

II.1 Concepts de Matériaux

Les matériaux diffèrent dans leur capacité à conduire l'électricité, ce qui est déterminé par leur résistivité électrique, une mesure de leur opposition au passage du courant électrique. Sur cette base, les matériaux sont classés en trois catégories principales : les conducteurs, les semi-conducteurs et les isolants, chacun ayant des valeurs de résistivité distinctes.

II.1.1 Conducteurs

Un conducteur est un matériau permettant le passage du courant électrique sous l'effet d'une tension. Dans les solides, ce flux se produit grâce aux électrons libres. Un conducteur typique contient plus de 10^{22} électrons libres par centimètre cube, ce qui rend la conduction efficace. Sa résistivité, notée ρ , est généralement très faible, inférieure à $10^{-8} \Omega \cdot m$.

II.1.2 Isolants

À l'opposé, un isolant possède très peu d'électrons libres, ce qui lui confère une résistivité élevée, généralement supérieure à $10^6 \Omega \cdot m$. Cela empêche le passage du courant électrique, ce qui rend ces matériaux idéaux pour les applications nécessitant une isolation électrique.

II.1.3 Semi-conducteurs

Les semi-conducteurs se situent entre les conducteurs et les isolants. À température ambiante, ils contiennent un petit nombre d'électrons libres, mais ce nombre augmente rapidement avec la température, ce qui entraîne une variation significative de leur conductivité, qui peut aller de $10^{-5} \Omega \cdot m$ to $10 \Omega \cdot m$.

II.2 Bandes d'Énergie

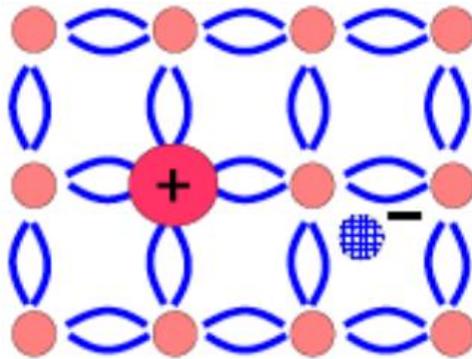
Les bandes d'énergie proviennent de la répartition des niveaux d'énergie des électrons dans un matériau. Dans un atome isolé, les électrons occupent des niveaux d'énergie distincts. Cependant, lorsque les atomes se rapprochent pour former un solide, leurs niveaux d'énergie se chevauchent, créant des bandes d'énergie.

- **Bande de Valence:** C'est la bande d'énergie la plus élevée occupée par les électrons liés aux noyaux atomiques.
- **Bande de Conduction:** Elle est située au-dessus de la bande de valence, où les électrons libres peuvent se déplacer pour conduire l'électricité.
- **Gap de Bande (Band Gap):** La largeur de cette zone détermine les propriétés conductrices du matériau. Dans les conducteurs, il n'y a pas de gap de bande ; dans les semi-conducteurs, il est étroit, et dans les isolants, il est large.
-

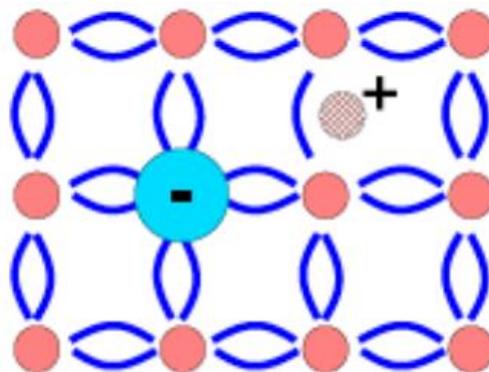
II.3 Types de Semi-conducteurs et Caractéristiques

Les semi-conducteurs peuvent voir leur conductivité modifiée par dopage.

- **Semi-conducteur Intrinsèque** : Un matériau pur sans impuretés ajoutées, dont la conductivité dépend uniquement de l'agitation thermique.
- **Semi-conducteur de Type N** : Dopé avec des éléments qui ajoutent des électrons libres (ex. phosphore dans le silicium).



- **Semi-conducteur de Type P** : Le dopage de type P (positif) consiste à introduire des impuretés avec moins d'électrons, créant des "trous" dans la bande de valence (comme le bore dans le silicium). Ces trous permettent aux électrons voisins de se déplacer,



augmentant ainsi la conductivité du matériau.

