Partie 5

Technologie du dopage

1 – Introduction

Les propriétés des semi-conducteurs sont en grande partie régies par la quantité de porteurs de charges (électrons ou trous) qu'ils contiennent. Un dopant est une impureté ajoutée en petite quantité à un matériau pur afin de modifier ses propriétés de conductivité. Ces atomes dopants vont se substituer aux atomes du réseau pour pouvoir s'ioniser et créer davantage d'électrons ou de trous. Les semi-conducteurs dopés de deux types de dopants différents peuvent être mis en contact afin de créer des jonctions. Cette propriété est à la base du fonctionnement des composants photo électroniques comme, les diodes, les transistors, les circuits intégrés ou les photopiles solaires, etc.

2 – Méthodes de dopage

Plusieurs méthodes sont utilisées pour le dopage des semi-conducteurs. Les dopants peuvent être introduits lors du processus d'élaboration c'est le dopage in situ ou par des techniques physiques comme l'implantation ionique ou le dopage par diffusion**.**

2.1 – Dopage in situ

Dans cette méthode, le matériau est dopé pendant la croissance, en introduisant un gaz contenant l'impureté dopante. Cette technique à pour avantage de permettre d'éviter la création des défauts et surtout de réduire le cout du dopage.

2.2 – Dopage par implantation ionique

2.2.1 – Description de la méthode

Le dopage par implantation ionique consiste à bombarder le semi-conducteur à doper par des dopants avec suffisamment d'énergie. Ces dopants sont tout d'abord ionisés dans une chambre d'ionisation. Le faisceau ionique ainsi produit, extrait par un champ électrique appliqué à la sortie de la chambre d'ionisation, puis accélérer, pour passer ensuite par un séparateur de masse, qui permet au moyen d'un champ magnétique de sélectionner les dopants par leur

rapport masse sur charge, et d'éliminer les autres éléments non désirés. Ces ions sélectionnés sont accélérés, focalisés par l'intermédiaire de lentilles quadripolaires et magnétiques, puis un balayage x, y permet d'obtenir une implantation homogène sur tout l'échantillon. Un détecteur placé en fin de course qui a pour mission de faire une statistique sur le nombre d'ions implanté (**figure 5.1**).

