figure 10.

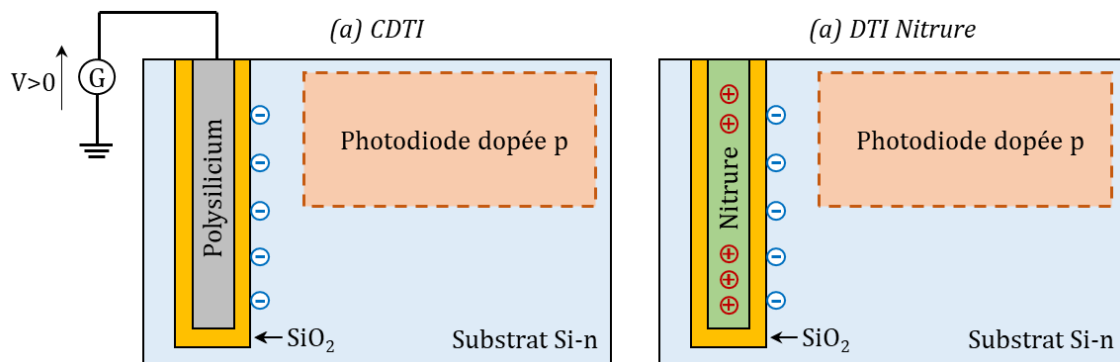


Figure 10 : Schéma d'une tranchée d'isolation CDTI (a) et d'un DTI nitruré (b) de pixels de type P

La Figure 11 présente les images μ PL obtenues avec le filtre B2B sur trois matrices de pixels BSI. Sur les matrices (b) et (c), le CDTI a été remplacé par deux SiN générés de façons suffisamment différentes pour être différenciés par les dénominations DTI nitrure 1 et 2. Le nitrure 1 a été généré grâce au précurseur HCD (hexachlorodisilane) et le nitrure 2 grâce au précurseur DCS (dichlorosilane). Le résultat principal à extraire de cette figure est l'intensité de PL provenant du Si proche des tranchées d'isolation. Sur la matrice (a), le signal de PL provenant des CDTI est inférieur à celui provenant de la photodiode tandis que sur les matrices (b) et (c), les DTI nitrurés émettent davantage de signal que la photodiode. Le signal de PL de la matrice (c) est également plus fort que celui de la matrice (b), ce qui suggère une meilleure passivation de l'interface DTI/Si avec le nitrure 2. Il est important de préciser qu'aucune tension n'est appliquée aux CDTI lors de la mesure μ PL. L'efficacité de passivation n'est donc pas représentative du fonctionnement réel des dispositifs sous polarisation et la comparaison du signal de PL n'est pas valide. Dans les conditions normales de fonctionnement, la très bonne passivation induite par les CDTI impliquerait alors un signal de PL plus important et supérieur à celui des DTI nitrurés.

Afin d'exploiter plus facilement le signal provenant des images μ PL, il est intéressant de générer l'histogramme du signal de PL mesuré sur le réseau de pixels, comme proposé par la Figure 12 (a). Le paramètre d'intérêt sur ces courbes est le positionnement en intensité du pic. Ainsi, le signal de PL plus élevé de la matrice (c) est plus facilement identifié. Si le signal de PL était significativement différent entre le centre de la photodiode et le Si proche des tranchées d'isolation, les histogrammes présenteraient deux pics distincts qui pourraient être étudiés indépendamment. Une meilleure résolution spatiale pourrait également aider à la différenciation des photodiodes et des DTI. Les limites de résolution induites par la diffusion latérale des porteurs photogénérés ne permettent cependant pas de descendre plus bas que la résolution proposée par le système de μ PL.

