



HAL
open science

Optimisation de l'épitaxie VLS du semiconducteur 4H-SiC : Réalisation de dopages localisés dans 4H-SiC par épitaxie VLS et application aux composants de puissance SiC

Selsabil Sejil

► **To cite this version:**

Selsabil Sejil. Optimisation de l'épitaxie VLS du semiconducteur 4H-SiC : Réalisation de dopages localisés dans 4H-SiC par épitaxie VLS et application aux composants de puissance SiC. Matériaux. Université de Lyon, 2017. Français. NNT : 2017LYSE1170 . tel-01838259

HAL Id: tel-01838259

<https://theses.hal.science/tel-01838259>

Submitted on 13 Jul 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



N° d'ordre NNT :

THÈSE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

Opérée au sein de

L'Université Claude Bernard Lyon 1

École Doctorale Matériaux de Lyon (ED 34)

Spécialité de doctorat : Science des matériaux

Soutenue le 29/09/2017, par :

Selsabil SEJIL

Optimisation de l'épitaxie VLS du semiconducteur 4H-SiC. Réalisation de dopages localisés dans 4H-SiC par épitaxie VLS et application aux composants de puissance SiC

Devant le jury composé de :

BANO Edwige	Professeure	INP Grenoble	Présidente
BLANQUET Elisabeth	Directrice de recherche CNRS	SIMaP Grenoble	Rapporteur
CONTRERAS Sylvie	Chargée de Recherche CNRS	LCC Montpellier	Rapporteur
ALQUIER Daniel	Professeur	GREMAN Tours	Examineur
ZEKENTES Konstantinos	Professeur	FORTH Grèce	Examineur
LISSORGUES Gaëlle	Professeure	ESIEE Paris	Invitée
ROCCAFORTE Fabrizio	Professeur	CNR-IMM Catane	Invité
COLLARD Emmanuel	Docteur	ST Microelectronics Tours	Examineur
BRYLINSKI Christian	Professeur	LMI Lyon	Directeur de thèse
LAZAR Mihai	Chargé de Recherche CNRS	AMPÈRE Lyon	Co-directeur

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON

Président de l'Université

Président du Conseil Académique

Vice-président du Conseil d'Administration

Vice-président du Conseil Formation et Vie Universitaire

Vice-président de la Commission Recherche

Directrice Générale des Services

M. le Professeur Frédéric FLEURY

M. le Professeur Hamda BEN HADID

M. le Professeur Didier REVEL

M. le Professeur Philippe CHEVALIER

M. Fabrice VALLÉE

Mme Dominique MARCHAND

COMPOSANTES SANTE

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard

Directeur : M. le Professeur G. RODE

Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud – Charles Mérieux

Directeur : Mme la Professeure C. BURILLON

Faculté d'Odontologie

Directeur : M. le Professeur D. BOURGEOIS

Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques

Directeur : Mme la Professeure C. VINCIGUERRA

Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation

Directeur : M. X. PERROT

Département de formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine

Directeur : Mme la Professeure A-M. SCHOTT

COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Faculté des Sciences et Technologies

Directeur : M. F. DE MARCHI

Département Biologie

Directeur : M. le Professeur F. THEVENARD

Département Chimie Biochimie

Directeur : Mme C. FELIX

Département GEP

Directeur : M. Hassan HAMMOURI

Département Informatique

Directeur : M. le Professeur S. AKKOUCHE

Département Mathématiques

Directeur : M. le Professeur G. TOMANOV

Département Mécanique

Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID

Département Physique

Directeur : M. le Professeur J-C PLENET

UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives

Directeur : M. Y. VANPOULLE

Observatoire des Sciences de l'Univers de Lyon

Directeur : M. B. GUIDERDONI

Polytech Lyon

Directeur : M. le Professeur E. PERRIN

École Supérieure de Chimie Physique Electronique

Directeur : M. G. PIGNAULT

Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1

Directeur : M. le Professeur C. VITON

École Supérieure du Professorat et de l'Éducation

Directeur : M. le Professeur A. MOUGNIOTTE

Institut de Science Financière et d'Assurances

Directeur : M. N. LEBOISNE

À mes êtres chers,

à ce qui sont,

à ceux qui fut . . .

« Cherchez la Connaissance du berceau jusqu'au tombeau. »

(Hadith Nabawî)

Remerciements

Un chapitre se termine, et quel chapitre ! Une page se tourne, pour laisser place à un nouveau chapitre à écrire. C'est non sans une certaine émotion que je termine ce manuscrit de thèse par ces dernières lignes, pour remercier comme il se doit toutes les bonnes âmes, qui se sont de près ou de loin, impliquées dans ce projet de thèse.

Je tiens en tout premier lieu à remercier très chaleureusement Gabriel FERRO, Christian BRYLINSKI et Dominique PLANSON, pour m'avoir accordé votre confiance et m'avoir très rapidement adoptée et intégrée à vos équipes. Je remercie également mon entreprise ST Microelectronics de m'avoir investie de ce beau projet, et accordée toute sa confiance, exprimée par la voie d'Emmanuel COLLARD.

À nouveau, je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Christian BRYLINSKI mon directeur de thèse bien aimé, et anciennement directeur du laboratoire LMI, pour sa très grande gentillesse, sa grande sagesse, sa bienveillance, et pour avoir très rapidement établi une relation de confiance et de respect. Merci pour votre grande expertise, votre pédagogie, vos conseils sages et avisés, votre optimisme et vos encouragements. Merci pour nos discussions passionnantes, toujours trop courtes hélas. Merci également d'avoir essayé de vous rendre disponible autant que faire se pouvait.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance et ma profonde considération à Mihai LAZAR mon co-directeur de thèse, pour son écoute, sa très grande gentillesse, sa disponibilité, sa pédagogie, sa confiance, ses conseils toujours très justes et avisés, et sa grande expertise. Merci de m'avoir appris les ficelles du métier, de m'avoir transmis ta passion, et de m'avoir parfois guidé pour récupérer des échantillons que je pensais perdus.

Un grand merci, avec une mention très spéciale à Emmanuel COLLARD, mon encadrant industriel, pour sa très grande gentillesse, sa confiance et sa bienveillance. Merci d'avoir contribué à établir une atmosphère de confiance propice à l'échange et à la créativité. Merci pour la grande liberté donnée dans le choix des investigations à mener. Avoir collaborer avec vous a été pour moi un grand honneur et un grand plaisir.

J'exprime mes remerciements les plus sincères à Edwige BANO pour m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse, ainsi qu'à Sylvie CONTRERAS et Elisabeth BLANQUET pour avoir accepté de rapporter mes travaux de manière consciencieuse et très approfondie. J'exprime également toute ma gratitude aux autres membres du jury pour avoir traversé des départements, des régions et même des frontières, et de m'avoir honoré de leurs présences : Daniel ALQUIER, Konstantinos ZEKENTES, Gaëlle LISSORGUES, et Fabrizio ROCCAFORTE, merci à vous pour ces échanges ! On remet ça quand vous voulez !

Merci à tous les membres des deux laboratoires respectifs auquel j'appartenais : Le LMI et le laboratoire AMPÈRE. Merci à mon équipe du LMI, notamment merci à Gabriel FERRO pour ton expertise, et ta disponibilité, merci à Davy CAROLE pour mon initiation à l'art de la VLS, et pour ta bonne humeur, merci à Véronique SOULIÈRE pour ta grande gentillesse et tes analyses AFM, et enfin merci à Laurent AUVRAY, pour avoir pris le temps de répondre à mes interrogations diverses, et ta disponibilité. Merci également à François CAUWET pour ton support technique très précieux et ton professionnalisme, et merci à Bruno GUARDIOLA pour ton aide et ta bienveillance. Merci à Catherine MARICHY pour tes retours très appréciés juste avant la soutenance. Le LMI ne serait pas ce qu'il est sans le soutien administratif indispensable de Patricia COMBIER et Fabienne NEUVILLE, merci à vous pour votre très grande gentillesse, votre soutien précieux et votre douceur. Merci à tous les membres du laboratoire AMPÈRE pour m'avoir accueilli et considéré comme l'une des vôtres, même si je n'étais que de passage la plupart du temps. Je tiens en tout particulier à exprimer ma profonde gratitude envers Dominique PLANSON, Hervé MOREL et Christophe RAYNAUD pour votre très grande gentillesse, votre implication, et votre accueil toujours chaleureux et distingué.

Je tiens également à remercier Laure-Hélène DAVOINE pour votre grande gentillesse et votre très grande patience.

Je remercie très chaleureusement tous mes camarades doctorant(e)s et post-doctorant(e)s des laboratoires LMI, AMPÈRE et INL, avec qui j'ai adoré échanger et partager, merci infiniment pour votre bonne humeur et pour l'ambiance joyeuse à laquelle vous contribuiez au quotidien, notamment merci à Arthur VO-HA, Olivier KIM-HAK, Kassem ALASSAAD, Alexandre JAUD, Jonathan FAUGIER-TOVARD (alias Jojo !), Nassim SAMER, Abdelkarim KAHOU LI, Tony ABI TANOUS, Amira AOUANI, Huyen BUI, Hassan CHEAITO, Besar ASLLANI, Baba WAGUE, Julien PEZARD, Taguhi YEGHOYAN, Wenjun HAO, Benjamin RENOUF, Sébastien LINAS, Jean-François Mognotte, Oriol AVIÑÓ, Fedia BACCAR et toutes celles et ceux que j'ai croisé, notamment lors des formations doctorales. Sans oublier Loïc LALOUAT qui est venu en renfort à la toute fin de l'aventure, merci à toi !

Je tiens également à exprimer toute ma reconnaissance aux experts techniques pour vos contributions inestimables, votre écoute, vos bons conseils, et votre professionnalisme, je pense à Xavier JAURAND, Philippe HAMOUMOU, Jérôme DEGOUTTES, Frédéric CAYREL, Nicolas VIVET, François JOMARD, Nicholas BLANCHARD, Pierre CREMILLIEU et Radoslaw MAZURCZYK (alias Radek). Avec une mention spéciale pour Radek, merci pour ta grande gentillesse et ta patience. Il est très agréable de discuter et travailler avec un professionnel comme toi !

Un merci très affectueux à toute ma Famille et ma petite Fratrie pour votre soutien inconditionnel et sans faille, pour vos encouragements répétés, pour les étoiles dans vos yeux qui m'ont porté très haut durant ces années, et en particulier ma Fratrie le jour de ma soutenance ! Aussi et surtout, j'exprime ma profonde affection, ainsi que ma reconnaissance éternelle à mes parents, deux êtres absolument exceptionnels, qui ont vécu cette aventure « Ko-lanta » minute par minute, et qui n'ont eu de cesse de me rattraper, lorsque parfois je sentais le sol se dérober sous mes pieds ... Et comme le veut la tradition, je remercie très tendrement ma maman trois fois, et ensuite mon papa.

J'exprime tout mon attachement et bien plus encore à mes fidèles complices, qui ont été présents pour moi dans tous les sens du terme, et en tout particulier à une personne magnifique, tel un ange à lunette veillant sur moi, jamais avare d'une parole réconfortante, prêtant une oreille attentive et m'encourageant sans réserve, s'impliquant jusque dans l'élaboration du speech de soutenance 😊. À vous, et à toi en particulier, toute mon affection ...

Je fais mille bisous à mes ami(e)s parisiens et parisiennes, qui ont eu le courage de se lever très tôt pour faire le déplacement, et venir m'écouter blablater un discours ésotérique au fort accent d'initié, merci ! Vous êtes les meilleur(e)s !

Et pour terminer, j'exprime toute ma gratitude à deux êtres extraordinaires, qui ont cru en moi sans discontinuer, et qui ont surtout répondu présents à une période où le doute m'assaillait. Arborant votre haut d'apparat au couleur du soleil, vous avez brillé de mille feux et éclairé mes pas vers le chemin de tous les possibles ! À vous, ma reconnaissance infinie ...

Bien VLSment vôtre,

Selsabil

PS : à titre tout à fait informatif, voici quel était mon état d'esprit au début de ma thèse ...
« Une mort certaine, de faibles chances de succès ... Mais qu'attendons-nous ?! »



MAITRE GIMLI, LE SEIGNEUR DES ANNEAUX, LE RETOUR DU ROI

Table des Matières

Résumé.....	13
Abstract	14
Introduction générale	15
Chapitre 1 : Le carbure de Silicium pour l'électronique de puissance	18
1. Éléments de contexte	19
2. Les matériaux SiC	21
2.1. Historique.....	21
2.2. Polytypisme et structure du SiC	23
2.3. Polarité du matériau SiC et des surfaces perpendiculaires à l'axe $\langle c \rangle$	25
2.4. Motivations ayant conduit au développement de l'homoépitaxie du 4H-SiC	27
2.5. Propriétés et applications du SiC	33
3. Le dopage du 4H-SiC.....	37
3.1. Rôle du dopage	37
3.2. Les techniques de dopage : dopage post-croissance et in situ par épitaxie.....	39
3.3. Solution alternative aux méthodes conventionnelles : l'épitaxie VLS localisée	46
4. Application de la technologie SiC aux redresseurs de puissance	49
4.1. Les Redresseurs SiC actuels	49
4.2. La diode Schottky.....	50
4.3. La diode PiN	55
4.4. La diode JBS.....	60
5. Tenue en tension et protections périphériques	62
5.1. Problématique de la tenue en tension à l'état bloqué.....	62
5.1.1. La topologie MESA.....	63
5.1.2. La topologie PLANAR	64
5.1.3. La protection JTE.....	65
5.1.5. Protection périphérique des redresseurs Schottky	67
6. Objectif des travaux de thèse et approche générale	69
7. Conclusion du Chapitre 1	70
Chapitre 2 : État de l'art de la croissance VLS, préparation des échantillons et méthodes de caractérisations	72
1. État de l'art de l'épitaxie du SiC en couches minces par transport VLS.....	74
1.1. Les premières approches étudiées	74

1.2.	Les différentes configurations VLS étudiées au LMI.....	75
1.2.1.	VLS « Pleine Plaque » vs « VLS localisée »	75
1.2.2.	VLS localisée en configuration non enterrée vs enterrée	76
1.3.	Principaux mécanismes régissant la VLS avec bain Si-Al en configuration enterrée	77
1.4.	Bilan des Hétéroépitaxies de SiC par transport VLS	80
1.4.1.	Croissance de 3C-SiC sur substrats α -SiC	80
1.4.2.	Croissance de 3C-SiC sur substrat diamant.....	81
1.5.	Bilan des Homoépitaxies de 4H-SiC dopé p par épitaxie VLS localisée.....	82
1.5.1.	Basse température de croissance et taux record d'incorporation d'Al	82
1.5.2.	Bienfaits de l'introduction du propane durant la montée en température	83
1.5.3.	Influence du gaz vecteur et de la température de croissance	84
1.5.4.	Effet de la teneur initiale en Silicium dans l'alliage liquide	85
1.5.5.	Bilan des meilleures conditions identifiées avant le démarrage de la thèse	86
2.	Développement et optimisation des procédés technologiques de fabrication .	87
2.1.	Structure du démonstrateur diode p ⁺ /n ⁻ et optimisation du processus de fabrication	87
2.2.	Présentation des substrats utilisés	89
2.3.	Étape préliminaire de protection des surfaces	89
2.3.1.	Nettoyage chimique	89
2.3.2.	Dépôt d'un oxyde sacrificiel par PE-CVD et découpe	90
2.4.	Gravure du 4H-SiC pour la localisation des cuvettes.....	91
2.4.1.	Principe de la gravure RIE.....	91
2.4.2.	Configuration à Couplage Capacitif (CCP)	92
2.4.3.	Principe de la gravure ICP.....	93
2.5.	Masque de gravure.....	94
2.5.1.	Résultats avec un masque métallique Si/Ni/Ti/SiC.....	94
2.5.2.	Remise en cause du masque de gravure métallique et de la gravure RIE	95
2.5.3.	Développement et optimisation d'un masque alternatif en résine photosensible ...	96
2.5.4.	Confection du masque de gravure en résine photosensible.....	97
2.5.5.	Retrait du masque et nettoyage des surfaces après gravure.....	99
2.6.	Techniques de dépôt des alliages Si-Al	101
2.7.	Localisation des couches d'alliages Si-Al	102
3.	Dispositif expérimental pour la croissance épitaxiale VLS.....	105
3.1.	Présentation du réacteur VLS	105
3.2.	Préparation des échantillons avant la croissance VLS.....	107
3.3.	Séquence de croissance VLS	107
3.4.	Optimisation de la procédure de nettoyage des résidus d'alliage post-croissance.....	109
4.	Techniques de caractérisations structurales des couches VLS.....	111

4.1.	Caractérisations de routine	111
4.1.1.	Analyses par Microscopie optique Nomarski	111
4.1.2.	Analyses par Microscopie électronique à balayage (MEB)	112
4.1.3.	Mesures par Profilométrie à Stylet	115
4.2.	Caractérisations approfondies.....	116
4.2.1.	Analyses par Microscopie à force atomique (AFM).....	116
4.2.2.	Analyses par Spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS)	118
4.2.3.	Analyses par Microscopie électronique en transmission (MET)	119
5.	Conclusion du Chapitre 2	122
Chapitre 3 : Optimisation de la Croissance Homoépitaxiale Localisée de 4H-SiC dopé p⁺⁺ par Transport VLS		
124		
1.	Objectifs et Méthodologie	125
1.1.	Paramètres liés au substrat.....	126
1.2.	Paramètres gouvernant le volume et la composition de la phase liquide.....	126
1.3.	Paramètres liés à la préparation des échantillons.	127
1.4.	Paramètres liés au processus de croissance VLS.....	127
2.	Approche adoptée pour l'optimisation de la VLS en bain liquide Si-Al	128
2.1.	Influence prévisible de la nature du gaz vecteur : Argon vs Hydrogène.....	129
2.2.	Étude du couple de paramètres : nature du gaz vecteur/position du suscepteur.....	129
2.2.1.	Positionnement du suscepteur par rapport au solénoïde d'induction.....	129
2.2.2.	Influence de la nature du gaz vecteur pour $z_0 = 0$ mm : Ar vs H ₂	131
2.2.3.	Optimisation de l'altitude z du suscepteur.....	134
2.3.	Variation de la durée du palier de croissance.....	140
2.3.1.	Évolution de la morphologie des couches 4H-SiC.....	141
2.3.2.	Évolution de l'épaisseur du dépôt 4H-SiC.....	142
2.4.	Optimisation de l'empilement Si-Al pour réduire l'oxydation de l'Aluminium.....	147
2.5.	Impact du débit de propane	149
2.5.1.	Résultats antérieurs sous Argon	149
2.5.2.	Résultats dans nos conditions optimales, sous Hydrogène	150
2.6.	Impact de la proportion initiale en Silicium	152
2.6.1.	Augmentation de la proportion initiale en Silicium : 50 at.% vs 40 at.%	152
2.6.2.	Morphologie des couches VLS : 50 at.% Si vs 40 at.% Si.....	153
2.6.3.	Évolution de l'épaisseur de 4H-SiC déposée: 50 at.% vs 40 at.%	154
2.6.4.	Influence d'une augmentation de la puissance de chauffage sur le dépôt SiC	155
2.6.5.	Évolution de la morphologie des couches 4H-SiC en fonction de la température ...	156
2.6.6.	Étude complémentaire : influence du débit d'Hydrogène	157
2.7.	Impact de la quantité initiale de phase liquide Al-Si, à proportions constantes.....	158
2.7.1.	Préliminaire : bilan des résultats obtenus avec l'empilement Al-Si « standard».....	158

2.7.2.	Configuration avec empilement Al-Si « standard x 1,5 » ou « S 1,5 »	159
2.7.5.	Étude avec un empilement « S x 2 » et effet de la localisation du Silicium	164
2.7.6.	Évolution du dépôt VLS pour l'empilement «S x 2» : Si localisé vs Si non localisé ..	165
2.7.7.	Morphologie couches VLS empilement «S x 2» avec et sans localisation du Si	167
2.7.8.	Conclusions de l'étude : influence de l'épaisseur Al-Si à proportions constantes ...	168
2.8.	Impact du procédé de dépôt de Silicium : évaporation vs pulvérisation cathodique.....	169
3.	Conclusions du Chapitre 3	172
Chapitre 4 : Réalisation et caractérisation de composants démonstrateurs en 4H-SiC avec zones p⁺ épitaxiées par transport VLS		
176		
1.	Objectifs de l'étude.....	177
2.	Bilan antérieurs de jonctions p-n, avec zones p⁺ réalisées par VLS	177
2.1	Premiers résultats de caractérisation de jonction p-n avec p ⁺ épitaxiées par VLS	177
2.2	Procédé d'épitaxie, structure et fabrication des diodes.....	177
2.3	Taux de dopage et résistance spécifique de contact ohmique sur 4H-SiC p ⁺ par VLS	178
2.4	Tentative d'amélioration avec recuit très haute température des couches VLS p ⁺	180
3.	Fabrication et caractérisation de diodes PN sur nos épitaxies VLS optimisées	182
3.1.	Les deux types de substrats utilisés	182
3.2.	Fabrication de diodes p ⁺ /n ⁻ avec jonction SiC p ⁺ (VLS)/SiC n ⁻ (CVD)	183
3.3.	Fabrication des contacts métalliques sur SiC de type n ⁺ en face arrière du substrat	184
3.3.1.	Problématique liée aux contacts ohmiques sur 4H-SiC type p	184
3.3.2.	Choix de recette de fabrication du contact ohmique sur nos couches VLS p ⁺	185
3.4.	Structure de test type PN sans couche épitaxiale n ⁻	186
3.4.1.	Structure de la diode	186
3.4.2.	Résultat des caractérisations I-V	187
3.4.3.	Conclusion : meilleurs résultats obtenus : « VLS Ar » vs « VLS H ₂ »	188
3.5.	Structure de test type PN avec couche épitaxiale n ⁻	189
3.5.1.	Caractérisations électriques de diodes avec contact d'anode Ni/Ti/Al/Ni	189
3.5.2.	Caractérisations électriques avec contact épais en Al sur SiC type p	195
3.5.3.	Test de Tenue en tension avec couche d'Aluminium sur SiC type p.....	199
4.	Conclusion du Chapitre 4	201
Références bibliographiques		202
Conclusion générale		214
Annexe 1 : Justification de la tendance spontanée d'évolution centrifuge de la phase liquide sous l'effet des forces électromagnétiques induites		
217		
Annexe 2 : Appareillage de caractérisation électrique		
219		

Résumé

L'objectif du projet **VELSIC**, construit autour de cette thèse, a été de démontrer la faisabilité de jonctions p^+/n^- profondes dans le semiconducteur 4H-SiC, de haute qualité électrique, comprenant une zone p^{++} réalisée par un procédé original d'épitanie localisée à basse température (1100 – 1200°C), en configuration **VLS (Vapeur - Liquide - Solide)**.

Cette technique innovante de dopage par épitanie utilise le substrat de SiC monocristallin comme un germe de croissance, sur lequel un empilement enterré d'Al-Si est porté à fusion pour constituer un bain liquide, lequel est alimenté en Carbone par la phase gazeuse. Cette méthode se positionne comme une alternative à l'implantation ionique, actuellement utilisée par tous les fabricants de composants en SiC, mais qui présente des limitations problématiques encore non résolues à ce jour.

Le cœur des travaux a été concentré sur l'optimisation de l'épitanie VLS localisée. L'étude a confirmé la nécessité de limiter la vitesse de croissance vers 1 $\mu\text{m}/\text{h}$ pour conserver une bonne cristallinité du matériau épitané. Elle a également mis en évidence l'action directe du champ électromagnétique radiofréquence sur la phase liquide, conduisant à une très forte influence du diamètre des cuvettes gravées sur l'épaisseur du SiC déposé. Un remplissage quasiment complet des cuvettes de 1 μm de profondeur à très fort dopage p^{++} a été démontré. Les travaux de thèse ont exploré toutes les facettes du processus complet de fabrication de diodes de test, avec une attention particulière portée sur l'optimisation de la gravure de cuvettes dans le substrat SiC.

À partir des couches VLS optimisées, des démonstrateurs de types diodes p^+/n^- ont été fabriqués. Sur les meilleurs échantillons, sans passivation ni protection périphérique, des tensions de seuil en régime direct (entre 2,5 et 3 V) ont, pour la première fois, été obtenues, sans recourir à un recuit haute température après épitanie. Elles correspondent aux valeurs attendues pour une vraie jonction p-n sur 4H-SiC. Des densités de courant de plusieurs kA/cm^2 ont également pu être injectées pour des tensions directes situées autour de 5 - 6 V. En régime de polarisation inverse, aucun claquage n'est observé jusqu'à 400 V et des densités de courant de fuite à faible champ électrique dans la gamme 10-100 nA/cm^2 ont été mesurées.

Toutes ces avancées se situent au niveau de l'état de l'art pour des composants SiC aussi simples, toutes techniques de dopage confondues.

Mots clés : SiC, VLS, épitanie localisée, gravure, jonction p-n, dopage p^{++} Al, électronique de puissance, protection périphérique.

Abstract

The objective of the **VELSIC** project has been to demonstrate the feasibility of 1 μm deep p^+/n^- junctions with high electrical quality in 4H-SiC semiconductor, in which the p^{++} zone is implemented by an original low-temperature localized epitaxy process (1100 - 1200 $^{\circ}\text{C}$), performed in the **VLS** (Vapor - Liquid - Solid) configuration.

This innovative epitaxy doping technique uses the monocrystalline SiC substrate as a crystal growth seed. On the substrate (0001-Si) surface, buried patterns of Al - Si stack are fused to form liquid islands which are fed with carbon by C_3H_8 in the gas phase. This method is investigated as a possible higher performance alternative to the ion implantation process, currently used by all manufacturers of SiC devices, but which still experiences problematic limitations that are unresolved to date.

Although the main focus of the study has been set on the optimization of localized VLS epitaxy, our works have explored and optimized all the facets of the complete process of test diodes, from the etching of patterns in the SiC substrate up to the electrical I - V characterization of true pn diodes with ohmic contacts on both sides.

Our results have confirmed the need to limit the growth rate down to 1 $\mu\text{m}/\text{h}$ to maintain good crystallinity of the epitaxial material. It has also highlighted the direct action of the radiofrequency electromagnetic field on the liquid phase, leading to a very strong influence of the diameter of the etched patterns on the thickness of the deposited SiC. A nearly complete filling of the 1 μm deep trenches with very high p^{++} doping has been demonstrated.

Using optimized VLS growth parameters, p^+/n^- diode demonstrators have been processed and tested. On the best samples, without passivation or peripheral protection, high direct-current threshold voltages, between 2.5 and 3 V, were measured for the first time without any high-temperature annealing after epitaxy. These threshold voltage values correspond to the expected values for a true p-n junction on 4H-SiC. Current densities of several kA/cm^2 have also been injected at direct voltages around 5 - 6 V. Under reverse bias conditions, no breakdown is observed up to 400 V and low leakage current densities at low electric field, in the range 10 - 100 nA/cm^2 , have been measured.

All these advances align with or exceed state-of-the-art results for such simple SiC devices obtained using any doping technique.

Keywords: SiC, VLS, localized epitaxy, etching, p-n junction, p^{++} Al doping, power electronics devices, peripheral protection

Introduction générale

L'alimentation en énergie des activités humaines constitue actuellement l'un des sujets de préoccupation majeurs dans notre société, au niveau planétaire. La recherche d'un scénario durable de survie et développement de l'espèce humaine dans un environnement préservé implique la mise en œuvre de sources d'énergie plus responsables et respectueuses de notre environnement. La recherche de modes de production d'énergie « propres » et indépendants de l'usage des énergies fossiles est le défi que se doit de relever notre société, bien avant la fin de ce siècle.