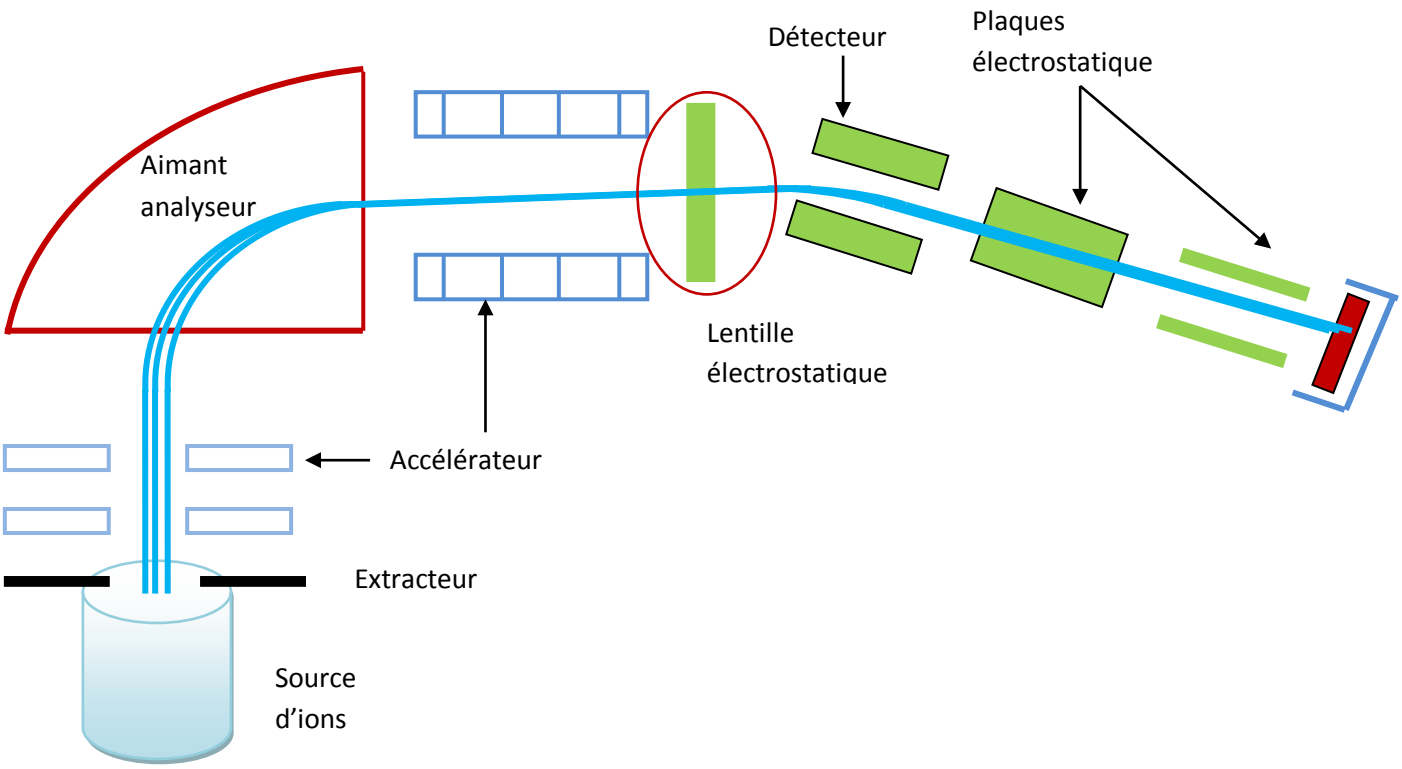

Figure 5.1 : *Schéma de l'implanteur ionique.*

Le dispositif de l'implanteur ionique comprend :

1) Une source d'ions (dopants) ;

2) un extracteur d'ions par une électrode ;

3) un aimant magnétique pour sélectionner les dopants par le rapport masse sur charge ;

4) un accélérateur des dopants à l'énergie d'implantation souhaitée ;

5) des lentilles électrostatiques pour la focalisation des dopants ;

6) un dispositif de balayage en x et y qui permet une implantation uniforme de l'échantillon ;

7) une déviation du faisceau ionique afin d'éliminer les ions neutralisés sur le parcours ;

8) un détecteur d'ions pour comptabiliser la dose des ions implantés ;

9) un système de vide secondaire qui permet d'avoir un vide de 10^{-6} à 10^{-8} torr dans la chambre d'implantation.

2.2.2 – Principe de l'implantation

En arrivant à la surface du matériau, les ions heurtent les atomes que composent l'échantillon auxquels ils communiquent une partie de leur énergie, lorsque cette énergie transmise est suffisante, des atomes quittent leurs sites en terme d'une série de collisions, Il s'en suit ainsi, une réaction en chaine et un désordre dans le réseau au voisinage de l'ion implanté et qui se généralise sur la surface de l'échantillon ou se crée une zone amorphe de quelques dizaines d'Angström (**figure 5.2**). La profondeur moyenne de pénétration des dopants à l'intérieur du matériau peut aller de 100 Å à 1 µm. Cette profondeur dépend à la fois de l'énergie des ions incidents de leur accélération et de la nature du matériau. On montre en effet, que pour un ion soumis à une énergie de 40 keV implanté à l'ambiante dans le silicium cristallin déplacera quelques millions d'atomes sur son passage et le diamètre de la zone perturbée reste comprise entre 10 et 100 Å. Cette zone perturbée se rétablit après un traitement thermique entre 900 à 1100 °C. Il y a donc nécessité de réaliser un recuit thermique après chaque implantation, afin de restituer la cristallisation du semi-conducteur implanté.

Les paramètres qui contrôlent l'implantation sont : la dose des dopants implantés, le courant d'implantation, le temps de traitement et l'angle de rotation de l'échantillon qui évitent les phénomènes de canalisation (phénomène décrit ci-dessous).

.