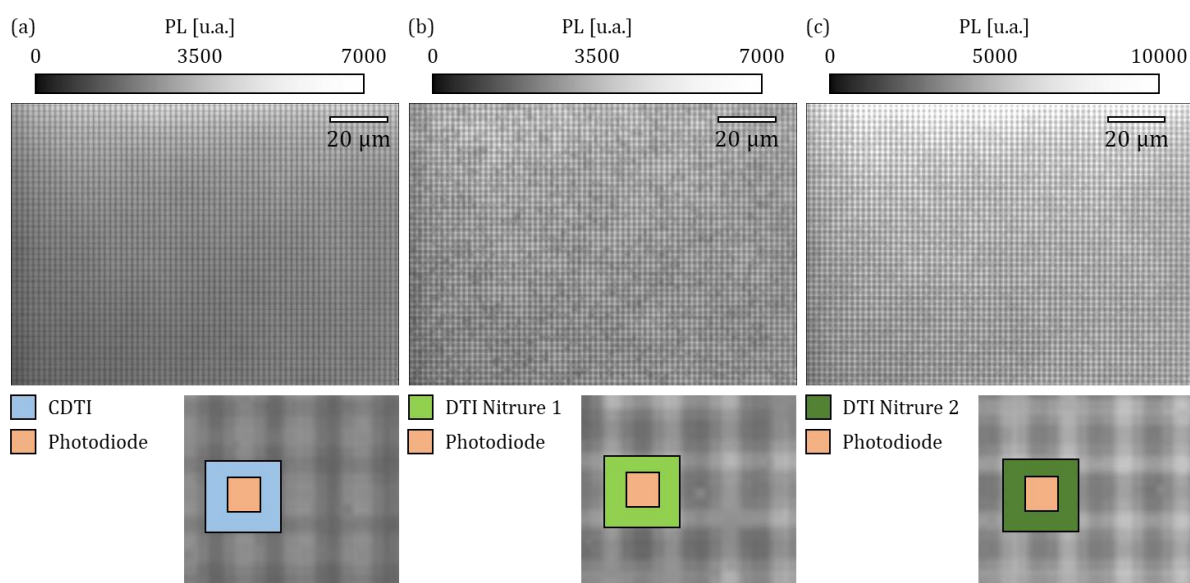


Figure 11 : Imageries μ PL B2B effectuées sur une matrice de pixels composée de CDTI (a) et de matrices de pixels composées de deux DTI nitrurés différents (b)(c)

La Figure 12 (b) présente les courants d'obscurité mesurés sur les dispositifs finaux incorporant les matrices de pixels de la Figure 11. Cette fois-ci, les dispositifs composés d'un CDTI sont testés dans leurs conditions normales de fonctionnement. Le courant d'obscurité mesuré est alors très faible en comparaison aux dispositifs composés de DTI nitrurés. Le total des charges dans ces derniers n'est donc pas suffisant pour atteindre le même niveau de passivation que les CDTI sous tension.

L'intérêt principal de cette étude réside dans la corrélation entre le courant d'obscurité des pixels (b) et (c) et le signal de PL mesuré : les pixels incorporant le DTI nitrure 2 présentent, en l'occurrence, le plus haut signal de PL et le plus faible courant d'obscurité. Ces deux paramètres corréleront également avec une plus faible densité de défauts d'interface et une plus grande quantité de charges positives, respectivement représentées sur la Figure 12 (c) et la Figure 12 (d). Ces deux derniers paramètres ont été mesurés par COCOS sur des plaques complémentaires sans dispositif avec seule la couche de diélectrique déposée en surface.

La μ PL ne semble pas cohérente pour qualifier des interfaces de type CDTI qui nécessitent l'application d'une tension pour révéler leur potentiel de passivation. C'est néanmoins dans des applications comme celle présentée dans cette partie que le potentiel de la PL prend tout son sens. En effet, il a été montré dans le chapitre 3 que des dégradations de qualité de passivation

entraînaient généralement une baisse du signal de PL. Les autres paramètres étant constants, l'augmentation du courant d'obscurité entre les nitrures 1 et 2 est essentiellement justifiée par une passivation de moins bonne qualité de l'interface que la PL semble capable de détecter. Pour s'assurer de ce dernier point, il serait intéressant de récupérer les clichés μ PL de la matrice (a) avec les CDTI sous tension. Ce n'est néanmoins pas possible avec l'équipement disponible en salle blanche.