II.4 Production de silicium métallurgique (MG-Si)

La production de silicium métallurgique (MG-Si) à partir de quartz nécessite un processus de réduction chimique et thermique en plusieurs étapes. Le quartz, qui est principalement du dioxyde de silicium (SiO_2), est réduit à l'aide de carbone à haute température pour produire du silicium. Ce processus se déroule dans un four à arc électrique et est énergivore en raison des températures élevées nécessaires pour décomposer la structure de SiO_2 .

a. Processus étape par étape pour obtenir le silicium métallurgique à partir du quartz :

1. Préparation des Matières Premières :

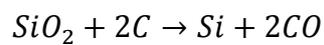
- **Quartz** : La source principale de silicium, le quartz, est nettoyée et broyée pour éliminer les impuretés.
- **Source de Carbone** : Une source de carbone, telle que le coke, le charbon de bois ou le charbon, est utilisée comme agent réducteur. La qualité et la pureté de la source de carbone influencent la pureté finale du silicium.

2. Réduction du Dioxyde de Silicium (Quartz) avec le Carbone :

- Le quartz et la source de carbone sont mélangés dans des proportions spécifiques (généralement un rapport d'environ 2 parties de SiO_2 pour 3 parties de carbone en poids).
- Ce mélange est ensuite introduit dans un four à arc électrique, où la température est élevée à environ $1700\text{-}2000^\circ\text{C}$.
- À ces températures élevées, le carbone agit comme un agent réducteur, réagissant avec le SiO_2 pour produire du silicium et du monoxyde de carbone (CO).

b. Réaction Principale :

La réaction chimique principale qui se produit dans le four est la suivante :



Cette réaction endothermique nécessite un apport d'énergie continu et se déroule à haute température pour surmonter la stabilité du SiO_2 .

Le silicium en fusion se forme au fond du four en raison de sa densité plus élevée par rapport aux scories (impuretés et carbone non réagi).

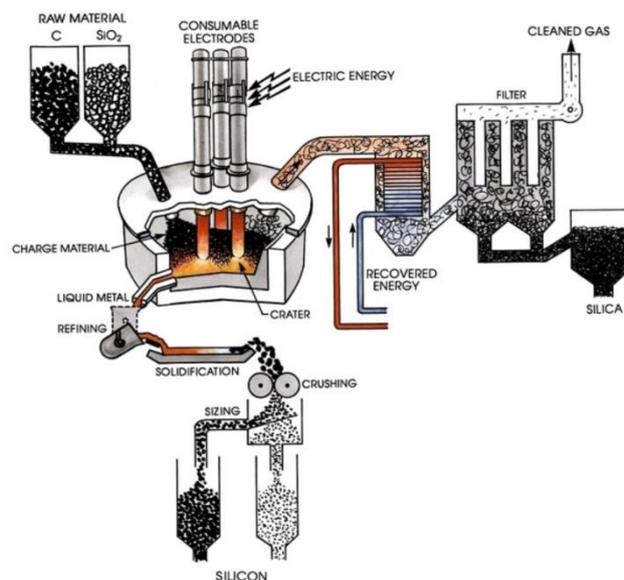


Figure 2.3: Différentes étapes du processus de production de silicium grade métallurgique MG-Si.

II.5 Purification du Silicium Métallurgique

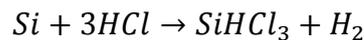
La purification du silicium de qualité métallurgique pour obtenir du silicium de haute pureté, requis dans les industries de l'électronique et du photovoltaïque, est un processus rigoureux comprenant plusieurs étapes chimiques et thermiques. Voici les étapes détaillées pour atteindre cette purification :

Etape 1 : Conversion en Trichlorosilane

- Le silicium de qualité métallurgique (98-99 % pur) est traité pour éliminer les impuretés métalliques en le convertissant chimiquement en trichlorosilane, une molécule volatile permettant une séparation précise lors de la distillation.

1 Réaction avec le Chlorure d'Hydrogène (HCl) :

- Le silicium est chauffé à environ 300°C et placé dans un réacteur où il réagit avec du chlorure d'hydrogène gazeux (HCl).
- Cette réaction génère du trichlorosilane ($SiHCl_3$) ainsi que de l'hydrogène.



Le trichlorosilane résultant peut être purifié plus facilement par distillation fractionnée.

2 Élimination des Sous-produits et des Impuretés :

- Des sous-produits tels que le dichlorosilane (SiH_2Cl_2) et le tétrachlorosilane ($SiCl_4$) peuvent se former. Ces sous-produits sont séparés lors du processus de distillation.

Etape 2 : Distillation Fractionnée

- La distillation fractionnée est utilisée pour purifier davantage le trichlorosilane. Cette méthode exploite les différences de points d'ébullition pour isoler le trichlorosilane pur des autres contaminants.

