
Bulletin de l'Union des Physiciens

Association des professeurs de Physique et de Chimie

Le silicium pour l'industrie électronique : purification et croissance des monocristaux

par Jean-Pierre MICHEL

Laboratoire de Physique du Solide

École des Mines, Parc de Saurupt, 54042 Nancy Cedex

RÉSUMÉ

L'industrie de l'électronique nécessite du silicium de très grande pureté, cristallisé en monocristaux de taille de plus en plus importante, et sans défaut. Cet article fait le point sur les techniques d'élaboration de ce matériau, en évolution constante depuis cinquante ans.

Si le germanium a permis de réaliser le premier transistor et le premier circuit intégré, il est aujourd'hui totalement supplanté par le silicium pour ces applications.

Le silicium utilisé actuellement comme substrat des composants discrets et des circuits intégrés est un produit de très haute technologie qui obéit à deux critères :

- il est d'une très grande pureté : la teneur en impuretés électriquement actives est inférieure ou égale au ppba (partie atomique par milliard),

– il est cristallisé sous la forme d'un cristal unique (ou monocristal) parfait c'est-à-dire que tous les atomes sont répartis dans l'espace suivant une triple périodicité. En particulier le cristal est totalement exempt des défauts linéaires de cristallisation appelés dislocations.

Ces conditions sont très rarement réunies pour un matériau utilisé en petite quantité au laboratoire et jamais pour aucun autre matériau industriel.

Nous allons décrire les deux opérations qui permettent d'arriver à ce produit : la purification et la croissance de cristaux.

1. PURIFICATION

La purification se fait en plusieurs étapes. Tout d'abord le silicium est extrait d'une variété pure de silice, le quartzite, dans un four à arc (figure 1). On introduit le quartzite, du charbon et du coke ; au centre du four la température est de l'ordre de $1\,800^{\circ}\text{C}$. Un grand nombre de réactions se produisent ; à la surface du bain se dégagent CO et SiO gazeux ; dans le fond du creuset s'écoule le silicium fondu (température de fusion $\approx 1\,210^{\circ}\text{C}$).

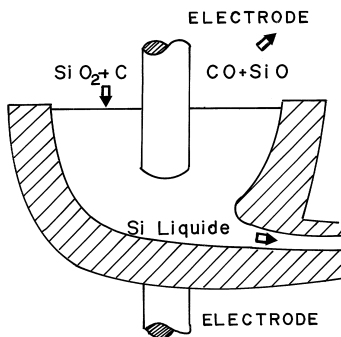


Figure 1 : Réduction de la silice par le carbone dans un four à arc.

Cette réaction nécessite une énergie de 13 kWh par kg de silicium. Le produit obtenu est d'une pureté de l'ordre de 98 % (tableau I), il est appelé silicium de pureté métallurgique (Metallurgical Grade Silicon ou M.G.Si). On en produit environ 600 000 tonnes par an dans le monde. Si cette pureté est suffisante pour la réalisation d'alliages métallurgiques elle est tout à fait insuffisante pour les applications électroniques.

Impureté	Quartzite	M.G. Si	E.G. Si	Creuset en silice
Al	620	1000 - 4000		
B	8	40 - 60	< 1 *	
Cu	< 5	15 - 40	0,4	0,23
Fe	75	1500 - 6000	4	5,9
P	10	20 - 45	< 2 *	
Cr		40 - 220	1	0,02
Mn		10 - 80	0,7	
Sb			0,001	0,003
Ni		10 - 95	6	0,9
As			0,01	0,005
Mo			1	5,1
C		1000 - 3000	0,6	

Tableau I : Exemples de teneurs en impuretés de différents matériaux. Les valeurs sont exprimées en 10^{-6} atomique sauf indication contraire (* : 10^{-9} atomique). (D'après [1], [2] et [11]).