Pour répondre à cette problématique, et atteindre les objectifs globaux et nationaux en termes de gestion de l'énergie, notamment ceux récemment convenus lors de la COP21 en décembre 2015, la nouvelle politique énergétique à mener doit s'appuyer à la fois sur la maîtrise des consommations d'énergie, le développement des énergies renouvelables, et l'amélioration de l'efficacité énergétique. À ce titre, l'efficacité énergétique est l'un des éléments clés, au fort potentiel de progrès, pour réussir la transition vers une production d'énergie électrique moins émettrice en gaz à effet de serre. Pour satisfaire en parallèle la demande croissante en énergie au niveau mondial, une des stratégies adoptées est de diversifier les modes de production d'énergie électrique, en développant des « réseaux électriques intelligents » ou « smart grids ».

Le déploiement de ce type de réseau de distribution de nouvelle génération implique un recours accru à des convertisseurs/adaptateurs en fréquence et en tension, à haut rendement. Actuellement, les versions les plus performantes de tels convertisseurs font appel à des matériaux et composants semiconducteurs, commutateurs et redresseurs. Ces convertisseurs et les composants associés représentent les éléments centraux des prochaines générations de réseaux de distribution et de gestion décentralisée d'énergie prenant en compte les énergies renouvelables mises en œuvre dans les stratégies de développement durable. Les performances de ces composants dits « de puissance » sont très fortement conditionnées par le choix des matériaux semiconducteurs, la topologie adoptée pour le composant, et la technologie mise en œuvre.

Pour le Silicium, qui est le matériau semiconducteur dont la technologie est la plus mature, l'optimisation des dispositifs de conversion d'énergie se heurte désormais à des limitations fondamentales indépassables liées à ses propriétés physiques intrinsèques en tant que semiconducteur, principalement sa tenue au champ électronique modérée (vers 20 V/ μm) et son énergie de gap assez faible (environ 1,1 eV). Pour monter encore en performances, le recours à de nouveaux matériaux s'est imposé, et le choix s'est orienté vers des matériaux semiconducteurs à large bande interdite, comme le SiC, le GaN ou le diamant, pour aller au-delà des possibilités du Silicium. La période actuelle se caractérise par une compétition accrue entre technologies SiC et GaN mais, en 2017, c'est la filière SiC qui bénéficie d'une avance de plusieurs années en termes de maturité technologique. En effet, après plus de 50 ans de recherches et développements, la variété 4H de carbure de Silicium a atteint un premier stade de maturité industrielle, avec la commercialisation de composants redresseurs et commutateurs par plusieurs grands industriels du domaine tels que ST Microelectronics ou Infineon.

Ces composants sont devenus des produits standards pour la conception et la fabrication des circuits et systèmes de conversion d'énergie électrique. La taille des wafers disponibles, actuellement 150 mm pour les produits commerciaux et 200 mm en laboratoire, continue à progresser, ainsi que la qualité structurale des monocristaux. Toutefois, la maturité technologique du carbure de Silicium n'a pas encore atteint celle du Silicium. En effet, certains verrous technologiques demeurent. Parmi eux, la réalisation des dopages localisés de type p, indispensable notamment au niveau des protections périphériques, n'est pas encore un procédé de fabrication permettant d'exploiter de manière optimale l'ensemble des potentialités du semiconducteur 4H-SiC.

Actuellement, l'implantation ionique est la seule méthode de dopage localisée mise en œuvre sur le plan industriel pour le SiC, et cette méthode est à l'origine de limitations intrinsèques. En cause, en premier lieu, la génération de nombreux défauts cristallins par l'implantation des éléments dopants, défauts qui ne sont pas totalement guéris même après traitement thermique à haute température. Ces défauts induisent une réduction du champ de claquage du semiconducteur et une augmentation de la densité de courant de fuite aux jonctions, phénomènes qui conduisent les industriels à limiter eux-mêmes volontairement le champ électrique dans les composants SiC. Une autre restriction technologique concerne le dopage en profondeur par implantation ionique, qui se limite à quelques centaines de nanomètres en utilisant des moyens d'implantation classiques. Cette profondeur limitée impose des contraintes sur l'architecture des composants et ferme l'accès aux géométries les plus performantes. Par ailleurs, le taux d'activation des dopants reste relativement faible.

Aujourd'hui, il n'existe qu'une seule famille de procédés alternatifs identifiée permettant d'optimiser le dopage localisé de type p dans SiC : l'épitaxie localisée. Bénéficiant d'une expérience sur plus de 20 ans dans la cristallogénèse du SiC en couches minces, le LMI a mis au point une variante localisée de la technique de croissance originale qu'est la croissance homoépitaxiale de 4H-SiC en configuration **Vapeur-Liquide-Solide (VLS)**. L'optimisation de cette technique de dopage innovante a constitué un objectif majeur de cette thèse, comprenant la démonstration d'une homoépitaxie de 4H-SiC de type p de haute qualité structurale, et l'obtention de jonctions p-n avec des caractéristiques électriques à l'état de l'art.

Ces travaux de recherche ont fait l'objet d'un partenariat entre l'entreprise ST Microelectronics (site de Tours) et les laboratoires LMI et AMPÈRE, avec, comme objectif direct, d'approfondir les connaissances et de renforcer la maîtrise de cette méthode alternative originale de dopage localisé par transport VLS, et comme perspective plus globale de renforcer le niveau de performance et la compétitivité de la filière SiC.

Ce manuscrit, qui présente les principaux résultats de nos travaux de thèse, se compose de 4 chapitres.

Le **Chapitre 1** sera consacré à la présentation générale des principales propriétés des matériaux SiC, suivie d'un état de l'art sur les méthodes conventionnelles de dopage du SiC. Nous détaillerons les principaux avantages et inconvénients de ces techniques, puis nous introduirons le concept central de la croissance VLS localisée, et nous verrons en quoi cette technique peut prétendre devenir une alternative avantageuse pour le dopage du SiC de type p. Enfin, un état de l'art concernant l'application du matériau SiC aux redresseurs de puissance sera exposé, suivi d'un résumé sur les principales techniques existantes de protection périphérique des composants pour hautes tensions, et leurs déclinaisons dans les composants SiC.

Le **Chapitre 2** commencera par un état de l'art de la croissance épitaxiale par transport VLS, en explicitant les déclinaisons actuelles du « concept VLS », à savoir la « VLS pleine plaque » et la « VLS localisée », enterrée ou non. Nous expliciterons les principaux mécanismes régissant la croissance VLS, et nous présenterons les résultats les plus récents sur la croissance homoépitaxiale et hétéroépitaxiale du matériau SiC par transport VLS. Puis sera présentée l'optimisation du procédé de fabrication technologique nécessaire à la préparation des échantillons en vue d'une épitaxie VLS localisée en configuration enterrée. Une attention particulière sera portée sur la confection d'un masque innovant en résine polymère, pour la localisation des tranchées, ainsi que sur le procédé de gravure développé afin d'obtenir des caissons de 1 μm de profondeur, avec un état de surface du fond de gravure compatible avec une reprise d'épitaxie par transport VLS. Le paragraphe se terminera par la présentation du bâti VLS ainsi que des différentes techniques de caractérisation des couches VLS utilisées lors de nos travaux.

Le **Chapitre 3** aura pour objet de présenter les principaux résultats issus de l'étude d'optimisation de la brique technologique centrale de ces travaux de thèse qu'est le dopage localisé de 4H-SiC à l'Aluminium par transport VLS, en configuration enterrée. Après une étude paramétrique détaillée couvrant l'ensemble de paramètres de contrôle de la croissance VLS, nous détaillerons le cheminement de notre démarche scientifique pour parvenir à remplir des cuvettes localisées de 1 μm de profondeur avec des couches VLS épitaxiales de 4H-SiC dopées p de qualité électronique. Les qualités morphologiques et cristallines de nos couches VLS optimisées seront analysées, puis corrélées aux conditions de croissance utilisées.

Pour finir, le **Chapitre 4** sera consacré à la confection et à la caractérisation de composants démonstrateurs de type diodes PN, en vue d'évaluer expérimentalement la qualité électronique des jonctions p-n réalisées par épitaxie VLS optimisée. Les résultats des expérimentations préliminaires menées sur la fabrication de contacts ohmiques sur nos couches VLS fortement dopées p⁺⁺ seront discutés en fonction de la nature du contact métallique et de l'application ou non d'un traitement thermique sur ces contacts d'anode. Les caractéristiques courant - tension des meilleures diodes PN seront présentées et positionnées par rapport à l'état de l'art antérieur.

Enfin, nous concluons ce manuscrit en synthétisant le bilan des principaux résultats obtenus durant ces travaux de thèse, puis nous formulerons les perspectives envisageables pour la valorisation ultérieure de ces travaux.

Chapitre 1 :

Le carbure de Silicium pour l'électronique de puissance

1. Éléments de contexte

Depuis l'avènement des premiers composants électroniques à base de semiconducteurs, le Silicium a su s'imposer comme le matériau semiconducteur incontournable pour de nombreux secteurs applicatifs, grâce notamment à son abondance, sa qualité cristalline et son faible coût de production. C'est notamment le cas dans le domaine de l'électronique de puissance, où la très grande majorité des composants sont encore réalisés à base de Silicium. Cependant, l'évolution actuelle des besoins et des exigences en termes d'efficacité énergétique (production et gestion de l'énergie électrique) a conduit les performances des composants sur Silicium à se rapprocher des limites liées aux propriétés physiques de ce matériau en tant que semiconducteur. En effet, la valeur relativement faible de son gap E_g (300 K) $\sim 1,12$ eV induit des limitations en termes de température de fonctionnement et de rigidité diélectrique. Ce qui désormais restreint fortement les performances des composants Silicium de puissance, sans espoir de progrès ultérieur significatif.

C'est ainsi que le passage aux matériaux semiconducteurs à plus grand gap est devenu indispensable pour pallier les limitations du Silicium dans ce domaine. Actuellement, parmi les semiconducteurs à large bande interdite, trois matériaux font l'objet d'une attention particulière de la part de la communauté scientifique : les carbures de Silicium (SiC), les composés III-N autour du Nitrure de Gallium (GaN), et le diamant. À l'heure actuelle, en 2017, de ces trois matériaux, le 4H-SiC, se détache nettement, notamment en raison de l'amélioration continue de sa qualité cristalline et de l'augmentation régulière de la taille des substrats disponibles, rendant ce type de SiC un peu plus compétitif chaque jour vis-à-vis du Silicium. Cette maturation technologique relativement bien avancée du matériau 4H-SiC a déjà permis la commercialisation des premières générations de composants de puissance à base de SiC.

Cependant, des limitations technologiques persistantes amènent tous les spécialistes du domaine à convenir que les composants actuels n'exploitent qu'une partie des potentialités intrinsèques du semiconducteur 4H-SiC. L'une de ces principales limitations se situe au niveau de la réalisation des dopages localisés fortement dopés de type p. Ces zones dopées interviennent notamment au niveau des structures de protection périphérique qui ont pour rôle essentiel d'éviter la dégradation de la tenue en tension des composants de puissance par des claquages d'origine géométrique. Actuellement, pour réaliser ce type de dopage, l'industrie a massivement recours à l'implantation ionique, seule technique développée à l'échelle industrielle à ce jour pour doper localement le SiC. Cette technique de dopage reste jusqu'à présent à l'origine de dégradations induites systématiquement dans le matériau, à l'origine de problèmes technologiques importants, encore non résolus malgré les nombreux travaux de recherche qui leur ont été consacrés. Ces verrous technologiques seront exposés et détaillés plus avant dans la suite de ce chapitre.

Dans le but d'améliorer l'efficacité des dispositifs redresseurs et commutateurs de puissance, qui jouent un rôle crucial dans la distribution et la conversion de l'énergie, le recours à des techniques alternatives comme le dopage localisé par épitaxie a fait l'objet d'un intérêt croissant au cours de ces dernières années pour remplacer l'implantation ionique et éviter les limitations qui lui sont associées.

À partir de son expérience sur plus de 15 ans sur l'homoépitaxie de α -SiC dopé de type p, le laboratoire Multimatériaux et Interfaces (LMI), a développé des techniques d'épitaxie localisée à partir d'une phase liquide, basées sur la configuration de **Vapeur – Liquide – Solide (VLS)**, à des températures de substrat plus basses que celles nécessaires à une épitaxie CVD de haute qualité cristalline. Dans cette configuration, la phase liquide (Al - Si) est alimentée par un flux de molécules de précurseur carboné (Méthane, Propane) injecté dans la phase gazeuse. La température optimale d'épitaxie se situe autour de 1100 °C pour des vitesses de croissance de plusieurs micromètres par heure.

En partenariat avec le laboratoire AMPÈRE, le LMI a démontré en 2012 [1] la possibilité de réaliser une épitaxie localisée à une profondeur de 1 μm dans 4H-SiC avec des caractéristiques de jonction p-n très encourageantes (projet ANR **VHVD**). Un autre avantage du procédé VLS est la possibilité d'obtenir des niveaux de dopage très élevés, plus élevés que ceux obtenus par épitaxie CVD, en minimisant les risques d'introduction de défauts cristallins liés aux fortes concentrations des dopants (jusqu'à 10^{21} at.cm⁻³). Un niveau de dopage aussi élevé permet, entre autres, de simplifier considérablement la prise de contact ohmique sur les zones p⁺. De plus, l'utilisation de l'épitaxie VLS présente l'avantage potentiel de pouvoir simplifier les étapes technologiques en réalisant, au cours d'une même séquence de croissance, à la fois les protections périphériques et l'émetteur p⁺ d'une diode PiN et/ou les puits p⁺ d'une structure JBS. Les travaux précédents, menés dans le cadre du projet **VHVD**, ont permis d'obtenir un premier degré de maîtrise du procédé d'épitaxie VLS localisée dans le cas de l'homoépitaxie de 4H-SiC dopé de type p.

Le projet **VELSIC**, né du partenariat entre ST Microelectronics (Tours) et les laboratoires LMI et AMPÈRE, a pour objectif d'optimiser la qualité des couches épitaxiées par transport VLS dans la perspective d'une possible transposition de ce procédé à échelle industrielle. Cette présente étude a donc pour but d'approfondir la maîtrise et la compréhension des mécanismes de croissance VLS localisée.

La structure choisie comme démonstratrice de la qualité du matériau épitaxiale VLS de type p⁺⁺ a été une jonction p-n. Comprendre l'influence des paramètres expérimentaux sur les mécanismes de la croissance VLS et parvenir à réaliser, de manière reproductible, des couches VLS conduisant à des jonctions performantes ont constitué le cœur de ces travaux de thèse.

2. Les matériaux SiC

Les carbures de Silicium (SiC) appartiennent à la famille des matériaux semiconducteurs à large bande interdite ou « grand gap ». Ces composés sont les matériaux les plus durs connus après le diamant et le carbure de bore « B₄C » [2]. Ils existent sous la forme de plus de 200 polytypes, dont les plus répandus seront décrits dans l'une des sections suivantes. La forte énergie de la liaison chimique Si-C (~ 3,2 eV/atome), est responsable à la fois de la dureté mécanique du matériau, de sa haute conductivité thermique, proche de celle du cuivre à température ambiante, et aussi des fortes valeurs de l'énergie de « bande interdite » des polytypes hexagonaux et rhomboédriques du SiC. L'énergie de gap du 4H-SiC, le polytype qui a été étudié dans cette thèse et qui est le plus utilisé pour les composants électroniques, vaut environ trois fois celle du Silicium. C'est de cette largeur de bande interdite que découlent les remarquables propriétés de rigidité diélectrique de ce matériau semiconducteur.

2.1. Historique

Les carbures de Silicium ont fait leur apparition dans la littérature pour la première fois en 1824 [3], à la suite d'une publication du savant suédois J. J. Berzelius, suggérant l'existence possible d'une liaison chimique entre les atomes de C et de Si. La première synthèse contrôlée du SiC n'aura lieu que soixante-sept ans plus tard, de manière fortuite, par le chimiste américain E.G. Acheson [4], qui voulait obtenir du diamant de synthèse par réaction entre du Carbone et des silicates d'Aluminium à très haute température ($T^{\circ} > 2000$ °C). Il breveta sa découverte l'année suivante (1892) et fonda la société « *Carborundum Company* » en référence aux cristaux de synthèse de SiC qu'il baptisa « *Carborundum* », et par analogie avec le corindon ou « corundum », matériau concurrent le plus dur disponible en quantités industrielles à cette époque. La méthode Acheson, encore utilisée actuellement à échelle industrielle pour produire le SiC (~ 500 000 t/an), consiste à disposer, autour de résistances électriques réfractaires, un mélange de sable, de coke, additionné, paraît-il d'une pelletée de sciure de bois et d'une pincée de chlorure de sodium. Au cours de la croissance, les résistances sont chauffées à 2000 °C et on retrouve, après refroidissement, une sorte de roche « mosaïque » que l'on attaque au marteau piqueur pour en extraire une grande variété de qualités différentes de SiC, de différents polytypes avec une large dynamique de niveaux de dopage. À côté du SiC noir, cubique et très fortement dopé à l'Azote, on trouve des zones de SiC vert de polytype 6H de type n⁺. La légende prétend que l'on trouvait aussi, de temps en temps, dans la mosaïque de SiC, des petits cristaux de 4H-SiC.

Les applications industrielles des SiC trouvèrent très rapidement leurs débouchés sous forme de poudres abrasives, meules, et outils de découpe, du fait de leur dureté élevée, très proche de celle du diamant. Ce n'est qu'au début du siècle suivant que les premiers cristaux de SiC « naturels » furent découverts, lors de l'analyse d'une météorite tombée en Arizona 50 000 ans plus tôt, par le français Henri Moissan prix Nobel de Chimie en 1905 [5]. En effet, aucun SiC n'a jamais été trouvé dans la croûte terrestre, principalement en raison de la présence abondante d'Oxygène dans l'atmosphère terrestre, qui a tendance à favoriser la formation d'oxydes comme la silice SiO₂ et rend la formation de SiC sur terre très peu probable.

Depuis, l'appellation « *carborundum* » est donnée aux formes synthétiques du SiC utilisées pour leurs caractères réfractaires et / ou abrasif, et l'appellation « *moissanite* », en l'honneur de son découvreur, aux formes naturelles du SiC ou aux cristaux SiC utilisés en joaillerie. Deux ans plus tard (1907), le scientifique anglais H.J. Round sera le premier à observer les propriétés électroluminescentes du SiC [6], faisant de ce matériau l'un des tous premiers semiconducteurs répertoriés comme tels.

Cependant, la méthode de synthèse du SiC initiée par E.G. Acheson ne permettait pas de contrôler la pureté et le polytype synthétisé, rendant le SiC inutilisable comme matériau semiconducteur pour des applications en électronique. Il faudra attendre 1955 et les travaux de J.A. Lely [7] pour que l'on dispose d'une méthode de synthèse de monocristaux de dimensions comprises entre quelques millimètres et un centimètre au maximum. En effet, Lely avait observé que, dans les « mosaïques d'Acheson », les cristaux les plus parfaits étaient ceux qui avaient poussé perpendiculairement et de façon spontanée sur les parois internes de cheminées, au cours du processus de synthèse. Il a reconstitué en laboratoire un dispositif imitant le plus parfaitement possible une cheminée de ce type, à base de graphite poreux, avec la source solide de SiC de l'autre côté de la paroi de graphite. Le résultat d'une synthèse Lely sur quelques jours était une forêt de plaquettes de haute qualité cristalline, accrochées à la paroi de graphite comme des nacres au fond de la mer Méditerranée autrefois.

Plusieurs dizaines de milliers de plaquettes « Lely » ont été produites en URSS, aux USA, au Japon, en Allemagne, et même brièvement en France par Alcatel, sur une période qui s'est étendue de la fin des années 1950 à la fin des années 1980. Vers 1990, si on connaissait les bons interlocuteurs, on pouvait encore, contre une poignée de billets verts, acheter sous le manteau quelques précieuses petites plaquettes vertes de 6H-SiC, au moment du départ, à l'aéroport de Moscou. Chaque plaquette était livrée avec son image en topographie de rayons X sur photographie polaroid.

Mises à part les velléités prophétiques de développement de l'épitaxie du SiC vers 1965 par Bertrand-Alain Dreyfus à l'ESPCI, vites stoppées par l'incompréhension des responsables scientifiques peu inspirés de l'époque, les études en France sur le SiC semiconducteur ont vraiment commencé et les premiers composants ont été réalisés, tout à fait à la fin des années 1980, sur des échantillons Lely rapportés de Russie.

Vers 1978 est né le procédé « Lely modifié » avec germe, mis au point par Yuri M. Tairov et V. F. Tsvetkov [8]. Il a permis d'obtenir des substrats de SiC monocristallin de meilleure pureté et de plus grandes dimensions, relançant par la même occasion l'intérêt de ce matériau pour des applications en électronique de puissance. Malgré tous ces efforts, il faudra encore attendre 1991 pour que la toute jeune société américaine CREE commercialise les premiers wafers de SiC monocristallins [9]. Ainsi, le grand nombre d'années passées entre la première synthèse de SiC et la première commercialisation de substrat témoigne de la grande difficulté à mettre au point des méthodes de croissance performantes de cristaux SiC de qualité électronique.

En 2017, on peut acheter des tranches de SiC de diamètre 150 mm (6") [10]. Des tranches de diamètre 200 mm (8") ont été réalisées en laboratoire et montrées lors de conférences internationales [11].

2.2. Polytypisme et structure du SiC

L'une des particularités remarquables du SiC est qu'il existe sous plus de 200 formes cristallines [12]. Ces différentes structures sont appelées polytypes ou variétés allotropiques. Elles sont réparties en trois groupes selon la symétrie de leur maille élémentaire. L'unique forme cubique est désignée sous le terme générique « β -SiC », et les formes hexagonales et rhomboédriques, sous le terme « α -SiC ». Cependant, quel que soit le polytype, la structure de base du SiC est caractérisée par un tétraèdre dont les sommets sont occupés par quatre atomes de Si (respectivement de C), et le centre par un atome de C (respectivement de Si), comme illustré sur la **Figure 1.1** ci-dessous :

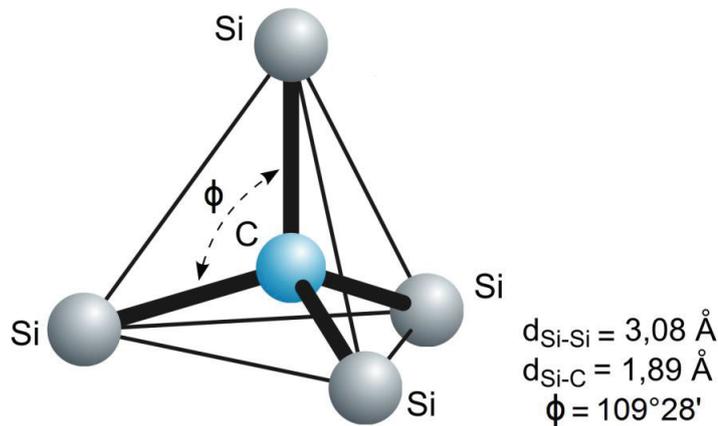


Figure 1.1 : Structure de base du SiC [13]

L'unité de base d'un cristal SiC est une bicouche Si-C. Pour chaque atome, une des orbitales atomiques pointe perpendiculairement à la bicouche concernée. En projection, les positions des sites atomiques dans la bicouche forment un réseau hexagonal régulier en nid d'abeille. Deux bicouches adjacentes peuvent se lier entre elles soit de manière éclipsée, soit de manière décalée. Un polytype particulier est caractérisé par une séquence spécifique d'empilement des bicouches Si-C. Par exemple, le polytype cubique est obtenu par un empilement de bicouches toutes décalées par rapport à leurs voisines.

Une bicouche étant la superposition d'un empilement compact d'atomes de Silicium et d'un empilement compact d'atomes de Carbone selon l'axe $\langle c \rangle$, chaque bicouche peut s'empiler selon trois positions distinctes, que l'on peut désigner par les lettres : A, B, et C, par rapport à une bicouche de référence (**Figure 1.2**).

Il existe plusieurs notations pour différencier et nommer la multitude de polytypes (notation de Zhdanov, notation hk...), mais la plus répandue, et que nous allons privilégier, est celle de Ramsdell [14]. Dans cette notation, on note le polytype sous la forme « nX -SiC », où n désigne le nombre de bicouches Si-C de la séquence périodique de l'empilement et X la symétrie du réseau cristallin, notée C, H ou R et correspondant respectivement aux formes cubiques, hexagonales et rhomboédriques.

Les propriétés mécaniques et thermiques des différents polytypes sont assez proches. Leurs propriétés électriques et optiques sont par contre, assez différentes. L'énergie de gap du 3C-SiC est d'environ 2,3 eV alors que celle du 4H-SiC est de 3,2 eV.

Les échantillons très purs des polytypes 4H et 6H sont transparents en lumière visible alors que le 3C-SiC a une couleur caractéristique jaune-orange liée à sa plus faible énergie de gap. À cause de cette plus faible énergie du gap, la valeur du champ de claquage du 3C-SiC, paramètre clef pour les composants fonctionnant à haute tension, est environ la moitié de celle des polytypes 4H et 6H. La mobilité électronique selon l'axe $\langle c \rangle$ est beaucoup plus faible pour le polytype 6H que pour le polytype 4H [15, 16]. C'est la raison principale pour laquelle le polytype 4H, plus difficile à synthétiser, a été retenu pour le développement des composants électroniques dans le domaine de l'électronique de puissance.

Dans la longue liste de polytypes identifiés à ce jour (plus de 200), les polytypes les plus étudiés sont donc les deux formes hexagonales (α) 4H-SiC et 6H-SiC et le seul polytype cubique (β) ou 3C-SiC [17-19]. Notons qu'il n'existe pas, à l'heure actuelle de matériau 2H-SiC (Würtzite) artificiel disponible, ni même cité dans la littérature récente (> 1995) et les seuls échantillons connus de ce matériau sont de minuscules cristallites inclus dans des météorites dont on pense qu'elles ont traversé des zones très reculées du système solaire.

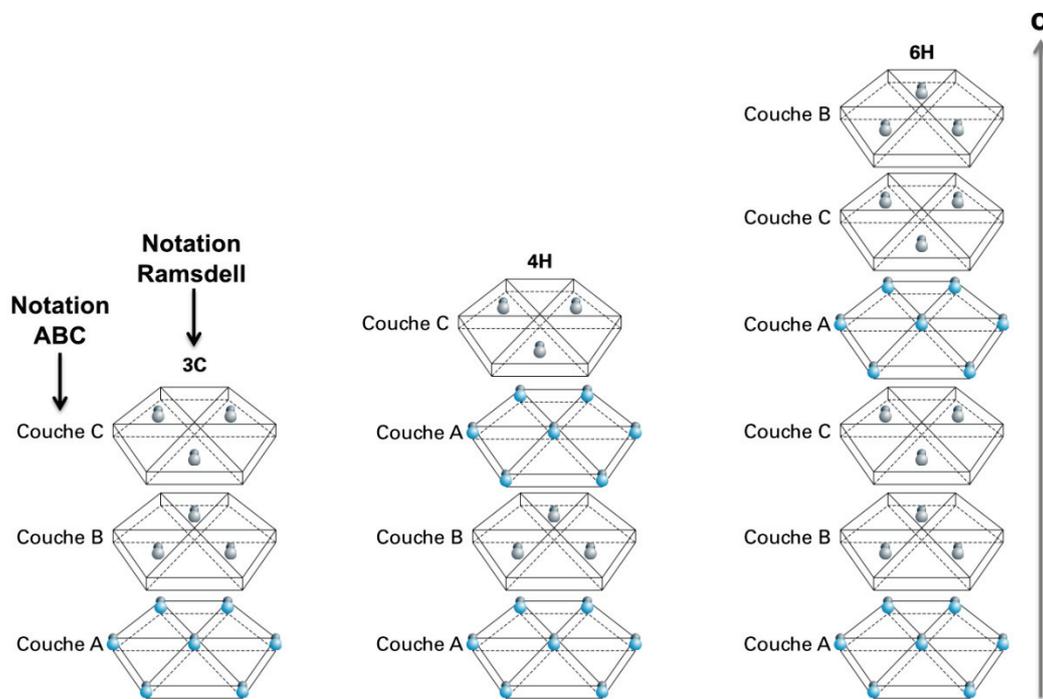


Figure 1.2 : Séquences d'empilement des bicouches Si-C pour les 3 principaux polytypes du SiC [13]

Les surfaces perpendiculaires à l'axe $\langle c \rangle$ ont des propriétés particulières. En effet, d'après la Figure 1.3, si on considère un plan horizontal d'atomes de Silicium, la distance qui le sépare des plans de Carbone l'avoisinant de part et d'autre varie du simple au triple, respectivement de 0,63 Å et 1,89 Å. De plus, entre les plans de Silicium et de Carbone les plus proches, on compte trois liaisons par atome de Silicium (ou de Carbone) alors qu'il n'y en a qu'une avec le plan le plus éloigné.