1. Chauffage et Séparation des Composés :

- Le mélange de trichlorosilane est chauffé dans une colonne de distillation, où le trichlorosilane s'évapore à un point d'ébullition inférieur à celui des impuretés, permettant ainsi la séparation.

2. Isolation des Impuretés Métalliques :

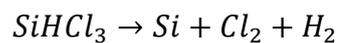
- Cette étape réduit considérablement les impuretés métalliques, car elles restent dans le résidu liquide non volatil.

Etape 3 : Décomposition Thermique et Dépôt Chimique en Phase Vapeur (CVD)

Le trichlorosilane purifié est ensuite introduit dans un réacteur de dépôt chimique en phase vapeur (CVD), où il est décomposé pour obtenir du silicium de haute pureté.

Décomposition Thermique

La trichlorosilane est chauffée à des températures élevées, autour de 1000 à 1200 °C, pour induire sa décomposition en silicium, libérant du chlorure d'hydrogène gazeux. La réaction chimique peut être représentée comme suit :



Dépôt de Silicium

Le silicium se dépose en couches sur des filaments chauffés (souvent en silicium), formant du silicium polycristallin de haute pureté.

Étape 4 Refroidissement et Fragmentation :

Après le dépôt, le silicium est refroidi et cristallisé en barres ou en lingots, puis broyé en granules de silicium purifié.

Refroidissement Contrôlé

- Le refroidissement contrôlé favorise la formation de cristaux de haute qualité sans défauts structurels.

Fragmentation

- Le silicium est ensuite fragmenté pour faciliter le transport et les étapes de traitement ultérieures.

Étape 5 : Analyse de Pureté et Tests de Qualité

Le silicium résultant, connu sous le nom de silicium de qualité électronique, est analysé pour garantir que sa pureté atteint un niveau de 99,9999 % (6N), répondant aux normes de l'industrie pour les applications électroniques.

1. Analyse Spectrométrique :

- Des tests utilisant la spectrométrie de masse ou la spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS) sont employés pour détecter des traces d'impuretés métalliques.

2. Contrôle Cristallographique :

- Des analyses cristallographiques vérifient la qualité de la structure cristalline pour confirmer son adéquation aux applications électroniques.

Résumé

La purification du silicium métallurgique repose donc sur une série d'étapes rigoureuses et précises :

- Conversion du silicium métallurgique en trichlorosilane pour l'isolement des impuretés métalliques.
- Purification par distillation fractionnée pour obtenir du trichlorosilane pur.
- Décomposition thermique dans un réacteur CVD pour déposer du silicium purifié.
- Refroidissement, fragmentation et contrôle de qualité du silicium purifié.

Ce processus produit un silicium adapté aux exigences élevées de l'industrie électronique, garantissant une conductivité optimale et de faibles niveaux d'impuretés pour les applications en semi-conducteurs et composants photovoltaïques.