Historiquement, le silicium a été initialement purifié par un procédé physique : la fusion de zone. Ce procédé long, coûteux et peu efficace pour certains éléments (le bore, en particulier, qui est une impureté importante car active électriquement) est abandonné depuis une trentaine d'années. Il a été remplacé par un procédé chimique, mis au point par SIEMENS qui conduit à une meilleure pureté, à un coût inférieur. Il s'agit d'une méthode indirecte puisque le silicium est transformé en trichlorosilane (Si H Cl_3) :

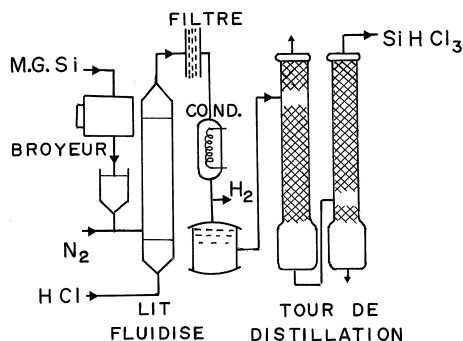
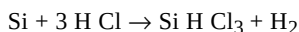


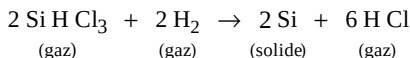
Figure 2 : Synthèse et purification du trichlorosilane.

La réaction se produit sur un lit fluidisé à 300°C (figure 2) avec l'aide d'un catalyseur.

Le trichlorosilane (température d'ébullition : 31,8°C) est plus volatil que la plupart des sous produits de la réaction, particulièrement les chlorures provenant des diverses impuretés (AlCl₃, BCl₃, ...).

Il est ainsi purifié par distillation fractionnée dans de grandes colonnes.

Il faut alors repasser au silicium, ce qui est réalisé par dépôt chimique en phase vapeur suivant la réaction :



La réaction se produit à une température comprise entre 1 000 et 1 100°C dans le réacteur décrit à la Figure 3.

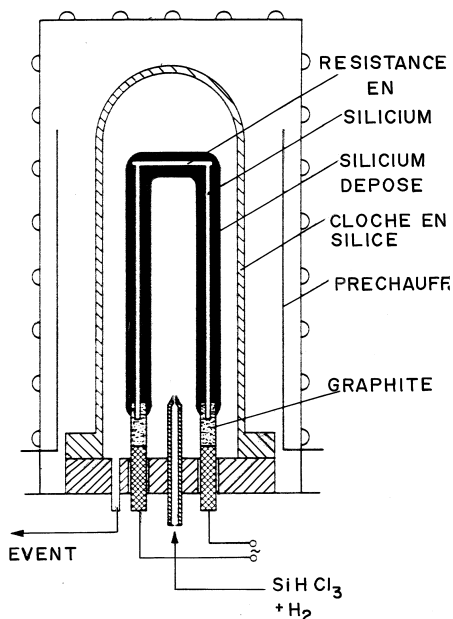


Figure 3 : Transformation du trichlorosilane en silicium polycristallin dans un réacteur CVD [8].

Il s'agit d'une cloche en quartz qui contient initialement une résistance en silicium de pureté électronique reliée aux bornes d'une alimentation électrique. Cette résistance, en forme de pont, est constituée de tiges de section carrée de 6 mm de côté environ. A la température ambiante, le silicium intrinsèque a une trop grande résistivité pour qu'un courant notable circule (les porteurs sont des électrons et des trous dont les densités sont $n_i = p_i \approx 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ et les mobilités respectives $\mu_n = 1500 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $\mu_p \approx 500 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [3]).

Par l'intermédiaire de résistances de préchauffage on amène la température du montage à plus de 300°C ; le silicium est alors suffisamment conducteur pour que, par effet Joule, il puisse augmenter puis maintenir sa température (les densités de porteurs sont à 400°C $n_i = p_i \approx 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ et $\mu_n \approx 1000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ et $\mu_p \approx 300 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [3]).

