(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication : **2 532 760**
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national : **82 15215**

(51) Int Cl³ : G 01 R 31/26; G 01 N 27/00.

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) Date de dépôt : 8 septembre 1982.

(30) Priorité

(43) Date de la mise à disposition du public de la demande : BOPI « Brevets » n° 10 du 9 mars 1984.

(60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :

(71) Demandeur(s) : *COMPAGNIE GENERALE D'ELECTRICITE, société anonyme.* — FR.

(72) Inventeur(s) : Jean-Yves Barbaud, Gérard Tourillon et François Arnould.

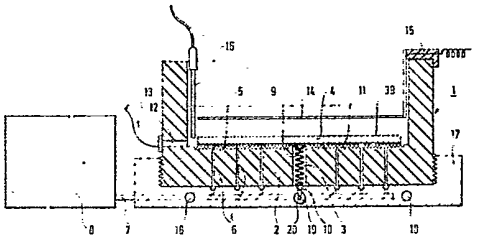
(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : Pierre Picard.

(54) Procédé et dispositif pour obtenir des caractéristiques physiques d'un matériau semi-conducteur.

(57) Le procédé consiste à fixer de façon amovible une face 11 d'une plaquette de silicium 4 sur le fond 2 d'un récipient 1 muni d'une ouverture 3 de façon à l'obturer, à disposer à travers l'ouverture une connexion électrique 9 en contact avec la face 11, la plaquette formant l'électrode de travail d'une cellule comprenant un électrolyte contenu dans le récipient, et à disposer de façon amovible une électrode auxiliaire 14 dans l'électrolyte.

Application à l'obtention des caractéristiques cristallographiques et électriques d'un échantillon de silicium.



FR 2 532 760 A1

Procédé et dispositif pour obtenir des caractéristiques physiques d'un matériau semi-conducteur

La présente invention concerne un procédé et un dispositif pour obtenir des caractéristiques physiques d'un matériau semi-conducteur.

Dans l'article "Electro chemical photovoltaic cells utilizing thin film semiconductor electrodes" (M.A. RUSSAK et al), extrait de "2nd European Communities Photovoltaic Solar Conference -Proceedings of the International Conference, held at Berlin (West), 23-26 April 1979" D. REIDEL PUBLISHING COMPANY, pages 690-700, est décrit une cellule photovoltaïque comprenant un électrolyte dans lequel est immergé d'une part une plaquette de titane dont une face est recouverte d'un film mince de cadmium-sélénium formant une électrode de travail, et d'autre part une électrode auxiliaire en platine. Les côtés et la face arrière de la plaquette, sur laquelle est fixé un fil de connexion, sont protégés contre l'électrolyte par un revêtement de matière plastique isolante. L'article décrit aussi des essais effectués sur cette cellule illuminée par une source de rayonnement monochromatique, le fil de connexion et l'électrode auxiliaire étant reliés à un système d'alimentation électrique. Ces essais comportent notamment le tracé des courbes de variation du courant circulant entre les électrodes en fonction de la tension appliquée aux électrodes, ces courbes étant représentatives des caractéristiques photovoltaïques de la cellule.

Le dispositif décrit dans cet article ne permet pas de contrôler de façon non destructive, dans une fabrication en série, les caractéristiques d'un matériau semi-conducteur destiné à la réalisation de photopiles solaires.

La présente invention a pour but d'obtenir de façon non destructive, notamment les caractéristiques cristallographiques et électriques d'une plaquette de silicium destinée à la réalisation de composants semi-conducteurs.