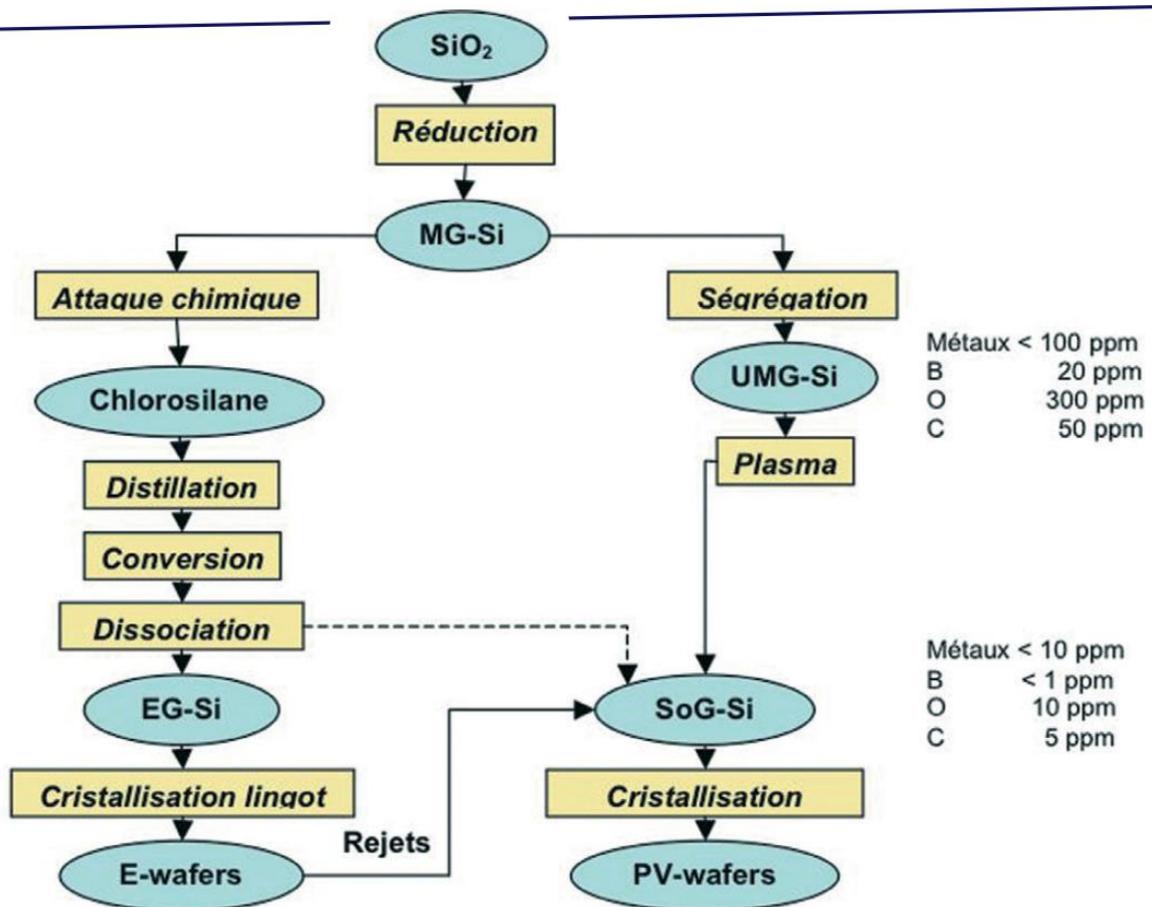


Figure II.4 Comparaison des chaînes d'approvisionnement. À gauche, la voie classique dérivée du silicium de qualité électronique (EG-Si), et à droite, une voie directe à partir du silicium métallurgique amélioré (UMG-Si).
 MG-Si : silicium de qualité métallurgique, SoG-Si : silicium de qualité solaire photovoltaïque, PV-wafers : plaquettes photovoltaïques, E-wafers : plaquettes électroniques.

II.6 Croissance des Lingots Monocristallins

La croissance des lingots de silicium monocristallin repose sur des procédés sophistiqués qui permettent d'obtenir des cristaux de haute pureté avec une structure homogène. Les deux principales méthodes pour la croissance de ces cristaux sont la méthode Czochralski (CZ) et la méthode de la zone flottante (FZ). Chacune de ces méthodes nécessite des étapes de préparation spécifiques, comme la production d'un germe cristallin pour la méthode CZ ou la création d'un lingot initial pour la méthode FZ.

II.6.1 La Méthode de Czochralski (CZ)

a. Théorie et Préparation du Germe Cristallin

La méthode de Czochralski repose sur la cristallisation contrôlée du silicium en fusion, où un germe monocristallin est essentiel pour initier la croissance. Ce germe est un petit fragment de silicium monocristallin, généralement découpé dans un lingot précédemment cultivé. Le germe est soigneusement orienté selon la structure cristalline souhaitée pour le lingot final, permettant de contrôler la direction de la croissance.

b. Étapes du Procédé CZ

1. Fusion du Silicium

- Le silicium polycristallin est placé dans un creuset en quartz et fondu dans une atmosphère inerte à environ 1420°C, point de fusion du silicium.

2. Introduction et Utilisation du Germe Cristallin

- Le germe de silicium monocristallin est introduit dans la masse fondue. Pour initier la croissance monocristalline, le germe est partiellement immergé et ensuite tiré lentement. La structure cristalline du germe détermine l'alignement du réseau cristallin du lingot en croissance.

3. Tirage et Rotation

- Le germe est lentement tiré vers le haut tout en étant en rotation, permettant aux atomes de silicium de cristalliser dans une structure monocristalline. Le contrôle précis de la température et de la vitesse de tirage (1-2 mm/min) maintient le diamètre du lingot entre 100 et 300 mm.

4. Solidification du Lingot

- Au fur et à mesure que le germe est tiré vers le haut, le silicium en fusion se cristallise graduellement, adoptant la structure monocristalline. Une fois le processus de tirage terminé, le lingot est refroidi puis découpé en plaquettes pour des **applications électroniques ou photovoltaïques**.