On envoie alors le trichlorosilane et du dihydrogène de grande pureté qui réagissent sur la résistance.

Par dépôt de silicium, celle-ci va voir son diamètre augmenter jusqu'à atteindre 150 à 200 mm ce qui nécessite de 200 à 300 heures.

Un réacteur peut mesurer 2 m de haut et contenir jusqu'à six résistances. Le silicium obtenu est de qualité électronique (Electronic Grade Silicon ou E.G.Si). On en produit dans le monde environ 10 000 tonnes par an. Il est vendu sous forme de morceaux du cylindre final ou de fragments de diverses tailles.

Une analyse type est donnée au Tableau I.

Dans la pratique, les fournisseurs ne donnent pas une analyse détaillée mais garantissent des concentrations par catégorie d'éléments. par exemple [4] :

donneurs	< 0,3 ppba max.
accepteurs	< 0,1 ppba max.
métaux lourds	< 1 ppba max.

Si la pureté est suffisante, la microstructure n'est pas satisfaisante. Le rondin est un polycristal constitué d'un très grand nombre de cristaux en forme d'aiguilles, dirigés radicalement, qui, de plus, contiennent une grande densité de dislocations.

Remarque : Il est possible de transformer directement le trichlorosilane en un monocristal de silicium. Il faut le faire réagir avec le dihydrogène sur un morceau de silicium monocristallin avec une vitesse de dépôt suffisamment faible pour que la croissance se fasse dans la continuité cristallographique du substrat. Cette méthode existe, elle se nomme l'épitaxie en phase vapeur mais elle est utilisée seulement pour faire des courbes minces car la vitesse de dépôt maximale est $1 \mu\text{m}.\text{min}^{-1}$.

2. CROISSANCE DES CRISTAUX

Il existe plusieurs méthodes possibles pour passer d'un polycristal à un monocristal.

La méthode dite par «écrouissage et recuit», constituée d'une déformation plastique limitée, suivie d'un traitement thermique, transforme la microstructure, le matériau restant à l'état solide. Elle donne de bons résultats pour de métaux tels que l'aluminium. Les essais réalisés sur le silicium n'ont abouti qu'à une faible augmentation de la taille des grains [5].

Il est donc nécessaire de passer par l'état liquide. La méthode de BRIDGMAN où la solidification se passe dans un creuset n'est pas adaptée au silicium car il se solidifie avec augmentation de volume ce qui conduit à des contraintes mécaniques et par voie de conséquence à une forte densité de dislocations.

Dans les deux méthodes effectivement utilisées, la zone de solidification du silicium n'est pas au contact d'un récipient ou d'une paroi. Pour obtenir un monocristal, d'orientation donnée, ne contenant aucune dislocation, un petit morceau de silicium ayant ces caractéristiques, appelé germe, est mis en contact avec le silicium liquide. Il imposera son orientation cristallographique lors de la solidification.

Les monocristaux fabriqués ont la forme de cylindres dont l'axe est volontairement orienté suivant une direction, soit $\langle 100 \rangle$, soit $\langle 111 \rangle$ (figure 4) c'est-à-dire parallèle respectivement au côté de la maille cristalline ou à sa diagonale.

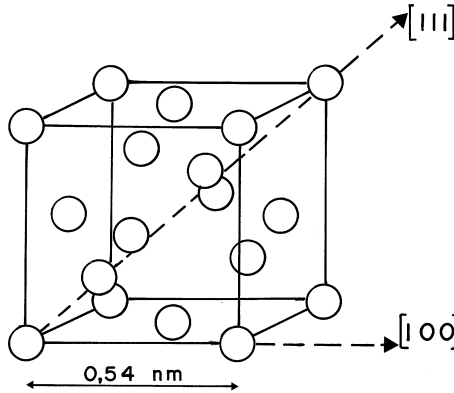


Figure 4 : Représentation sur la maille cristalline des deux directions de croissance des monocristaux : $\langle 100 \rangle$ et $\langle 111 \rangle$.