Elle a pour objet un procédé pour obtenir des caractéristiques physiques d'un matériau semi-conducteur, consistant successivement

- à former une cellule comportant un électrolyte dans lequel sont immergées deux électrodes, une électrode de travail et une électrode auxiliaire, l'électrode de travail étant constituée dudit matériau semi-

conducteur et étant en contact avec l'électrolyte suivant une première face d'une plaquette

- et à relier la deuxième face de la plaquette à une borne d'un générateur d'énergie électrique continue, l'électrode auxiliaire étant reliée à l'autre borne du générateur,

caractérisé en ce que, la plaquette étant constituée dudit matériau semi-conducteur, celui-ci étant le silicium, et la cellule comprenant un récipient isolant à fond plat muni d'une ouverture,

- la formation de la cellule consiste

  . à appliquer de façon amovible la deuxième face de la plaquette sur la face interne du fond du récipient, de façon à obturer l'ouverture,

  . à disposer de façon amovible l'électrode auxiliaire dans le récipient en regard de l'électrode de travail

  . et à introduire l'électrolyte dans le récipient, cet électrolyte étant un mélange d'acide fluorhydrique et d'alcool, l'obturation de l'ouverture du récipient par la plaquette étant étanche à l'électrolyte,

- la liaison entre le générateur et les deux électrodes est maintenue pendant un intervalle de temps prédéterminé, la liaison entre le générateur et la deuxième face de la plaquette consistant à relier au générateur, à travers l'ouverture, la portion, située en regard de l'ouverture, de la plaquette

- et en ce qu'il consiste en outre à déterminer les caractéristiques de la plaquette par examen de la première face de la plaquette au bout de l'intervalle de temps prédéterminé.

La présente invention a aussi pour objet un dispositif pour mettre en oeuvre ce procédé, caractérisé en ce qu'il comporte

- le récipient isolant à fond plat muni d'une ouverture ,

- des moyens pour appliquer de façon amovible la deuxième face de la plaquette sur la face interne du fond du récipient de façon à en obturer l'ouverture,

- des moyens amovibles pour disposer l'électrode auxiliaire dans le récipient,

- des moyens pour introduire le mélange d'acide fluorhydrique et d'alcool dans le récipient et le retirer

- et des moyens pour relier électriquement respectivement les deux bornes du générateur aux deux électrodes, une borne du générateur étant reliée, à travers l'ouverture du récipient, à la portion, située en regard de l'ouverture, de la deuxième face de la plaquette.

Une forme particulière d'exécution de l'objet de la présente invention est décrite ci-dessous, à titre d'exemple, en référence aux dessins annexés, dans lesquels

- la figure 1 représente en coupe une cellule faisant partie d'un mode de réalisation du dispositif selon l'invention
- et la figure 2 représente schématiquement l'autre partie du dispositif dont la cellule est illustrée sur la figure 1.

Sur la figure 1, est représenté un récipient 1 en polytétrafluoréthylène muni d'un fond plat 2 comportant une ouverture centrale 3. Une plaquette de silicium 4 à étudier est posée horizontalement sur la face interne du fond 2 du récipient 1, de façon à recouvrir l'ouverture 3. La face interne du fond 2 est muni de rainures telles que 5, par exemple en forme de cercles concentriques par rapport à l'ouverture 3. Le fond du récipient comporte des canalisations internes telles que 6 faisant communiquer ces rainures avec une canalisation 7 située à l'extérieur du récipient, la canalisation 7 étant reliée à un système de pompage 8.

A l'intérieur de l'ouverture 3 est logé verticalement un ressort hélicoïdal 9 dont l'extrémité supérieure porte sur la face de la plaquette 4 en contact avec le fond du récipient 1. Le ressort 9 est réalisé en un matériau conducteur électrique et son extrémité inférieure est reliée à une borne 10. De préférence, la face de la plaquette 4 en contact avec le ressort 9 est recouverte d'une couche d'aluminium conductrice extrêmement mince 11.

Un canal 12 traversant la paroi latérale du récipient 1 est relié extérieurement à une canalisation 13 en polytétrafluoréthylène.

Une électrode auxiliaire 14 en platine, fixée sur un support isolant 15 simplement posé sur le bord supérieur du récipient 1, est disposée horizontalement à l'intérieur du récipient en regard de la plaquette 4. Une électrode de référence 16 au calomel est disposée verticalement dans le récipient 1.