Le SiC va donc se cliver préférentiellement entre les plans Si et C les plus éloignés, et va naturellement présenter en surface les plans présentant le moins de liaisons pendantes. Ces plans étant énergiquement plus stables, il en résulte deux faces de nature différente : une face terminée par un plan d'atomes de Silicium, appelée face « Silicium » et une autre terminée par un plan d'atomes de Carbone, appelée face « Carbone ». Par convention, la face Silicium est indexée par les indices de Miller (0001) pour le α -SiC et (111) pour le β -SiC. De son côté, la face Carbone est indexée (000-1) pour le α -SiC et (-1-1-1) pour le β -SiC.

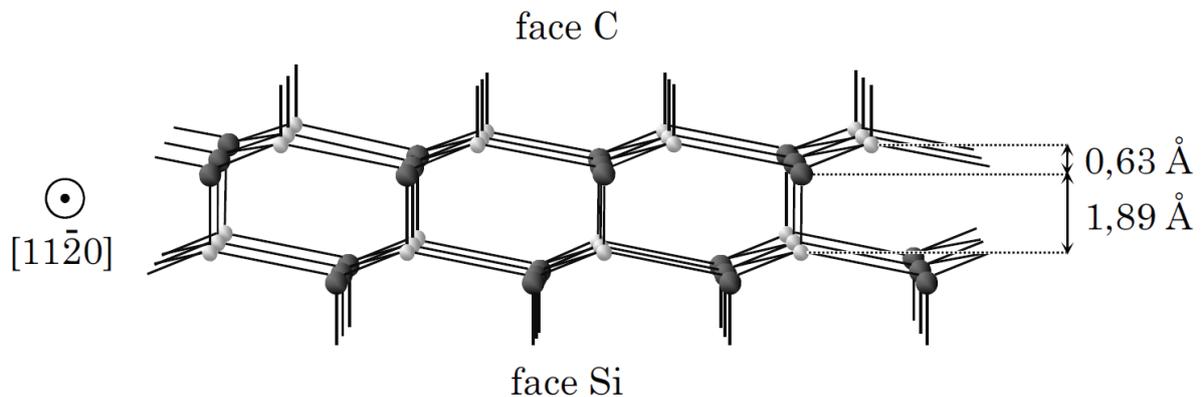


Figure 1.3 : Représentation des faces Si et C dans un cristal de SiC

2.3. Polarité du matériau SiC et des surfaces perpendiculaires à l'axe $\langle c \rangle$

Le SiC est un matériau polaire. Cette propriété a pour origine la polarité de la liaison chimique Si-C, combinée à une structure cristalline sans centre de symétrie. Une première conséquence de cette propriété est l'existence d'une polarisation spontanée dirigée selon l'axe $\langle c \rangle$ ou [0001], qui est l'axe d'empilement des bicouches. Cette polarisation va conduire à l'apparition, sur les faces opposées perpendiculaires à cet axe $\langle c \rangle$, de charges virtuelles de polarisation de signes opposés, négatives sur la face de polarité Si et positives sur la face de polarité C.

L'ordre de grandeur de la densité surfacique de ces charges est de 10^{13} cm^{-2} , soit l'équivalent d'une charge élémentaire sur 1 % des sites cristallins surfaciques, ou encore 16 mC/m^2 . Si ces charges n'étaient pas compensées, elles donneraient naissance à un champ électrique dans le vide ou l'air, près de la surface, de très forte intensité, environ 16 MV/cm .

Pour un cristal de SiC plongé dans l'air, les charges surfaciques de polarisation sont très rapidement compensées par adsorption d'ions ou d'électrons, jusqu'à neutralisation électrique complète. On peut ainsi s'attendre à une différence de comportement chimique entre les faces de polarités opposées. La face Si a une affinité chimique privilégiée pour les espèces électrophiles, et la face C, pour les espèces nucléophiles. Expérimentalement, on observe effectivement des différences importantes entre les propriétés physico-chimiques des deux types de surfaces. Tout d'abord, dans le cas du 6H-SiC, des énergies de surface différentes ont été mesurées : $1,76 \cdot 10^{-4} \text{ J.cm}^{-2}$ pour les faces Si et $0,71 \cdot 10^{-4} \text{ J.cm}^{-2}$ pour les faces C [20]. La polarité peut donc avoir un effet sur les mécanismes de décomposition du matériau.

Dans le cas des 4H-SiC et 6H-SiC, la face Carbone sera plus facilement attaquée par une phase liquide à base de Si fondu à haute température alors que la face Silicium ne sera attaquée que très lentement et préférentiellement décomposée au niveau d'émergences de défauts étendus [20].

Autre exemple, pour des conditions classiques d'oxydation, la vitesse d'oxydation est très supérieure sur la face Carbone par rapport à celle sur face Silicium [21, 22]. Le rapport entre les vitesses d'oxydation est supérieur à 5 pour le 4H-SiC.

En ce qui concerne l'épitaxie, il a été observé que l'efficacité du dopage en cours de croissance peut dépendre de la polarité de la surface correspondant au front de croissance, simplement parce que les sites des plateaux et des bords de marches sont différents pour les deux types de polarité. Pour une croissance CVD du 4H-SiC, il est connu que la vitesse de croissance est plus importante sur la face Carbone [23] mais que l'efficacité du processus de dopage du 4H-SiC par l'élément accepteur Al est très inférieure lorsque la croissance est réalisée sur une surface de polarité Carbone, comparativement avec ce qui est obtenu sur une face de polarité Silicium [24, 25].

Ces spécificités expliquent les choix qui sont effectués selon les opérations technologiques à mener. Pour les opérations de croissance rapide, dans la gamme [100 – 1000] $\mu\text{m/h}$ pour les cristaux massifs, la surface du germe est le plus souvent une surface de type Carbone, qui permet d'atteindre des vitesses de croissance plus élevées à qualité cristalline équivalente [26, 27]. Pour la réalisation de couches épitaxiales et la fabrication de composants, c'est généralement la face Silicium qui est choisie parce qu'elle est moins difficile à polir et qu'elle présente donc une rugosité de surface plus faible, pouvant descendre au-dessous de 100 pm RMS, valeurs mesurées par AFM [28-30].

Dans le cadre de cette thèse, les procédés que nous avons développés sont destinés à la réalisation de dopages localisés, insérés à la surface de composants fabriqués à partir de structures homoépitaxiales. C'est donc sur la face Si qu'ont été réalisées toutes nos expérimentations.

2.4. Motivations ayant conduit au développement de l'homoépitaxie du 4H-SiC

Pour les composants destinés à l'électronique de puissance, les marchés majoritaires requièrent des tenues en tension dans la gamme 600 - 1200 V. Dans un semiconducteur à petit gap comme le Silicium, la gamme des épaisseurs requises pour de telles tenues en tension se situe vers 60 - 120 μm , ce qui correspond à une fraction importante de l'épaisseur d'un substrat standard, actuellement située entre 150 et 250 μm . L'industrie des composants de puissance sur Silicium utilise donc, le plus souvent, le matériau du substrat comme matériau de couche active, en réalisant, quand c'est nécessaire, des diffusions profondes de dopants pour réduire les résistances d'accès à la couche active.

Pour un semiconducteur comme le 4H-SiC, pour une même gamme de tenues en tension, les épaisseurs requises pour la couche active sont bien inférieures, dans la gamme 6 - 12 μm , et on ne sait pas réaliser de diffusions profondes. Il a donc fallu changer de stratégie et s'inspirer de topologies déjà utilisées auparavant pour des composants destinés aux hyperfréquences. L'idée centrale est que l'on a besoin d'une couche active monocristalline assez fine et de haute qualité. On a donc développé des procédés d'épitaxie de ces couches actives.

Par ailleurs, pour tous les types de composants électroniques, et tout particulièrement pour les composants destinés à l'électronique de puissance, on doit aménager des entrées et sorties à forte conductance pour que le flux électronique puisse transiter des connexions métalliques au semiconducteur avec une chute de tension minimale. C'est le rôle des contacts ohmiques. La plupart des contacts ohmiques performants nécessitent un surdopage localisé dans le semiconducteur, à proximité immédiate de l'interface métal/semiconducteur.

Dans les semiconducteurs à gap faible ou moyen, on dispose de plusieurs possibilités pour réaliser ce surdopage. Il y a des cas, où on incorpore dans la composition chimique de la métallisation un élément dopant de la polarité souhaitée, que l'on fait diffuser superficiellement dans le semiconducteur par un traitement thermique optimisé. C'est le cas par exemple des contacts sur les composés III-V comme GaAs ou InP de type n, où on utilise, pour la métallisation, des alliages incorporant l'élément donneur germanium (AuGe). Symétriquement, pour les contacts de type p, on fait appel à des alliages comprenant un élément accepteur, par exemple (AuZn). Cette stratégie ne fonctionne pas sur SiC à cause des faibles coefficients de diffusion des principaux éléments donneurs ou accepteurs aux températures habituelles (au moins jusqu'à 1500 °C) et du risque de dégradation des métallisations et de la surface du SiC aux très hautes températures.

Pour ces mêmes raisons, les stratégies consistant à surdoper par diffusion, avant métallisation d'éléments dopants, n'ont pas abouti à des procédés performants de réalisation de contacts ohmiques. Deux familles de procédés sont en compétition pour la réalisation de ces surdopages localisés : l'implantation ionique, technique la plus utilisée à ce jour, et l'épitaxie localisée, objet de cette thèse et de travaux par plusieurs équipes dans le monde.

Les motivations qui ont conduit au développement de l'homoépitaxie du 4H-SiC sont donc liées à la fois à la réalisation de la couche active du composant et à la réalisation de certains types de contacts ohmiques sur ces composants. La mise sur le marché des premiers composants en 4H-SiC, à la fin des années 1990, n'a pu être menée à bien que parce que les technologies d'épitaxie avaient atteint un premier stade de maturité. L'épitaxie est donc une étape technologique cruciale, qui consiste à faire croître un matériau cristallin sur un substrat cristallin.

Du point de vue étymologique, « épitaxie » vient des racines grecques « επι » qui signifie « sur » et « ταξίς » qui signifie « ordre » ou « arrangement ordonné ». On utilise la surface du substrat comme germe cristallin de croissance et on fait croître la couche par un apport d'éléments constituant le matériau à synthétiser. La couche épitaxiée peut être dopée ou non dopée, et la régularité de son organisation atomique sera fortement dépendante de la structure cristalline de surface du substrat sur laquelle la couche épitaxiée va croître. Il existe deux types d'épitaxie : l'homoépitaxie et l'hétéroépitaxie. L'homoépitaxie consiste à faire croître le même matériau de matrice que celui constituant le germe. L'hétéroépitaxie, quant à elle, consiste à faire croître un matériau différent de celui du germe, avec des géométries de réseaux cristallins et des distances interatomiques plus ou moins proches.

Nos travaux ont porté sur une variété d'homoépitaxie du 4H-SiC, le matériau déposé étant similaire à celui du substrat, sauf en ce qui concerne le dopage. Au stade actuel, aucun composant de puissance SiC, ayant un niveau de performance compétitif ou même simplement encourageant, n'a pu être réalisé sur une couche active synthétisée par hétéroépitaxie.

2.4.1. Élaboration des substrats de SiC monocristallin

Le développement d'une filière SiC en électronique de puissance a longtemps été freiné par les nombreuses difficultés à synthétiser des substrats monocristallins de grande taille, de haute pureté et de qualité cristalline acceptable. En effet, contrairement au Si, la croissance de SiC à partir d'une phase SiC fondue est impossible, car le SiC n'existe pas sous forme liquide (Figure 1.4) pour des conditions raisonnables de température et de pression [31].

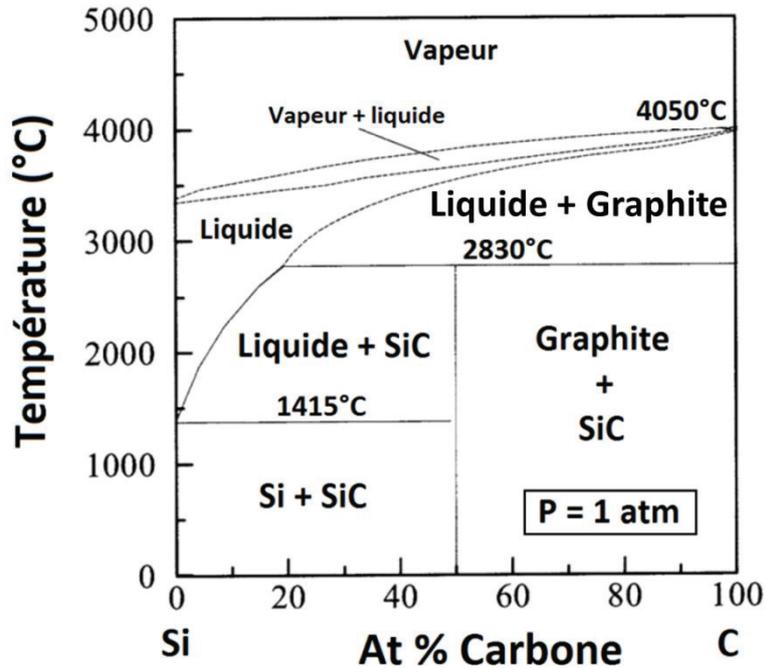


Figure 1.4 : Diagramme de phase binaire du système Si-C à pression atmosphérique, d'après [32, 33]

En supposant que le matériau ait pu être confiné de manière adéquate, à très haute température, SiC subirait, un peu au-dessus de 2800 °C, une dissociation péritectique en graphite et en liquide riche en Silicium.

À des températures bien inférieures, dès 1200 °C, dans le vide ou aux pressions ordinaires sous gaz neutre, la surface du SiC subit une sublimation non congruente avec enrichissement de la surface en Carbone (graphitisation) et évaporation préférentielle du Silicium. Ce processus de graphitisation de la surface du SiC est d'ailleurs exploité depuis le début des années 2010. Actuellement, c'est l'un des procédés utilisés en industrie pour produire des échantillons de graphène de haute qualité structurale sur de grandes surfaces. Sous atmosphère d'Hydrogène, vers 1000 °C, SiC subit une évaporation congruente lissante, parfois utilisée pour parfaire la préparation de surface de germes pour la cristallogenèse ou l'épitaxie du SiC.

À des températures supérieures, toujours sous Hydrogène, c'est le Carbone qui part préférentiellement dans la phase gazeuse. Pour monter vers de hautes températures un échantillon de SiC sans dégradation de sa surface, il faut alors compenser les départs de Carbone en injectant dans la phase gazeuse une pression suffisante d'un précurseur carboné comme le propane, le méthane, ou l'éthylène.

Ce comportement de la surface du SiC est un des facteurs qui rendent l'élaboration de monocristaux massifs de SiC difficile. En contrepartie, il a permis le développement du principal procédé de cristallogénèse utilisé actuellement à l'échelle industrielle pour la fabrication de monocristaux massifs de SiC : le transport par sublimation. Ce mécanisme est au cœur du procédé « Lely modifié », dont la démonstration, en 1978, par Tairov et Tsvetkov [8] à Leningrad (actuellement St Pétersbourg) est considérée, dans l'histoire du développement du SiC semiconducteur, comme l'avancée majeure la plus déterminante dans les progrès de fabrication des substrats monocristallin.

Dans ce procédé, un germe de SiC monocristallin est présent dans la chambre de croissance. Les vapeurs de SiC, obtenues en chauffant du SiC polycristallin (le plus souvent de la poudre de SiC) à une température d'environ 2300 °C, ne se condensent plus de manière aléatoire sur une paroi en graphite mais préférentiellement sur le germe maintenu à température plus basse que la source. Les lingots obtenus par cette méthode permettent de produire des substrats de grandes tailles et dont la qualité cristalline ne limite plus les performances des composants, et conduisent à des rendements de fabrication économiquement acceptables.

Cette méthode de croissance reste encore de loin la plus utilisée à ce jour, et presque la seule industrialisée par les multiples fournisseurs de substrats SiC dans le monde [34]. La seule méthode alternative industrielle connue, qui ne semble exploitée que par Norstel en Suède, et uniquement pour la fabrication de ses substrats semi-isolants de haute pureté, est une technique de croissance CVD à haute température.

Récemment (vers 2015), des substrats de diamètre 6" (150 mm) ont été mis sur le marché, ce qui démontre la maturité technologique de ce matériau 4H-SiC (Figure 1.5), et vient compléter la gamme des tailles de substrats déjà commercialisés de 2" (~ 50 mm), 3" (~ 76 mm), et 4" (~ 100 mm). Les principaux fournisseurs de substrats qui se partagent le marché mondial sont : Cree (États-Unis) qui reste le leader mondial [35], Dow Corning (États-Unis) [36], SiCrystal (Allemagne) [37], II-VI (USA) [38], Tankeblue (Chine) [39] et Norstel (Suède) [40].

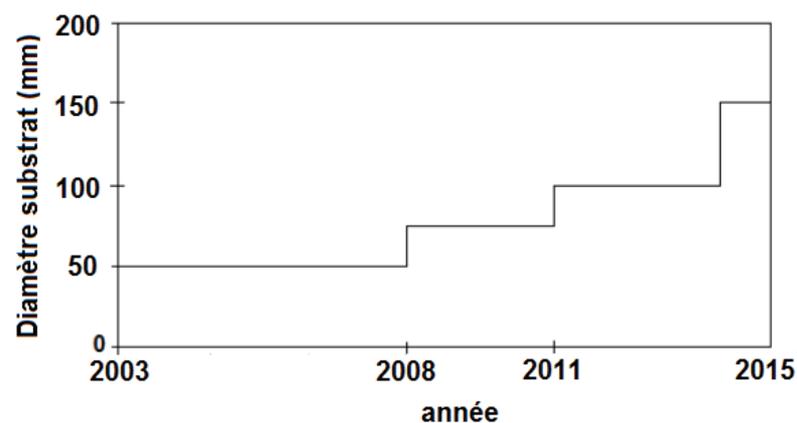


Figure 1.5 : Évolution du diamètre des substrats de SiC sur les 15 dernières années [41]

2.4.2. Homoépitaxie de couches actives sur 4H-SiC pour l'électronique de puissance

À l'heure actuelle, les seules techniques industrialisées pour réaliser des couches minces épitaxiales de SiC de qualité acceptable pour l'électronique de puissance imposent de partir d'un substrat de SiC monocristallin du même polytype. SOITEC, qui avait commencé à développer des technologies de transfert de couche monocristalline SiC sur substrat SiC polycristallin avec intermédiaire métallique (technologies « Improve »), a abandonné cette piste à la fin des années 1990.

C'est la raison principale pour laquelle la cristallogénèse du 4H-SiC massif, et en aval, les technologies de fabrications des tranches polies, ont été développées industriellement en grandes séries. L'autre débouché initial des tranches SiC, comme substrats pour l'hétéroépitaxie de composés III-N pour diodes LED et lasers, est en perte de vitesse. Ce débouché constitue encore un axe majeur chez Cree, mais la plupart de ses concurrents sont passés à des technologies à report, sur embase métallique, de couches actives III-N réalisées sur substrat de saphir recyclés.

Par ailleurs, une des manières les plus simples pour acheminer le courant vers la couche active avec de faibles pertes par effet Joule consiste à utiliser un substrat aussi conducteur que possible. Pour obtenir un substrat à la fois monocristallin et conducteur, on part d'un cristal aussi parfait et aussi dopé que possible. La mobilité des électrons dans les SiC étant largement supérieure à celle des trous, c'est un dopage de type n^+ que l'on réalise dans le matériau du substrat. Actuellement, ce dopage est réalisé par le donneur Azote, incorporé en cours de croissance.

2.4.3. Mécanismes de croissance cristalline du SiC

La première étape de l'épitaxie est la physisorption d'atomes, de molécules, ou de radicaux sur la surface du germe. Les espèces physisorbées, ou ad-espèces, et de manière ultime dans le cas optimal, les adatoms, peuvent être mobiles sur la surface du cristal si la température de surface, et donc l'agitation thermique, sont suffisantes pour que les adatoms puissent sortir des puits de potentiel secondaires, atteindre les sites cristallins correspondant à des minima absolus d'énergie potentielle, avant d'être ensevelis dans le volume du cristal par la présence des espèces adsorbées postérieurement à leur arrivée. Pour le SiC comme pour la plupart des matériaux, l'organisation des atomes sur les sites cristallins lors de l'épitaxie peut se dérouler selon plusieurs mécanismes de déplacement des atomes à la surface du substrat, correspondant à plusieurs modes de croissance. Les principaux mécanismes sont : la croissance par avancée de marches (step-flow), la croissance par chevauchement de marches (step-bunching), et la nucléation 2D.

- ✚ **Croissance par avancée de marches (Step-flow)** : plus connu dans la littérature par sa dénomination anglaise, le mode de croissance par « step-flow » a été formalisé mathématiquement par Burton, Cabrera et Frank en 1951 [42]. Dans cette configuration, la surface du substrat monocristallin présente une structure en marches et terrasses, où les bords de marche vont constituer des puits de potentiel énergétiquement favorables à l'incorporation des adatoms. Ainsi, lorsque les atomes arrivent sur la surface du germe, ils vont s'adsorber et se déplacer à la surface de l'échantillon. Si leur mobilité le leur permet, ils vont pouvoir migrer pour venir s'insérer sur les bords de marche, favorisant une croissance par step-flow. Ce mode peut être décrit comme un écoulement régulier de marches monoatomiques. La couche épitaxiale tend à reproduire la structure de la surface du substrat, en maintenant des bords des marches équidistants. Le step-flow est le mode de croissance idéal puisqu'il ne génère a priori aucun nouveau défaut et conserve une surface de croissance lisse (Figure 1.6.a).
- ✚ **Croissance par chevauchement de marches (Step-bunching)** : ce mode de croissance est très similaire au step-flow décrit précédemment, dans la mesure où les atomes incidents s'adsorbent également sur les bords de marche, mais les marches ne progressent pas à la même vitesse, et cela aboutit à la formation de paquets de marches formant des macro-marches, d'une hauteur multiple de celle de la monocouche, et pouvant atteindre plusieurs centaines de nanomètres. Ces macro-marches ou facettes sont alors séparées par des terrasses de largeur supérieure à la valeur nominale correspondant à la désorientation du substrat (Figure 1.6.b).
- ✚ **Nucléation 2D** : la croissance par nucléation 2D se produit lorsque les atomes adsorbés à la surface du substrat n'ont pas une mobilité suffisante pour atteindre les bords de marche. Les adatoms vont alors se regrouper en îlots sur les terrasses et servir de germe pour la croissance suivante (Figure 1.6.c). Dans le cas du germe de α -SiC, ce type de nucléation 2D engendre quasi-systématiquement l'apparition du polytype 3C. La croissance devient donc hétéroépitaxiale, puisque ces deux matériaux ont une structure cristalline différente.

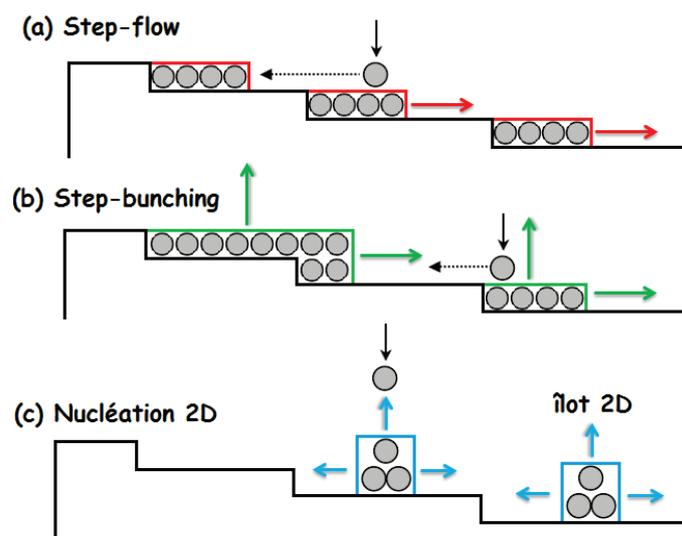


Figure 1.6 : Représentation schématique des différents modes de croissance : (a) en rouge : croissance par Step-flow, (b) en vert : croissance par Step-bunching, et (c) en bleu : Nucléation 2D en îlots

2.5. Propriétés et applications du SiC

Le choix du matériau semiconducteur pour la fabrication d'un composant de puissance est fortement lié aux propriétés physiques du matériau qui définiront les performances du composant, au domaine d'application, mais aussi au prix de fabrication du produit final. Parmi les nombreux polytypes de SiC, le 4H-SiC est le polytype le plus intéressant en raison notamment de la mobilité plus élevée de porteurs, ainsi que de la disponibilité des substrats. Les principales propriétés physiques et électroniques à 300 K du 4H-SiC, comparées à celle du Silicium et aux quelques autres semiconducteurs les plus étudiés, en concurrence avec le Silicium, sont résumées dans le **Tableau 1.1** suivant :

Tableau 1.1: Comparaison des propriétés du SiC avec celles du Si, du GaN et du diamant

Propriétés (à 300 K)	Si	4H-SiC	6H-SiC	3C-SiC	GaN	Diamant
Energie de bande interdite E_g [eV]	1.12	3.26	3.03	2.3	3.45	5.45
Type de transition	Indirect	Indirect	Indirect	Indirect	Direct	Indirect
Champ de claquage E_c [M.V.cm ⁻¹]	0.3	2.9	2.7	1.2	3.3	5.6
Concentration intrinsèque n_i [cm ⁻³]	9.6×10^9	5×10^{-9}	1.6×10^{-6}	1.5×10^{-1}	1.9×10^{10}	1.6×10^{-27}
Mobilité des électrons μ_n [cm ² .V ⁻¹ .s ⁻¹]	1500	1000	500	800	1250	2200
Mobilité des trous μ_p [cm ² .V ⁻¹ .s ⁻¹]	600	115	101	40	850	850
Conductivité thermique λ_{th} [W.K ⁻¹ .cm ⁻¹]	1.5	4.9	4.9	3.2	1.3	22
Vitesse de saturation v_{sat} [$\times 10^7$ cm.s ⁻¹]	1	2	2	2.5	2.2	2.7
Température max. de fonctionnement T_{max} [°C]	150	760	760	500	800	1100
Température de fusion/sublimation* T_f [°C]	1414	2830*	2830*	2830*	2500	3547
Dureté (échelle de Mohs)	7	9.3	9.3	9.3	9	10

❖ Comparaison 4H-SiC vs Si :

La supériorité du 4H-SiC, comparé au semiconducteur traditionnel qu'est le Silicium, réside dans les principales caractéristiques suivantes.