Le silicium contient, comme il a été vu, des impuretés résiduelles. De plus pour la fabrication des circuits intégrés on n'utilise pas de silicium intrinsèque mais légèrement dopé, n ou p, dans le volume. On profite de la fusion pour ajouter ces impuretés intentionnelles. Au cours de la solidification, la thermodynamique et le mode opératoire imposent que ces éléments ne se répartissent pas de façon homogène dans le cristal.

Considérons un alliage binaire (c'est-à-dire à une impureté) dilué, à l'équilibre en cours de solidification. De part et d'autre de l'interface solide (S) - liquide (L) les concentrations en impureté, C_S et C_L , sont différentes. Le rapport

$$k = \frac{C_S}{C_L}$$

est appelé coefficient de partage ou de ségrégation.

Pour des concentrations faibles, le liquidus et le solidus peuvent être assimilés à des segments de droite d'où k a une valeur constante, indépendante de la concentration (et donc de la température) ; de plus k a la même valeur selon qu'on utilise des concentrations atomiques ou massiques. Les valeurs de k pour les principales impuretés rencontrées dans le silicium sont données au tableau II.

Impureté	Al	As	B	C	Cr	Cu	Fe	Ga
k	$2,8 \cdot 10^{-3}$	0,3	0,80	$5,8 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-4}$	$6,4 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-3}$
Impureté	Ge	In	Mn	Mo	Ni	O	P	Sb
k	0,3	$4,10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$4,5 \cdot 10^{-8}$	$3,2 \cdot 10^{-5}$	1,25	0,35	$2,3 \cdot 10^{-2}$

Tableau II : Valeurs des coefficients de partage idéaux des principales impuretés dans le silicium. (D’après [6]).

On peut faire deux remarques qui seront utilisées ultérieurement :

- seul l’oxygène a un coefficient de partage supérieur à 1 ;
- la valeur de k est très faible pour les métaux.

Les deux méthodes de croissance des cristaux de silicium sont :

a) Méthode CZOCHRALSKI (CZ) [7]

Le silicium en morceaux est placé dans un creuset puis amené en fusion par chauffage par effet Joule ou induction (figure 5). Une extrémité du germe est plongée dans le bain et localement fondue. On diminue alors la température, le silicium se solidifie en surface à partir du germe et avec son orientation cristallographique. Quand la partie solidifiée atteint le diamètre désiré, le germe est tiré vers le haut à une vitesse comprise entre $0,4$ et 3 mm.min^{-1} (d’où le nom de tirage donné au procédé). De plus, pour une bonne homogénéisation de la température, le creuset et le cristal sont animés de mouvements de rotation continus en sens inverses de l’ordre de quelques tours min^{-1} .

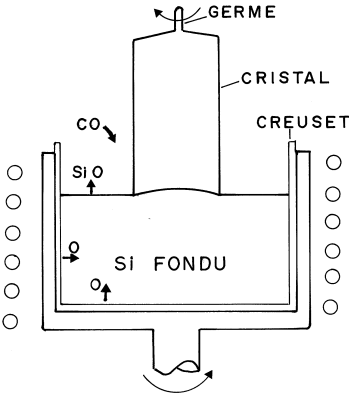


Figure 5 : Croissance d’un monocristal par la méthode CZOCHRALSKI.

Le tout se passe sous une atmosphère d'argon.

Le tirage se poursuit en gardant un diamètre constant au cristal jusqu'à ce que le creuset soit vide. Le germe est alors récupéré pour d'autres opérations de croissance. On peut réaliser ainsi des monocristaux pouvant atteindre 2 m de long.

Le diamètre des cristaux CZ a constamment augmenté au cours du temps (figure 6), permettant de mettre un nombre croissant de circuits intégrés sur une même tranche et ainsi d'abaisser les coûts de fabrication par puce.