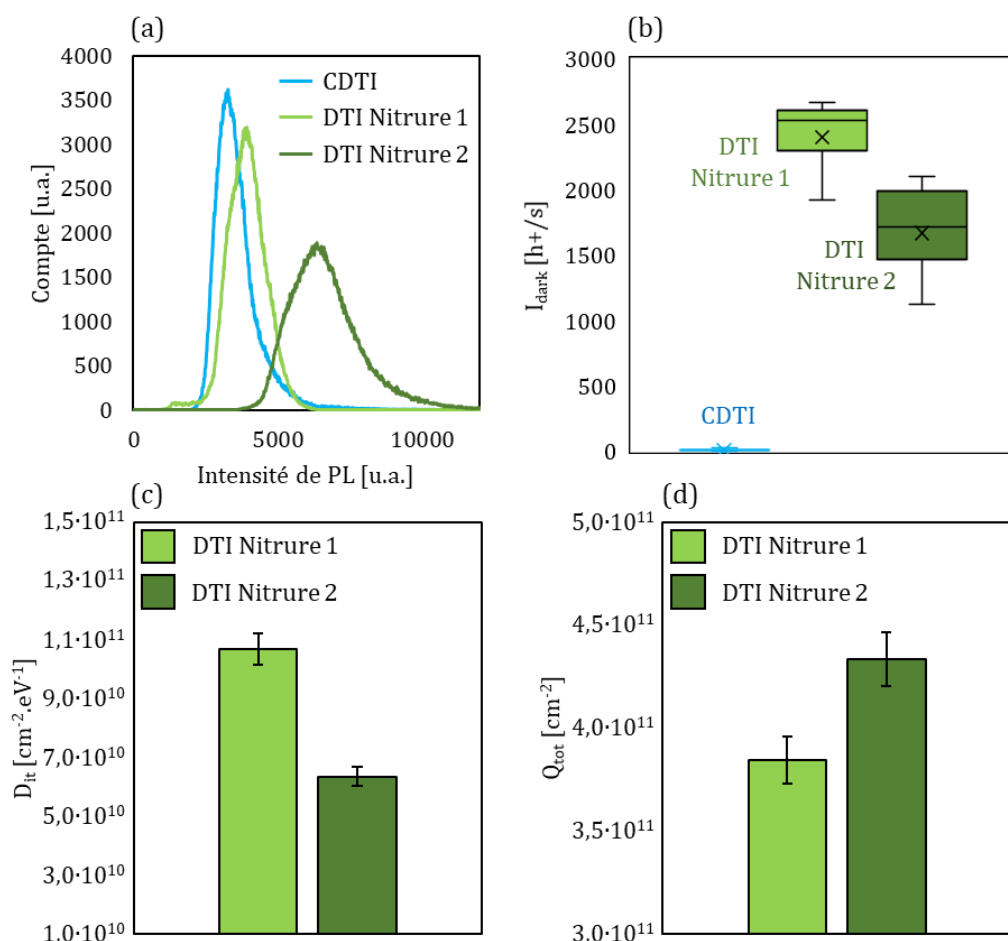


Figure 12 : Histogrammes du signal μ PL mesuré dans les matrices de pixels (a). Courant d'obscurité des pixels (b). Densité de défauts à l'interface SiN/Si (c) et charges totales dans le SiN (d)

Le cas des DTI nitrurés propose un premier exemple de remplacement du CDTI pour des pixels de type P où la PL semble sensible aux variations de la qualité de passivation. Le remplacement des CDTI par des diélectriques chargés est donc une application à fort potentiel qui pourrait, à terme, utiliser la PL pour qualifier en ligne de production la qualité de passivation de l'interface alors formée.

3.2. Le contrôle en ligne de la qualité de passivation avec la PL

Le Tableau 2 conclue cette seconde partie en donnant quelques recommandations pour l'utilisation de la PL dans l'objectif de contrôler en ligne de production la qualité de passivation des interfaces.

Thème	Commentaire
Imagerie ou spectroscopie	<p>L'imagerie de PL peut être effectuée n'importe où sur les plaques à caractériser, quel que soit le motif présent en surface et donc directement dans les matrices de pixels. Sa résolution spatiale est néanmoins limitée par diffusion latérale des porteurs photogénérés et l'observation dans l'IR.</p> <p>La spectroscopie de PL peut nécessiter des structures de test adaptées pour s'affranchir des artefacts provoqués par les motifs en surface. Pour certaines applications, les mesures SPL sont néanmoins possibles dans les matrices de pixels.</p> <p>La technique à privilégier dépend également du positionnement de l'étape de mesure dans la ligne de production et des protocoles associés aux équipements (FEOL / BEOL).</p>
Longueur d'onde d'excitation et profondeur de champ	<p>Le contrôle de la passivation est une inspection essentiellement surfactive. Il est alors mieux de privilégier les faibles longueurs d'onde (514 nm, 532 nm, 638 nm) combinées avec des profondeurs de champ dans le même ordre de grandeur que la profondeur de pénétration des lasers (1,3 μm, 3,2 μm), optimisées par le système optique de mesure.</p>
Puissance d'excitation	<p>Pour éviter les chutes du signal de PL à forts potentiels de surface positifs et négatifs (accumulation et forte inversion) à cause des phénomènes Auger prépondérants, il est plus intéressant d'utiliser des faibles puissances d'excitation, tout en maintenant un rapport signal/bruit qui offre un bon compromis avec le temps d'acquisition.</p>
Étape de fabrication	<p>Afin d'éviter tout effet indésirable, le contrôle de la passivation d'une interface est plus intéressant juste après l'étape concernée de génération du diélectrique ou après une étape postérieure qui pourrait l'impacter. Pour les capteurs d'images CMOS, il n'est plus possible de mesurer un signal de PL après le dépôt des filtres colorés ou des microlentilles si elles filtrent les longueurs d'onde d'intérêt. Les contacts métalliques des dispositifs FSI impactent également le signal de façon localisée. C'est pour cette raison que les dispositifs BSI sont mieux adaptés pour être caractérisés en PL.</p>
Dopage et type de substrat	<p>La PL peut être effectuée sur tout type de substrats afin de contrôler la qualité de passivation (SOI, p-, p+, n-, n+). Le dopage du substrat influe sur le régime d'excitation et donc sur le signal de PL mesuré. Il est donc important de vérifier son homogénéité.</p>

Sensibilité au D_{it}	La PL présente une sensibilité variable aux phénomènes de recombinaisons de surface et donc aux D_{it} en fonction du régime de bande dans lequel se positionne l'interface Si/diélectrique caractérisée : - Accumulation / forte inversion : sensibilité modérée. - Déplétion / faible inversion : forte sensibilité.
Sensibilité au Q_{tot}	La sensibilité de la PL au Q_{tot} est directement liée aux courbes PL-V qui dépendent essentiellement du diélectrique mesuré et de son épaisseur. Plus le Q_{tot} est élevé en positif ou négatif, plus le régime de bande induit est favorable à la passivation par effet de champ de l'interface.
Automatisation du traitement des données	Des outils peuvent être utilisés automatiquement pour isoler les zones d'intérêt et contrôler les variations du signal de PL. En particulier, il est possible d'isoler le signal provenant du Si proche des DTI.

Tableau 2 : Directives et recommandations pour le contrôle en ligne de la qualité de passivation avec la PL

4. CONCLUSION

Les applications présentées dans ce chapitre ont montré que la PL pouvait s'adapter pour traiter des problématiques davantage centrées sur la production et la R&D de dispositifs fabriqués en salle blanche de STMicroelectronics. Même si aujourd'hui aucune d'elles n'est officiellement implémentée pour un contrôle en ligne de production, ces travaux ont montré un potentiel certain qui pourra, dans le futur, permettre à cette technique de caractérisation, d'évoluer vers des utilisations industrielles.