Figure 5.2 : *Création d'une zone amorphe à la surface du semi-conducteur par le bombardement ionique.*

2.2.3 – Phénomène de canalisation du faisceau ionique incident

Dans un matériau cristallin, les atomes sont arrangés de manière régulière provoquant la présence de «canaux» entre les rangées atomiques. Lors de l'implantation, les dopants peuvent emprunter ces canaux et vont s'implanter beaucoup plus en profondeur, pour se retrouver confinés et n'auront que peu d'interactions avec les atomes du réseau, c'est l'effet de canalisation. Afin d'éviter ce phénomène, il est possible d'incliner l'échantillon par rapport au faisceau d'ions incident d'un angle par rapport à la normale de sa surface. Dans le cas d'un silicium cet angle d'inclinaison est de 7°.

2.2.4 – Profil de concentration

Du fait de l'implantation par un faisceau d'ions énergétiques et du caractère aléatoire des collisions dans le matériau, le profil de distribution des ions après implantation est donné par la relation :

$$C(x) = \varphi/[(2\pi)^{1/2}.\Delta R_p].\exp-(x- R_p)/2(\Delta R_p),$$

Avec,

$C(x)$: La concentration des atomes dopants à la profondeur x à partir de la surface (en at/cm^3) ;

R_p : la profondeur moyenne des ions implantés ;

φ : la dose d'ions/cm^2 ;

ΔR_p : l'écart quadratique moyen.

On note que, l'augmentation de la dose d'implantation φ augmente la concentration des dopants C(x). De même, l'augmentation de l'énergie d'implantation augmente la profondeur moyenne des ions implantés R_p. Ces deux paramètres permettent le contrôle du profil des ions implantés, aussi bien en concentration qu'en profondeur.

2.2.5 – Avantage et inconvénients de l'implantation ionique

La méthode de l'implantation ionique permet d'avoir une implantation uniforme avec un contrôle plus précis de la dose d'ions implantée, ce qui permet d'ajuster la valeur du courant du composant dopé. C'est l'avantage majeur de la méthode. Par contre, l inconvénient réside dans le fait que le bombardement ionique crée des dommages dans la structure cristalline implantée, qui se traduit par une zone perturbée (amorphe) à la surface du matériau.

3 – Dopage par diffusion

3.1 – Définition

Le dopage par diffusion est réalisé dans un four à partir de sources extérieures à des températures comprises entre 850 et 1200 °C, afin de permettre aux espèces dopantes de pénétrer dans le semi-conducteur. Il existe trois principales sources de dopage, gazeuses, liquides et solides.

3.1.1 – Sources gazeuses

Les sources gazeuses les plus utilisées dans ce type de dopage, sont les gaz tels que le B_2H_6 pour le dopage type P et le PH_3 pour le dopage type N. Pour cela, un gaz neutre comme l'azote très pur, circule en permanence afin d'éviter toute pollution par des éléments venant de l'atmosphère ambiante (**figure 5.3).**