- En premier lieu, le 4H-SiC a un champ électrique critique dix fois supérieur à celui du Silicium, ce qui permet de réaliser des composants avec une plus grande tenue en tension pour une même géométrie. Cet accroissement du calibre en tension permet notamment de réduire le nombre et la taille des composants mis en série, réduisant ainsi les pertes et l'encombrement des dispositifs pour des applications haute tension. La forte rigidité diélectrique permet aussi de réaliser des composants unipolaires plus performants dans des gammes de tension ne pouvant être atteintes auparavant que par des composants bipolaires Silicium, ces derniers étant plus lents et plus affectés par des pertes énergétiques liées aux phénomènes de recouvrement lors des phases de commutation.
- Sa vitesse de saturation élevée permet des commutations rapides entre les états passants et bloqués, réduisant ainsi les pertes en commutation dans les composants haute fréquence. Les mobilités des porteurs dans le SiC sont, certes un peu plus faibles que dans le Si, pouvant engendrer, à épaisseur identique de couche active, une augmentation de la résistance à l'état passant. Mais cette faiblesse au niveau de la mobilité est très largement surcompensée par la forte réduction possible, pour une tenue en tension donnée, de l'épaisseur de la couche active et l'augmentation de son dopage, autorisées par la très forte rigidité diélectrique du 4H-SiC.
- La température maximale admissible de fonctionnement du SiC est nettement supérieure à celle du Silicium, en raison de sa largeur de bande interdite. Elle lui permet de conserver ses propriétés de matériau semiconducteur (rapport des densités entre minoritaires et majoritaires) sur une large gamme de température, ce qui en fait un matériau particulièrement intéressant pour les applications à haute température. De plus, le nombre de porteurs intrinsèques est plus faible, ce qui conduit, lorsque la technologie a été optimisée, à de plus faibles courants de fuite.
- Par ailleurs, la conductivité thermique plus élevée du SiC, d'un facteur 3 par rapport au Silicium, permet une évacuation plus efficace de la chaleur, ce qui, d'une part, permet de réduire la taille des systèmes de refroidissement et autorise, d'autre part, des densités de puissance commutée plus élevées que le Silicium.
- Les propriétés physico-chimiques du SiC sont relativement proches de celles du diamant en raison de la forte énergie de liaison Si-C. Cette forte liaison Si-C fait du SiC le matériau le plus dur après le diamant et le B₄C. Cette caractéristique explique son utilisation très répandue dans le domaine de l'abrasion et des outils de découpe. Par ailleurs, le SiC est inerte à la plupart des solutions chimiques (acides et bases) à température ambiante, et résiste également bien aux radiations. Ces propriétés remarquables font du SiC un matériau très intéressant pour des applications en environnement sévère (domaines de l'aéronautique et du spatial notamment).

❖ Comparaison SiC vs GaN et diamant :

- L'autre matériau semiconducteur grand gap pressenti pour remplacer à terme le Silicium est le nitrure de Gallium (GaN). En effet, le GaN présente des propriétés physiques proches de celles du SiC, à l'exception de la conductivité thermique, plus faible d'un facteur 3 par rapport à celle du SiC. Actuellement, le GaN trouve sa principale application dans le domaine de l'optoélectronique du fait de son gap direct et dans des composants pour l'amplification hyperfréquence de puissance [43, 44]. L'utilisation du GaN en électronique de puissance est beaucoup plus récente, et en est encore au stade du développement. L'un des principaux freins au développement d'une filière industrielle GaN pour l'électronique de puissance est l'absence de substrats en GaN massif de qualité électronique de dimension suffisante [45-47].

En effet, pour l'heure, la seule possibilité économiquement viable consiste à faire croître du GaN par hétéroépitaxie (sur substrats : Si, Al₂O₃ ou SiC) pour obtenir des substrats de taille industriellement pertinente [48]. Cette limitation technologique empêche la réalisation de composants GaN verticaux, et interdit les topologies qui sont adoptées pour la quasi-totalité des composants de puissance existants. Il faut se retrancher à des topologies latérales vulnérables à de multiples effets non-stationnaires (de type « lag »), contre lesquels luttent les laboratoires impliqués depuis plus de 20 ans. Toutefois, à la faveur des progrès accumulés et de percées récentes [49], le faible coût de fabrication de couches GaN, sur substrats Si de diamètre 200 mm, voire 300 mm, permet d'envisager des applications dans la gamme [300 – 1200] V pour lesquelles des composants latéraux GaN pourraient devenir compétitifs avec les composants verticaux SiC, au moins pour certains marchés spécifiques.

- Le diamant possède et de loin les caractéristiques théoriques les plus attractives. Cependant, le degré de maturité technologique actuel, encore au stade de la recherche expérimentale, limite le développement d'une filière diamant, notamment en raison des difficultés à synthétiser des substrats de surface supérieure à 10 x 10 mm² [50, 51], ainsi que du problème toujours non résolu du dopage type n du diamant par des éléments légers avec des concentrations se situant autour du ppm [52, 53].

Le SiC est à l'heure actuelle le seul matériau grand gap offrant une maturité technologique suffisamment aboutie pour lui permettre de trouver des applications en électronique haute tension, haute température, impliquant des contraintes de volume, de poids et de rendement.

Les domaines intéressés sont principalement : les réseaux de distribution électrique, les véhicules électriques, le transport ferroviaire ou aérien, l'aérospatial ou encore l'alimentation d'appareils nomades (Figure 1.7).

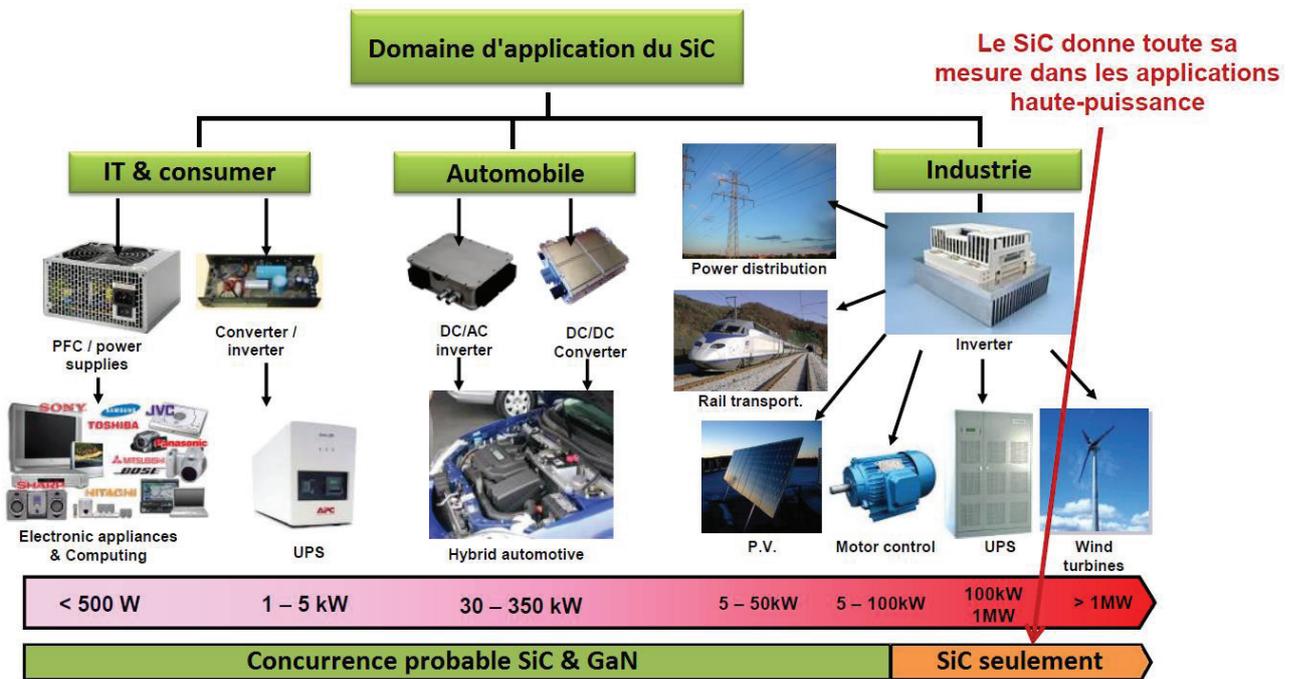


Figure 1.7 : Quelques domaines d'application du SiC en électronique de puissance [54]

3. Le dopage du 4H-SiC

3.1. Rôle du dopage

Dans son environnement opérationnel, un composant actif fabriqué à partir de matériaux semiconducteurs est inséré dans un circuit électrique auquel il est connecté par au moins deux électrodes conductrices, qui sont toujours métalliques pour les circuits de l'électronique de puissance. Réaliser des contacts ohmiques à forte conductance ($G_c > 1 \text{ kS/cm}^2$ ou $R_c < 1 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$) est impératif pour un composant destiné à l'électronique de puissance. Cependant, le contact entre un métal et un semiconducteur peu dopé est presque toujours un contact redresseur de type Schottky. Pour le semiconducteur SiC, on ne connaît pas de métallisation permettant d'obtenir un contact ohmique à forte conductance sur matériau peu dopé ($< 10^{17} \text{ cm}^{-3}$). Pour obtenir un contact ohmique utilisable, la présence d'un fort niveau de dopage est nécessaire, dans la zone du semiconducteur située à proximité immédiate de l'interface métal/semiconducteur.

Pour chaque semiconducteur, et pour chaque type de conductivité (n ou p), la réalisation de contacts ohmiques performants impose donc de développer au moins un procédé de dopage à forte concentration ($> 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) que l'on puisse localiser au niveau des contacts ohmiques. Par ailleurs, dans les composants unipolaires SiC destinés aux hautes tensions, la couche active doit être dopée, de manière contrôlée, par des accepteurs ou donneurs légers, à des concentrations modérées de l'ordre du ppm, typiquement entre 10^{15} et 10^{17} cm^{-3} . En effet, un trop fort dopage limite la tenue en tension et un trop faible dopage augmente la résistance à l'état passant. Le carbure de Silicium est un semiconducteur dit du groupe IV, car il est composé uniquement d'éléments de la colonne 14 du tableau périodique (colonne IV.a de l'ancienne nomenclature internationale) ([Figure 1.8](#)). Pour SiC, comme pour les autres semiconducteurs du groupe IV, les éléments donneurs les plus efficaces sont des éléments de la colonne 15 (ancienne colonne Va) et les éléments accepteurs les plus efficaces sont issus de la colonne 13 (ancienne colonne III.a). Par ailleurs, les éléments Si et C étant « légers », c'est-à-dire à faible numéro atomique, les compatibilités stériques et en électronégativité permettent l'incorporation de plus fortes densités de dopage si l'élément chimique dopant est de faible numéro atomique.

III	IV	V
5 B Bore	6 C Carbone	7 N Azote
13 Al Aluminium	14 Si Silicium	15 P Phosphore
31 Ga Galium	32 Ge Germanium	33 As Arsenic

Figure 1.8 : Dopants légers du SiC : colonne III : dopants de type p et colonne V : dopants de type n

3.1.1. Le dopage de type n

Les éléments Azote (substitué au Carbone) et Phosphore (substitué au Silicium) sont les éléments donneurs les plus utilisés pour le dopage intentionnel de type n du 4H-SiC. Ils sont presque équivalents pour ce qui concerne l'énergie d'activation ($E_c - E_d$) du niveau donneur (Figure 1.9) comme pour ce qui concerne la limite de solubilité, évaluée vers 10^{21} at.cm⁻³ [55].

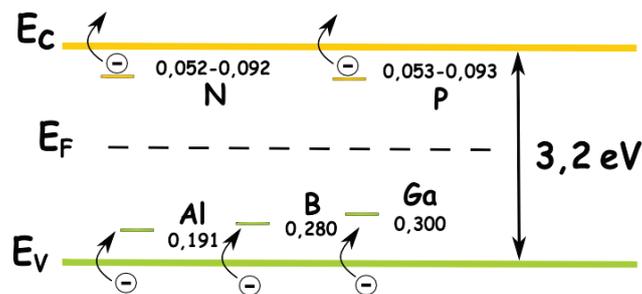


Figure 1.9 : Positions des principaux niveaux d'énergie donneurs et accepteurs dans le 4H-SiC [56]

Leurs compatibilités stériques et en électronégativité avec l'élément substitué sont assez similaires. Par ailleurs, il y a des raisons pratiques et toxicologiques qui rendent moins attrayante la manipulation du phosphore par rapport à l'Azote. L'Azote est également une impureté que l'on retrouve quasiment toujours, de manière résiduelle, dans les couches et les lingots de SiC non intentionnellement dopés, en raison de son abondance dans l'air (~ 78 %), qui conduit à la présence de traces d'Azote gazeux dans les réacteurs.

3.1.2. Le dopage de type p

En ce qui concerne les éléments accepteurs, ce sont l'Aluminium et le Gallium qui sont les plus efficaces, l'Aluminium étant de loin le plus utilisé de par sa très grande disponibilité. L'Aluminium se substitue de manière préférentielle au Silicium [57] et sa limite de solubilité est très élevée, évaluée à environ 10^{21} at.cm⁻³ [55]. L'élément Bore a un comportement complexe dans 4H-SiC. Il peut s'incorporer sur les deux types de sites cristallins Si : les sites « hexagonaux » et les sites « cubiques ». Sur l'un des sites, le Bore substitué se comporte bien comme un accepteur plutôt léger ($E_a - E_v \sim 280$ meV [56]), mais sur l'autre, il génère un niveau accepteur profond situé vers 0,6 eV sous la bande de conduction. Dans les procédés de dopage connus, on ne sait pas incorporer le Bore de manière privilégiée sur les sites donneurs légers. C'est ce qui explique en partie que l'usage du Bore en tant qu'élément accepteur du 4H-SiC ait été abandonné à la fin des années 1990.

Sur le 4H-SiC de type p, la hauteur de barrière Schottky est plus élevée que sur le type n, typiquement vers 2 eV pour la plupart des métallisations habituelles de la micro-électronique. À niveau de dopage égal du semiconducteur, les contacts ohmiques sont donc moins conducteurs sur type p que sur type n. Exprimé autrement, pour une conductance de contact donnée, il faut un niveau de dopage de type p supérieur à ce qui est nécessaire sur type n.

Typiquement, sur 4H-SiC de type p, avec la meilleure métallisation connue et le meilleur traitement thermique identifié, il faut une densité $N_a > 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ pour obtenir une conductance spécifique acceptable. Également, pour le 4H-SiC, le dopage de type p est plus problématique que le type n car les niveaux d'énergie des meilleurs accepteurs sont plus profonds, au mieux vers 190 meV pour l'Al à des concentrations faibles ou modérées ($< 10^{18} \text{ cm}^{-3}$). Cependant, aux très fortes concentrations de dopage Al, l'énergie d'activation de la conduction de type p tend à diminuer, ce qui est attribué à un élargissement du niveau accepteur sous la forme d'une bande d'impureté dont le minimum est plus proche de la bande de valence. La maîtrise d'un procédé de dopage localisé de type p à très forte concentration constitue l'un des objectifs de cette thèse.

3.2. Les techniques de dopage : dopage post-croissance et in situ par épitaxie

Dans la pratique, il existe deux voies de dopage. La première voie est dite **post-croissance**. Elle consiste à venir « insérer » les dopants dans le réseau cristallin une fois le processus de croissance du matériau achevé. Les principaux procédés de dopage post-croissance sont : la diffusion thermique et l'implantation ionique. La seconde voie est la méthode de dopage dite **in situ**, en cours d'épitaxie. Elle consiste à doper le matériau au cours de la fabrication du cristal semiconducteur en incorporant les impuretés dopantes durant la phase d'élaboration du matériau (croissance du substrat ou épitaxies localisées). Elle permet de réaliser des dopages uniformes sans limitation en épaisseur et sans risque d'introduire de défauts cristallins dans le matériau. De plus, aucun recuit d'activation des dopants n'est a priori nécessaire après épitaxie CVD du 4H-SiC, même pour des forts niveaux de dopage (typiquement jusqu'à $3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$).

Notre thèse, faisant suite aux travaux antérieurs de la même lignée, est une contribution à l'exploration d'une technique d'épitaxie localisée alternative de SiC fortement dopé, à basse température, par transport VLS.

3.2.1. Dopage par diffusion thermique

Très employée pour doper le Silicium, la diffusion thermique consiste à faire diffuser des espèces dopantes dans le réseau cristallin à partir de la surface de l'échantillon, sous l'effet d'un gradient de concentration, à haute température. Cependant, pour le SiC, cette méthode requiert des températures très élevées, typiquement comprises entre 1800 °C et 2000 °C [58]. À plus basse température, la diffusion thermique des impuretés est extrêmement lente en raison des valeurs des coefficients de diffusion très faibles. À titre d'exemple, les coefficients de diffusion thermique sont estimés à une valeur de $6 \times 10^{-14} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour l'Aluminium et à $8 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour le Bore [56], pour une diffusion opérée à une température de 1700 °C. Dans la pratique, le recours à cette méthode est inenvisageable en raison des températures et des durées de procédés, rédhibitoires pour obtenir des couches dopées très épaisses ($> 1 \mu\text{m}$). De plus, les hautes températures rendent très difficile la stabilisation de la surface de SiC, ainsi que la réalisation de masques thermiquement stables pour réaliser des dopages localisés.

3.2.2. L'implantation ionique

Proposée par Schockley en 1954 pour doper les matériaux semi-conducteurs, puis brevetée en 1957 [59], l'implantation ionique est, à ce jour, la technique de dopage post-croissance la plus utilisée par l'industrie microélectronique pour la réalisation de dopages localisés dans SiC. Ce procédé consiste à modifier la composition des couches atomiques des régions du matériau que l'on souhaite doper, en introduisant des impuretés par bombardement ionique. Au moyen d'un implantateur, des ions sont accélérés par un champ électrique pour acquérir une énergie variant de quelques keV jusqu'à plusieurs MeV, leur permettant de pénétrer la matière en provoquant une succession de collisions avec les atomes du réseau cristallin comme illustré sur le schéma de la [Figure 1.10](#).

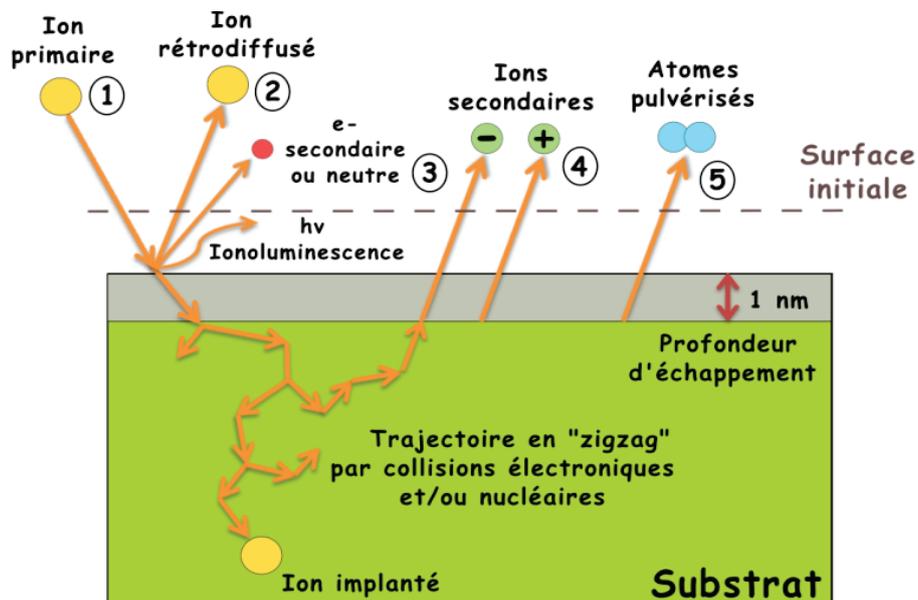


Figure 1.10 : Schéma de principe de l'implantation ionique

Lorsque le faisceau d'ions entre en contact avec la surface du matériau, durant le processus d'implantation, plusieurs interactions avec la matière peuvent se produire, notamment des émissions de particules comme :

- des ions rétrodiffusés
- des photons
- des électrons secondaires et/ou des neutres
- des ions secondaires
- des atomes éjectés par effet de pulvérisation suite aux collisions des ions avec les couches atomiques superficielles du matériau

En effet, un seul ion apportant une énergie d'une centaine de keV peut entrer en collision avec des centaines d'atomes du réseau et provoquer la formation d'un millier de défauts cristallins dans le matériau. Ainsi, l'un des principaux inconvénients de cette méthode est la forte dégradation cristalline du matériau, accompagnée d'un faible taux d'activation des dopants après implantation.

Bien que cette technique soit maîtrisée pour doper le Silicium [60, 61], des difficultés persistantes demeurent pour le SiC. Les défauts générés durant le processus d'implantation entraînent des modifications dans la structure cristalline, provoquant un fort désaccord de maille pour les forts dopages [62], allant jusqu'à l'altération locale de la stœchiométrie des zones implantées dans le SiC [63].

De plus, bien que l'implantation soit souvent réalisée à température élevée (entre 300 °C et 800 °C selon le type de dopant [64]) pour éviter l'amorphisation de la cible, les impuretés introduites dans le cristal se retrouvent majoritairement en position interstitielle et sont par conséquent électriquement inactifs en tant que dopants légers [65]. Il est donc indispensable de recourir à une étape de recuit d'activation après implantation pour favoriser la recristallisation des zones amorphisées par l'implantation, et fournir l'énergie nécessaire à la migration des dopants vers des positions substitutionnelles, pour les activer électriquement [66, 67]. En raison de la forte énergie de liaison Si-C, les températures nécessaires sont supérieures à 1500 °C. Néanmoins, le recuit post-implantation ne guérit pas tous les défauts. Une partie des ions implantés va rester sur des sites interstitiels, dans lesquels les éléments implantés ne se comportent pas comme des dopants légers. Certains défauts ponctuels vont se recombinaison pour former des complexes plus stables. Même pour des recuits vers 1700 °C, il reste des défauts dans le cristal qui se manifestent par des niveaux profonds dans la bande interdite, identifiables par des transitions caractéristiques en photoluminescence.

En ce qui concerne le taux d'incorporation de dopants qu'il est possible d'obtenir, des concentrations jusqu'à plus de 10^{21} at.cm⁻³ en Aluminium ont été atteintes [68, 69]. Cependant, une implantation multi-énergétique d'ions à forte dose est indispensable pour atteindre un tel niveau de concentration, entraînant, selon les conditions expérimentales, la formation d'une forte densité de défauts cristallins, voire la formation de phases parasites sous forme de nano-cristallites de SiC re-précipités dans les couches implantées durant le recuit post-implantation [70].

Protéger la surface implantée lors de l'étape de recuit haute température est aussi un enjeu majeur en raison de la désorption des atomes de Silicium de la surface du SiC dans le vide pour des températures supérieures à 1500 °C. Au cours des 20 dernières années, des solutions pour protéger la surface du SiC ont été mises au point. Parmi elles, plusieurs types de couches de protection ou « cap-layer », à base d'AlN ont été étudiés [71, 72], et des résultats satisfaisants semblent avoir été obtenus pour des températures allant jusqu'à 1600°C. Néanmoins, à ce jour, la protection la plus efficace connue consiste à former sur la surface une couche de graphite formée à partir d'une résine polymère déposée par spin-coating et pyrolysée [73-75]. D'autres solutions ont également prouvé une certaine efficacité, comme le recuit sous un environnement riche en Silicium, en introduisant du silane SiH₄ notamment. La surpression en Si a pour rôle de compenser la désorption du Silicium de la surface du SiC, tout en préservant la rugosité initiale de la surface [76, 77].

Un autre verrou technologique lié à l'implantation ionique est le domaine relativement faible des profondeurs de dopage, limitées par l'énergie d'implantation à quelques centaines de nanomètres de profondeur pour des tensions classiques d'accélération des implanteurs industriels standard.

Pour le dopage de type n à l'Azote N [78], et pour le type p à l'Aluminium Al [69], la profondeur d'implantation n'excède pas les 500 nm avec un implanteur industriel standard (~ 200 kV de tension d'accélération des ions). Pour obtenir des profondeurs de dopage supérieures au micromètre, des implantations par des technologies plus complexes et moins répandues, avec des énergies de plusieurs MeV sont nécessaires [79].

Avec les limites mentionnées, et dans le cas où la formation des couches amorphes est évitée dans le SiC, l'implantation ionique a néanmoins l'avantage de permettre une maîtrise acceptable du profil de dopage et de la concentration en dopant introduite. En effet, le contrôle du courant et de l'énergie du faisceau incident permet de connaître précisément la dose d'impuretés implantées ainsi que sa distribution en profondeur.

3.2.3. La technique CVD

La technique CVD (pour Chemical Vapor Deposition) ou épitaxie en phase vapeur, est de loin la technique de croissance la plus répandue dans les milieux académiques comme dans le monde de l'industrie pour faire croître des couches minces monocristallines, voire pour doper le SiC [80]. Cette technique de croissance utilise la pyrolyse à haute température de précurseurs gazeux pour la synthèse de couches épitaxiales sur un substrat chauffé. Pour le SiC, des précurseurs carbonés (méthane CH_4 , propane C_3H_8 ...) et du silane (SiH_4) sont dilués dans un gaz vecteur (généralement du dihydrogène H_2) dans lequel est ajouté un mélange gazeux adéquat de précurseurs moléculaires contenant les impuretés dopantes. À proximité de la surface du germe, les espèces gazeuses se décomposent et réagissent pour former une couche de SiC dopée. La croissance CVD s'effectue généralement à des températures comprises entre 1400 °C et 1600 °C. Cette technique a l'avantage de pouvoir faire croître des couches épitaxiées sans inclusions de polytypes parasites, avec des vitesses de croissance de plusieurs $\mu\text{m}/\text{h}$, selon les conditions utilisées.

Pour le dopage de type n, du diazote est généralement incorporé au mélange gazeux au cours de la croissance des couches épitaxiales de SiC [81, 82]. Pour le type p, le dopage est généralement assuré par l'Aluminium avec l'ajout Tri-Méthyl-Aluminium (TMAI) au mélange gazeux, lors de la croissance [25, 83]. Le schéma Figure 1.11 illustre le principe de la croissance de couches minces de SiC dopées p par CVD.

Dépôt de couches minces de SiC dopé p par CVD

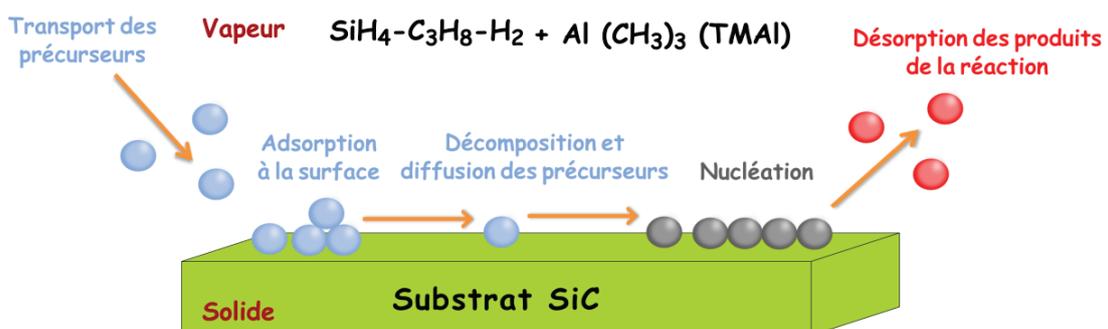


Figure 1.11 : Principaux mécanismes de croissance de couches SiC dopées p par CVD

En CVD, le contrôle du ratio Si/C permet de maîtriser le taux d'incorporation des impuretés dans la matrice cristalline, avec une gamme de dopage accessible allant de 2×10^{14} at.cm⁻³ jusqu'à des valeurs atteignant 5×10^{20} at.cm⁻³ pour le dopage à l'Aluminium, avec difficulté cependant pour atteindre cette valeur limite [84]. De plus, une autre contrainte de cette méthode de dopage in-situ est le budget énergétique nécessaire pour utiliser cette technique, qui a amené à développer des réacteurs spécifiques de haute pureté, très onéreux et à la technologie complexe, dédiés à la CVD, pour supporter de très hautes températures [85, 86], qui illustre la difficulté technique de mise en œuvre de cette méthode de dopage.