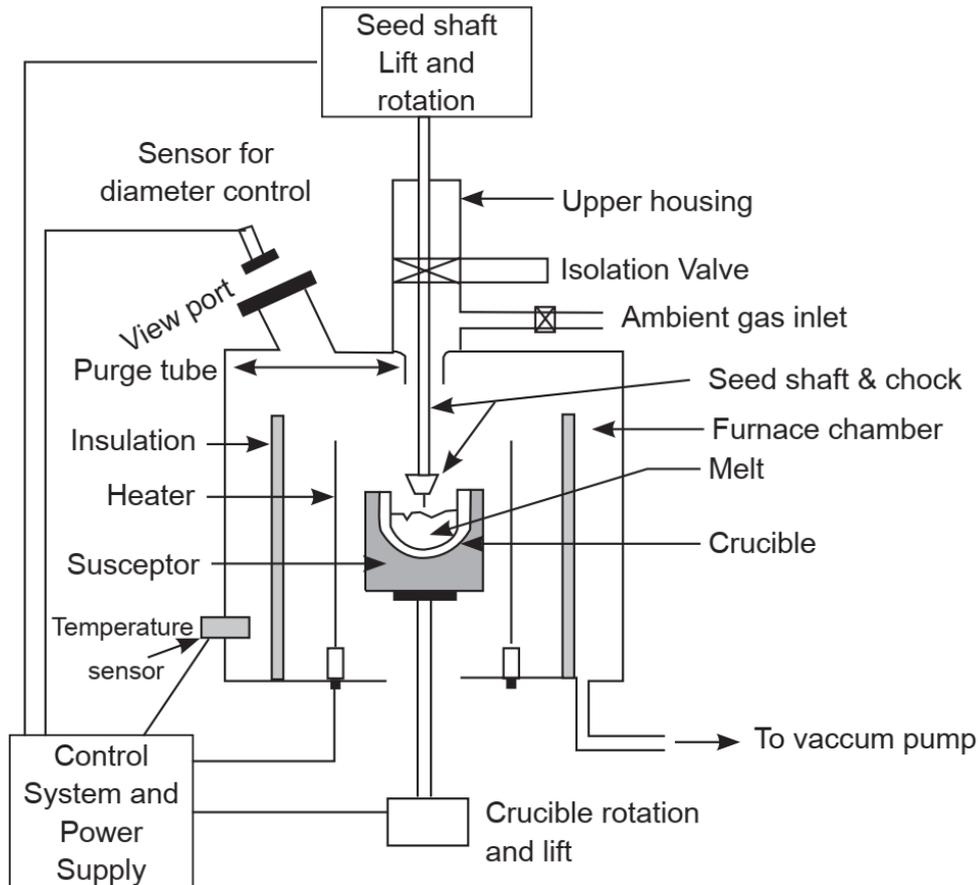


Figure II. 5 : Système de croissance cristalline de Czochralski

II.6.2 La Méthode de la Zone Flottante (FZ)

a. Théorie et Préparation du Lingot Initial

La méthode de la zone flottante repose sur l'affinage par zone. Cette méthode est particulièrement adaptée pour obtenir des cristaux de silicium d'une pureté extrêmement élevée, car elle ne nécessite pas de creuset, éliminant ainsi toute contamination potentielle provenant du quartz. Cependant, la méthode FZ requiert un lingot initial en silicium polycristallin de haute qualité pour servir de base à la purification et à la croissance du monocristal.

b. Étapes du Procédé FZ

1. Préparation du Lingot Polycristallin

- Un lingot de silicium polycristallin de haute pureté est produit en utilisant du silicium raffiné. Ce lingot est positionné verticalement, avec un germe monocristallin attaché à une extrémité pour guider l'orientation cristalline.

2. Création d'une Zone Flottante

- Une bobine RF est utilisée pour créer une zone de fusion localisée dans le lingot. Cette zone fondue est maintenue au-dessus du lingot sans contact direct avec un creuset, réduisant ainsi les risques de contamination.
3. **Utilisation du Germe pour la Croissance Monocristalline**
- Le germe de silicium monocristallin, fixé à l'extrémité du lingot, contrôle l'orientation cristalline de la zone solidifiée au fur et à mesure de sa progression. La zone fondue est déplacée le long du lingot, permettant aux atomes de silicium de s'aligner selon la structure cristalline du germe lors de la solidification.
4. **Affinage par Zone pour la Purification**
- Au fur et à mesure que la zone fondue progresse, les impuretés sont poussées vers l'extrémité non fondue du lingot. Ces impuretés se concentrent progressivement à cette extrémité, qui peut être enlevée pour obtenir un lingot de silicium purifié.