D'un point de vue général, l'étude de PL sur silicium à température ambiante ne nécessite pas de connaître l'information énergétique des processus de recombinaisons radiatifs. L'imagerie de PL présente donc un intérêt supplémentaire par rapport à la spectroscopie mais nécessite des outils de traitement d'image complémentaires pour correctement interpréter les variations de signal identifiées.

La MacroPL en particulier a été présentée comme un outil significativement sensible à la contamination métallique de wafers de Si. Son désavantage principal réside dans la grande sensibilité de la PL aux phénomènes de passivation qui peuvent alors limiter la détection de zones contaminées de façon univoque. C'est notamment le développement de nouveaux modes de mesure et outils de traitement de données qui pourront fiabiliser la mesure du signal, isoler les zones d'intérêt et finalement justifier son intégration sur la ligne de production.

Dans ce chapitre, il a été montré dans un second temps le potentiel de la PL pour le contrôle de la qualité de passivation d'interfaces. Si la SPL nécessite des structures de test ou des zones sans motif suffisamment grandes pour que le signal puisse être exploité, la μ PL en particulier permet l'extraction locale du signal de PL au sein même des matrices de pixels. Ainsi, il est possible d'identifier des variations de signal à l'échelle micrométrique, dues à la passivation des tranchées d'isolation par exemple.

5. RÉFÉRENCES

- [5.1.] T. Alcaire, “Détection de la dérive de procédés pleine plaque par approche Deep Learning,” Thèse, LTM, Université de Grenoble, en cours.
- [5.2.] Y. Sacchetti, J.-P. Carrère, R. Duru, J.-P. Oddou, V. Goiffon, and P. Magnan, “CMOS image sensors and plasma processes: How PMD nitride charging acts on the dark current,” *Sensors*, vol. 19, no. 24, p. 5534, 2019.
- [5.3.] T. Dalleau, “Étude et optimisation d’un capteur d’images à collection de trous : réduction des tensions de fonctionnement et des dimensions du pixel PhotoGate” Thèse, INL, Université de Lyon, 2021.

CONCLUSION GÉNÉRALE

« Si rien n'a été prévu, alors qui sait ce qui peut arriver ? »

Philip Pullman, *La Mécanique du Diable*, 2015

Au cours de ces travaux de thèse, nous nous sommes intéressés à la technique de photoluminescence, introduite dans l'industrie microélectronique en tant que système de mesure qualitatif permettant d'imager les fluctuations de la durée de vie et de la longueur de diffusion des porteurs de charges dans le silicium. La technique de PL est présentée comme une technique de métrologie avec un intérêt certain pour le contrôle de dispositifs tout au long de la chaîne de production. Par exemple, les capteurs d'image CMOS présentent des enjeux importants concernant la qualité de la passivation et la présence de contaminants métalliques qui peuvent significativement dégrader leur fonctionnement par le biais de l'augmentation du courant d'obscurité. Le courant d'obscurité est un paramètre qui n'est accessible qu'en fin de chaîne de production. La PL apporte alors une première solution pour identifier des dérives lors des premières étapes de fabrication, ce qui pourrait permettre d'éviter de fortes pertes économiques liées à des dérives détectées très tard.

Dans un premier temps, il était important de présenter une vue d'ensemble du phénomène de PL à basse température et à température ambiante. En particulier, les conditions expérimentales de forte excitation, nécessaires à l'obtention d'un signal de PL exploitable avec les équipements industriels, introduisent des phénomènes de recombinaison additionnels qui sont généralement négligés à plus faible excitation. Nous avons donc pu introduire les phénomènes Auger et les phénomènes Auger assistés par SRH. Les premiers limitent essentiellement la durée de vie des porteurs tandis que les seconds nécessitent la présence d'états énergétiques dans la bande interdite du Si pour impacter significativement la durée de vie totale. En association avec les recombinaisons SRH standards, nous avons pu attester théoriquement de la sensibilité de la PL à la contamination métallique et à la vitesse de recombinaison de surface.

Nous nous sommes ensuite focalisés sur la sensibilité de la PL à la passivation de surface. Grâce à une première étude exploratoire, il a été montré qu'il n'était pas possible de corrélérer directement le signal de PL avec un seul des paramètres électriques permettant de qualifier la surface (D_{it} , Q_{tot} , V_{sb} , etc.). Afin d'étudier la sensibilité de la PL à ces paramètres de manière isolée, un nouveau mode de mesure a été développé en faisant intervenir le module Corona d'un second équipement industriel. Il a été ainsi possible de mesurer le signal de PL en fonction du potentiel de surface (PL-V) d'échantillons passivés. Grâce aux mesures PL-V, non seulement il a été montré la sensibilité de la PL au régime de bande dans lequel se positionne la surface du silicium (passivation par effet de champ), mais également la sensibilité de la PL à la densité de défauts d'interface (passivation chimique). En particulier, la dégradation de l'un ou l'autre de ces deux paramètres entraîne une chute du signal de PL, ce qui est un résultat très positif pour la considérer comme un outil de contrôle en ligne de la passivation. Un suivi de l'intensité de PL sur structure de test avec un empilement de diélectriques défini, pour une technologie BSI par exemple, pourrait alors être facilement implémenté et permettre un contrôle stable de la qualité de l'interface.