De plus, réaliser des croissances localisées par CVD reste très difficile. En effet, les masques utilisés pour la localisation de la croissance, généralement du graphite [87, 88] pour le 4H-SiC se dégradent en raison de l'atmosphère riche en dihydrogène H₂ qui réagit avec le masque (perte de sélectivité, formation d'espèce parasites, re-dépôt sur le masque ...) durant la croissance avec les hautes températures du procédé. Ce qui entraîne à son tour une croissance limitée dans le temps et une dégradation importante de la qualité cristalline de la croissance localisée du SiC. D'autres types de masque, comme le carbure de tantale TaC ont été testés [89, 90], aboutissant aux meilleurs résultats obtenus jusqu'à présent pour la croissance homoépitaxiale localisée de SiC par CVD avec masquage. Ces résultats de croissance homoépitaxiale sont intéressants mais, le plus souvent, la fenêtre de paramètres expérimentaux qui conduit à une sélectivité du dépôt est très limitée, et elle se situe en dehors du domaine qui correspond à une qualité cristalline optimale du SiC épitaxié.

3.2.4. Concentration maximale de dopage

La densité maximum d'une impureté donnée que l'on peut introduire et exploiter dans un semiconducteur est imposée par la limite thermodynamique de solubilité de l'impureté dans le cristal dans les conditions de croissance, de diffusion ou de recuit. Si, au cours du processus de dopage à haute température, on dépasse un seuil critique de sursaturation, des phénomènes de précipitation peuvent apparaître au sein du cristal, pouvant même, à l'extrême, conduire à une déstabilisation de l'ordre atomique global et à une perte de l'organisation périodique cristalline.

Dans le cristal refroidi, la limite de solubilité thermodynamique de l'impureté dopante est nettement plus basse qu'à la température maximale du processus de dopage. Cependant, dans un cristal à liaisons fortes comme SiC (énergie de liaison proche de 3,2 eV), les barrières cinétiques sont très élevées (> 1 eV). Elles sont bien supérieures à l'énergie d'agitation thermique maximale (< 0,1 eV) que l'on peut rencontrer dans le semiconducteur, que ce soit lors de la fabrication des composants, ou encore dans les conditions d'utilisation opérationnelles, même les applications les plus extrêmes (jusqu'à ~ 1000 °C au maximum à ce jour). De ce fait, on n'observe pas de précipitation des éléments dopants lors de la fabrication des composants ou du fonctionnement du composant en environnement opérationnel. Ramené à basse température, le cristal conserve la concentration de dopage que l'on a réussi à introduire à haute température. La concentration maximale de dopage n'est cependant pas la même pour les différentes techniques de dopage localisé.

❖ *Cas du dopage par diffusion*

Au cours d'un processus de dopage par diffusion, on s'arrange pour maintenir un quasi-équilibre pour les éléments constitutifs majoritaires du cristal, parfois en encapsulant sa surface ou en maintenant des pressions partielles suffisantes dans la phase gazeuse au-dessus de cette surface. La concentration maximale de dopage est alors proche de la limite de solubilité de l'impureté considérée dans le cristal porté à la température adoptée pour la diffusion.

❖ *Cas du dopage par implantation ionique*

Dans le cas d'un processus de dopage par implantation ionique, ce sont le plus souvent les défauts cristallins créés par le passage des ions qui vont déterminer la densité de dopage maximale. Chaque pénétration d'un ion de forte énergie dans le cristal casse des centaines de liaisons, provoque des centaines de déplacement atomiques, et génère des centaines de défauts ponctuels dans le cristal. Une implantation à trop forte dose peut amorphiser le matériau. À température ambiante, la dose d'amorphisation dans le SiC se situe dans la gamme $[10^{15} - 10^{16}] \text{ cm}^{-2}$, selon l'élément chimique implanté. On peut augmenter cette valeur limite de dose si on réalise l'implantation en chauffant le cristal. La température plus élevée permet alors au cristal de reconstruire des liaisons et de guérir partiellement les défauts en cours de processus.

❖ *Cas du dopage en cours d'épitaxie*

La solubilité dans les conditions de croissance d'une épitaxie est gouvernée par les potentiels chimiques de l'élément dopant dans les différents sites du cristal (substitutionnel, interstitiel). Elle est donc fonction de la température de croissance, mais aussi des potentiels chimiques des éléments constituants majoritaires du cristal. Ces éléments majoritaires sont en état de légère sursaturation dans la phase « nourricière », celle qui apporte les atomes, phase gazeuse ou liquide, plus rarement solide, selon le procédé d'épitaxie en question. Le degré de sursaturation varie selon la nature de cette phase.

Pour une épitaxie en phase liquide, l'écart en potentiel chimique pour un élément donné est plus faible que pour un procédé en phase vapeur, mais la concentration en éléments est beaucoup plus importante, et on peut parfois atteindre des concentrations de dopage dans le cristal déposé supérieures aux maximales obtenues en phase vapeur.

La possibilité ou non d'atteindre la limite de solubilité est fonction à la fois des conditions de croissance et des particularités de la surface du germe. Comme nous l'avons déjà mentionné au § 2.3, pour une phase « nourricière » donnée et une température fixée, l'orientation cristallographique de cette surface joue sur l'incorporation du dopant, ce qui signifie qu'elle agit sur les barrières cinétiques d'incorporation des éléments. La concentration en lacunes peut également jouer sur la cinétique de mise en site des atomes dopants.

Le diagramme de la **Figure 1.12** résume les gammes de dopages de type p répertoriées pour le SiC, en fonction de la méthode de dopage employée :

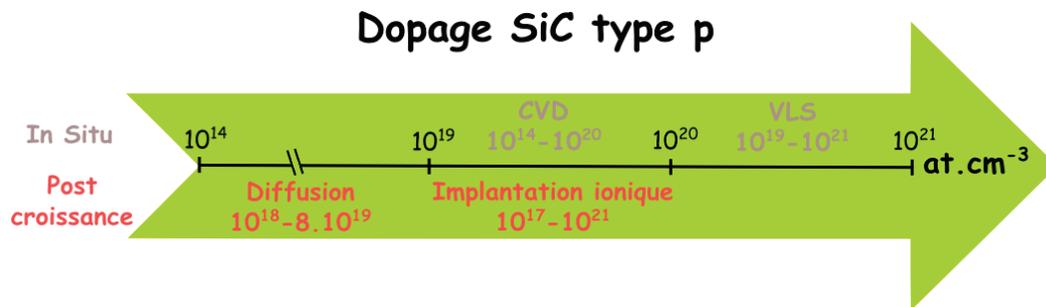


Figure 1.12 : Diagramme explicitant les gammes de niveaux de dopage pour le SiC de type p

3.2.5. Difficultés liées au dopage localisé dans le 4H-SiC

Le dopage est particulièrement difficile à localiser dans le 4H-SiC. D'une part, les techniques de dopage localisé par diffusion ne sont pas utilisées jusqu'à présent, à cause des températures très élevées requises et de la difficulté à trouver un matériau de masquage résistant à ces températures et que l'on puisse retirer lorsque le processus de dopage est achevé. D'autre part, le problème est assez similaire pour l'épitaxie CVD localisée du 4H-SiC, épitaxie qui nécessite des températures supérieures à 1500 °C. On ne connaît pas de masquage suffisamment fiable.

La seule solution connue [91, 92] consiste à creuser des caissons dans le SiC, à épitaxier sur la surface corruguée, puis à réaliser une planarisation par polissage. L'obtention d'un processus fiable et reproductible basé sur ce principe nécessite l'étude détaillée d'un grand nombre de sous-processus dont certains sont délicats : gravure, préparation de surface, optimisation des processus de croissance et d'incorporation des dopants selon les différentes directions cristallographiques exposées.

Actuellement, le processus de dopage le moins compliqué à localiser est l'implantation ionique. Les ions peuvent être stoppés par une épaisseur suffisante de matériau de masquage : le plus souvent un polymère, un isolant minéral ou parfois un métal. Les principales limitations proviennent alors de la profondeur maximale de dopage, liée à l'énergie des ions incidents et aux défauts cristallins générés, déjà mentionnés ci-dessus.

3.3. Solution alternative aux méthodes conventionnelles : l'épitaxie VLS localisée

Bien avant de devenir une méthode envisageable pour le dopage localisé, la croissance par transport Vapeur-Liquide-Solide ou **VLS** a été identifiée pour la première fois en 1964 par Wagner et Ellis [93] pour décrire les mécanismes de croissance de nano-fils en Silicium, aussi appelés whiskers. Il s'agit d'une technique de croissance en phase liquide qui combine à la fois les avantages d'une croissance en solution [94] (croissance à basse température, conditions proches de l'équilibre, vitesse de croissance importante, haute qualité cristalline), avec celle d'une croissance en phase vapeur (contrôle de la croissance par un simple débit de gaz).

Le nom de ce procédé de croissance cristalline vient de la configuration topologique de croissance, qui met simultanément en jeu les trois états de la matière : une **Phase Gazeuse** majoritairement neutre, mais qui contient une pression partielle d'un ou plusieurs précurseur(s) moléculaire(s) réactifs ; ces espèces réactives vont réagir avec une **Phase Liquide** (le catalyseur), elle-même en contact avec une **Phase Solide** (le substrat) à la surface de laquelle se produit la croissance cristalline dont le front se situe au niveau de l'interface liquide/solide.

L'une des premières croissances de nanofils en SiC a été étudiée et rapportée dans la littérature en 1971 par *Bootsma & all* [95]. Dans cette étude, plusieurs configurations ont été étudiées. L'une d'elles consiste à déposer des petites gouttes de liquide, riches en fer (catalyseur), à la surface d'un substrat, et à les alimenter par une phase gazeuse riche en espèces siliciées et carbonées. Les précurseurs moléculaires contenus dans la phase gazeuse viennent réagir avec la phase liquide, ce qui entraîne une sursaturation du liquide en éléments Silicium et en Carbone, qui précipitent et induisent une croissance de SiC à l'interface liquide-solide. On obtient ainsi des bâtonnets ou des monofilaments de diamètres variables en fonction des dimensions des gouttes initiales (**Figure 1.13.a**).

La croissance n'ayant lieu qu'aux endroits où sont localisées les gouttelettes de liquide, et uniquement sous le liquide, il est théoriquement possible d'étendre ce procédé pour faire croître sélectivement des zones « plus étendues » et préalablement délimitées, en contrôlant les dimensions de la phase liquide. Partant de ce constat, le domaine d'application de ce procédé, maîtrisé depuis plusieurs années pour la croissance de nanofils, a été élargi à la croissance épitaxiale de couches minces de SiC, dont le LMI a fait l'une de ses spécialités depuis plus de 20 ans [96].

Dans cette configuration originale, la phase solide est un germe (SiC cristallin ou autre substrat), sur lequel est formé un alliage liquide riche en Silicium, mélangé à un additif judicieusement choisi, le tout alimenté par une phase gazeuse riche en Carbone comme illustré sur la **Figure 1.13.b**.

Le processus de la croissance VLS du SiC se décompose essentiellement en 4 étapes :

- 1) Transport des précurseurs gazeux réactifs jusqu'à la phase vapeur/liquide
- 2) Dissolution des espèces à l'interface vapeur/liquide
- 3) Diffusion des espèces à travers la phase liquide jusqu'à l'interface liquide/solide
- 4) Cristallisation du SiC à l'interface solide/liquide

Dans le cas de croissance VLS de SiC en couches minces, le choix de l'additif est essentiel, car il doit satisfaire plusieurs exigences, dont les quatre principales sont :

- une basse température de fusion de l'alliage silicié,
- un bon mouillage sur la phase solide,
- une solubilité en Carbone satisfaisante pour permettre la croissance avec une vitesse raisonnable,
- une phase SiC solide en équilibre thermodynamique avec la phase liquide, interdisant la formation de phases parasites au cours de la croissance.

Parfois, comme dans le cas de l'Aluminium, l'additif peut jouer un rôle d'un dopant vis-à-vis du SiC. Plusieurs additifs ont été étudiés [97], et deux familles d'alliages se sont avérés particulièrement intéressants pour l'étude de la croissance VLS. La première est la famille Al-Si, utilisable pour l'homoépitaxie de 4H-SiC dopé p⁺ [98, 99], famille d'alliages qui a été utilisé pour la plus grande partie de nos travaux.

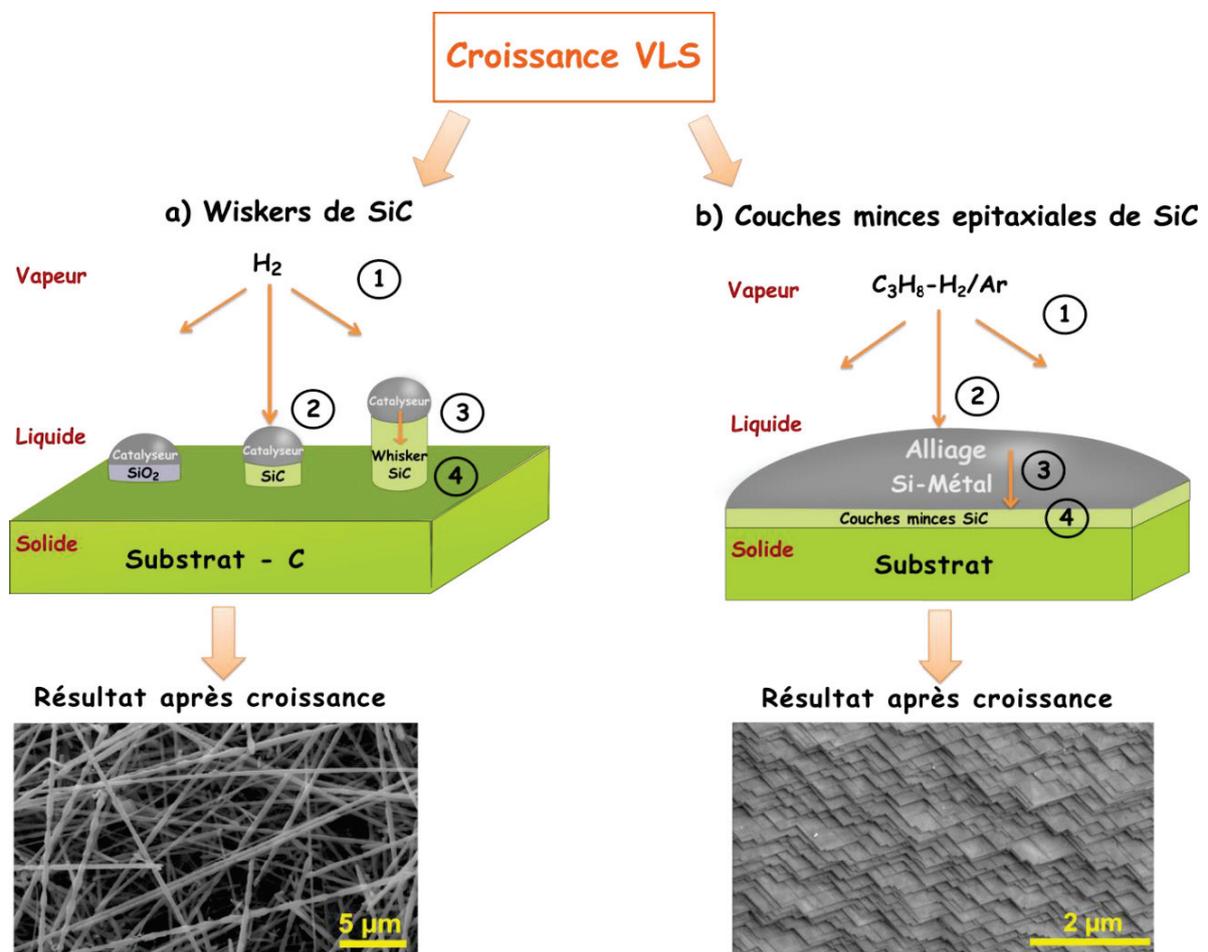


Figure 1.13 : Schéma de principe du transport VLS appliqué à la croissance de SiC :
 (a) Sous forme de nanofils (issus de [100])
 et (b) En couches minces épitaxiales (issus de nos travaux)

En effet, en plus de jouer le rôle de dopant p pour le 4H-SiC, l'Aluminium permet également d'abaisser la température de fusion de la phase liquide, jusqu'à 577 °C pour la composition eutectique (Figure 1.14), ce qui ouvre une possibilité théorique de réalisations de croissances à basse température. Nous verrons dans le Chapitre 3 que d'autres contraintes imposent une limite basse vers 1100 °C quand on veut obtenir une véritable épitaxie de SiC.

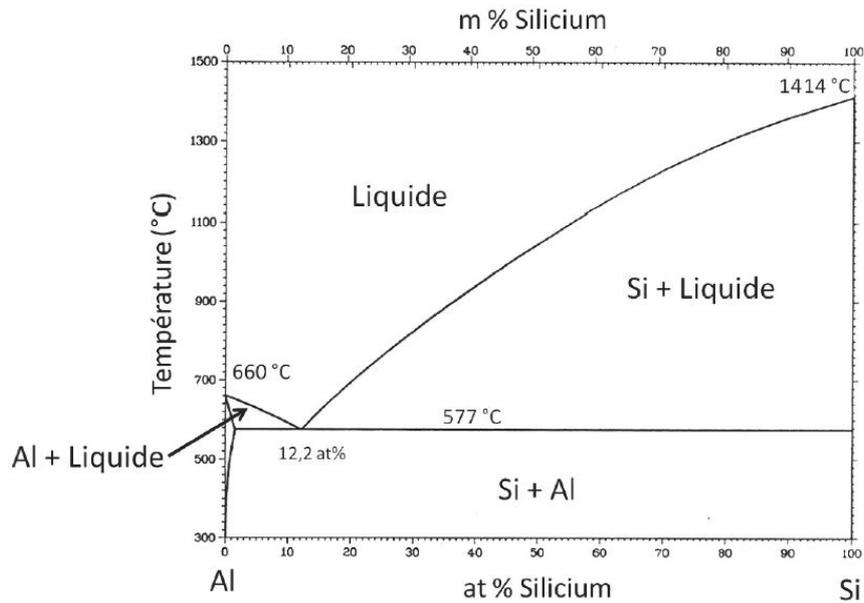


Figure 1.14 : Diagramme binaire Si-Al ; point eutectique à 577°C température minimale conduisant à l'apparition d'une phase liquide Si-Al

Cette configuration d'épitaxie localisée à phase liquide Al-Si s'est révélée comme une alternative sérieuse à l'implantation ionique d'ions Aluminium, notamment en raison de ses nombreux avantages pour fortement doper p⁺⁺ le 4H-SiC.

Les principaux avantages potentiels de la croissance par transport VLS sont :

- ✓ Accès à une haute qualité cristalline des couches minces épitaxiées, grâce au mode de croissance en phase liquide,
- ✓ Véritable épitaxie à des températures de croissance plus basses (1100 °C – 1300 °C) que les méthodes CVD conventionnelles (typiquement 1500 °C – 1600 °C)
- ✓ Contrôle de la croissance par un simple débit de gaz
- ✓ Possibilité de faire croître sélectivement du SiC fortement dopé p en Al,
- ✓ Minimisation des risques de générer des défauts cristallins liés au fort taux de dopage durant la croissance,
- ✓ Par rapport à l'implantation ionique, relâchement des limitations en profondeur, et absence de génération systématique de défauts ; possibilité de réalisation de jonctions p-n localisées à faibles courants de fuite.

La seconde famille d'alliages particulièrement intéressante est la famille Ge-Si, initialement sélectionnée dans le but d'obtenir des couches non intentionnellement dopées, et qui a abouti à la démonstration d'une hétéroépitaxie de 3C-SiC sur substrat SiC hexagonal sans domaines d'inversion [101, 102]. Ce résultat très intéressant a donné lieu à une étude approfondie pour comprendre les mécanismes de croissance et stabiliser la formation de la seule forme cubique du SiC, qui n'existe toujours pas à l'heure actuelle sous forme de lingot massif [101-103].

Plus récemment, le LMI a développé une variante d'épitaxie VLS adaptée au matériau GaN, notamment pour la réalisation de dopages localisés de type p. En effet, pour ce matériau, il n'existe pas encore de technique validée permettant de réaliser un dopage localisé de type p. Au stade actuel, il a été démontré la faisabilité de la réalisation d'un réseau de cristallites de GaN en relation épitaxiale avec un substrat GaN ou SiC, ainsi qu'une forte incorporation d'éléments donneurs Oxygène et accepteurs Mg dans ces cristallites [104, 105]. La faisabilité d'une conduction électrique de type p dans ces cristallites reste cependant encore à démontrer.

4. Application de la technologie SiC aux redresseurs de puissance

4.1. Les Redresseurs SiC actuels

Conséquence des efforts de recherche et développement cumulés depuis la fin des années 1980, la maturité technologique du SiC tend de plus en plus à se rapprocher de celle du Silicium. Elle a tout d'abord rendu possible la commercialisation, au début des années 2010, par plusieurs industriels des composants de puissance comme ST Microelectronics ou Infineon, de la première génération de redresseurs de puissance rapides Schottky SiC fiables, avec une tenue en tension de 600 V, puis plus récemment 1200 V et 1700 V, permettant de remplacer les diodes PiN en Silicium du même calibre en tension, avantageusement en termes de rendement énergétique. Le paragraphe § 4.2 contient de brefs rappels sur les particularités spécifiques aux redresseurs Schottky.

Les générations les plus récentes de redresseurs rapides SiC dans ces gammes de tension, apparues vers 2014, sont en fait des structures mixtes de type « Junction Barrier Schottky » ou « JBS ». Le principe de fonctionnement de ces structures « JBS » est rappelé au § 4.4.

Pour de plus hautes tensions, jusqu'à 25 kV en laboratoire, c'est la topologie PiN qui représente le meilleur compromis technico-économique. Longtemps entravé par des phénomènes de dégradation liés à des générations et migrations de défauts cristallins en régime direct, le développement de ce type de redresseurs a retrouvé très récemment une nouvelle vigueur suite à la disponibilité de nouvelles qualités de substrats à faible densité de dislocations basales, et à la mise au point de procédures d'épitaxie spécifiquement optimisées. Un rappel des spécificités propres aux diodes PiN est présenté au paragraphe au § 4.3 suivant.

4.2. La diode Schottky

Pour une diode Schottky, le comportement redresseur est assuré par un contact de type métal/semiconducteur encore appelé « contact Schottky », du nom du premier physicien à en avoir étudié le comportement. Ce type de contacts se caractérise par l'existence d'une barrière de potentiel électronique liée au positionnement du niveau de Fermi du métal à l'intérieur de la bande interdite du semiconducteur (Figure 1.15).

En l'absence de polarisation externe, si le semiconducteur n'est pas très fortement dopé ($|N_d - N_a| < 10^{18} \text{ cm}^{-3}$), cette barrière s'oppose à la circulation des porteurs entre le métal et le semiconducteur.

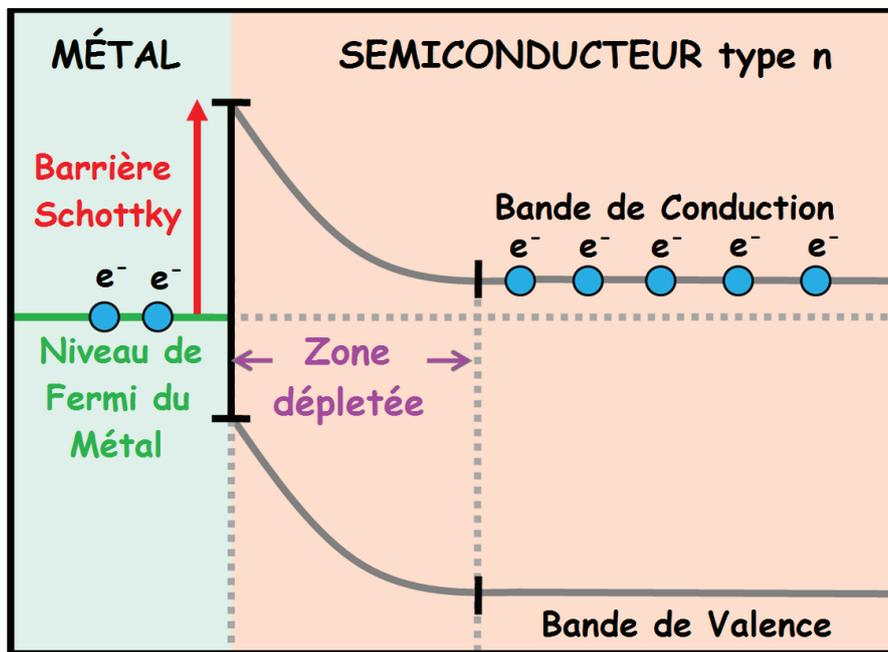


Figure 1.15 : Configuration de bandes pour un contact Schottky sans polarisation externe
Cas d'un semiconducteur de type n

❖ Polarisation en régime inverse

Une polarisation en régime inverse (cathode au métal sur semiconducteur de type n) conduit à une augmentation de la hauteur de la barrière s'opposant au passage des électrons du semiconducteur vers le métal, alors que la barrière s'opposant au passage des électrons du métal vers le semiconducteur reste presque constante. Le courant qui circule est très faible, limité au courant de fuite dû aux limitations et imperfections de la barrière Schottky.

❖ *Tenue en tension*

Le claquage diélectrique intervient quand le champ électrique dépasse le champ de claquage E_c dans une région du semiconducteur. À cause du dopage de la couche active, le maximum de champ électrique est localisé à l'interface métal/semiconducteur.

Par ailleurs, comme nous le verrons un peu plus loin, ce dopage est indispensable, pour assurer une conduction électrique suffisante en régime direct. Le niveau de dopage dans la couche active peu dopée doit être optimisé. Trop fort, ce niveau de dopage limite la tenue en tension. Trop faible, il augmente la résistance à l'état passant. Le plus souvent, on se place au niveau de dopage maximal, et à l'épaisseur minimale, compatibles avec la tenue en tension V_c recherchée. C'est ce qui est réalisé dans tous les composants industriels.

Pour un dopage uniforme, le champ croît linéairement dans la couche active et l'épaisseur minimale de couche active est proche de $2 V_c / E_c$. Par exemple, pour un redresseur Schottky 100 V en Silicium ($E_c \sim 20 \text{ V}/\mu\text{m}$), il faut une épaisseur minimale de semiconducteur de 10 μm , comme pour un redresseur SiC 1 kV ($E_c \sim 200 \text{ V}/\mu\text{m}$). Toujours pour un dopage uniforme, l'ordre de grandeur du niveau de dopage maximal tolérable est donné par $N_{\text{MAX}} \sim \varepsilon \cdot E_c^2 / 2 e \cdot V_c$. Il est proche de 10^{16} cm^{-3} pour un redresseur Schottky SiC 1 de kV mais seulement de 10^{15} cm^{-3} pour un redresseur Schottky de Si 100 V.

Pour une même tenue en tension, la couche active d'un redresseur Schottky en Silicium étant donc environ 10 fois plus épaisse et 100 fois moins dopée que pour un redresseur en SiC, la conductance par unité de surface en régime direct sera plusieurs centaines de fois supérieure dans le cas du SiC, ce qui permettra de réduire d'autant la surface de la diode pour une valeur de résistance à l'état passant donnée. C'est ce qui explique que la surface de puce d'un redresseur Schottky pouvant faire passer quelques ampères, réalisé sur semiconducteur à gap moyen comme le Silicium, devient prohibitive ($> 1 \text{ cm}^2$) pour des tenues en tension supérieures à environ [100 – 200] V, alors qu'elle reste acceptable pour des redresseurs SiC jusqu'à environ 2 kV.