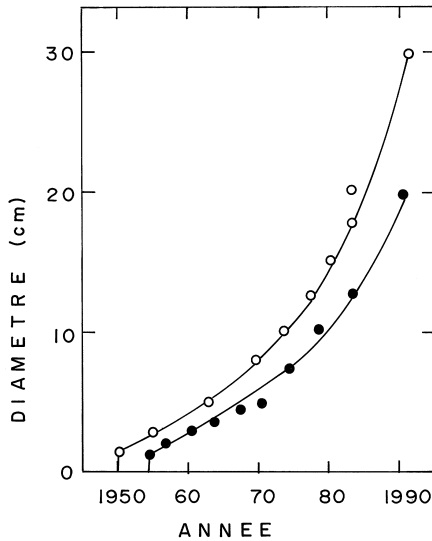
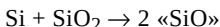


Figure 6 : Variation du diamètre maximal des cristaux de silicium CZ (o) et FZ (•) au cours du temps. (D'après [9]).

Actuellement, on arrive expérimentalement à 30 cm. La valeur maximale pour les cristaux disponibles sur le marché et manipulables par les machines lors de la fabrication des circuits est 20 cm [4].

La partie importante du dispositif CZ est le creuset. Il doit tenir à haute température sans générer d'impuretés. La silice est le matériau retenu bien qu'elle se dissolve dans le silicium fondu à une vitesse de $10 \mu\text{m.h}^{-1}$. Elle doit donc être de grande pureté (tableau I).

La silice dissoute réagit avec le bain selon :



La notation «SiO» signifie que la nature des liaisons de l'oxygène dans le silicium fondu n'est pas connue. Une partie s'évapore, une autre s'introduit dans le cristal au cours de sa croissance, conduisant à une concentration moyenne en oxygène de l'ordre de $5 \text{ à } 9 \cdot 10^{17} \text{ at.cm}^{-3}$; c'est l'impureté quantitativement la plus importante. De même le carbone voit sa concentration augmenter lors de cette opération ($C \approx 1 \cdot 10^{16} \text{ at.cm}^{-3}$), il provient des éléments chauffants, résistances ou susceptible en graphite.

Si on fait les hypothèses simples, qu'à chaque instant lors de la solidification :

- le liquide s'homogénéise parfaitement,
- il n'y a aucune diffusion des atomes d'impuretés dans la phase solide la concentration de l'impureté i varie suivant la distance x à la tête du cristal (germe) suivant :

$$C_i(x) = C_{0i} k_i \left(1 - \frac{x}{L}\right)^{k_i - 1}$$

où C_{0i} est la concentration initiale dans le liquide
 L la longueur du cristal

Une démonstration de cette relation est donnée en annexe.

D'après les valeurs de k , la concentration en oxygène décroît de la tête à la queue du barreau alors que celle des autres éléments croît. Pour la plupart des métaux, le cuivre et le nickel, très nuisibles, le fer et le molybdène principales impuretés du creuset, k est tellement faible que ces éléments se trouvent rejetés à la fin du barreau. Il y a là un effet purificateur intéressant.

b) Méthode de la zone flottante (FZ) [8]

La principale caractéristique de la méthode FZ est d'éviter la contamination du silicium liquide par un creuset.

Le matériau de départ est un barreau polycristallin placé verticalement. Une de ses extrémités est chauffée par induction, la zone fondue est mise en contact avec le germe. On déplace ensuite la zone (figure 7) à une vitesse de l'ordre du mm.min^{-1} ; celle-ci est maintenue grâce à

la tension superficielle importante du liquide (720 mN.m^{-1}) et à la faible masse volumique du silicium liquide ($2,55 \text{ g.cm}^{-3}$). Pour des raisons de stabilité, sa largeur n'excède pas 30 mm. A son interface avant, elle fond du silicium polycristallin et derrière elle, elle laisse du monocristal. Une rotation lente atténue les hétérogénéités de chauffage. La croissance se passe sous argon.