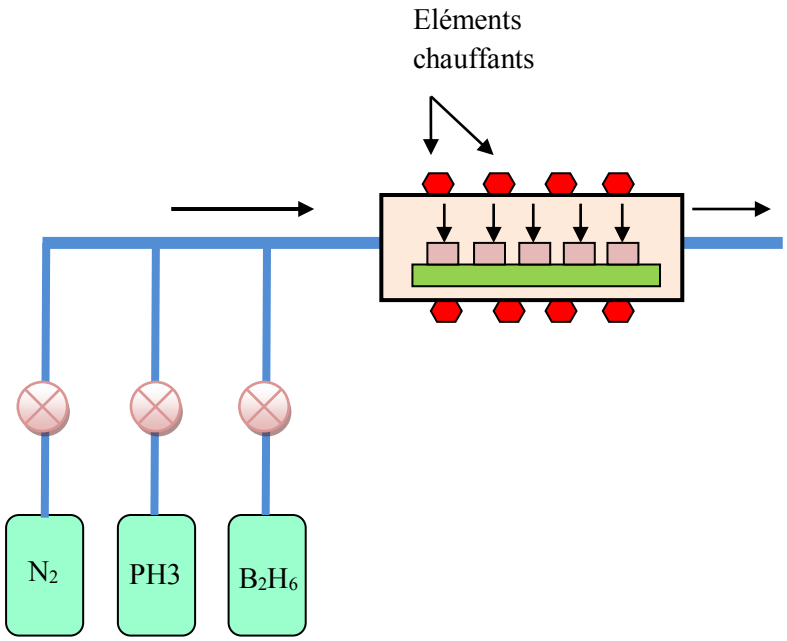

Figure 5.3 *: Diffusion dans un four à partir de sources gazeuses, les gaz dopants sont entraînés par l'azote comme gaz porteur neutre.*

3.1.2 – Sources liquides

Les sources liquides les plus utilisées, sont le BBr_3 pour le dopage type P et le $POCl_3$ pour le dopage type N. Pour cela, les dopants se trouvent dans un liquide contenu dans un creuset à température constante, qui permet aux dopants de s'évaporer pour être transporté par un courant d'azote qui frôle la surface du liquide pour les introduire dans le four à diffusion (**figure 5.4**).

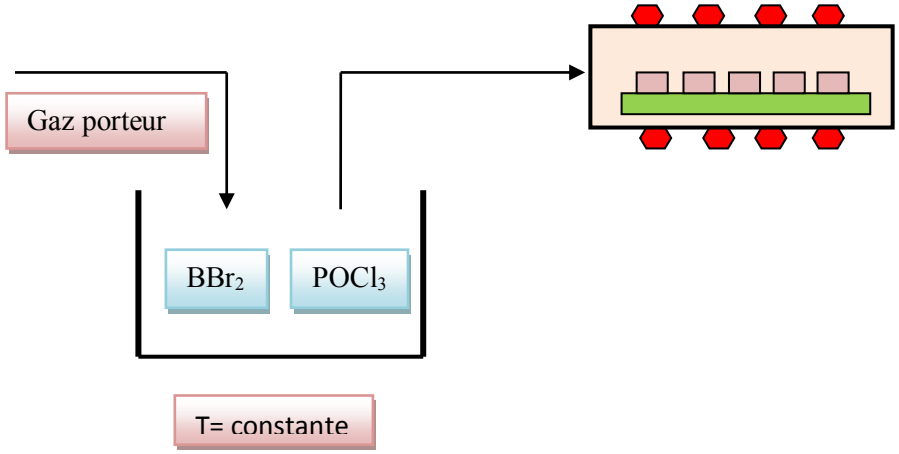

Figure 5.4 *: Diffusion à partir de sources liquides ; les creusets contenant les liquides sont chauffés pour vaporiser le liquide afin de le faire transporter et l'introduire dans le four.*

3.1.3 – Sources solides

Les sources solides les plus utilisées sont :

- Pour le dopage de type P, on utilise des dopants comme le bore, l'aluminium, le galium et l'indium, mais le bore reste l'élément le plus utilisé sous forme d'oxyde B_2O_3 ; pour cela, l'oxyde de bore est chauffé dans le creuset et la vapeur obtenue est transportée par le flux du gaz de l'azote pour être déposée sur le semi-conducteur à doper.
- Pour le dopage de type N, on utilise des dopants comme le phosphore, l'antimoine et l'arsenic ; le coefficient de diffusion du phosphore est identique à celui du bore, il est 10 fois plus grand que celui de l'antimoine ou l'arsenic ; pour cette raison, il est considéré comme le dopant typique pour l'obtention du silicium de type N.

Une autre méthode de dopage par sources solides peut être utilisée. Elle est basée sur l'utilisation des plaquettes de verres contenant des dopants tels que le nitrure de bore (BN) ou le verre dopé au phosphore. Ces plaquettes sont introduites dans le four de dopage en alternance avec le semi-conducteur à doper, puis elles sont activées par une oxydation pour former des oxydes de bore (B_2O_3) ou des oxydes de phosphore (P_2O_5). Sous l'influence de la température ces oxydes s'évaporent et se déposent sur le semi-conducteur. Après le retrait des plaquettes du four, les dopants diffusent à l'intérieur par traitement thermique à haute température (**figure 5.5**).