Un support métallique 17, de préférence en acier inoxydable, est fixé extérieurement sur le fond du récipient 1 par exemple par vissage.

Le support 17 est muni de canaux internes 18 aptes à recevoir un liquide, et d'un canal 19 dans lequel est disposé un fil de connexion électrique 20 relié à la borne 10.

Sur la figure 2, est représentée une pompe électrique à liquide 21 dont le corps est réalisé en polytétrafluoréthylène. Cette pompe est alimentée par un dispositif d'alimentation électrique commandable 22. La pompe 21 comporte une sortie de liquide reliée à l'extrémité libre de la canalisation 13 et une autre sortie reliée à une extrémité d'une canalisation 23 dont l'autre extrémité est fermée. De la canalisation 23 partent, à partir de la pompe 21, cinq dérivations 24 à 28 munies respectivement de vannes de commande 29 à 33. Les extrémités libres des dérivations aboutissent respectivement à l'intérieur de réservoirs 34 à 38. La canalisation 23, les dérivations 24 à 28, les corps des vannes 29 à 33 et les réservoirs 34 à 38 sont réalisés en polytétrafluoréthylène.

Le dispositif décrit ci-dessus et illustré par les figures 1 et 2 fonctionne de la manière suivante.

On dépose d'abord, sur une face plane de la plaquette de silicium 4 à analyser, la couche conductrice d'aluminium 11. Cette couche peut être déposée, de manière connue, par évaporation sous vide, puis traitée thermiquement à 420 degrés C. pendant un quart d'heure sous atmosphère inerte.

Ensuite, la couche 11 de la plaquette reposant sur la face interne du fond du récipient, on met en marche le système de pompage 8 de façon à faire le vide dans les rainures 5. La plaquette est alors fortement appliquée sur le fond du récipient. En même temps, un bon contact électrique s'établit entre la portion de la couche 11 située en regard de l'ouverture 3 et l'extrémité supérieure du ressort 9, par compression de ce ressort.

Si l'on désire mettre en évidence les défauts électriques de la plaquette 4, on remplit le réservoir 35 d'un mélange d'acide fluorhydrique FH et d'alcool, ce mélange comprenant de préférence une solution à 5% d'acide fluorhydrique et un volume égal d'alcool. La pompe 21 est d'un type capable de faire circuler un liquide dans le sens des réservoirs au récipient 1 ou en sens inverse. Après ouverture de la vanne 30, on commande le circuit 22 pour que le mélange contenu dans le réser-

voir 35 s'écoule dans le récipient et on arrête la pompe 21 lorsque le mélange contenu dans le récipient 1 recouvre l'électrode auxiliaire 14. Grâce au vide maintenu dans les rainures 5 par le système de pompage 8, la plaquette 4 obture l'ouverture 3 de façon étanche au mélange.

On obtient ainsi une cellule photo-électrochimique comprenant une électrode de travail constituée par la plaquette 4, une électrode auxiliaire 14, une électrode de référence 16, et un électrolyte constitué par le mélange contenu dans le récipient 1.

On connecte alors électriquement l'électrode 14 et le fil de connexion 20 aux bornes d'un générateur d'énergie électrique continue non représenté, de façon que l'électrode de travail 4 soit portée à un potentiel négatif d'environ 0,5 volt par rapport à celui de l'électrode 14. L'électrode de référence 16 permet de déterminer le potentiel de l'électrode de travail 4.

Si c'est nécessaire, on relie les canalisations 18 à un système non représenté capable de faire circuler dans ces canalisations un liquide de refroidissement afin de maintenir la température de l'électrolyte à la valeur désirée.

On maintient les électrodes sous tension pendant 60 minutes environ. On observe alors des zones sombres qui apparaissent sur la face 39 de la plaquette en contact avec l'électrolyte. Ces zones sombres de la plaquette sont des zones de faible réponse électrique aux excitations lumineuses, tandis que les zones d'éclat inchangé sont des zones de réponse électrique normale.