❖ *Polarisation en régime direct*

L'application d'une polarisation en régime direct (anode au métal sur semiconducteur de type n) conduit à un abaissement de la barrière de potentiel électronique s'opposant au passage des porteurs du semiconducteur vers le métal. Pour une tension de polarisation directe égale ou supérieure à la hauteur de barrière Schottky, il n'existe plus d'obstacle au passage des porteurs du semiconducteur vers le métal.

Le courant de conduction dans la diode Schottky polarisée en direct est uniquement assuré par les porteurs majoritaires du semiconducteur (électrons pour le type n, ou trous pour le type p), ce qui permet de classer ce composant dans la catégorie des composants unipolaires, contrairement, par exemple, aux diodes PiN, qui sont des composants bipolaires dans lesquels les deux types de porteurs circulent dans le semiconducteur en régime de polarisation directe.

❖ Rôle du dopage de la couche active

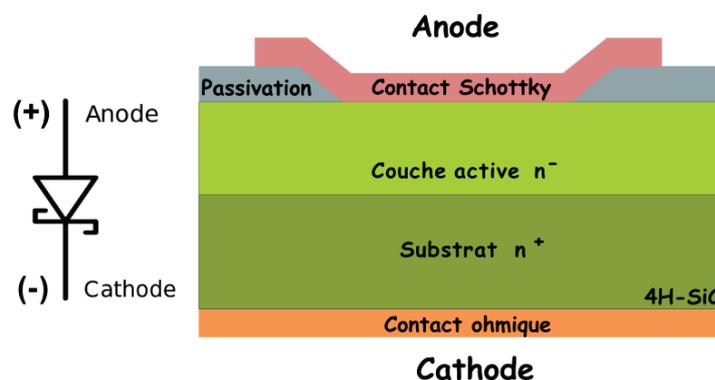
Dans le cas où la couche active de la diode ne serait pas dopée, le passage du courant entraînerait la présence d'une charge d'espace négative dans cette couche active, et il faudrait appliquer une tension considérable pour faire circuler une densité de courant acceptable. C'est ce qui se produit dans une diode à vide et c'est la raison pour laquelle les diodes Schottky et PiN ont facilement supplanté les diodes à vide.

Dans le cas d'un redresseur Schottky, le dopage de la couche active introduit des charges fixes de signe opposé à celui des porteurs majoritaires. En régime de conduction directe modérée, il n'y a pas de charge d'espace. La couche active reste neutre tant que la vitesse moyenne des porteurs reste éloignée de la vitesse de saturation dans le semiconducteur, ce qui est le cas pour tous les régimes de fonctionnement des redresseurs industriels, à l'exception cependant des pics de courant observés dans certains régimes de commutation. Toujours en régime direct modéré, le champ électrique est faible et uniforme dans la couche active et la résistance dynamique est minimale, directement liée à la conductance du gaz électronique, donc à la densité de porteurs, donc au niveau de dopage, mais aussi à la mobilité des porteurs majoritaires.

❖ Paramètres optimaux pour la structure du redresseur

Le niveau de dopage étant fixé par la tenue en tension désirée, il fixe aussi la mobilité des porteurs à une température donnée. La conception d'un redresseur Schottky optimal pour une tenue en tension donnée est un processus sans degré de liberté. C'est la tenue en tension et la résistance différentielle à l'état passant qui gouvernent tous les paramètres de la structure : épaisseur et niveau de dopage de la couche active, surface de la diode.

Dans un redresseur Schottky vertical réel, le dopage est modulé spatialement de manière à ce que le contact sur la couche fortement dopée soit ohmique et que celui sur la couche faiblement dopée soit redresseur, comme on peut le voir sur le [Figure 1.16](#) ci-dessous.



[Figure 1.16](#) : Schéma de structure d'une diode Schottky verticale sans protection périphérique

En pratique, on utilise un dopage de type n, parce que la mobilité des électrons est bien supérieure à celle des trous. On utilise un substrat aussi dopé que possible pour maximiser sa conductivité, et aussi fin que possible pour maximiser sa conductance. Le niveau de dopage du substrat est limité, typiquement vers 10^{19} cm^{-3} . Au-dessus de cette concentration, il y a génération de défauts cristallins lors de la synthèse du cristal. L'épaisseur du substrat est limitée pour des raisons technologiques. Elle a d'abord été fixée vers 250 μm pour les premières générations de redresseurs Schottky SiC. Elle tend à diminuer au fur et à mesure de la progression des technologies d'amincissement du substrat, de report et d'encapsulation des puces.

Un inconvénient de la diode Schottky par rapport à la diode PiN est qu'elle présente des courants de fuite plus importants lorsque des fortes tensions inverses sont appliquées, conséquences de sa plus faible hauteur de barrière, phénomène que l'on peut limiter par la mise en place de protections périphériques adéquates autour des zones de risque de concentration de champ que représentent les singularités géométriques. La section suivante abordera plus en détail ce point crucial pour les performances et la durée de vie du composant.

❖ *État de l'art 2017*

Pour un semiconducteur à gap relativement petit comme le Silicium, à cause de la faible valeur du champ électrique de claquage, il n'existe aucune diode Schottky commercialisée fonctionnant à des tensions inverses supérieures à 200 V. Un composant de ce type, dimensionné pour une tenue en tension supérieure, ne serait pas compétitif. Il a existé en laboratoire des redresseurs Schottky en GaAs, semiconducteur dont le gap et le champ de claquage sont un peu supérieurs (d'environ 30 %). Ce qui a permis des démonstrations de redresseurs avec des tenues en tension dans la plage [200 – 400 V] [106, 107]. L'arrivée des composants SiC, avec un champ de claquage supérieur d'un facteur 5 environ à celui de GaAs, a ôté tout intérêt à ces débuts de développements [108].

Avec le SiC, des redresseurs Schottky unipolaires compétitifs sont commercialisés dès à présent pour des tenues en tension allant jusqu'à 1700 V, et il y a des projets d'extension des gammes de composants, notamment en configuration « JBS », jusqu'à 3 kV.

Au début des années 2000, la diode Schottky a été le premier dispositif en semiconducteur SiC à avoir été commercialisé sur le marché des composants de puissance par les sociétés Cree (USA) et Infineon (Allemagne). En effet, les avancées technologiques d'alors avaient permis la production, à échelle industrielle, de diodes Schottky en SiC avec des caractéristiques de tenue en tension (300 – 600 V – 1 à 10 A) bien supérieures à leurs homologues commercialisées en Si (de 100 à 200 V). Mais cette première génération de composants ne s'est pas révélée fiable. Des défaillances en série ont affecté les équipements et systèmes dans lesquelles ces redresseurs SiC ont été montés, ce qui a ruiné pour plusieurs années la réputation des composants SiC, et a retardé l'essor industriel du SiC comme semiconducteur d'environ une dizaine d'années. L'origine du manque de fiabilité se situait au niveau des protections périphériques insuffisantes, problème qui n'a été raisonnablement résolu que dans la troisième génération de redresseurs Schottky SiC, apparue vers l'an 2010.

Le même genre de problème a aussi affecté les composants GaN pseudo-verticaux de VELOX, qui n'ont jamais pu être industrialisés car la mise en place de protection périphériques performantes s'est révélée à la fois trop difficile techniquement, et ruineuse économiquement. Cette importance des protections périphériques et la recherche de solutions plus performantes de réalisation ont constitué une des motivations principales qui ont conduit à la mise en place de cette thèse.

Depuis 2012, pas moins de 4 fabricants se partagent le marché mondial des redresseurs SiC : Cree (USA), Infineon (Allemagne), Rohm (Japon), et ST Microelectronics (France - Italie). Ces composants visent le marché domestique, 300 V (USA) – 600 V (Europe), en remplacement de leurs homologues PiN en Silicium. Il en existe actuellement toute une gamme avec différents calibres en tension et en courant selon le domaine d'application visé.

Par exemple, la diode Schottky 600 V élaborée en SiC trouve son application dans des convertisseurs à Correction de Facteur de Puissance (PFC), qui impliquent des commutations entre état passant et état bloqué très rapides. Aujourd'hui, de nouvelles diodes en SiC sont apparues sur le marché avec des tenues en tension de 1,2 kV pour les applications industrielles (triphase 400 V) et 1,7 kV pour des applications médicales.

Il existe aussi des projets concurrents de redresseurs Schottky à base de GaN. Jusqu'à présent, ils se heurtent soit au prix très élevé et à la qualité limitée des substrats GaN monocristallins massifs (diamètre 2 pouces maximum pour les substrats commerciaux), soit aux difficultés technologiques de réalisation de composants verticaux sur GaN hétéroépitaxiale, soit encore aux phénomènes de pincement parasite (« current collapse, drain lag ») qui continuent à affecter les composants HEMT latéraux. Le projet français « TOURS 2015 » et la start-up « EXAGAN », issue du CEA-LETI, ont pour ambition de commercialiser des redresseurs GaN latéraux sur tranches Silicium de diamètre 200 mm.

Au-delà de 2 kV, commence le domaine pour lequel les composants bipolaires sont les plus performants. C'est le cas pour les diodes PIN utilisées comme redresseurs.

4.3. La diode PiN

En électronique de puissance, pour les tensions les plus élevées, la diode PiN est le redresseur bipolaire le plus performant, ainsi que le seul composant sur semiconducteur qui soit économiquement viable. Dans la plupart des applications, au moins jusqu'à 10 kV, elles peuvent remplacer les anciens redresseurs à vapeur de mercure, composants bipolaires dans lesquels ce sont des électrons et des ions qui assurent la conduction électrique dans le vide en régime de polarisation directe. L'architecture de base d'une diode PiN, relativement simple, est construite autour d'une couche centrale peu dopée, appelée historiquement « base intrinsèque » (Figure 1.17).

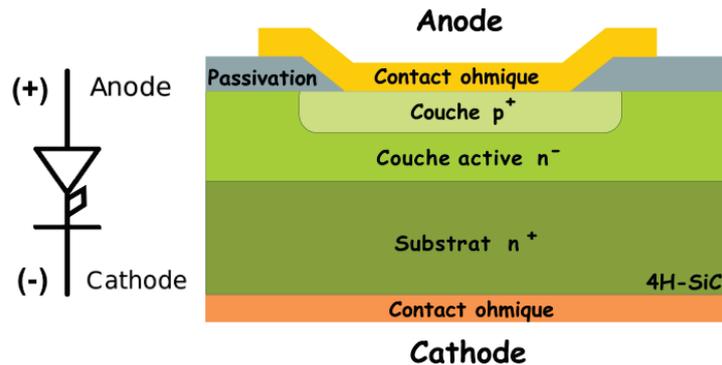


Figure 1.17 : Représentation schématique d'une structure possible de diode PiN verticale sans protection périphérique

De part et d'autre, cette couche centrale est en contact avec deux couches très dopées. L'une, de type n, permet l'injection d'électrons dans la couche centrale en régime de polarisation directe et aussi la formation d'un contact ohmique. L'autre est de type p, permet l'injection de trous dans la couche centrale en régime de polarisation directe et aussi la formation d'un contact ohmique du type correspondant.

❖ Régime de Polarisation Inverse (état bloqué)

Idéalement, en régime de polarisation inverse, le champ électrique est uniforme dans la couche centrale et nul sur presque toute l'épaisseur des couches dopées. Du fait du profil plat du champ, la tenue en tension est maximale, environ double de celle d'une diode Schottky pour une même épaisseur de couche centrale. La tension de claquage V_{BR} peut être évaluée, en fonction de l'épaisseur de la couche active, par simulation numérique, à partir des coefficients d'ionisation. Pour le 4H-SiC, ce sont les valeurs obtenues par Konstantinov qui sont les plus employées [109]. Elles correspondent au cas idéal d'une structure plane et latéralement infinie.

Un exemple de synthèse graphique de résultats de calculs de tenue en tension en fonction de l'épaisseur et du taux de dopage de la couche active, obtenus par simulation numérique, est présenté sur la Figure 1.18 ci-dessous. Des niveaux de dopage contrôlés dans la gamme 10^{14} cm^{-3} sont obtenus de manière reproductible par plusieurs équipes dans le monde, dont les laboratoires de Tsunenobu KIMOTO à Kyoto, et le KTH/ACREO à Stockholm.

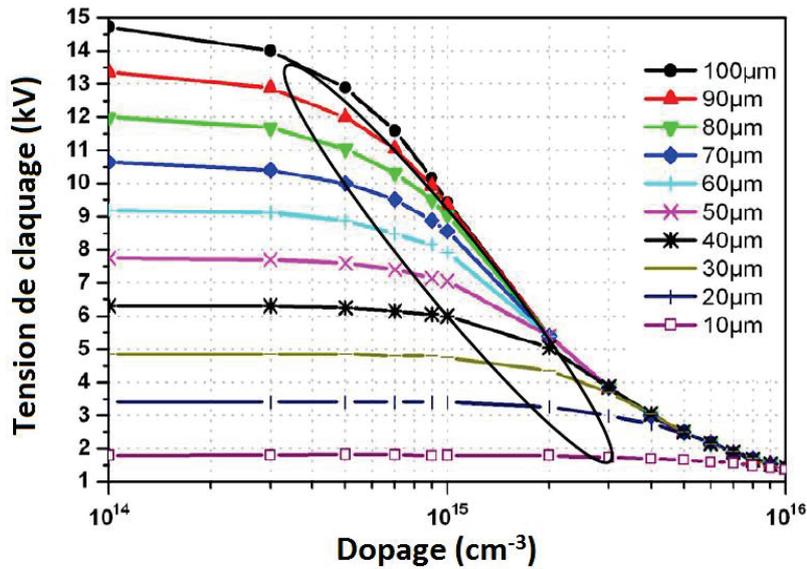


Figure 1.18 : Simulation de la tension de claquage en fonction de la concentration et de l'épaisseur de la couche active d'une diode PiN en 4H-SiC, issus de [110].
 Zone encerclée : Meilleur compromis entre V_{BR} élevée et R_{ON} faible.

❖ Régime de Polarisation Directe (état passant)

En régime de polarisation en direct, des densités considérables de trous et d'électrons sont injectées dans la couche centrale, qui reste globalement neutre, ce qui confère à cette couche une conductivité électrique différentielle très forte sans effet de charge d'espace (Figure 1.19). Cette augmentation est appelée « modulation de conductivité sous injection ». L'amplitude de ce phénomène de modulation augmente avec la durée de vie des paires électron-trou dans la couche active. À fort courant, la résistance dynamique à l'état passant d'une diode PiN est dominée par les résistances d'accès (contacts ohmiques, traversée du substrat, amenées métalliques) et pas par celle de la couche active.

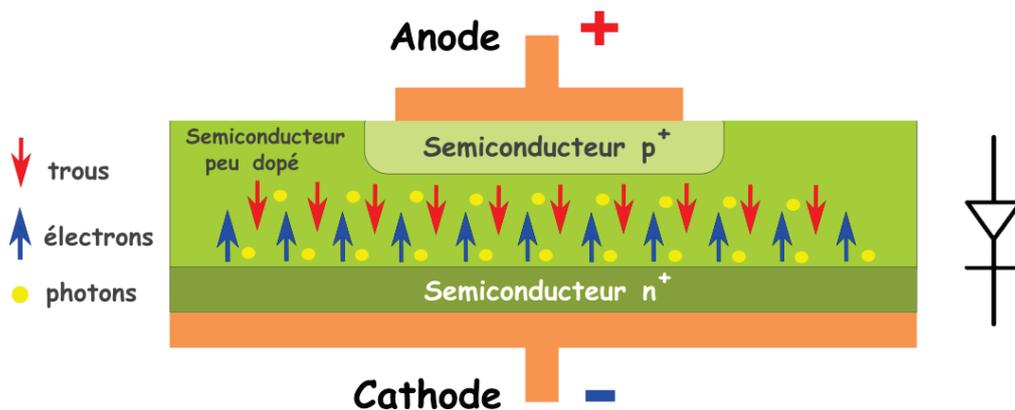


Figure 1.19 : Fonctionnement d'une jonction p-n en régime direct

C'est le gros avantage de la structure PiN par rapport à la diode Schottky, dans laquelle la densité de porteurs est limitée par le niveau de dopage, lequel est limité par la tenue en tension désirée.

❖ *Phénomène de recouvrement lors de la commutation du régime direct vers le régime inverse*

Cette forte conductivité électrique de couche active, due aux fortes densités de porteurs présentes dans la couche active, se paye par le phénomène parasite appelé « recouvrement ». Les porteurs des deux types, injectés en grandes quantités en régime direct, doivent être évacués pour atteindre le régime inverse. Ils correspondent à une charge stockée importante, habituellement appelée Q_{rr} (« reverse recovery »). Lorsque la tension s'inverse aux bornes de la diode, les porteurs présents dans la couche active vont être drainés par le champ électrique, vers la zone n^+ pour les électrons, et vers la zone p^+ pour les trous. Tant que toutes les charges n'auront pas été évacuées, un courant va circuler dans la diode alors qu'une forte tension inverse est déjà présente, ce qui va générer un pic de chaleur dissipée par effet Joule au moment de la commutation, responsable de pertes en énergie proportionnelles à la fréquence de commutation. Ce simple phénomène d'échauffement limite, par exemple, vers 300 Hz, la fréquence de commutation dans des composants bipolaires IGBT Silicium 6,5 kV actuellement utilisés pour la traction électrique.

❖ *Optimisation de la durée de vie des paires électron-trou*

La durée du recouvrement est gouvernée par la durée de vie des paires électron-trous dans la couche centrale. Cette durée de vie doit être optimisée car elle influence également la résistance à l'état passant. Un compromis doit être défini entre la durée du recouvrement τ_{rr} (donc les pertes en énergie lors des commutations) et la résistance R_d en régime direct (donc les pertes en énergie à l'état passant). Ainsi, une faible durée de vie des porteurs dans la couche active limite la modulation de résistivité et se traduit par une forte tension de seuil. À l'inverse, une forte durée de vie assure une meilleure modulation de celle-ci mais se traduit par des durées de commutation plus importantes.

Dans le cas du Silicium, la durée de vie intrinsèque du matériau utilisé est longue (plusieurs millisecondes) et on est amené à la réduire volontairement par un dopage spécial.

Concrètement, pour les redresseurs PiN industriels en Silicium, cette réduction de durée de vie est obtenue par un dopage volontaire de la couche centrale avec des éléments Au ou Pt, qui génèrent des niveaux profonds vers le milieu de la bande interdite [111]. Cette optimisation est complexe parce que la présence de ces niveaux profonds augmente la densité de courant de fuite en inverse mais aussi la résistance à l'état passant, réduisant d'autant les facteurs favorables de compétitivité du redresseur PiN par rapport au redresseur Schottky.

Dans le cas du SiC, jusque vers 2010, cette durée de vie intrinsèque n'excédait pas 1 μs , ce qui était plus court que nécessaire. Les travaux récents sur la minimisation de la densité des défauts profonds résiduels dans le SiC épitaxial très pur, notamment les lacunes de Carbone [112], ont permis d'augmenter cette durée de vie à plus de 10 μs , valeur souvent proche de l'optimum pour la plupart des applications des redresseurs PiN rapides SiC [113, 114].

❖ Comparaison entre Redresseur Schottky et Redresseur PiN

Dans une diode Schottky, comme il n'y a pas de courant de porteurs minoritaires en régime direct, le recouvrement de charge au blocage est limité aux seuls majoritaires. La densité de ces majoritaires est proche de la densité des atomes dopants dans la couche active, et bien plus faible que celle que l'on trouve dans la couche active d'un composant bipolaire en régime direct. De plusieurs ordres de grandeur inférieure. Lors de la commutation du régime direct vers le régime inverse, le phénomène de recouvrement va donc être considérablement atténué, ce qui va réduire à la fois les pertes d'énergie lors de la commutation, et la génération de transitoires parasites. Les durées de mise en conduction et de blocage sont essentiellement gouvernées par les temps de charge et de décharge de la capacité de jonction Schottky et des inévitables capacités parasites, qui correspondent à des quantités de charge électrique bien plus faibles que pour un redresseur bipolaire.

La [Figure 1.20](#) ci-dessous compare les temps de recouvrement entre une diode Schottky en SiC et son homologue PiN en Silicium.

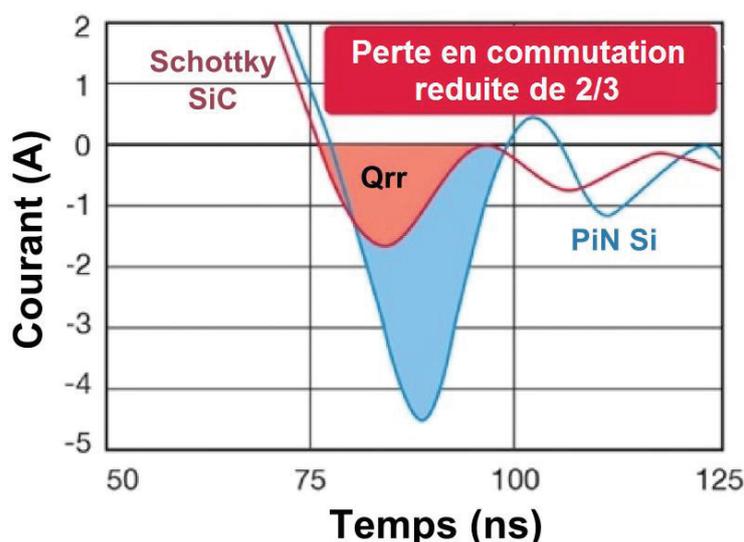


Figure 1.20 : Comparaison des temps de recouvrement entre une diode Schottky SiC (en rouge), et une diode PiN en Silicium (en bleu) [115]

Pour ces raisons, les diodes Schottky sont les plus performantes pour les applications de commutation à haute fréquence. De plus, la tension de seuil des diodes Schottky est plus faible, grâce au fait que la hauteur de barrière Schottky est toujours nettement inférieure à celle d'une jonction p-n, dont la valeur est proche de l'énergie de gap. Ainsi, par rapport à la diode bipolaire, les deux principaux avantages de la diode Schottky sont donc sa faible tension de seuil et l'absence de recouvrement. Ces propriétés sont essentielles pour répondre aux problématiques opérationnelles de gain de place et d'efficacité énergétique. En effet, de faibles pertes se traduisent par moins de chaleur à dissiper, donc par des dispositifs de refroidissement moins gourmands en énergie et de plus petites tailles. On conçoit ainsi l'intérêt d'utiliser un composant unipolaire comme la diode Schottky pour minimiser les pertes en commutation et favoriser l'intégration de puissance, en limitant le surdimensionnement des composants dans les circuits de puissance.

Pour les tensions les plus élevées, en polarisation directe, grâce à l'injection de porteurs minoritaires, la conductance par unité de surface de la diode PiN est plus grande que celle d'un redresseur Schottky. En pratique, ce type de diode est plus intéressant que la diode Schottky pour des tensions supérieures à 3 kV. Les records de tenue en tension montent régulièrement avec l'amélioration de la qualité du cristal de couche active, de celle des jonctions p-n, et l'optimisation des protections périphériques. Un premier record a été obtenu sur 6H-SiC, en 1995 à 4,5 kV par ABB et ses partenaires de LiU [116].

Vers 2010, la valeur maximale publiée se situait vers 19 kV [117, 118]. Très récemment, *N. Kaji et al.* ont établi un nouveau record de tenue en tension avoisinant les 27 kV [119, 120], avec l'émetteur p^{++} de la diode réalisé par épitaxie (une bicouche fortement dopée à 10^{19} et 2×10^{20} at.cm⁻³ en Aluminium). Néanmoins, ces composants sont des prototypes fabriqués en laboratoire et il n'existe pas à l'heure actuelle de diodes bipolaires SiC commercialisées. Des progrès restent encore à accomplir en termes de fiabilité. En effet, dès la fin des années 1990, il a été observé qu'il se produit une dégradation de la durée de vie des porteurs dans la couche active lors du fonctionnement de la diode en régime direct [121, 122]. Cette dégradation conduit à une augmentation progressive et irréversible de la résistance différentielle à l'état passant, qui finit par dépasser la valeur acceptable.

Ce phénomène a fait l'objet d'études détaillées dans les années 2000 à 2010. Le mécanisme sous-jacent, sur lequel semble tomber d'accord la communauté internationale, est le suivant [123]. Tout part des dislocations basales déjà présentes dans les substrats et recopiées, au moins en partie, par l'épitaxie de la couche active. Lors du fonctionnement en régime direct, une partie de l'énergie libérée par les recombinaisons électron-trou permet une multiplication de ces dislocations, leur migration et leur accumulation, qui finit par provoquer un changement local de configuration de l'empilement des bicouches SiC en faveur d'une configuration totalement décalée.

Localement, sur une épaisseur de quelques couches atomiques, l'empilement prend la configuration du 3C-SiC cubique, de faible énergie de gap ($\sim 2,3$ eV). Cette configuration locale est celle d'un puits quantique, dans lequel vont préférentiellement venir se localiser les électrons et les trous présents dans le voisinage, ce qui va réduire considérablement leur durée de vie. Par ailleurs, l'accumulation d'une grande quantité d'électrons dans des puits, dans des niveaux de plus basse énergie situés sous le minimum de la bande de conduction, tend à rendre thermodynamiquement stable la structure du puits quantique. C'est la multiplication des puits qui finit par ruiner la durée de vie dans la couche active de la diode.

La réaction de la communauté scientifique pour lutter contre cet effet délétère s'est organisée autour de deux axes de travail. Une partie des travaux a été consacrée à la réduction des densités de dislocation dans les substrats, notamment par des croissances successives sur des surfaces perpendiculaires [124, 125]. Il en a résulté la mise sur le marché de nouvelles qualités de substrats à faible densité de dislocations basales, substrats qui commencent à devenir disponibles.

L'autre axe d'amélioration a consisté à essayer de bloquer le transfert des dislocations depuis le substrat vers les couches épitaxiales. Plusieurs approches ont été explorées, notamment des attaques de la surface du substrat par de la potasse fondue (KOH) avant épitaxie et également des interruptions de croissance en cours d'épitaxie [126]. L'ensemble de ces travaux a conduit à une amélioration progressive des performances et surtout de la fiabilité des redresseurs PiN SiC en laboratoire.

4.4. La diode JBS

Combinant les principaux avantages des redresseurs Schottky et pn, un troisième type de diode de puissance SiC a été inventé et breveté par Baliga [127]. Il est le plus souvent appelé « Junction Barrier Schottky » ou « JBS » ou encore « Merged PiN / Schottky Barrier » ou « MPS ». La structure JBS cumule les avantages de la Schottky en direct (faible chute de tension à l'état passant) et de la diode bipolaire en inverse (faible courant de fuite, tenue en tension élevée). Il s'agit d'un redresseur Schottky à anneau de garde p^+ et protection périphérique, dans lequel on a, en supplément, installé un réseau serré de régions p^+ au sein du semiconducteur sous le contact métal/semiconducteur. Un schéma en coupe d'une structure de ce type est présenté sur la [Figure 1.21](#).

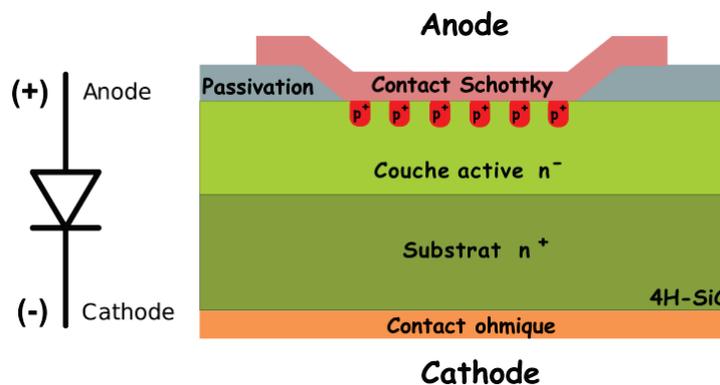


Figure 1.21 : Schéma de structure d'une diode « JBS » verticale sans protection périphérique

En polarisation directe, l'ajout des zones p^+ a pour avantages, d'une part, de renforcer l'efficacité de limitation en tension aux fortes densités de courant, et, d'autre part, de limiter la densité de courant qui passe par l'interface métal/semiconducteur, interface beaucoup plus vulnérable qu'une jonction pn dans SiC. Cet avantage se paye par une réduction de la surface de section de passage du courant de la diode Schottky en régime direct à faible tension, qui correspond au régime normal de fonctionnement de la diode en dehors des pics transitoires de surcharge. Cette réduction de surface se traduit par une résistance dynamique un peu plus élevée, à géométrie constante.