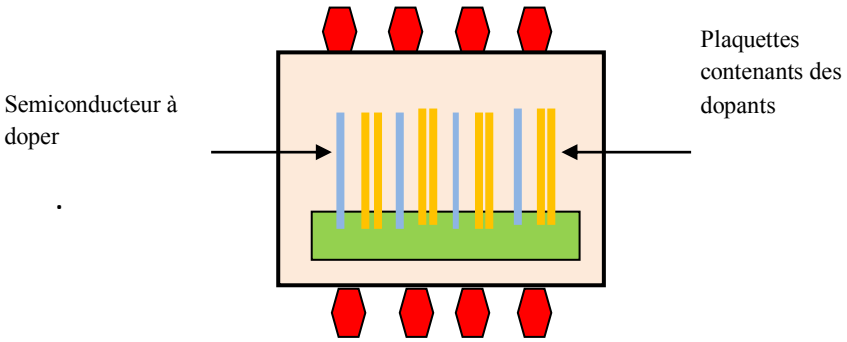

Figure 5.5 *: Procédé de dopage à partir des plaquettes de verre dopées, permettant de réaliser un dépôt sur les semi-conducteurs montés en alternances.*

3.1.3 – Différents tubes de dopage

La technologie du dopage par diffusion se fait soit en tube ouvert soit en tube scellé.

1) La diffusion en tube ouvert : se fait dans un tube en quartz scellé sous un vide de 10^{-6} torr. Le tube est introduit dans un four à diffusion (qui est soumis à un gradient de température), jusqu'à l'obtention de la température de diffusion, qui se stabilise pendant le temps de diffusion. Ce procédé n'a jamais été introduit dans l'industrie, il n'est utilisé qu'aux laboratoires de recherche.

2) La diffusion en tube fermé : est un procédé qui est utilisé le plus souvent en industrie. Il se fait en deux étapes (étape de dépôt et étape de diffusion).

3.2 – Principe du dopage par diffusion

Le dopage par diffusion se fait, soit à partir d'une source constante (concentration constante), soit à partir d'une couche infiniment mince.

Le dopage à partir d'une couche infiniment mince se fait en deux étapes ; étape de dépôt et étape de diffusion.

1) Dans l'étape de dépôt, les dopants sont déposés à la surface du substrat à partir d'une source extérieure (solide, liquide ou gazeuse). Dans cette étape, il y aura une concentration d'atomes qui pénètre dans le matériau à une profondeur de quelques 1/10 de µm (**figure 5.6**).

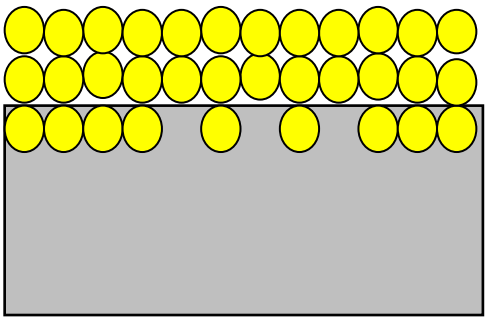

Figure 5.6 *: Dépôt des dopants à la surface du substrat, une petite couche diffuse sous l'effet de la température.*

2) Dans l'étape de diffusion, la source extérieure est supprimée et la température augmentée. Ainsi, les dopants déposés auparavant à la surface pénètrent par diffusion pour occuper leur position à l'intérieur du substrat. Cette étape s'appelle diffusion à partir d'une couche infiniment mince 'source limitée' ; car, c'est la quantité 'limitée' déposée à la surface qui va diffusée.

3.2.1 – Equation de diffusion

3.2.1.1 – Lois de Fick

Le dopage par diffusion est basé sur les deux lois de Fick :

1) La première loi de Fick montre que le flux d'atomes est proportionnel au gradient de concentration de ces atomes et s'exprime par l'équation :

$$\mathbf{J = - D(\delta C(x,t)/\delta x)}$$

Avec,

D : le coefficient de diffusion qui dépend de la température.