L'électrode auxiliaire amovible 14 peut alors être retirée du récipient 1, de façon à permettre de photographier la face 39 de la plaquette dont l'aspect est représentatif des caractéristiques électriques locales de la plaquette.

Si on ne désire pas obtenir d'autres caractéristiques de la plaquette, on retire l'électrolyte du récipient 1 en fermant les vannes 30 à 33 (figure 2), la vanne 29 étant ouverte, et en commandant par le dispositif 22 le fonctionnement de la pompe 21 en sens inverse, ce qui permet d'enlever l'électrolyte du récipient 1 et de le transporter dans le réservoir de rebut 34.

On ferme alors la vanne 29 et on ouvre la vanne 32. Le réservoir 37

contient de l'alcool CH_3CH_2OH. On actionne la pompe 21 dans le sens convenable de façon à mettre un peu d'alcool dans le récipient 1 pour effectuer un lavage de la face 39 de la plaquette. Après rejet de l'alcool dans le réservoir 34, on arrête le fonctionnement du système de pompage 8, de façon à pouvoir détacher la plaquette du fond du réservoir. Les zones révélées de la face 39 sont enlevées par un simple essuyage. La couche 11 peut être enlevée par une attaque avec une solution équivolumique d'acide fluorhydrique et d'acide chronique contenue dans le récipient 38. La plaquette de silicium 4 n'a donc pas été altérée par la détermination de ses caractéristiques électriques.

On suppose maintenant qu'on désire déterminer les caractéristiques cristallographiques d'une plaquette de silicium prélevée d'une chaîne de fabrication.

Le dépôt de la couche d'aluminium 11 sur une face de la plaquette et la fixation de cette plaquette sur le fond du récipient 1, à l'aide du système de pompage 8, s'effectue d'une manière identique à celle décrite précédemment.

De même, on dépose dans le récipient 1 une quantité suffisante de l'électrolyte contenu dans le réservoir 35 de façon à recouvrir l'électrode auxiliaire 14.

Puis, on connecte électriquement les électrodes de la cellule ainsi constituée à un générateur d'énergie électrique continue, de façon que l'électrode de travail 4 soit portée à un potentiel positif d'environ 10 volts par rapport à celui de l'électrode 14.

On maintient les électrodes sous tension pendant 25 minutes environ.

On constate alors que la face 39 de la plaquette de silicium prend un aspect multicolore. En effet, lors de l'attaque électrochimique, le silicium superficiel est dissous à l'état divalent avec formation d'une couche de silicium poreux recouvert d'un film d'oxyde. En solution diluée, les molécules d'acide fluorhydrique sont trop peu nombreuses pour dissoudre l'oxyde.

Ce dernier forme un film résistant d'indice de réfraction différent de celui du silicium et joue le rôle d'une lame mince dont l'épaisseur dépend de l'orientation du grain de cristal attaqué. Les épaisseurs

d'oxyde sont situées dans l'échelle 4000 à 15000 des teintes de Newton. Il existe donc une corrélation reproductible entre les épaisseurs et les couleurs, de sorte que :

- une coloration jaune apparait pour les plans cristallographiques 1.1.1.
- une coloration verte apparait pour les plans cristallographiques 2.1.1.
- une coloration indigo apparait pour les plans cristallographiques 3.1.1.
- et une coloration mauve rosée apparait pour les plans cristallographiques 3.3.1.

Bien entendu, comme dans le cas précédent, la face multicolore de la plaquette de silicium peut être photographiée.

Le procédé permet, par simple observation de cette face, de déceler localement la nature des défauts cristallins, et de déterminer la taille et l'orientation des grains.

Après la détermination des caractéristiques cristallographiques, on peut remettre la plaquette de silicium dans son état initial par une attaque avec la solution équivolumique d'acide fluorhydrique et d'acide chromique contenue dans le récipient 38, cette attaque étant suivie d'un lavage à l'alcool (contenu dans le récipient 35).