À faible tension de polarisation en direct ($< 3V$), le courant passe par les multiples canaux n^- sous le contact Schottky, et la diode se comporte comme un redresseur Schottky, caractérisé par une faible tension de seuil. Il n'y a pas de courant qui passe par les jonctions p^+n car la tension appliquée est inférieure au seuil de conduction de celle-ci. Pour des tensions directes plus élevées, le courant bipolaire se superpose au courant de la diode Schottky et l'injection de porteurs minoritaires des jonctions p^+n confère à la diode JBS le comportement d'une diode PiN, caractérisé par une diminution de sa résistance dynamique.

La chute de tension à l'état passant est déterminée, comme dans un redresseur Schottky simple, par la hauteur de barrière ainsi que par la résistance de la région n^- . Pour obtenir une faible chute de tension à l'état passant, la hauteur de barrière du métal Schottky doit être judicieusement choisie pour rester relativement basse.

Quand le réseau des poches p^+ est suffisamment dense et que les poches sont assez profondes, le champ électrique maximal qui atteint l'interface métal/semiconducteur en régime de polarisation inverse est réduit, et on peut se permettre d'utiliser une métallisation à plus faible hauteur de barrière Schottky, ce qui peut compenser au moins partiellement l'augmentation de la chute de tension due à la réduction de la surface de section de passage du courant.

En polarisation inverse, les zones p^+ ont pour rôle de contribuer à diminuer le courant de fuite dû à l'abaissement de la hauteur de barrière Schottky du contact métal/couche active n^- . On obtient ainsi un comportement proche de celui d'une diode PiN. En effet, à mesure que la polarisation inverse augmente, une zone de charge d'espace se crée autour des jonctions p^+n et s'étale latéralement jusqu'à ce que les zones correspondant à deux anneaux voisins se recouvrent à partir d'une valeur seuil de la tension inverse.

C'est ce recouvrement, similaire à ce qui est mis en œuvre dans l'espace grille-drain d'un transistor JFET, qui a pour effet de réduire drastiquement le champ électrique à la jonction métal/couche active n^- , et par conséquent, le courant de fuite induit par le contact Schottky.

La **Figure 1.22** illustre le fonctionnement d'une diode JBS : (a) sous polarisation directe et (b) en inverse.

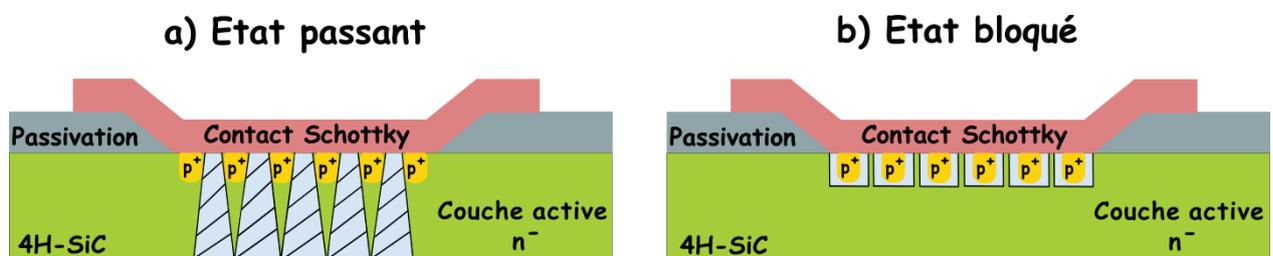


Figure 1.22 : Courant à l'état passant (parties claires hachurées entre les plots) (a) et zone de déplétion à l'état bloqué (parties claires entourant les plots) (b) d'une diode JBS

La conception d'un redresseur JBS est une opération délicate. Le plus souvent, on a intérêt à réaliser des zones p^+ de petites dimensions latérales et de grande profondeur, ce qui pose des problèmes de réalisation technologique. Les dimensions optimales, du point de vue des performances électriques du redresseur se situent souvent au-dessous de $3\ \mu\text{m}$, ce qui représente un défi pour la localisation du dopage p^+ . Dans la pratique, un bon compromis correspond souvent à une surface totale de région Schottky représentant la moitié de la surface totale dopée p^+ [128].

Actuellement, les dernières générations de redresseurs Schottky SiC font toutes appel à des structures JBS, pas encore totalement optimisées, notamment à cause de la profondeur limitée du dopage obtenu par implantation ionique. Selon les données de Cree, les redresseurs JBS SiC des générations actuelles se révèlent cependant plus fiables en opération que les redresseurs PiN en Silicium correspondants.

5. Tenue en tension et protections périphériques

Dans le paragraphe suivant, nous exposerons la problématique de la tenue en tension qui concerne toute structure intégrant dans son architecture une jonction p-n. Nous présenterons ensuite les principales structures mises en place pour solutionner le problème du claquage prématuré des composants lorsqu'ils sont en polarisation inverse.

5.1. Problématique de la tenue en tension à l'état bloqué

Dans le cas « idéal », si l'on suppose qu'on applique une polarisation inverse à une jonction p-n plane et infinie, les plans équipotentiels sont parallèles au plan de jonction. Les lignes de champ sont perpendiculaires à ces plans et équidistantes. La tenue en tension est optimale. Cette configuration théorique est prise comme référence pour la tenue en tension des composants réels. Le facteur de mérite d'une structure de composant vis-à-vis de la tenue en tension s'exprime en pourcentage de la tenue en tension de la jonction idéale plane et infinie présentant un profil de dopage similaire.

❖ *Positionnement du bord de jonction*

Dans le cas d'un composant réel, la jonction n'est jamais d'extension infinie. Elle est limitée par un bord qui est une ligne fermée. Si aucune disposition particulière n'a été prise, le bord de la jonction peut se situer sur les flancs de la puce (**Figure 1.23.a**). Dans le cas de puces en SiC, ces flancs résultent d'un sciage. La surface correspondante a une rugosité très mal contrôlée et elle a pu être polluée lors de l'opération de sciage qui utilise des outillages composites ou métalliques et conduit à des températures locales très élevées. La tenue au champ électrique sur ces flancs est aléatoire, et le plus souvent faible. On peut même rencontrer des situations de court-circuit.

La première précaution pour optimiser la tenue en tension d'un composant consiste donc à localiser le bord de jonction dans une zone « propre », à état de surface ou d'interface contrôlé. Pour ce faire, deux stratégies sont possibles :

- Soit on grave le semiconducteur pour que le bord de jonction se retrouve sur un flanc issu d'une gravure contrôlée. Cette approche, la plus ancienne historiquement, est appelée « MESA », du nom des plateaux qui s'élèvent dans un désert sur une surface d'emprise circonscrite (**Figure 1.23.b**).
- L'autre approche, largement plus répandue de nos jours, consiste à localiser le bord de jonction sur la surface plane supérieure de la puce. C'est l'approche « PLANAR ». Elle est privilégiée car il est moins difficile de maîtriser les caractéristiques d'une surface plane que d'une surface inclinée résultant d'une gravure (**Figure 1.23.c**).

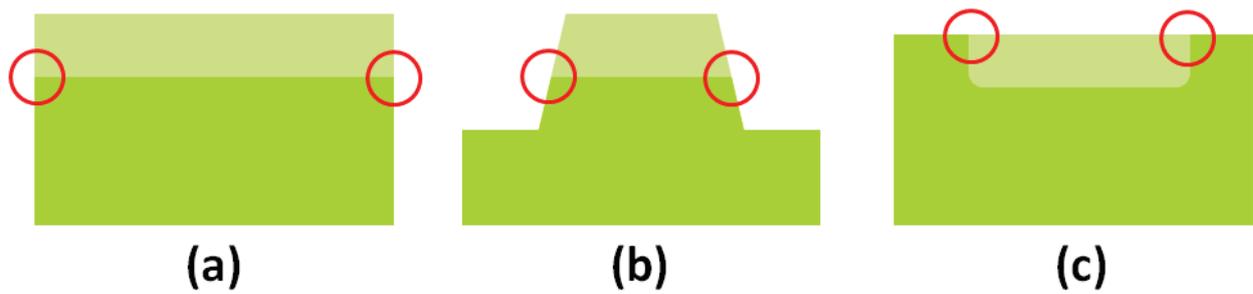


Figure 1.23 : Les trois principales configurations d'émergence de jonction :
 (a) En bord de puce ; (b) Topologie MESA ; (c) Topologie PLANAR

5.1.1. La topologie MESA

En topologie MESA, le paramètre géométrique principal est l'angle que fait le flanc du méso par rapport à la verticale. En théorie, les meilleures tenues en tension seraient obtenues pour des angles négatifs, correspondant à une géométrie « rentrante », caractérisées par des surplombs jouant le rôle de plaques de champ (**Figure 1.24**). De telles géométries sont très difficiles à réaliser de manière contrôlée.



Figure 1.24 : Cas idéal d'une topologie MESA

À défaut, toujours du point de vue de la tenue en tension, il est préférable d'avoir un flanc aussi vertical que possible [129], ce qui peut compliquer la gravure et la passivation de la surface.

Du point de vue technologique, ce type de protection présente l'avantage de ne pas nécessiter d'étape d'implantation ou de dopage localisé, ce qui minimise les risques de dégradation de la qualité cristalline du matériau au niveau de la jonction [130].

5.1.2. La topologie PLANAR

La topologie planar demande la réalisation d'un dopage localisé. Dans les semiconducteurs qui le permettent, comme le Silicium ou le germanium, ce dopage localisé peut être obtenu par diffusion d'éléments dopants à partir de la surface. La localisation est obtenue en pratiquant des ouvertures dans un masque d'un matériau dans lequel la diffusion est lente. Le matériau de masquage est souvent du SiO_2 . Pour les semiconducteurs à grand gap, et notamment les SiC, les coefficients de diffusions des éléments donneurs et accepteurs sont tellement faibles qu'il faudrait des températures trop hautes ($> 1700\text{ °C}$) et des durées trop longues ($> 100\text{ h}$) pour obtenir les profondeurs de jonctions souhaitables d'environ 1 micromètre. À de telles températures, la surface du SiC se dégrade notablement. C'est alors l'implantation ionique qui est utilisée le plus souvent, ou parfois l'épitaxie localisée. Notons qu'un procédé d'épitaxie localisée du Silicium dopé de type p^+ par transport assisté par l'iode, a été utilisé, dans les années 1970 et 1980, pour la fabrication de millions de diodes Zener, par SESCOSEM, une des sociétés dont est issue l'entreprise ST Microelectronics.

Dans la topologie planar, on rencontre un phénomène de concentration du champ électrique sur les flancs de la surface de jonction, là où la courbure est maximale, comme illustré sur la [Figure 1.25](#).



Figure 1.25 : *Vue en coupe d'une structure 2D d'une jonction p-n, illustrant les zones anguleuses favorisant la concentration du champ électrique, et au claquage prématuré du composant*

Pour les jonctions p-n, les dispositifs de protection périphérique ont pour but de limiter cette concentration de champ. Les deux configurations les plus utilisées sont, d'une part, la protection par une extension de jonction à dopage modéré, encore appelée « Junction Termination Extension » ou « JTE », et, d'autre part, la configuration à anneaux de garde multiples, flottants ou reliés électriquement par une couche résistive.

5.1.3. La protection JTE

La protection JTE [131] consiste à venir prolonger latéralement la région la plus fortement dopée de la jonction à protéger par l'ajout d'un caisson supplémentaire ayant le même type de dopage, mais avec un niveau de dopage plus faible. Cette zone faiblement dopée, appelée plus communément « poche », est définie par son extension latérale, sa profondeur et son niveau de dopage. Étant déplétée en porteurs lors d'une polarisation à forte tension inverse, cette extension, dont le taux de dopage a été préalablement optimisé, permet de répartir le potentiel en surface, évitant ainsi une trop forte courbure des lignes de champ à proximité de la jonction. Si le niveau de dopage de la « poche JTE » est trop élevé, alors elle aura le même comportement que la zone fortement dopée à protéger. En revanche, si ce niveau de dopage est trop faible, l'effet d'étalement du champ sera insuffisant. La **Figure 1.26** présente schématiquement le principe d'une protection JTE appliquée à une diode PiN :

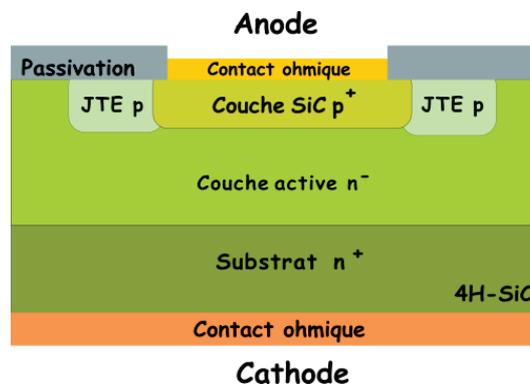


Figure 1.26 : Représentation schématique d'une protection JTE simple appliquée à une diode PiN

Actuellement, les protections JTE dans SiC sont majoritairement réalisées par une implantation ionique suivie d'un recuit d'activation à haute température. Les performances obtenues sont sensibles à la dose de dopants implantée et à l'efficacité du recuit d'activation qui reste encore sujette à fluctuations en fonction de la qualité cristalline du SiC. D'autres variantes de la JTE existent, notamment les « Multiples JTE Connectées », où une seconde poche plus faiblement dopée que la première vient latéralement se connecter à celle-ci afin d'optimiser la répartition des lignes de champ en volume. Des combinaisons avec d'autres types de protections sont également possibles comme l'ajout d'anneaux de garde en périphérie des JTEs [132], ou encore la combinaison « MESA + JTE » [118].

5.1.4. Les anneaux de garde (dispositif « diviseur de champ »)

Le principe de fonctionnement des anneaux de garde s'apparente à celui de la JTE. Il consiste à réaliser plusieurs zones annulaires concentriques fortement dopées p entourant le composant. Sur l'extérieur de l'anneau de plus grand diamètre, on se retrouve avec une configuration assez similaire à celle de la jonction centrale sans anneau, mais avec une moindre tension entre l'anneau fortement dopé et la zone de champ environnante peu dopée, et donc un champ électrique diminué. Une protection efficace par cette technique demande une optimisation de la distance inter-anneaux, de la profondeur des anneaux, du nombre d'anneaux, et un fort taux de dopage dans les anneaux, garantissant un potentiel quasiment constant, permettant un bon étalement des équipotentielles en volume. Une illustration schématique de la protection par anneaux de garde est présentée sur la [Figure 1.27](#).

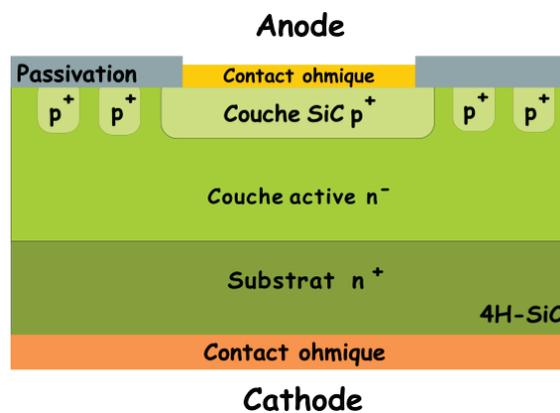


Figure 1.27 : Représentation schématique d'anneaux de garde appliqués à une diode PiN

Cette technique a démontré son efficacité depuis plusieurs décennies. Elle est utilisée sur de nombreux types de composants pour hautes tensions en Silicium, notamment ceux commercialisés par ABB. Sur SiC, elle a permis d'obtenir expérimentalement des tenues en tension supérieures à 90 % de la tenue en tension théorique [133]. Combinés à des JTEs, les anneaux de gardes permettent de repousser plus efficacement le potentiel vers la périphérie de la jonction. Les anneaux de garde peuvent aussi être une alternative intéressante en remplacement de la JTE, car ils ne demandent pas une maîtrise précise du niveau de dopage dans les anneaux. Il faut juste que ce niveau soit fort, supérieur à une valeur limite, le plus souvent située vers quelques 10^{18} cm^{-3} . Ils peuvent être formés par implantation ionique ou par épitaxie, par la même étape technologique que les anodes des diodes JBS ou bipolaires, qui nécessitent elles aussi des dopages localisés p⁺. Les anneaux réalisés actuellement dans SiC sont majoritairement formés par implantation ionique, mais ils peuvent également être réalisés par gravure comme dans le cas de certains thyristors réalisés par l'ISL et le laboratoire AMPÈRE [134].

Dans le cas de notre thèse, qui vise à démontrer la faisabilité d'un procédé d'épitaxie localisée de SiC de type p⁺ mais sans viser de précision sur le niveau de dopage, les protections par anneaux de garde constituent le débouché applicatif principal que nous pouvons viser, avec, comme avantage majeur attendu, la possibilité de réaliser des anneaux plus profonds que ce qui est possible en utilisant l'implantation ionique sans gravure préliminaire.

5.1.5. Protection périphérique des redresseurs Schottky

Dans la géométrie la plus simple de redresseur Schottky, sans protection périphérique, il se produit une forte concentration de champ électrique autour de la ligne frontière émergente de l'interface métal/semiconducteur, comme illustré sur la [Figure 1.28.a](#).

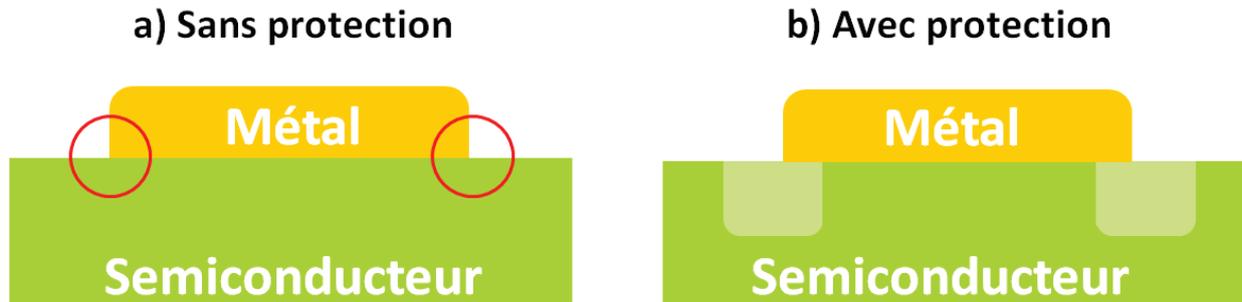


Figure 1.28 : Vue en coupe d'un contact Schottky : (a) Sans protection périphérique et (b) Avec protection périphérique

Pour éviter cette concentration, la technique la moins compliquée consiste à positionner cette ligne frontière dans une zone de semiconducteur fortement dopée de type p^+ formant un anneau dans le semiconducteur n^- ([Figure 1.28.b](#)). Cet anneau est à relier électriquement au métal par un contact ohmique ([Figure 1.29](#)).

Dans les redresseurs Schottky SiC industriels actuels, la largeur de cet anneau de garde est d'environ 20 – 40 μm et son dopage est réalisé par implantation ionique. On se retrouve avec une jonction p-n en parallèle avec la jonction Schottky. En polarisation inverse, cette jonction p-n n'apporte pas de désavantage, à part une augmentation minimale de la capacité parasite, ce qui est très souvent un moindre mal au regard d'un claquage prématuré.

En régime direct aux basses tensions, le courant passe très majoritairement par le contact Schottky et très peu par la jonction p-n. La tension de seuil de la diode n'est pas modifiée. La surface de passage du courant est réduite, mais marginalement. En régime direct aux plus fortes tensions, la conduction de la jonction p-n intervient en parallèle de celle du contact Schottky.

Il peut se produire une injection des deux types de porteurs, donc une baisse de résistivité dans le semiconducteur et une baisse consécutive de la résistance dynamique de la diode. Lors des pics de courant direct, qui interviennent à certaines phases du cycle de commutation pour de nombreuses configurations de convertisseurs dans lesquels on utilise des redresseurs Schottky, la présence de la jonction p-n réduit très avantageusement le pic de tension correspondant et l'énergie dissipée dans la diode. L'anneau de garde p^+ , installé dans la couche de champ n^- d'un redresseur Schottky sur substrat n^+ , joue donc un double rôle de protection périphérique en inverse et de limiteur de tension en direct. Notons que ce second rôle n'est joué efficacement que si le contact entre le métal et le semiconducteur p^+ est ohmique à faible résistance spécifique de contact.

Pour les métaux usuels, ce ne sera le cas que si le niveau de dopage dans l'anneau est suffisamment élevé, typiquement supérieur à $3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Dans le cas inverse, il faut d'abord réaliser un contact ohmique sur le SiC p⁺ avec une métallisation optimisée, par exemple à base de Al/Ti/Ni, puis réaliser un recuit de ce contact vers 800 – 900 °C, avant de réaliser la métallisation du contact Schottky.



Figure 1.29 : Vue en coupe d'un contact Schottky, avec ajout d'un contact ohmique entre le métal et la protection périphérique

La réalisation de ces étapes va compliquer le processus de fabrication des redresseurs et introduire un risque supplémentaire de pollution de la surface du semiconducteur pendant la lithographie de localisation du métal et/ou le recuit de formation du contact ohmique. C'est la raison principale pour laquelle nous avons visé l'obtention d'un niveau de dopage dans la gamme $[3 - 10] \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ dans le matériau SiC épitaxié par VLS. Un niveau plus élevé ne devrait pas présenter, en lui-même, de conséquences néfastes pour le comportement électrique du composant mais il introduirait un risque de formation de défauts cristallins par formation de précipités. Les travaux antérieurs aux nôtres sur l'épitaxie VLS de SiC p⁺ avaient montré la possibilité de viser cette gamme de niveaux de dopage, plus élevée que ce qui peut être atteint classiquement par implantation ionique.

Dans tous les cas, cet anneau de garde doit être complété par une protection complémentaire, identique à celle qui serait appliquée à une jonction p-n qui aurait la même frontière extérieure que celle de l'anneau de garde : JTE ou anneaux de garde complémentaires.

6. Objectif des travaux de thèse et approche générale

Le principal objectif applicatif de cette thèse a été l'amélioration de la protection périphérique des redresseurs JBS SiC. Nous nous sommes concentrés sur l'obtention d'une épitaxie VLS localisée permettant la réalisation de jonctions p-n de haute qualité électrique, en direct et en inverse, avec une profondeur de jonction de $1\ \mu\text{m}$ et un niveau de dopage dans la gamme $[3 - 10] \times 10^{19}\ \text{cm}^{-3}$.

Pour ce faire, nous avons choisi comme démonstrateurs des jonctions p-n sur substrat n^+ , avec une couche n^- permettant une tenue en tension de 600 V, et avec des zones p^{++} de dimensions variables réalisées par épitaxie VLS localisée en bain Al-Si. Pour mener à bien l'étude d'optimisation de l'épitaxie VLS, nous avons été tout d'abord conduits à optimiser les étapes technologiques de préparation des échantillons, avec une attention particulière portée sur le développement d'une nouvelle recette de gravure du SiC utilisant un procédé innovant avec une résine comme masque de gravure.

L'objectif a été de maîtriser un procédé de gravure simplifié et efficace pour obtenir des cuvettes gravées avec un état de surface compatible avec une épitaxie VLS localisée, en évitant la pollution métallique provenant d'un masque de gravure métallique, procédé utilisé auparavant. Cette optimisation a porté sur la résolution des motifs, le profil de gravure, la rugosité en fond de gravure, et la reproductibilité du procédé. Elle fait l'objet du **Chapitre 2** de ce manuscrit.

Ce premier stade ayant été atteint, nous avons pu nous attaquer à l'optimisation de l'homoépitaxie de 4H-SiC de type p^+ en configuration VLS, localisée dans un réseau de puits gravés au préalable sur $1\ \mu\text{m}$ de profondeur dans une couche de type n^- . Le cœur de la partie scientifique de la thèse a consisté à mieux comprendre l'influence des paramètres de croissance sur la qualité cristalline et l'épaisseur des couches épitaxiées par VLS. Nous avons étudié les impacts complexes de la nature du gaz vecteur, de la température et de la durée de la croissance, du flux de précurseur carboné, de la composition et du volume du bain liquide, ainsi que du dimensionnement de ce bain liquide, avec, comme priorités, le contrôle de la qualité morphologique du dépôt et de l'épaisseur des couches épitaxiées. Cette étude et les résultats associés sont présentés au **Chapitre 3**.

Le **Chapitre 4** est consacré aux résultats de caractérisation électrique obtenus sur des diodes pn avec anode p^+ épitaxiée par VLS. Ces caractérisations nous ont permis de mesurer le degré de réalisation des objectifs que nous nous étions fixés sur des démonstrateurs aussi réalistes que possible vis-à-vis des applications visées.

7. Conclusion du Chapitre 1

Au cours de ce chapitre, nous avons abordé le matériau SiC au travers de ses excellentes propriétés électriques, thermiques et mécaniques. La supériorité du SiC par rapport au Si pour des applications en électronique de puissance et environnement sévère est indéniable. De plus, la maturité technologique du SiC par rapport aux autres candidats pressentis pour des applications en électronique de puissance comme le GaN et le diamant, est la plus avancée, puisque des composants de puissance SiC, redresseurs et transistors, performants et fiables, sont déjà disponibles dans le commerce depuis plusieurs années.

Cependant, elle n'est pas encore au niveau de la technologie Silicium. Parmi les briques technologiques à améliorer, le dopage localisé de type p pour le 4H-SiC reste problématique, puisque l'implantation ionique, bien que très répandue, ne permet toujours pas d'exploiter pleinement les capacités offertes par le SiC, et que les fabricants de composants se voient contraints de limiter volontairement les tenues en tension de leurs composants, pour éviter les claquages prématurés.

Nous avons également passé en revue les autres méthodes conventionnelles de dopage, et nous avons vu qu'elles étaient contraignantes technologiquement (CVD), voire inapplicables pour le SiC (diffusion thermique). Nous avons ensuite présenté une solution alternative à fort potentiel technologique : la croissance VLS localisée, qui est étudiée par le LMI depuis plus de 10 ans.

Nous avons terminé ce chapitre par une présentation des principales topologies de redresseurs pour hautes tensions, des problématiques de tenue en tension rencontrées, des principales stratégies de protection périphérique existantes, et des problématiques de dopage associées.

Chapitre 2 :

État de l'art de la croissance
VLS, préparation des
échantillons et méthodes de
caractérisations

La réalisation de composants 4H-SiC performants demande une maîtrise rigoureuse de l'ensemble des étapes technologiques nécessaires à leurs fabrications. Dans le cadre de notre étude, le processus de fabrication se divise en deux parties. Une première partie concerne les étapes technologiques de fabrications des échantillons préalables à la croissance VLS. La seconde partie, qui est le cœur de cette thèse, concerne l'étape centrale de la croissance homoépitaxiale localisée de 4H-SiC dopé p. L'optimisation de ces deux phases de fabrication intimement liées l'une à l'autre, est cruciale car c'est de leur maîtrise que dépendront les performances des futurs composants électroniques.

Dans la première partie de ce chapitre, nous commencerons par un bref état de l'art sur l'historique des débuts de la croissance de SiC en couches minces obtenues en configuration VLS. Puis nous résumerons les principaux résultats produits au LMI concernant l'homoépitaxie et l'hétéroépitaxie par VLS de couches minces de SiC. Nous ferons ensuite un bilan des principales avancées obtenues jusqu'alors sur l'homoépitaxie de 4H-SiC dopé p à l'Aluminium.