Afin d'appréhender les différents mécanismes de recombinaison de surface, un modèle phénoménologique a été développé. Il a permis de séparer les différentes contributions qui justifient cette sensibilité de la PL à la passivation suivant le régime de bande. Grâce à une modélisation plus approfondie, un modèle renforcé de la PL-V pourrait alors permettre d'extraire directement les paramètres de passivation qui sont aujourd'hui mesurées par COCOS. Par ailleurs cette dernière technique de caractérisation complémentaire s'est positionnée comme une

référence sans laquelle il n'aurait pas été possible d'aborder avec la PL les différentes problématiques de passivation. Un module μ Corona avec un dépôt d'ions sur une plus petite zone pourrait notamment permettre des mesures sur structures de test et donc des caractérisations PL-V directement en ligne de production.

À partir des premiers résultats, nous avons ensuite étudié l'impact de la contamination métallique sur le signal de PL. De manière générale, la présence de cette dernière réduit la durée de vie et la longueur de diffusion des porteurs dans le semi-conducteur, et donc le signal de PL. Qu'elle soit introduite dans le silicium par implantation ou par diffusion, la contamination métallique est généralement combinée à d'autres effets qui peuvent également faire varier le signal de PL. En particulier les procédés d'implantation introduisent des défauts structurels dans la maille cristalline du Si. S'ils ne sont pas totalement guéris, ces défauts entraînent également la réduction de la durée de vie des porteurs photogénérés et donc du signal de PL. Il n'est alors plus possible à température ambiante de différencier la contamination des défauts structurels. De manière connexe, l'introduction de contaminants métalliques peut modifier les paramètres de la surface, que ce soit le régime de bande, les défauts d'interface, ou en apportant des charges supplémentaires dans le diélectrique. On comprend ainsi que la contamination métallique et les effets de passivation agissent ensemble sur la durée de vie des porteurs de charges. Il est alors très difficile d'associer les fluctuations de la PL à l'un ou l'autre de ces phénomènes physiques. Une solution proposée lors de ces travaux est l'utilisation des mesures PL-V afin d'isoler les phénomènes de surface des phénomènes de volume du Si. Il a été ainsi montré que la sensibilité de la PL à la contamination métallique était significativement améliorée lorsque la surface est correctement passivée.

Enfin, le fer dans le silicium dopé au bore présente un comportement spécifique caractéristique qui le rend détectable parmi les autres contaminants métalliques. Un protocole expérimental a été développé afin de détecter le fer grâce à l'alternance entre des mesures d'imagerie de PL et une photoactivation des paires Fe-B avec cette même technique, utilisée de manière détournée. De cette façon, il est possible d'imager la contamination fer présente dans des wafers de Si avec une résolution spatiale supérieure aux équipements de SPV, limités par une sonde de taille millimétrique. Même si la limite de détection du fer par l'imagerie de PL est moins intéressante que celle du SPV, la PL permet la mesure sur des plaques produit avec un temps d'acquisition plus intéressant, ce qui la rend davantage compatible avec contraintes de la production.

Pour conclure ces travaux de thèse et proposer des perspectives à l'utilisation de la PL de manière industrielle, des applications davantage orientées vers la production ou la R&D ont été présentées. Même si aujourd'hui aucune d'elles n'est implémentée pour un contrôle en ligne de production, elles ont montré un potentiel certain qui pourra, dans le futur, permettre à cette technique de caractérisation, d'évoluer vers des utilisations industrielles.

L'imagerie de PL en particulier a été identifiée comme la technique la plus prometteuse à température ambiante par rapport à la spectroscopie de PL. En effet, la possibilité d'imager des plaques entières permet de visualiser des fluctuations du signal de PL et donc des effets localisés qui peuvent être associés à une variation des paramètres de durée de vie, que ce soit à cause de contaminants métallique, ou d'effets de surface. La procédure de détection de la contamination fer a également été validée comme fonctionnelle sur des dispositifs produits, ce qui accroît son

intérêt par rapport aux autres techniques plus invasives disponibles en salle blanche. D'un autre côté, l'imagerie à l'échelle microscopique présente l'avantage de permettre la mesure dans des structures de test ou bien directement dans les matrices de pixels. Quel que soit l'échelle d'imagerie utilisée, le développement en parallèle d'outils de traitement d'image performants apportera dans le futur un avantage significatif à l'extraction du signal d'intérêt.

ANNEXES

ANNEXE A – LES RECOMBINAISONS RADIATIVES À BASSE TEMPERATURE	189
1. RECOMBINAISONS BANDE A BANDE	189
2. RECOMBINAISONS BANDE – IMPURETE NEUTRE	190
3. RECOMBINAISONS DONNEUR – ACCEPTEUR	190
4. RECOMBINAISONS PAR EXCITONS LIBRES	191
5. RECOMBINAISONS PAR EXCITONS LIES	192
6. RÉFÉRENCES	192
ANNEXE B – PRODUCTIONS SCIENTIFIQUES	193
1. PRÉSENTATIONS DES RÉSULTATS	193
2. PUBLICATIONS	193

ANNEXE A – LES RECOMBINAISONS RADIATIVES À BASSE TEMPERATURE

1. RECOMBINAISONS BANDE A BANDE

Les recombinaisons radiatives dite « bande à bande » (BB) correspondent aux recombinaisons faisant intervenir des porteurs de charges « libres », c'est-à-dire des porteurs de charges pouvant circuler librement dans le matériau sans être bloqués par un défaut de la maille cristalline, une particule ou toute autre contrainte. Ces derniers peuvent se recombiner directement d'une bande à une autre sans passer par des états intermédiaires en émettant un photon d'énergie proche de l'énergie de gap « E_g » du semi-conducteur étudié.