Il est possible de déterminer successivement les caractéristiques électriques et cristallographiques d'une même plaquette de silicium, sans qu'il soit besoin de remplacer l'électrolyte utilisé pour la détermination des caractéristiques électriques. Dans ce cas, le dispositif de polarisation électrique des électrodes comporte de préférence une source de tension variable et un inverseur de polarité.

Le dispositif illustré par les figures 1 et 2 présente l'avantage de pouvoir être également utilisé pour déterminer les caractéristiques photovoltaïques d'une plaquette de silicium.

Après avoir appliqué la plaquette sur le fond du récipient de la manière décrite précédemment, on introduit dans le récipient un volume convenable d'un électrolyte constitué par une solution d'acide perchlorique contenue dans le réservoir 36, en appliquant à l'électrode de travail une polarisation positive de $0^{V}5$ par rapport à l'électrode auxi-

liaire 14. On mesure alors la tension et le courant entre les électrodes en excitant la face 39 de la plaquette par un rayonnement monochromatique. On peut aussi déterminer localement les caractéristiques photovoltaïques de la plaquette en concentrant le rayonnement d'excitation sur une petite portion de la surface 39, la portion illuminée pouvant être déplacée sur toute la surface de la plaquette.

REVENDICATIONS

1/ Procédé pour obtenir des caractéristiques physiques d'un matériau semi-conducteur, consistant successivement

- à former une cellule comportant un électrolyte dans lequel sont immergées deux électrodes, une électrode de travail et une électrode auxiliaire, l'électrode de travail étant constituée dudit matériau semi-conducteur et étant en contact avec l'électrolyte suivant une première face d'une plaquette
- et à relier la deuxième face de la plaquette à une borne d'un générateur d'énergie électrique continue, l'électrode auxiliaire étant reliée à l'autre borne du générateur,

caractérisé en ce que, la plaquette (4) étant constituée dudit matériau semi-conducteur, celui-ci étant le silicium, et la cellule comprenant un récipient isolant (1) à fond plat (2) muni d'une ouverture (3),

- la formation de la cellule consiste
  - . à appliquer de façon amovible la deuxième face de la plaquette (4) sur la face interne du fond (2) du récipient (1), de façon à obturer l'ouverture (3),
  - . à disposer de façon amovible l'électrode auxiliaire (14) dans le récipient (1) en regard de l'électrode de travail (4)
  - . et à introduire l'électrolyte dans le récipient, cet électrolyte étant un mélange d'acide fluorhydrique et d'alcool, l'obturation de l'ouverture du récipient par la plaquette étant étanche à l'électrolyte,
- la liaison entre le générateur et les deux électrodes (4, 14) est maintenue pendant un intervalle de temps prédéterminé, la liaison entre le générateur et la deuxième face de la plaquette (4) consistant à relier au générateur, à travers l'ouverture (3), la portion, située en regard de l'ouverture, de la plaquette (4)
- et en ce qu'il consiste en outre à déterminer les caractéristiques de la plaquette par examen de la première face de la plaquette au bout de l'intervalle de temps prédéterminé.

2/ Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que, l'electrode de travail (4) étant portée par le générateur, par rapport à l'électrode

auxiliaire (14), à un potentiel négatif sensiblement égal à $0^{V}5$, l'intervalle de temps prédéterminé étant de l'ordre de 60 minutes, les caractéristiques électriques locales de la plaquette sont déterminées par examen de zones sombres visibles au bout du temps prédéterminé sur la première face, ces zones sombres correspondant à des zones de mauvaise réponse électrique aux excitations lumineuses.

3/ Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que, l'électrode de travail (4) étant portée par le générateur, par rapport à l'électrode auxiliaire (14), à un potentiel positif sensiblement égal à 10 volts, l'intervalle de temps prédéterminé étant de l'ordre de 25 minutes, les caractéristiques cristallographiques locales de la plaquette sont déterminées par examen de dépôts colorés visibles au bout du temps prédéterminé sur la première face, chaque couleur étant représentative d'un plan cristallographique.