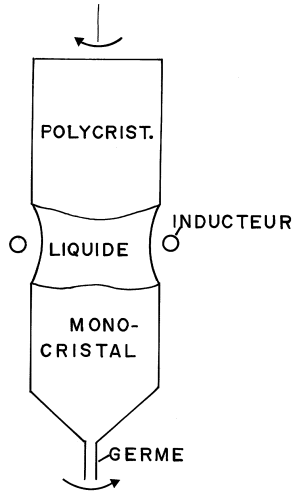


Figure 7 : Croissance d'un monocristal par la méthode de la zone flottante. (Le montage inversé, avec le germe en haut, est également utilisé).

Les concentrations moyennes finales en oxygène et carbone sont respectivement $1.10^{16} \text{ at.cm}^{-3}$ et $5.10^{15} \text{ at.cm}^{-3}$ [4].

La méthode FZ étant plus délicate à mettre en œuvre, le diamètre maximal des cristaux obtenus a toujours été inférieur à celui des cristaux CZ (figure 6). Il est actuellement de 200 mm en expérimental et 150 mm en commercial [4].

Cette méthode de croissance conduit également à une ségrégation des impuretés. Avec les hypothèses précédentes, la concentration varie avec x suivant :

$$C_i(x) = C_{o_i} \left[1 - (1 - k_i) \exp(-k_i x / \ell) \right]$$

où ℓ est la longueur la zone confondue.

Cette relation n'est valable que pour $0 < x < L - \ell$
où L est la longueur totale du barreau (voir démonstration en annexe).

De fait, la croissance FZ est équivalente à un premier passage de zone fondue. On remarque que la ségrégation est moins importante que pour la croissance CZ.

c) Comparaison des cristaux CZ et FZ

Les cristaux CZ ont sur les cristaux FZ deux avantages : un diamètre supérieur et un prix moindre (de l'ordre de 10 % inférieur). Ils ont l'inconvénient de contenir plus d'oxygène et de carbone.

L'expérience montre que l'oxygène a des effets électriques ; en particulier, lui sont associés des états donneurs. Ces états sont, suivant l'histoire thermique du matériau, favorisés ou inhibés par le carbone [9], a priori neutre électriquement. Lors de la fabrication des circuits, le silicium, alors sous forme de tranches minces, subit des traitements à haute température au cours desquels l'oxygène quitte le cristal sur une profondeur de l'ordre du micron par diffusion vers l'extérieur. On a donc en surface une zone purifiée. A l'intérieur de la tranche l'oxygène restant a un double effet bénéfique :

- il augmente notablement les propriétés mécaniques, la limite d'élasticité en particulier ce qui rend le silicium plus résistant aux contraintes thermiques,
- il précipite sous forme de fines particules d'oxyde qui piègent les atomes métalliques produisant ainsi une purification supplémentaire.

Le choix entre les deux qualités de cristaux dépend de l'usage que l'on veut en faire : circuits intégrés ou composants discrets. Pour les circuits intégrés qui ne nécessitent que des très faibles profondeurs on utilise à 95 % des cristaux CZ alors que pour les composants discrets dont les dimensions nécessitent d'utiliser une plus forte fraction de l'épaisseur de la tranche, on utilise surtout des cristaux FZ [10]. Globalement la production mondiale se répartit en 80 % CZ et 20 % FZ.

La fabrication de monocristaux de silicium de haute pureté dont les différentes étapes sont résumées à la figure 8 est surtout répartie entre des producteurs allemands et japonais.