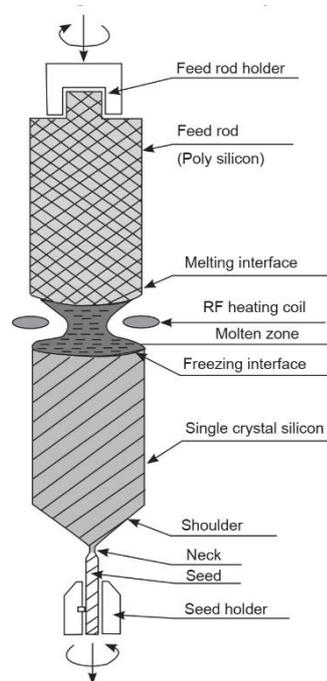


Figure 2.6 : : Système de croissance cristalline de la zone fondue.

II.6.3 Comparaison des Deux Méthodes

Caractéristique	Méthode Czochralski (CZ)	Méthode de la Zone Flottante (FZ)
Pureté Cristalline	Élevée, mais limitée par une possible contamination provenant du creuset	Extrêmement élevée, car elle évite le contact avec le creuset
Complexité du Procédé	Plus complexe en raison de l'utilisation de creusets et du contrôle de température	Simplifiée grâce à l'absence de creusets
Contrôle du Diamètre	Contrôle efficace des lingots de grand diamètre	Diamètre plus réduit en raison des limitations techniques
Domaines d'Application	Largement utilisée dans les industries des semi-conducteurs et photovoltaïques	Utilisée pour des applications nécessitant une pureté ultra-élevée
Coût et Scalabilité	Moins coûteuse, adaptée à une production en grande quantité	Plus coûteuse en raison des exigences de précision et de pureté

En conclusion, les méthodes CZ et FZ permettent de produire du silicium monocristallin adapté aux besoins spécifiques des industries de l'électronique et du photovoltaïque. La maîtrise de la croissance cristalline, de l'utilisation des germes et du contrôle de la purification est essentielle pour produire des cristaux de haute qualité répondant aux normes rigoureuses des dispositifs modernes.

II.7 Découpe des Lingots de Silicium en Plaquettes

La découpe des lingots de silicium en plaquettes minces est un processus crucial dans la fabrication de dispositifs semi-conducteurs et photovoltaïques. Après la production d'un lingot de silicium monocristallin ou polycristallin, celui-ci doit être découpé en plaquettes avec une grande précision pour garantir des dimensions uniformes et minimiser les pertes de matériau, en particulier pour les plaquettes de haute qualité utilisées en électronique.

II.7.1 Techniques de Découpe

Deux principales techniques sont utilisées pour découper les lingots de silicium en plaquettes :

1. Sciage au Fil de Diamant

Le sciage au fil de diamant est la méthode la plus courante pour découper les lingots de silicium en plaquettes. Un fil très fin, recouvert de diamant, est enroulé autour du lingot et agit comme un outil abrasif de coupe. Les particules de diamant sur le fil abrasent le silicium au fur et à mesure du mouvement rapide du fil, permettant une découpe contrôlée et précise en plaquettes.

- **Avantages** : Cette méthode offre une grande précision, permettant la production de plaquettes ultra-fines et réduisant la perte de matériau, un facteur essentiel pour une production rentable dans les industries utilisant de grandes quantités de silicium.
- **Inconvénients** : Le sciage au fil de diamant peut être relativement lent et coûteux en raison de l'usure des fils enduits de diamant, qui nécessitent un remplacement régulier. De plus, la technique génère une quantité importante de poussière de silicium, nécessitant des systèmes efficaces de collecte et d'élimination pour éviter le gaspillage de matériau et la contamination.

2. Découpe au Laser

La découpe au laser utilise un faisceau laser de haute énergie pour trancher le lingot de silicium en plaquettes. Bien que moins courante, cette méthode est idéale pour les applications nécessitant des plaquettes extrêmement minces ou des géométries spécialisées là où les méthodes de sciage traditionnelles sont moins efficaces. Le faisceau laser concentre la chaleur pour fondre ou vaporiser le silicium le long de la ligne de coupe souhaitée, créant des bords nets et précis.