4/ Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'électrolyte est constitué d'un mélange équivolumique d'alcool et d'une solution aqueuse contenant 5% d'acide fluorhydrique.

5/ Dispositif pour mettre en oeuvre le procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comporte

- le récipient isolant (1) à fond plat (2) muni d'une ouverture (3),
- des moyens (8) pour appliquer de façon amovible la deuxième face de la plaquette (4) sur la face interne du fond (2) du récipient (1) de façon à en obturer l'ouverture (3),
- des moyens amovibles (15) pour disposer l'électrode auxiliaire (14) dans le récipient (1),
- des moyens (12, 13, 21, 23, 25) pour introduire le mélange d'acide fluorhydrique et d'alcool dans le récipient et le retirer
- et des moyens pour relier électriquement respectivement les deux bornes du générateur aux deux électrodes (4, 14), une borne du générateur étant reliée, à travers l'ouverture (3) du récipient (1), à la portion, située en regard de l'ouverture, de la deuxième face de la plaquette (4).

6/ Dispositif selon la revendication 5, caractérisé en ce que la paroi interne du fond (2) du récipient (1) comporte des rainures (5), que le fond du récipient comporte des canalisations (6) faisant communiquer ces

rainures avec l'extérieur du récipient et que lesdits moyens pour appliquer la deuxième face de la plaquette (4) sur la face interne du fond (2) du récipient (1) comportent un système de pompage (8) relié aux canalisations (6) pour faire le vide dans les rainures.

7/ Dispositif selon la revendication 6, caractérisé en ce qu'il comporte une couche conductrice amovible (11) disposée sur la deuxième face de la plaquette, et que la liaison, entre une borne du générateur et la portion située en regard de l'ouverture de la deuxième face de la plaquette comportent un ressort (9) conducteur électrique logé dans ladite ouverture (3), ce ressort étant appliqué par compression sur la couche conductrice (11) lorsque ledit système de pompage (8) est actionné, le ressort étant connecté au générateur.

8/ Dispositif selon la revendication 5, caractérisé en ce que lesdits moyens pour introduire et retirer le mélange comportent un circuit de pompage (13, 21, 23) relié d'une part à un réservoir (35) du mélange à travers une première vanne (30) et d'autre part à un canal (12) traversant la paroi latérale du récipient (1), ce circuit comprenant une pompe (21) capable de faire circuler le mélange dans le sens du réservoir ou récipient et en sens inverse, une dérivation (24) pour évacuer le mélange étant disposée entre la pompe (21) et la première vanne (30), cette dérivation (24) comprenant en série une deuxième vanne (29).

9/ Dispositif selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'il comporte en outre un support métallique (17) et des moyens de fixation amovible du fond du récipient sur le support, le support étant muni de canaux internes (18) aptes à contenir un liquide de refroidissement en circulation.

10/ Dispositif selon la revendication 5, caractérisé en ce que le récipient (1), le circuit de pompage (13, 21, 23) et le réservoir (35) sont en polytétrafluoréthylène.

11/ Dispositif selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'il comporte en outre une électrode de référence (16) disposée dans le récipient (1) permettant de déterminer les potentiels de l'électrode de travail (4).

12/ Dispositif selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'il comporte en outre une source de rayonnement optique dont le faisceau d'émission peut être dirigé vers une partie de la première face (39) de