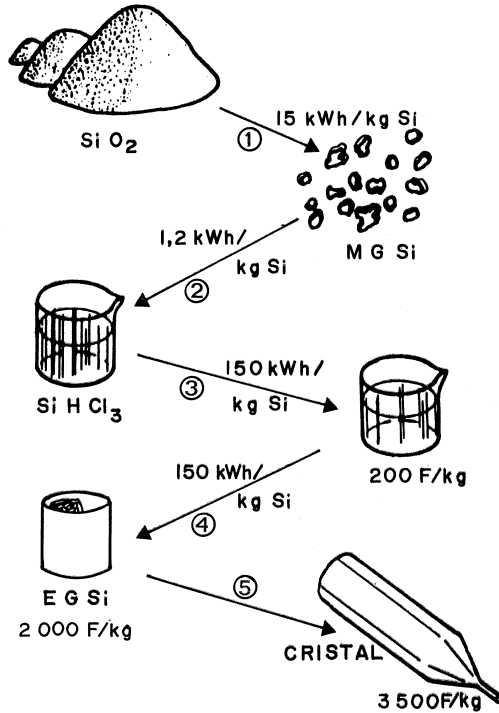


Figure 8 : Étape de fabrication du silicium de qualité électronique :

- ① Réduction de la silice par le carbone
- ② Synthèse du trichlorosilane
- ③ Purification de SiHCl_3 par distillation
- ④ Transformation de SiHCl_3 en Si polycristallin
- ⑤ Croissance de monocristal

avec les énergies consommées et le prix de vente du kilogramme de matériau. Il s'agit de prix indicatifs, variables en fonction de la qualité et de la quantité (ici, environ 20 kg).

BIBLIOGRAPHIE

- [1] B.R. BATHEY, M.C. CRETALLA
J. Mater. Sci., 17 (1982) p. 3077.
- [2] C.W. PEARCE
VLSI Technology (1985) édité par S.M. SZE, Mc Graw-Hill,
p. 11.

- [3] S.M. SZE
Physics of Semiconductor Devices (1981) Wiley-Interscience, p. 7.
- [4] WACKER
Product Spécification (1990) :
 - Basic Products,
 - Monocrystalline Silicon.
- [5] M. KINOSHITA, G. CHAMPIER
Mater. Sci. Eng., 47 (1982) p. 29.
- [6] J.A. KEENAN, G.B. LARRABEE
Characterization of Silicon Materials for VLSI, in VLSI Electronics : Microstructure Sciences, Vol. 6 (1983), Academic Press, p. 1.
- [7] W. ZULEHNER, D. HUBER
Czochralski Grown Silicon in Crystals 8 (1982), Springer Verlag, p. 1.
- [8] W. DIETZE, W. KELLER, A. MUHLBAUER
Float-Zone Grown Silicon in Crystal 5 (1981), Springer Verlag, p. 1.
- [9] B. LEROY
Revue Phys. Appl., 21 (1986) p. 467.
- [10] T. ABE
Crystal Fabrication, in VLSI Electronics : Microstructure Science, Vol. 12 (1985), Academic Press, p. 3.
- [11] Mc J.R. CORMICK
Polycrystalline Silicon Technology Requirements for Photovoltaic Applications in Materials Processing - Theory and Practices Vol. 5 (Silicon Processing for Photovoltaics I) (1985) North Holland p. 1.

TEXAS INSTRUMENTS vient de commercialiser une cassette vidéo «Du sable au circuit» (40 min.) dont le début constitue une bonne illustration de cet article. Elle est disponible auprès de :

T.I.
Librairie Technique
B.P. 5
06271 VILLENEUVE LOUBET Cedex

Annexe

Ségrégation d'une impureté lors de la solidification

1) Cas de la solidifications unidirectionnelle (par ex., croissance d'un cristal par la méthode de CZ).