- **Avantages** : La découpe au laser offre une grande rapidité de coupe et une précision exceptionnelle, ce qui la rend bien adaptée aux plaquettes minces ou aux formes complexes. De plus, elle présente un impact mécanique minimal, réduisant les microfissures ou fractures qui peuvent survenir avec les méthodes de sciage mécaniques.
- **Inconvénients** : Les systèmes de découpe au laser sont plus coûteux et complexes, ce qui en fait un choix moins économique pour les plaquettes épaisses ou pour les applications ne nécessitant pas de tranches ultra-minces. La découpe au laser génère également des contraintes thermiques, pouvant affecter la qualité des plaquettes si elles ne sont pas soigneusement contrôlées.

II.7.3 Ébarbage

Après la découpe, les bords des plaquettes sont souvent irréguliers. L'ébarbage est réalisé pour éliminer ces irrégularités et garantir l'uniformité de la forme et des dimensions des plaquettes.

II.7.4 Contrôle de l'Épaisseur et de la Planéité

Après la découpe, chaque plaquette est soumise à des contrôles stricts d'épaisseur et de planéité. Une épaisseur uniforme est essentielle pour garantir que chaque plaquette présente les mêmes propriétés électriques et la même durabilité, ce qui est crucial dans les applications semi-conductrices. La planéité, ou la planéité de surface, est également vérifiée pour garantir une surface lisse qui facilitera le dépôt précis de couches dans les dispositifs électroniques.

II.8 Nettoyage et Préparation

Une fois découpées, les plaquettes de silicium subissent un processus de nettoyage minutieux pour éliminer la poussière de silicium et d'autres contaminants. Après le nettoyage initial, les plaquettes sont soumises à un processus de polissage chimico-mécanique (CMP) destiné à produire une surface ultra-lisse exempte de tout défaut ou impureté. Ce polissage est essentiel pour préparer les plaquettes aux étapes suivantes de fabrication des semi-conducteurs, notamment le dopage et la fabrication des dispositifs. Les principales étapes du processus de nettoyage des plaquettes sont les suivantes :

II.8.1 Nettoyage Initial

Cette étape est cruciale immédiatement après la découpe des lingots de silicium en plaquettes. Elle vise à éliminer la poussière, les débris et autres contaminants.

- **Nettoyage par Ultrasons :**
 - **Processus :** Les plaquettes sont immergées dans une solution de nettoyage, généralement un mélange d'eau déionisée et d'un détergent doux. Un nettoyeur à ultrasons génère des ondes sonores à haute fréquence, qui créent des bulles de cavitation dans le liquide. Ces bulles s'effondrent, générant des ondes de choc qui délogent les contaminants de la surface des plaquettes.
 - **Durée :** Ce nettoyage dure généralement entre 5 et 15 minutes, selon le niveau de contamination.
 - **Rinçage :** Après le nettoyage par ultrasons, les plaquettes sont rincées soigneusement avec de l'eau déionisée pour éliminer toute solution de nettoyage résiduelle.

II.8.2 Nettoyage Chimique

Le nettoyage chimique est nécessaire pour éliminer les résidus organiques, les contaminants métalliques et les oxydes restant sur la surface des plaquettes après le nettoyage initial.

- **Procédé de Nettoyage RCA :**
 - **Nettoyage SC-1 (Standard Clean 1) :**
 - **Composition :** Un mélange de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), d'hydroxyde d'ammonium (NH_4OH) et d'eau déionisée. Ratio typique : 1:1:5 (H_2O_2 : NH_4OH : H_2O).
 - **Objectif :** Cette étape élimine les contaminants organiques, comme les résidus de photo-résist, et toute matière particulaire.
 - **Processus :** Les plaquettes sont immergées dans cette solution à environ $70^\circ C$ pendant 10 à 20 minutes.
 - **Nettoyage SC-2 (Standard Clean 2) :**

- **Composition** : Un mélange de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), d'acide chlorhydrique (HCl) et d'eau déionisée. Ratio typique : 1:1:6 (H_2O_2 : HCl: H_2O).
- **Objectif** : Cette étape élimine les contaminants métalliques susceptibles d'affecter les propriétés électriques des plaquettes.
- **Processus** : Les plaquettes sont immergées dans cette solution à environ $70^\circ C$ pendant 10 à 20 minutes supplémentaires.
- **Rinçage Final** : Après chaque étape de nettoyage, les plaquettes sont soigneusement rincées avec de l'eau déionisée pour éliminer tout résidu chimique.

II.8.3 Préparation de Surface

Après le nettoyage chimique, une préparation supplémentaire garantit que les surfaces des plaquettes sont lisses et prêtes pour les prochaines étapes de fabrication.