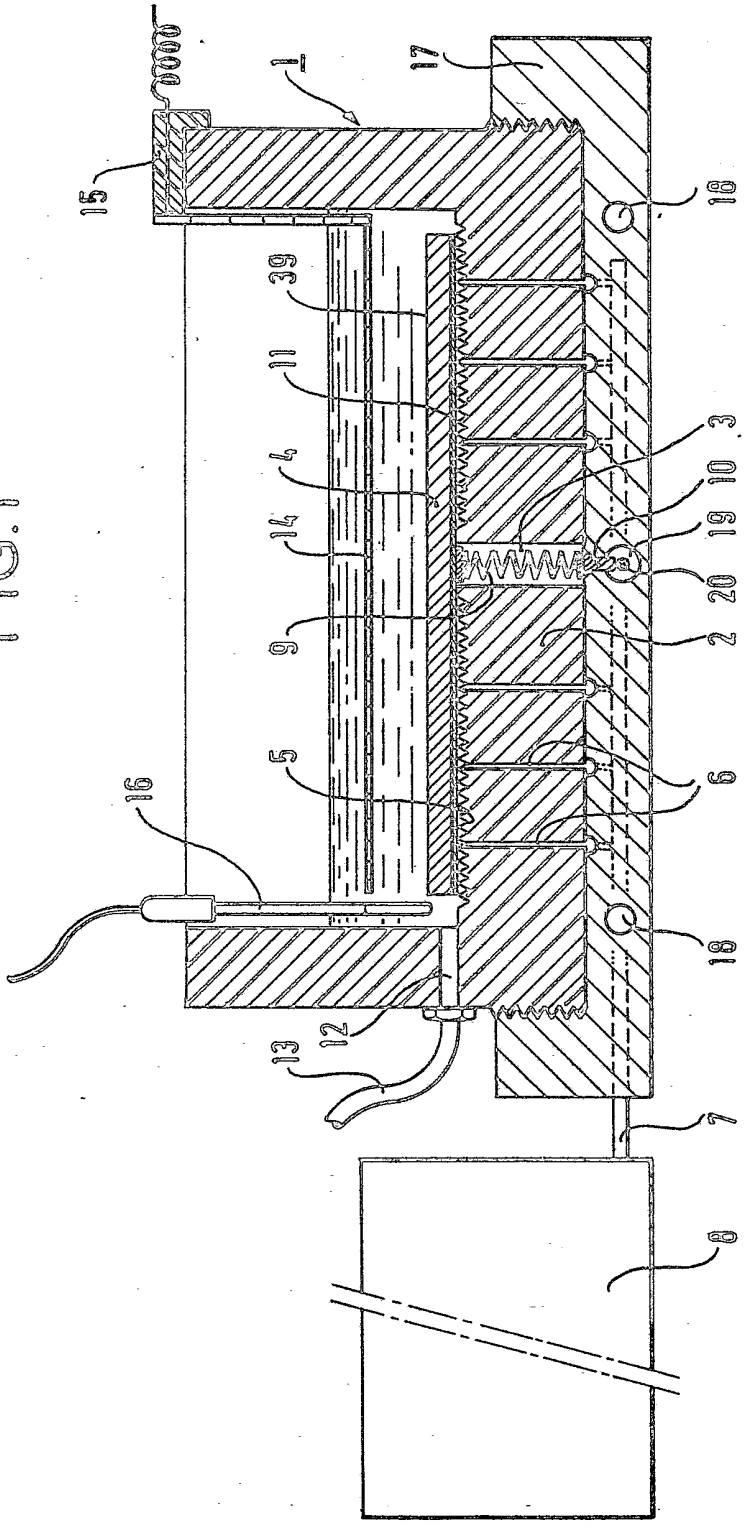
la plaquette (4) et des moyens pour déplacer la portion illuminée de la plaquette sur toute sa surface.

13/ Dispositif selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'il comporte en outre des moyens (36, 26) pour introduire dans le récipient (1) et enlever un autre électrolyte constitué par une solution d'acide perchlorique.

14/ Dispositif selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'il comporte en outre des moyens (28, 27, 38, 37) pour introduire dans le récipient et retirer un produit de nettoyage de la plaquette et un produit de lavage.

15/ Dispositif selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'il comporte des moyens pour enregistrer le courant circulant entre les deux électrodes (4, 14) lorsqu'elles sont reliées aux bornes du générateur.