On considère une masse initiale d'alliage M_0 , liquide, contenant une impureté diluée en quantité $C_0 M_0$. Dans un état intermédiaire de la croissance, une masse M est solidifiée (figure Ia). De part et d'autre de l'interface solide-liquide, les concentrations $C_S(M)$ et $C_L(M)$ sont telles que :

$$\frac{C_S(M)}{C_L(M)} = k \quad (\text{A1})$$

A l'instant suivant, la masse solidifiée s'est accrue de dM (figure Ib). Calculons la quantité totale de soluté dans les configurations a et b. On somme sur les parties solides et liquides.

$$\int_0^M C_S(M) dM + (M_0 - M) C_L(M) \quad (\text{cas a})$$

$$\int_0^M C_S(M) dM + C_S(M + dM) dM + (M_0 - M - dM) C_L(M + dM) \quad (\text{cas b})$$

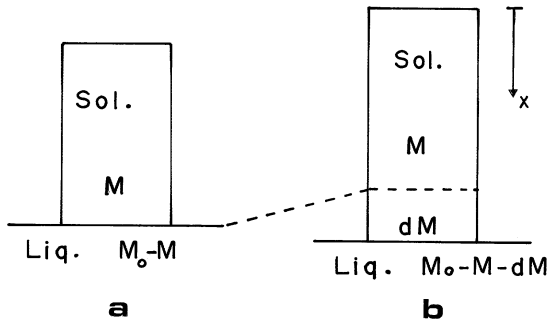


Figure I : Représentation schématique de la solidification unidirectionnelle d'un cylindre pour deux états intermédiaires infiniment proches (a et b).

Ces deux quantités sont égales, d'où :

$$(M_0 - M) \frac{dC_L}{dM} dM - (C_L - C_S) dM = 0$$

en négligeant les termes d'ordre supérieur.

En exprimant C_L en fonction de C_S à l'aide de A_1 :

$$dC_S/C_S + (k - 1) dM/(M_0 - M) = 0$$

Après intégration :

$$C_S = K(M_0 - M)^{k-1}$$

K est une constante déterminée par la condition limite :

$$M = 0, C_S = k C_0$$

d'où

$$C_S = k C_0 (1 - M/M_0)^{k-1}$$

ou

$$C_S = k C_0 (1 - x/L)^{k-1}$$

car

$$M = x/L M_0$$

le barreau ayant une section constante.

2) Cas du premier passage d'une zone fondue dans une cylindre de concentration homogène C_0 .

La zone fondue progresse vers le haut. Considérons un état intermédiaire (figure II). Le front de solidification, celui où la relation (A1) s'applique, est l'interface inférieure situé à l'abscisse x .

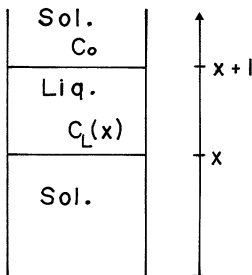


Figure II : Représentation schématique du passage d'une zone fondue dans un cylindre de concentration C_0 . Le déplacement de la zone a lieu du bas vers le haut.

La conservation du soluté s'écrit :

$$\int_0^x C_S(x) dx + \ell C_L(x) + (L - x - \ell) C_0 = L C_0$$

Après dérivation et utilisation de (A1) :

$$\frac{\ell}{k} \frac{dC_S}{dx} + C_S = C_0$$

Après intégration et utilisation de la condition limite :

$$x = 0, C_S = k C_0$$

on obtient :

$$C_S = C_0 \left[1 - (1 - k) \exp(-kx/\ell) \right]$$

Cette relation n'est valable que tant que la zone fondue a une longueur ℓ , c'est-à-dire si :

$$0 \leq x \leq L - \ell$$

Pour $x = L - \ell$, il reste au dessus du front de solidification une zone entièrement liquide de concentration :

$$C_S = 1/k C_S(L - \ell)$$

Cette zone va se solidifier suivant le processus décrit dans la première partie de l'annexe. On obtient ainsi :

$$C_S = C_0 \left\{ 1 - (1 - k) \exp \left[\frac{-k(L - \ell)}{\ell} \right] \right\} \left(1 - \frac{x - L + \ell}{\ell} \right)^{k-1}$$

$$L - \ell \leq x \leq L$$

Les solutions étant diluées, on supposera que les alliages n'atteignent pas les compositions eutectique, péritectique, ...