Soit : $\mathbf{D= D_0 exp(-E_a/k_B T)}$, qui s'exprime en ($cm^2/s$) ;

D_0 : une constante, exprimée en (cm^2/s) ;

E_a : l'énergie d'activation caractéristique du matériau étudié, exprimée en (eV)

k_B : la constante de Boltzmann, exprimée en (eV/K)

T : température exprimée en (K)

Remarque : L'énergie d'activation E_a et D_0 peuvent être obtenus par calcul, ou expérimentalement en traçant la courbe lnD = f(1/T) après avoir relevé les points expérimentaux (lnD, 1/T)

2) La deuxième loi de Fick est obtenue en considérant la continuité de la première loi. Elle est de la forme : $\delta C(x,t)/\delta t = D[\delta^2 C(x,t)/\delta x^2]$

La solution de cette deuxième équation donne la concentration des dopants C(x,t) en fonction de leur profondeur de pénétration x, soit à partir d'une source constante, soit à partir d'une couche infiniment mince.

3.2.1.2 – Diffusion à partir d'une source constante

Lorsque le dépôt se fait à partir d'une source constante, la solution de la deuxième loi de Fick est de la forme d'une fonction erreur complémentaire (erfc), soit :

$$C(x,t) = C_s \mathrm{erfc}[x/(4Dt)^{1/2}]$$

Où, $\mathrm{erfc}(x) = 1 - \mathrm{erf}(x)$.

Avec,

Cs : Concentration à la surface ;
D : coefficient de diffusion ;
t : durée de diffusion ;
x : profondeur de pénétration.

3.2.1.3 – Diffusion à partir d'une couche infiniment mince

Lorsque le dépôt se fait à partir d'une couche infiniment mince, la solution de la deuxième loi de Fick est de la forme d'une gaussienne, soit :

$$C(x,t) = C_S.\exp(-x^2/4Dt) = [Q/(\pi Dt)^{1/2}].\exp(-x^2/4Dt)$$

Avec,

C_S : Concentration à la surface,
Q : Quantité totale d'atomes dopants déposée à la surface et qui va progressivement diffuser ; soit : $Q = C_S(\pi Dt)^{1/2}$;
D : coefficient de diffusion ;
t : durée de diffusion ;
x : profondeur de pénétration.

Travail à domicile N°2

On désire réaliser une jonction PN sur un substrat de silicium dopé uniformément phosphore avec une concentration $C_P = 10^{16}$ at/cm^3. A partir d'une couche infiniment mince, on dope le substrat de silicium avec des atomes de bore dans les conditions suivantes :
$t_1 = 10$ mn et $T_1 = 1000$ °C, qui correspond à un coefficient de diffusion $D_1 = 3.4\ 10^{-14}$ cm^2/s.

1 – Trouver la quantité totale d'atomes de bore (Q) qu'on doit déposer à la surface du substrat de silicium pour obtenir une concentration à la surface $C_S = 10^{20}$ at/cm^3.

2 – Calculer la profondeur x_1 de la jonction qui se forme après dopage du substrat de silicium par des atomes de bore.

3 – On élève la température à $T_2 = 1100$ °C, qui correspond à un coefficient de diffusion $D_2 = 4.10^{-13}$ cm^2/s, pendant une durée : $t_2 = 30$ mn.

a – Que se passe-t-il ?

b – Calculer la profondeur x_2 de la nouvelle jonction. Discuter ce résultat ?

4 – Sachant que le coefficient de diffusion des impuretés est donné par : $D = D_0 \exp(-E_a/k_B T)$.

a – Montrer que l'énergie d'activation s'écrit : $E_a = k_B [T_1 T_2/(T_1-T_2)].\ln(D_1/D_2)$

b – Déterminer les valeurs de E_a et D_0.
Que représente cette valeur de E_a?

c – En utilisant les points $[\ln D_1, (1/T_1)]$ et $[\ln D_2, (1/T_2)]$ de la courbe $\ln D = f(1/T)$, déterminer expérimentalement E_a et D_0. Comparer et discuter les deux résultats.

On donne : $k_B = 8.62.10^{-5}$ eV/K