FIG.1



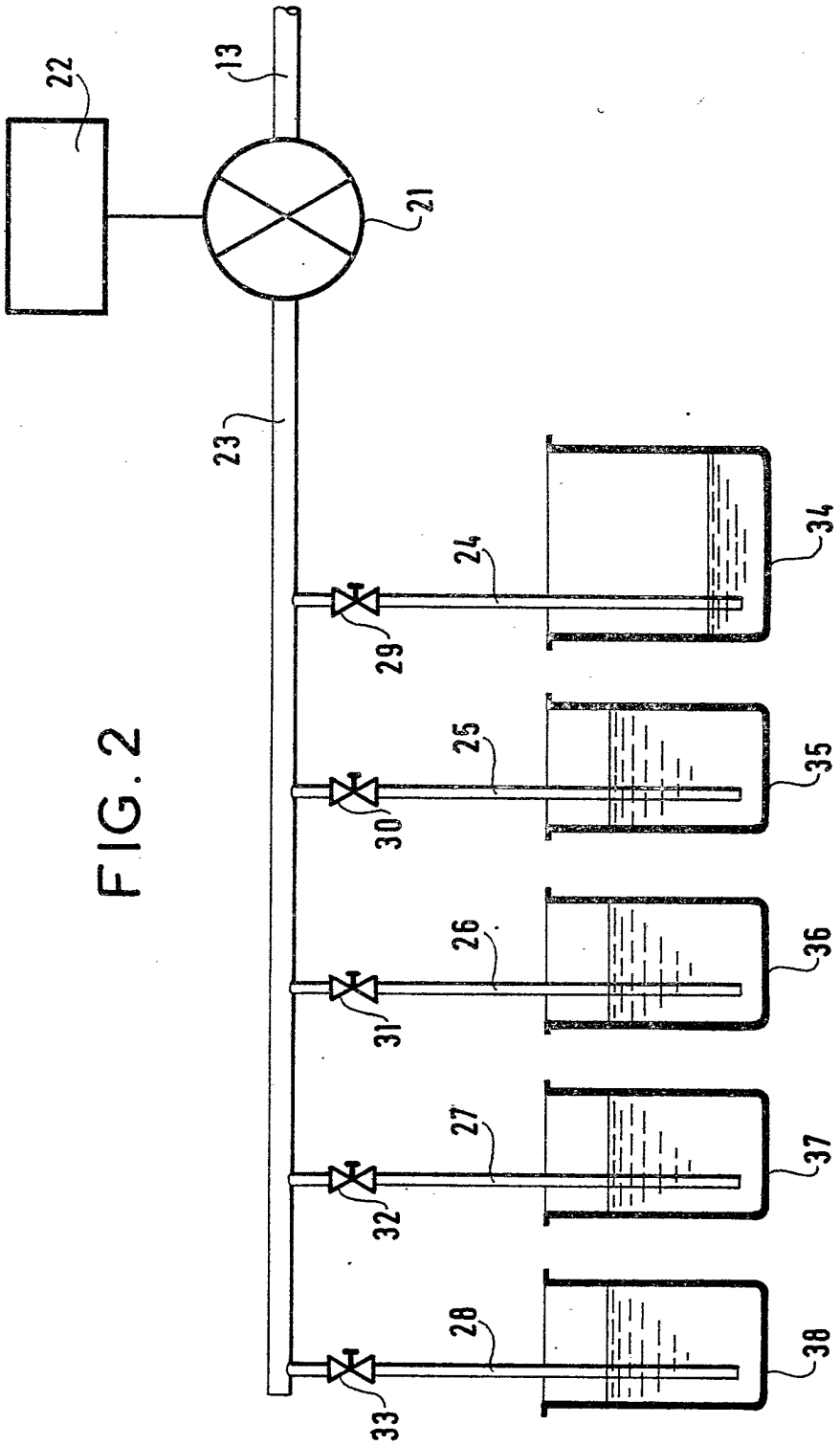


FIG. 2