Dans le cas d'un semi-conducteur à gap direct, l'intervention de phonon n'est pas nécessaire pour conserver la quantité de mouvement. L'équation décrivant la forme spectrale des recombinaisons bande à bande en fonction de l'énergie « $h\nu$ » des photons émis est donnée par [A.1.] :

$$I_d^{BB}(h\nu) \approx D_0(h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}} \exp\left[-\frac{h\nu - E_g}{k_B T}\right] \quad (\text{A.1})$$

où :

$D_0 = \left[\frac{(2m_r)^{\frac{2}{3}}}{\pi\hbar^2\tau_r}\right] \exp\left(-\frac{E_g}{k_B T}\right)$ est un paramètre indépendant de l'énergie des photons $h\nu$.

m_r est la masse réduite des électrons et trous donné par $\frac{1}{m_r} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*}$.

τ_r est le temps de recombinaison radiatif des porteurs de charge.

Pour un semi-conducteur à gap indirect, comme décrit précédemment dans cette partie, l'intervention de phonons d'énergie multiples de « $E_{ph} = \hbar\omega_0$ » est nécessaire pour conserver la quantité de mouvement et permettre ces recombinaisons bande à bandes. L'équation (A.1) est alors transformée de la façon suivante :

$$I_{in}^{BB}(h\nu) \approx [h\nu - (E_g - E_{ph})]^2 \exp\left[-\frac{h\nu - (E_g - E_{ph})}{k_B T}\right] \quad (\text{A.2})$$

En pratique, à basse température, cette transition radiative est quasiment invisible sur les spectres de photoluminescence de semi-conducteurs à gap indirect. En effet, la durée de vie des porteurs de charges est bien plus grande dans un matériau à gap indirect que pour un matériau à gap direct. Les porteurs de charges ont alors beaucoup plus tendance à se lier entre eux sous forme d'excitons et, par conséquent, afficher préférentiellement des recombinaisons radiatives de type excitoniques (FE et BE) qui seront décrites dans les paragraphes suivants. Les recombinaisons bande à bande sont d'avantage observable à plus haute température (généralement à partir de 100 K) ou à forte excitation lumineuse, lorsqu'une majeure partie des excitons sont ionisés dans le matériau et que l'intensité globale de PL commence à s'éteindre.

2. RECOMBINAISONS BANDE – IMPURETE NEUTRE

Les recombinaisons dites bande – impureté neutre sont des recombinaisons liées à des niveaux énergétiques donneur et/ou accepteurs non ionisés et formés superficiellement ou modérément profondément dans le gap du semi-conducteur. Par exemple, dans le cas du silicium, les atomes dopant (bore, phosphore, etc.) sont connus pour former des niveaux énergétiques très superficiels [A.2.] tandis que des niveaux plus profonds peuvent être causés par la présence de défauts structurels dans la maille du cristal (dislocation [A.3.], clusters interstitiels [A.4.], etc.). Ces types de recombinaisons sont de deux sortes :

- Un électron de la bande de conduction vers un niveau accepteur :
transition ($e-A^0$) d'énergie $h\nu = E_g - E_A$.
- Un trou de la bande de valence vers un niveau donneur :
transition (D^0-h) d'énergie $h\nu = E_g - E_D$.

De la même façon que pour les recombinaisons bande à bande, les recombinaisons bande – impureté neutre sont très difficiles à observer dans des semi-conducteurs à gap indirect où les excitons sont préférentiellement formés à très basse température. Dans les semi-conducteurs à gap direct, néanmoins, ces transitions sont présentes et il est possible de calculer leur forme spectrale :

$$I_d^{(e-A^0)}(h\nu) \approx [h\nu - (E_g - E_A)]^{\frac{1}{2}} \exp\left[-\frac{h\nu - (E_g - E_A)}{k_B T}\right] \quad (\text{A.3})$$

$$I_d^{(D^0-h)}(h\nu) \approx [h\nu - (E_g - E_D)]^{\frac{1}{2}} \exp\left[-\frac{h\nu - (E_g - E_D)}{k_B T}\right] \quad (\text{A.4})$$

On remarquera la très grande similarité avec l'équation (A.1) où l'énergie de gap du semi-conducteur est amputée de l'énergie d'ionisation du niveau énergétique donneur ou accepteur en question. L'étude des transitions bande – impureté neutre présente alors l'intérêt de permettre la détermination des énergies d'ionisation des défauts dans le gap du semi-conducteur, à condition de posséder une mesure assez précise de son énergie de gap.