- **Polissage Chimico-Mécanique (CMP)** :
 - **Objectif** : Le CMP est utilisé pour obtenir une surface ultra-lisse et uniforme sur les plaquettes de silicium. Cela est crucial pour assurer une bonne adhérence et un dépôt uniforme des couches dans les processus suivants.
 - **Processus** : Les plaquettes sont placées sur un tampon de polissage rotatif recouvert d'une suspension contenant de fines particules abrasives (telles que la silice) et un agent chimique. La combinaison d'abrasion mécanique et d'attaque chimique élimine les irrégularités de surface.

II.8.4 Contrôle Qualité

Après le nettoyage et la préparation, les plaquettes subissent des contrôles qualité rigoureux pour s'assurer qu'elles répondent aux normes de l'industrie.

- **Inspection Visuelle** : Les plaquettes sont inspectées sous agrandissement pour détecter des défauts de surface, des contaminants et toute irrégularité.
- **Mesure de l'Épaisseur** : À l'aide d'instruments de précision, tels qu'un micromètre ou un jauge optique, les plaquettes sont mesurées pour vérifier l'uniformité de l'épaisseur.
- **Tests Électriques** : Certaines plaquettes peuvent être soumises à des tests électriques (ex. : mesure de l'effet Hall) pour vérifier qu'elles répondent aux spécifications électriques requises pour leurs applications.

II.8.5 Emballage et Stockage

Après les contrôles de nettoyage et de qualité, les plaquettes sont généralement placées dans des conteneurs compatibles avec les salles blanches pour éviter toute contamination. Elles sont ensuite stockées dans des environnements contrôlés jusqu'à leur utilisation dans les processus ultérieurs de fabrication des semi-conducteurs.

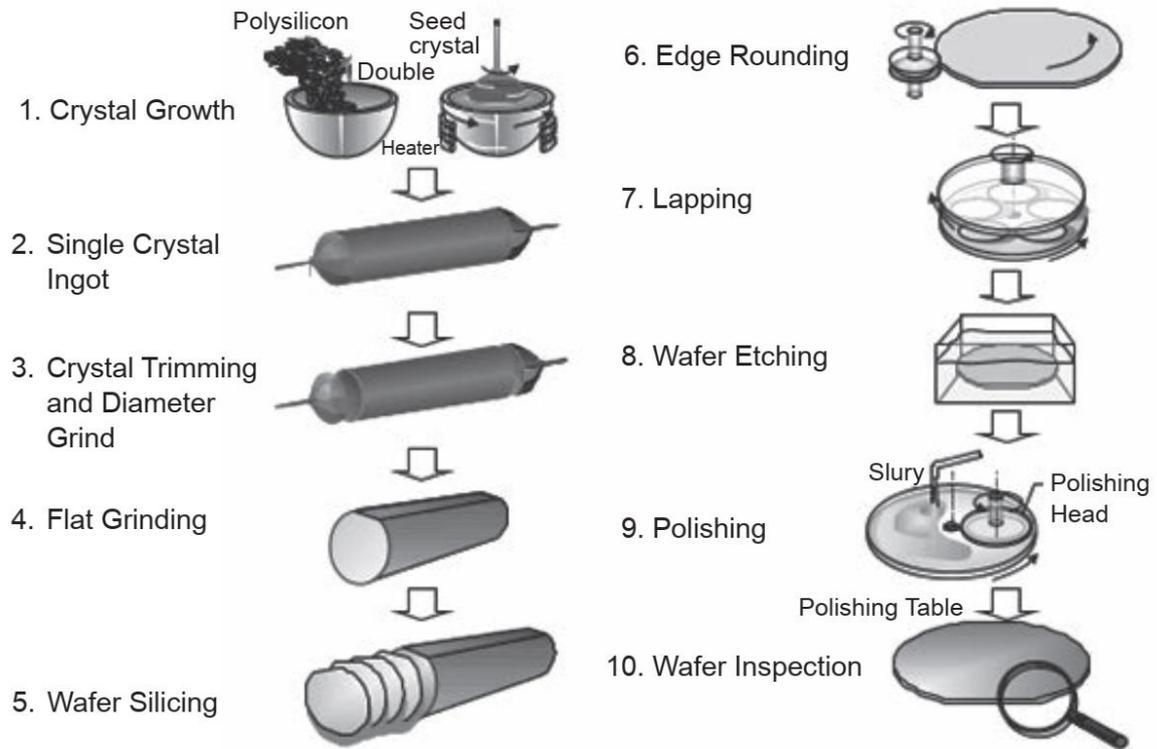


Figure 2.7 Étapes du processus de transformation d'ingot en une plaquette.