3. RECOMBINAISONS DONNEUR – ACCEPTEUR

Si des impureté formant des niveaux énergétiques donneurs et accepteurs sont tous deux présents simultanément dans un semi-conducteur, des recombinaisons radiatives dites donneur – accepteur (D^0-A^0) peuvent se produire et ioniser les deux impuretés en question. Le calcul de l'énergie du photon émis doit prendre en compte la distance « R » entre les deux impuretés ionisées et le champ coulombien alors formé :

$$h\nu(D^0 - A^0) = E_g - (E_D - E_A) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r R} (-J(R)) \quad (\text{A.5})$$

où $J(R)$ constitue un terme non-coulombien permettant une correction due au recouvrement des fonctions d'ondes des impuretés ionisés. Dans le cas de semi-conducteurs avec un faible couplage électron-phonon (groupes IV et III-V), le terme R ne peut prendre que des valeurs discrètes et va

alors entraîner une variation discrète de l'énergie des photons. On peut alors s'attendre à observer des pics distincts sur les spectres de photoluminescence à basse température.

Lorsque la concentration d'impuretés est faible dans le semi-conducteur, leur dispersion spatiale est plus grande et le dernier terme de l'équation (A.5) devient négligeable. Les raies se confondent ainsi dans un continuum dont la limite inférieure est donnée par :

$$h\nu_{min} (D^0 - A^0) = E_g - (E_D - E_A) \quad (\text{A.6})$$

Ce type de recombinaison n'a pas été observé dans tous les semi-conducteurs à basse température et nécessite des niveaux de concentration assez élevés pour que les impuretés aient une probabilité non nulle d'interagir les unes avec les autres. On notera par exemple que ce type de transition n'a jamais été observé pour le silicium, au contraire du GaP pour lequel de nombreuses recombinaisons (D^0-A^0) sont identifiables sur le spectre de luminescence à basse température.

4. RECOMBINAISONS PAR EXCITONS LIBRES

Lors de la création d'une paire électron – trou, les deux particules formées sont libres de se déplacer dans le semi-conducteur et dans leur bande d'énergie respective. À basse température, l'électron et le trou peuvent se lier par interaction coulombienne et former un exciton libre « free exciton » (FE), une quasi-particule semblable à un atome hydrogéoïde.

Les excitons libres sont des quasi-particules stables formant des niveaux énergétiques que l'on peut déterminer en résolvant l'équation de Schrödinger. En considérant l'origine des énergies au sommet de la bande de valence, on obtient alors les niveaux suivants :

$$E_{x,n} = \frac{m_r}{m_0 \epsilon_r^2} \cdot \frac{R_y}{n^2} \quad (\text{A.7})$$

où :

R_y est la constante de Rydberg pour un atome hydrogéoïde $R_y = 13,6$ eV.

m_0 est la masse de l'électron au repos.

n est un nombre entier ≥ 1 .

En se recombinant, les excitons libres émettent alors des photons d'énergie égale à l'énergie du gap excitonique défini par :

$$h\nu = E_g^{X,n} = E_g - E_{x,n} \quad (\text{A.8})$$

En spectroscopie de PL, il est alors possible d'identifier une série de raies correspondant aux différentes valeurs de n , le niveau fondamental $n = 1$ étant le plus intense de tous et généralement le seul observable si on ne se rapproche pas du zéro absolu.

Dans le silicium, l'application de l'équation (A.7) donne les énergies excitoniques présentées dans le Tableau 1 ci-dessous.

n	$E_{x,n}$ [meV]	$E_g^{x,n}$ [eV]
1	14,50	1,156
2	3,63	1,166
3	1,61	1,168
4	0,91	1,169

Tableau 1 : Niveaux énergétiques des excitons libres dans le silicium, calculés depuis (A.7)

5. RECOMBINAISONS PAR EXCITONS LIES

Les excitons libres peuvent se fixer sur les impuretés donatrices, acceptrices ou isoélectroniques présentes dans le semi-conducteur, formant alors des excitons liés « bound exciton » (BE). Sans considérer les impuretés isoélectroniques (groupe IV), il y a deux types de recombinaisons possibles pour les excitons liés :

- (D⁺-X) et (A⁻-X) pour les excitons liés avec un donneur ou un accepteur ionisé
- (D⁰-X) et (A⁰-X) pour les excitons liés avec un donneur ou un accepteur neutre

Ainsi, grâce à l'étude des excitons liés, il est possible de récupérer des informations concernant les impuretés présentes dans le matériau analysé.

Le Tableau 2 présente les énergies de transitions attendues pour les excitons liés aux impuretés neutres principales utilisées dans le silicium. On notera la duplication des énergies pour les niveaux accepteurs, ce qui peut s'expliquer par deux types d'interactions électrostatiques entre le trou de l'impureté et celui de l'exciton [A.5].

Impureté		Type de transition	Énergie de transition [eV]
Phosphore	P	(D ⁰ -X)	1,1501
Arsenic	As	(D ⁰ -X)	1,1492
Bore	B	(A ⁰ -X)	1,1503 ; 1,1512
Gallium	Ga	(A ⁰ -X)	1,1490 ; 1,1505
Indium	In	(A ⁰ -X)	1,1410 ; 1,1441

Tableau 2 : Énergies de transition des excitons liés à des impuretés neutres dans le silicium (erreur $\pm 0,2$ meV) [A.5]

6. RÉFÉRENCES

- [A.1.] I. Pelant and J. Valenta, *Luminescence spectroscopy of semiconductors*. Oxford: Oxford University Press, 2016.
- [A.2.] S. Sze and K. Ng, *Physics of semiconductor devices*. New Jersey: John Wiley & Sons, 2007.
- [A.3.] R. Sauer and J. Weber, "Photoluminescence of defect complexes in silicon", In: J. Giber, F. Belezny, I.C. Szép, J. László (eds) *Defect Complexes in Semiconductor Structures. Lecture Notes in Physics*, vol 175. Springer, Berlin, Heidelberg, pp. 120-133, 1983.
- [A.4.] P. Giri, "Photoluminescence signature of silicon interstitial cluster evolution from compact to extended structures in ion-implanted silicon", *Semiconductor Science and Technology*, vol. 20, no. 6, pp. 638-644, 2005.
- [A.5.] P. Dean, W. Flood and G. Kaminsky, "Absorption due to Bound Excitons in Silicon", *Physical Review*, vol. 163, no. 3, pp. 721-725, 1967.

ANNEXE B – PRODUCTIONS SCIENTIFIQUES

1. PRÉSENTATIONS DES RÉSULTATS

2018

- PhD Day INL (Lyon – Poster)
- PhD Day STMicroelectronics – Section Imageurs (Grenoble – Oral)

2019

- PhD Day INL (Lyon – Oral)
- Groupe de Travail Photoluminescence (Agrate Brianza – Oral)

2020

- Ma Thèse en 180s (Lyon – Vidéo de Candidature)
- Advanced Semiconductor Manufacturing Conference (ASMC 2021) – Advanced Metrology (En Ligne – Oral) [B.1.]
- PhD Day INL (Lyon – Oral)
- PhD Day STMicroelectronics – Section Imageurs (En Ligne – Oral)

2021

- European Material Research Society (EMRS Spring 2021) – ALTECH 2021 (En Ligne – Oral) [B.3.]

2. PUBLICATIONS

- [B.1.] T. Nassiet, R. Duru, D. Le-Cunff, A. Arnaud, J. Bluet and G. Bremond, “Investigation of Photoluminescence Voltage PL-V Measurement: Correlation to Capacitance Voltage C-V for Si/Dielectric Interface Characterization,” *2020 31st Annual SEMI Advanced Semiconductor Manufacturing Conference (ASMC)*, 2020.
- [B.2.] T. Nassiet, R. Duru, D. Le-Cunff, A. Arnaud, J. Bluet and G. Bremond, “Photoluminescence-Voltage Measurement for the Characterization of Silicon Passivation,” *Physical Review Applied*, Submitted for publication, 2021.
- [B.3.] T. Nassiet, R. Duru, D. Le-Cunff, J. Bluet and G. Bremond, “The impact of surface voltage on photoluminescence response for the detection of copper and iron contamination in silicon,” *Phys. Status Solidi A*, p. 2100410, 2021.



FOLIO ADMINISTRATIF

THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON OPEREE AU SEIN DE L'INSA LYON

NOM : NASSIET

DATE de SOUTENANCE : 17/12/2021

Prénoms : Thomas

TITRE : Photoluminescence industrielle : Une application innovante pour le développement et le contrôle des technologies imageur

NATURE : Doctorat

Numéro d'ordre : 2021LYSEI114

Ecole doctorale : ED34 Matériaux de Lyon

Spécialité : Matériaux

RESUME : Les capteurs d'image CMOS sont des dispositifs microélectroniques qui présentent des enjeux importants concernant la passivation de leurs interfaces et la présence de contaminations métalliques. Ces deux aspects sont des sources de défektivité qui peuvent significativement impacter leur fonctionnement. Il est alors important de les contrôler régulièrement au cours du processus de fabrication afin de détecter leur dégradation.

La photoluminescence est une technique de caractérisation, introduite récemment dans l'industrie microélectronique en tant que système de mesure qualitatif, permettant d'imager les fluctuations de la durée de vie et de la longueur de diffusion des porteurs de charges dans le silicium. Les travaux de thèse ont consisté dans un premier temps à vérifier la sensibilité de cette technique à la présence de contamination métallique et à la passivation des interfaces. Enfin, des applications davantage orientées vers l'industrie ont montré un potentiel certain qui pourra, dans le futur, permettre à cette technique de caractérisation, d'évoluer vers un contrôle des dispositifs en ligne de production.

MOTS-CLÉS : photoluminescence, contamination métallique, passivation, métrologie, capteur d'image

Laboratoire (s) de recherche : INL

Directeur de thèse : Jean-Marie BLUET

Président de jury :

Composition du jury :

RINNERT Hervé, Professeur des Universités, UMR7198 IJL

IONICA Irina, Maître de Conférence, UMR5130 IMEP-LAHC

CHABLI Amal, Directrice de Recherche, CEA LITEN

DUJARDIN Christophe, Professeur des Universités, UMR5306 ILM

BLUET Jean-Marie, Professeur des Universités, UMR5270 INL

BREMOND Georges, Professeur des Universités, UMR5270 INL

DURU Romain, Ingénieur, STMicroelectronics

LE-CUNFF Delphine, Docteure/Ingénieure, STMicroelectronics

Rapporteur

Rapporteuse

Examinatrice

Examineur

Directeur de thèse

Co-directeur de thèse

Invité

Invitée