Dans une seconde partie, nous détaillerons les principales étapes technologiques concernant la fabrication des échantillons préalable à l'épitaxie VLS. Nous expliciterons les optimisations introduites durant cette thèse dans le processus de fabrication technologique des futurs composants de puissance 4H-SiC. Le fonctionnement du bâti de croissance VLS, suivi de la procédure expérimentale seront ensuite présentés.

Enfin, nous terminerons ce chapitre en décrivant les différentes techniques de caractérisation employées pour analyser la qualité de nos couches épitaxiées de 4H-SiC dopées p. Une partie importante de ces techniques repose sur l'étude de la structure morphologique obtenue après croissance VLS. Ainsi, l'épaisseur et la qualité des couches VLS seront évaluées par profilométrie mécanique, microscopie optique et électronique à balayage. Des analyses plus approfondies donneront quant à elles de précieuses informations, notamment sur la concentration des dopants, mesurée par SIMS. La structure morphologique des couches épitaxiées sera caractérisée par AFM, et la qualité de la jonction p-n sera observée par TEM. La connaissance de ces éléments de mesure est essentielle pour établir des corrélations entre la qualité des couches VLS obtenues et les conditions expérimentales appliquées durant le processus de croissance.

1. État de l'art de l'épitaxie du SiC en couches minces par transport VLS

1.1. Les premières approches étudiées

Comme déjà introduit au [Chapitre 1 \(§ 3.3\)](#), une variante intéressante de l'homoépitaxie en phase liquide de SiC est la croissance par mécanisme VLS. L'une des premières croissances homoépitaxiales de SiC utilisant le transport VLS a été réalisée au début des années 2000 par le chercheur A. Leycuras du CRHEA [\[135\]](#). Pour tenter de réaliser une homoépitaxie épaisse de SiC cubique, il a eu l'idée d'utiliser une couche de 3C-SiC, hétéroépitaxiée sur substrat de Si, à la fois comme germe et comme fond de creuset. Dans le principe de cette configuration, le Silicium provenant du substrat fondu constitue la phase liquide. L'alimentation en Carbone se fait par un flux de propane injecté dans la phase gazeuse au-dessus du substrat. Un contrôle du gradient thermique du liquide devait permettre de favoriser soit la croissance verticale soit la croissance latérale.

L'avantage majeur escompté pour cette méthode de croissance homoépitaxiale de 3C-SiC était que le diamètre maximal du monocristal obtenu pouvait être proche de celui du substrat Silicium de départ. Des premières expérimentations ont conduit à la démonstration d'une croissance de SiC cubique, sur un diamètre d'environ 50 mm, avec des vitesses croissance de l'ordre de 50 $\mu\text{m/h}$ [\[136\]](#). À la lumière de ces expériences, il est cependant apparu que le développement et la stabilisation d'un procédé de fabrication reproductible de matériau SiC, utilisable pour la réalisation de composants électroniques, aurait demandé des investissements considérables sans aucune garantie de succès final, notamment en ce qui concerne la densité de défauts étendus dans le cristal de SiC. Notons cependant, plus généralement, qu'il n'existe actuellement aucune méthode fiable et reproductible de croissance de cristaux de 3C-SiC (= β -SiC) massif de haute qualité cristalline.

La croissance de SiC par mécanisme VLS a également été étudiée au début des années 2000 par l'équipe du chercheur japonais Tanaka. Trois types de composition de bain liquide furent alors testés. Les deux premiers étaient à base d'alliages ternaires de Al-Si-Ga et Al-Si-Sn [\[137\]](#), et le dernier un alliage binaire à base de Al-Si [\[138\]](#). Sur substrat α -SiC, en fonction des conditions expérimentales (température et/ou composition du bain liquide), des couches homoépitaxiales α -SiC ou hétéroépitaxiales β -SiC/ α -SiC ont été obtenues. Une homoépitaxie est obtenue sur substrat α -SiC désorienté, et aussi, sur substrat de α -SiC exactement orienté, quand le bain métal-Si est sursaturé en Silicium. Dans les autres cas, sur substrat exactement orienté, c'est une hétéroépitaxie du polytype cubique qui est obtenue.

Le laboratoire LMI s'est investi dans l'étude de la cristallogénèse du SiC par transport VLS sous forme de couches minces depuis bientôt deux décennies. De nombreuses thèses se sont succédées au sein du laboratoire ([Tableau 2.1](#)), avec notamment des études approfondies sur l'hétéroépitaxie du SiC cubique sur substrats de SiC hexagonaux (4H et 6H-SiC), et, plus récemment, sur substrat diamant. La recherche concernant l'étude de l'homoépitaxie de 4H-SiC a démarré depuis environ 15 ans, et s'intéresse principalement à la croissance de couches de 4H-SiC dopées p. Les principaux résultats obtenus antérieurement à nos travaux seront brièvement présentés dans les paragraphes suivants.

1.2. Les différentes configurations VLS étudiées au LMI

1.2.1. VLS « Pleine Plaque » vs « VLS localisée »

Deux configurations de croissance en couches minces ont été étudiées et développées. La **Figure 2.1** illustre les principes et particularités de chacune de ces deux configurations. La première à avoir été étudiée est celle que nous appellerons « VLS pleine plaque », pour explorer de multiples voies d'homoépitaxie et hétéroépitaxie. Jusqu'à présent, la « VLS localisée » n'a été mise en œuvre au LMI que pour essayer de réaliser des dopages localisés.

- **La VLS pleine plaque** : est une épitaxie développée dans l'objectif de réaliser une croissance sur toute la surface de l'échantillon. Dans cette configuration, le substrat qui sert de germe pour la croissance est collé au fond d'un creuset en graphite, lui-même collé sur un suscepteur en graphite chauffé par induction électromagnétique. Ensuite, des morceaux de Silicium et un additif métallique éventuel (de qualités électroniques) sont ajoutés dans ce creuset pour être portés à fusion et former la phase liquide, dans laquelle le substrat est totalement immergé (**Figure 2.1.a**).
- **La VLS localisée** : est une configuration dans laquelle la phase liquide n'est présente que sur une partie de la surface du substrat, et fractionnée sous la forme de motifs géométriques. La croissance du SiC est sélective. Elle se produit uniquement sous les phases liquides. Le principe de cette configuration peut être utilisé pour obtenir un dopage sélectif dans les zones de croissance du cristal, notamment par mise en œuvre d'un alliage liquide contenant un élément dopant. Pour les objectifs de cette thèse, on a recherché un dopage de type p. L'élément accepteur dans SiC le plus simple et le moins cher est l'Aluminium. Les phases liquides les plus simples, riches à la fois en Silicium et en Aluminium, sont des phases Si-Al. C'est donc une configuration localisée à phase liquide Si-Al qui a été retenue en priorité pour notre thèse. Cette configuration sera décrite en détails et développée dans la suite de ce manuscrit (**Figure 2.1.b**).

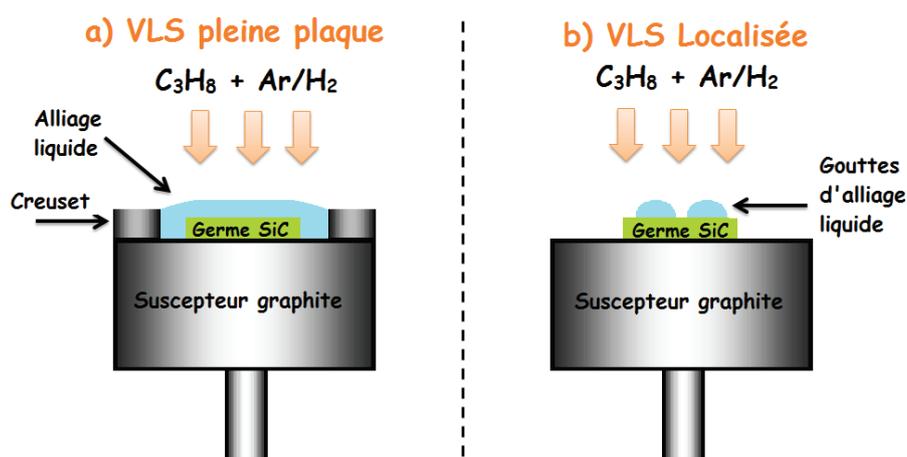


Figure 2.1 : Schématisation de la croissance épitaxiale de SiC en configuration VLS : (a) pleine plaque et (b) localisée.

1.2.2. VLS localisée en configuration non enterrée vs enterrée

Il existe deux déclinaisons dans l'étude de la croissance en VLS localisée : la première (configuration non enterrée), est une croissance localisée qui a lieu directement sur la surface d'un germe plan. La seconde (configuration enterrée) est une croissance qui est volontairement localisée à l'intérieur de cuvettes préalablement gravées dans le substrat. Les deux formes de « VLS localisée » sont schématisées sur la [Figure 2.2](#).

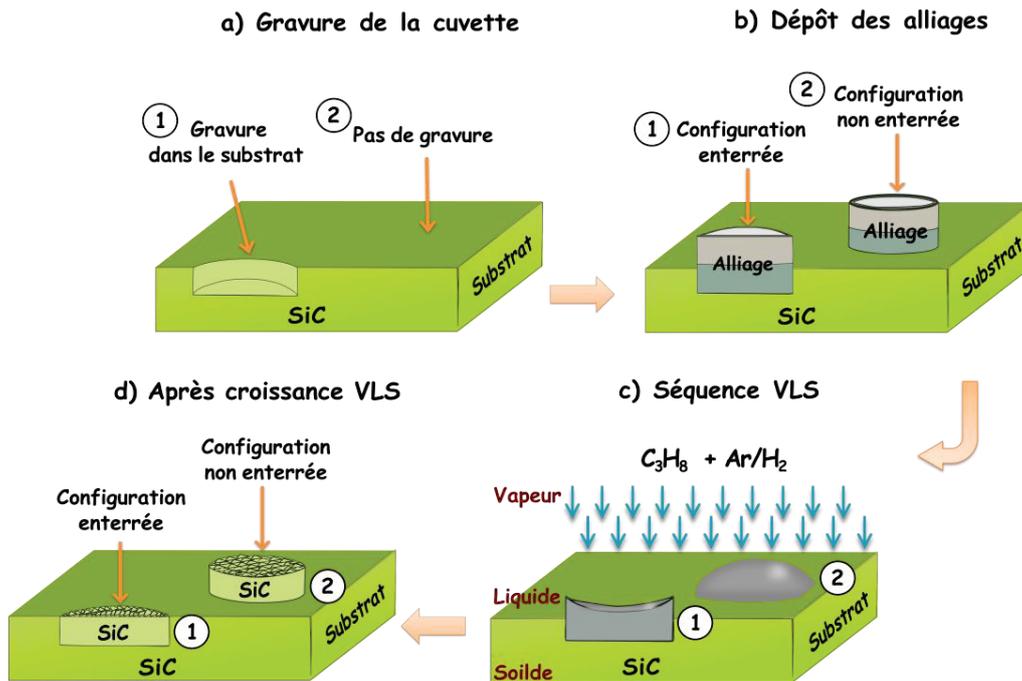


Figure 2.2 : Principe de la croissance VLS localisée dans les configurations : (1) enterrée ; (2) non enterrée

Le principe de la croissance VLS est le même que celui précédemment introduit dans le [Chapitre 1 \(§ 3.3\)](#). La configuration VLS enterrée pour la croissance homoépitaxiale de 4H-SiC sera développée plus en détails dans la section suivante. L'essentiel des travaux de cette thèse a été focalisé sur l'exploration de cette dernière variante de configuration VLS.

Tableau 2.1 : Thèses soutenues au LMI sur l'épitaxie du SiC par transport VLS

Thèse	Type d'épitaxie	Année
D. Chaussende [139]	épitaxie sur germes 4H avec Si liquide pur VLS pleine plaque – substrat désorienté	2000
C. Jacquier [140]	Homoépitaxie de 4H-SiC dopé p VLS pleine plaque et localisée non enterrée – substrat désorienté	2003
M. Soueidan [141]	Hétéroépitaxie de 3C-SiC sur α -SiC et homoépitaxie de 4H-SiC dopé p VLS pleine plaque et localisée non enterrée substrats désorientés et non désorientés	2006
O. Kim-Hak [18]	Hétéroépitaxie de 3C-SiC sur α -SiC VLS pleine plaque – substrat désorienté	2009
J. Lorenzzi [142]	Hétéroépitaxie de 3C-SiC sur α -SiC VLS pleine plaque – substrat désorienté	2010
A. Vo-Ha [143]	Hétéroépitaxie de 3C-SiC sur diamant et homoépitaxie de 4H-SiC, tous deux dopés de type p VLS localisée non enterrée et enterrée – substrat désorienté	2014

1.3. Principaux mécanismes régissant la VLS avec bain Si-Al en configuration enterrée

La croissance VLS, dans la configuration que nous avons étudiée, est principalement gouvernée par 4 mécanismes, résumés sur le schéma de la **Figure 2.3**.

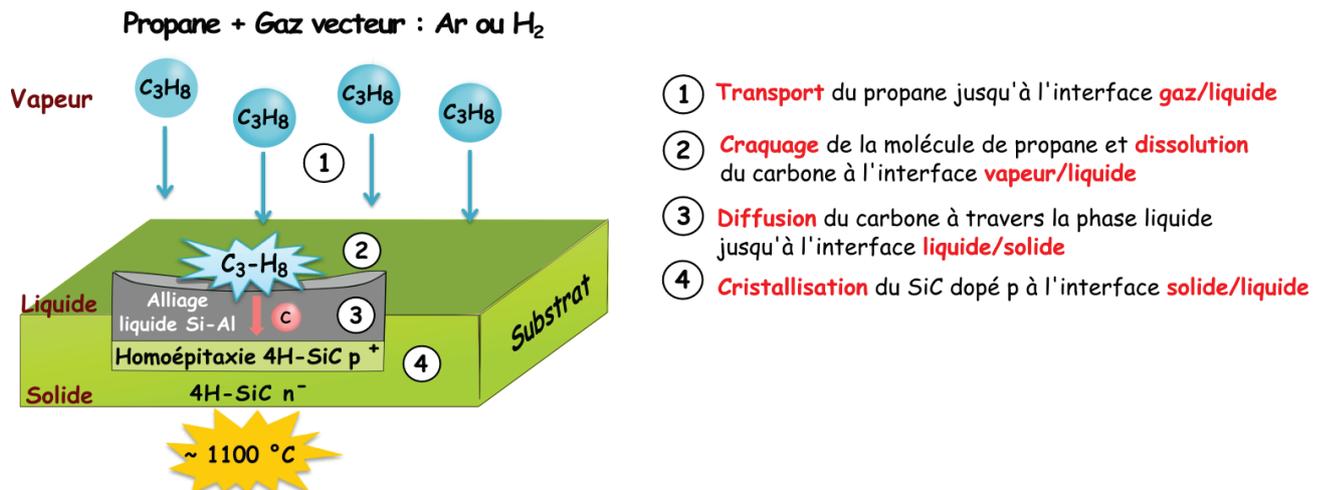


Figure 2.3 : Principaux mécanismes de croissance VLS de couches minces de 4H-SiC dopées p

Son principe consiste à alimenter en précurseur carboné une phase liquide riche en Si afin de faire croître des monocouches de SiC sur un germe cristallin préalablement microstructuré en surface. Pour ce faire, un alliage à base de Silicium et d'Aluminium est porté à fusion, jusqu'à une température de l'ordre de 1100 °C. Dès les premiers instants de chauffe, et à mesure que la phase liquide se forme, l'alliage Si-Al est mis au contact d'un précurseur carboné, dans notre cas du propane C₃H₈, mélangé au flux de gaz porteur (Ar ou H₂) injecté dans le réacteur.

Cette introduction précoce du précurseur carboné dans la phase gazeuse, dès le lancement de la rampe de montée en température, a pour rôle d'éviter les phénomènes de démouillage de l'alliage liquide sur le substrat (point abordé plus en détail au § 1.5.2 suivant). Dès que la phase liquide est complètement formée, des molécules carbonées sont adsorbées à la surface de la phase liquide et on suppose qu'elles réagissent avec le liquide pour former des espèces secondaires. Ces espèces carbonées secondaires vont ensuite se dissoudre dans le bain liquide et migrer vers le germe (phase solide) grâce au gradient d'activité du Carbone présent entre l'interface liquide/vapeur et l'interface liquide/solide. Le liquide va précipiter son surplus carboné pour former, sur le germe de SiC, les premières monocouches de 4H-SiC dopées par l'Aluminium.

Les études publiées concernant la croissance du SiC en phase liquide ont toutes utilisé soit un liquide de Si pur, soit un liquide à base de Si comprenant l'ajout d'un additif métallique. Dans notre cas, l'Aluminium répond à plusieurs exigences en plus de son rôle de dopant accepteur léger dans SiC. En premier lieu, l'Aluminium permet de réaliser des croissances à plus basse température (1000 – 1200 °C) que dans du Silicium pur (> 1450 °C) ou par une méthode de croissance plus conventionnelle comme la CVD. Par ailleurs, la solubilité du Carbone dans un bain d'alliage liquide Si-Al est considérablement augmentée par comparaison avec un liquide à base de Si pur. À titre d'exemple, la solubilité du Carbone dans de l'Aluminium à 1100 °C est équivalente à celle dans du Silicium à 1600 °C [144].

Cependant, dans les gammes de températures favorables à la croissance du 4H-SiC dopé à l'Aluminium, il existe un composé très stable l'Al₄C₃ qui peut se former en cours de croissance, en compétition avec le SiC, par réaction entre l'Aluminium et le Carbone dissous dans le bain d'alliage liquide. C'est un carbure qui peut apparaître à basse température, dès 1000 °C, et qui ne commence à se décomposer sous vide qu'à partir de 2027 °C [144].

Pour éviter la formation d'Al₄C₃, il est possible d'ajuster la teneur initiale en Silicium du bain d'alliage liquide en fonction de la température, pour pouvoir disposer d'une large gamme de conditions de croissance où seul le SiC est en équilibre avec la phase liquide. Un diagramme de stabilité relative SiC/Al₄C₃, qui montre les domaines de stabilité théoriques de ces deux carbures, est représenté sur la [Figure 2.4](#).

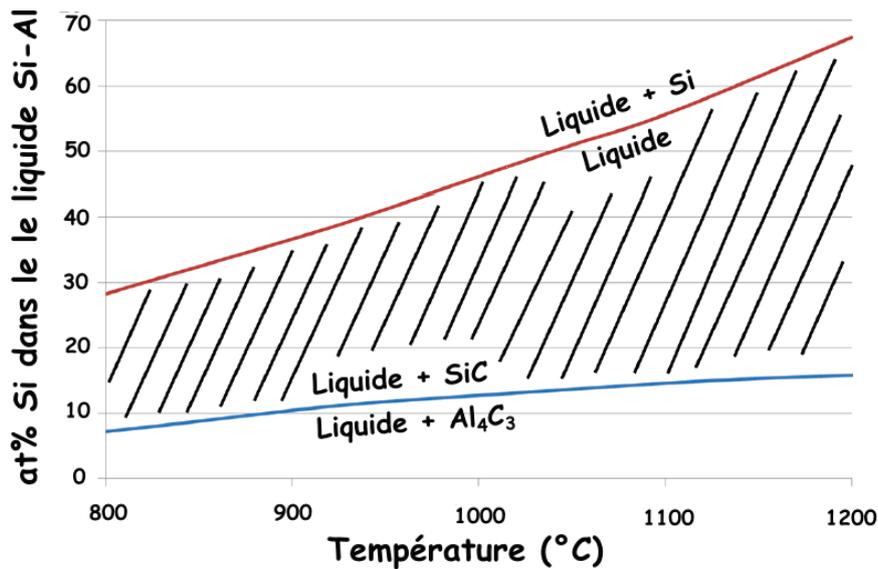


Figure 2.4 : Diagramme de stabilité relative du SiC/Al₄C₃ dans un alliage liquide Si-Al d'après [145].

Sur ce diagramme, la zone centrale hachurée représente le domaine des conditions théoriquement favorables à la croissance préférentielle de SiC par VLS, en fonction de la composition de l'alliage liquide Si-Al et de la température. La courbe bleue matérialise la frontière des domaines de stabilité de Al₄C₃ et SiC. La courbe rouge, quant à elle, indique la limite de composition pour laquelle l'empilement Si-Al initial se trouve entièrement sous forme liquide. Ainsi, pour 1100 °C, la teneur du Si ne doit pas descendre en dessous d'une valeur de 15 at.% environ, sous peine de risquer de voir se former la phase parasite Al₄C₃ dans la phase liquide (Cf. § 1.5.4). Il est crucial de se placer dans des conditions où seul le SiC est en équilibre. La teneur en Si de la phase liquide doit donc être ajustée de sorte à faire pousser l'épaisseur requise de SiC avant d'atteindre la teneur limite en Silicium. Retenons cette contrainte, qui s'est appliquée pour toutes nos expérimentations, et qui nous impose de maintenir la teneur en Silicium du bain largement au-dessus de 15 at.% à 1100 °C.

À l'inverse, si la teneur initiale en Silicium est trop importante, la température à partir de laquelle l'alliage passe entièrement sous forme liquide augmente. La limite haute de la teneur en Silicium est donc conditionnée par la température de croissance choisie. Le point concernant la teneur en Silicium optimale sera abordé spécifiquement au § 1.5.4 de ce chapitre, et fera l'objet d'une étude complémentaire dans le Chapitre 3. L'autre paramètre, qui s'est révélé critique pour notre étude, est justement la température de croissance. Rappelons que l'un de nos principaux objectifs a été de pouvoir réaliser une épitaxie de SiC à basse température, soit aux alentours de 1100 °C. Cette température est un avantage majeur qu'il convient de préserver. Mais elle rentre en contradiction avec la tendance générale qui est celle de l'amélioration de la qualité cristalline à plus haute température de croissance, à vitesse de croissance donnée, qui peut aussi s'exprimer sous la forme d'une possibilité d'accélérer la croissance en augmentant la température, à qualité cristalline donnée. Un compromis est donc à trouver sur les valeurs des paramètres de croissance afin d'optimiser la qualité cristalline des couches VLS, tout en conservant une vitesse de croissance suffisante et une température de croissance aussi basse que possible.

1.4. Bilan des Hétéroépitaxies de SiC par transport VLS

Dans les paragraphes suivants sont présentés de brefs résumés des résultats d'études menées au LMI sur l'hétéroépitaxie de SiC sous forme de couches minces.

1.4.1. Croissance de 3C-SiC sur substrats α -SiC

Les premières études sur la nucléation de 3C-SiC sur substrat α -SiC (0001) ont été menées par *Maher Soueidan* [141]. L'objectif de ses travaux de thèse était d'étudier les premières étapes de la germination pour tenter de s'affranchir de la génération systématique de macles, impossibles à éliminer après croissance. La première partie de l'étude a consisté à optimiser la préparation de surface des germes α -SiC pour essayer d'obtenir une hétéroépitaxie CVD mono-domaine [146]. Cependant, malgré le soin apporté à la préparation des surfaces de germes, ces premières tentatives n'ont pas permis de s'affranchir de la formation de ces macles. En revanche, des couches de 3C-SiC exemptes de macles ont été obtenues en utilisant une technique VLS, originale pour l'époque. Le procédé consistait à alimenter en propane un bain d'alliage liquide Si-Ge [101,102,147]. La caractérisation des couches ainsi élaborées a montré une excellente qualité cristalline avec toutefois une incorporation non négligeable d'impuretés.

Par la suite, *Olivier Kim-Hak* a poursuivi les travaux d'investigation sur l'hétéroépitaxie du 3C-SiC sur substrats α -SiC [18]. L'objectif visé à ce stade était la compréhension des mécanismes menant à la formation de 3C-SiC sur substrats de α -SiC durant la croissance par VLS à partir d'une phase fondue de Si-Ge. Les études se sont focalisées sur les premiers instants de l'interaction liquide/SiC, c'est-à-dire sans ajout de précurseur carboné dans la phase gazeuse réactive. Il a été montré qu'il se formait très rapidement des îlots de 3C-SiC à la surface des germes [103]. L'étude paramétrique a permis de mettre en évidence l'influence prononcée du creuset en graphite dans lequel est confinée la réaction [148]. Les observations expérimentales, associées à des calculs thermodynamiques, ont montré que l'étape prépondérante pour la formation du 3C est très probablement la réaction transitoire entre un liquide très riche en germanium et le germe de SiC.

Enfin, *Jean Lorenzi* a approfondi le travail de recherche afin de mieux comprendre les mécanismes de croissance VLS [149], d'optimiser le procédé, puis de caractériser le matériau élaboré [142]. Cette étude a notamment permis de déterminer les paramètres limitant l'étendue maximale du domaine de croissance. Il a aussi été démontré qu'il est préférable d'utiliser des alliages fondus comptant 50 at.% de Ge plutôt que 75 at.%. Par ailleurs, des études ont été menées sur l'incorporation intentionnelle et non intentionnelle de dopants de type n et p pendant la croissance VLS. Pour le dopage n, un lien clair a été mis en évidence entre la présence de l'impureté Azote (N) et la stabilisation du polytype 3C-SiC [150]. Pour le dopage p, pour éviter l'homoépitaxie, il a été montré que le meilleur élément accepteur n'est pas Ga mais Al [151, 152]. Les couches de SiC ont été caractérisées optiquement et électriquement par différentes techniques.

Des mesures C-V et G-V sur structures MOS sur 3C-SiC ont permis d'estimer une concentration très faible ($7 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$) de charges fixes dans l'oxyde SiO_2 ainsi qu'une densité d'états d'interface aussi basse que $1,2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1}$ à 0,63 eV sous la bande de conduction. Ces valeurs constituent des records mondiaux sur tous types de SiC. Elles ont constitué une base de motivation en faveur du développement de composants de type MOSFET sur 3C-SiC.

1.4.2. Croissance de 3C-SiC sur substrat diamant

Les travaux exploratoires d'*Arthur Vo-Ha* avaient pour objectif d'étudier la croissance hétéroépitaxiale par mécanisme VLS de 3C-SiC dopé de type p sur substrat diamant, à partir d'une phase liquide Si-Al [143]. Le but affiché de cette étude était de parvenir à réaliser des hétéro-structures diamant/SiC, et accessoirement d'améliorer les contacts ohmiques sur substrat diamant. Pour parvenir à réaliser cette hétéroépitaxie, plusieurs systèmes ont été étudiés. Une première approche a consisté à faire réagir directement l'alliage liquide (Si-Al) sur le substrat diamant. Un dépôt polycristallin de 3C-SiC fortement dopé p ($\sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) a été observé. Cependant, en raison de la très forte réactivité de l'alliage liquide Si-Al avec la surface diamant (100), le mécanisme de croissance mis en jeu était du type « dissolution-précipitation » [153]. Des caractérisations électriques ont pu mettre en évidence le comportement ohmique, avec une résistivité de l'ordre de 0,3 $\Omega \cdot \text{cm}$ de l'interface. Malheureusement, la morphologie du dépôt ainsi que la surface fortement dégradée du substrat ne permettaient pas d'envisager la réalisation d'une hétérojonction électriquement fonctionnelle SiC/diamant. Une seconde approche a consisté à former une couche tampon de SiC entre le substrat diamant et la phase liquide Si-Al, afin d'éviter la réaction de dissolution-précipitation, et pour favoriser l'épitaxie de SiC au cours de la croissance VLS ultérieure.

Cependant, malgré la présence de cette couche tampon, la croissance VLS localisée du SiC était conjointement assurée non seulement par l'apport de Carbone depuis la phase gazeuse (contribution VLS), mais également par une exodiffusion du Carbone du substrat à travers la couche tampon de SiC. Cette exodiffusion représente un phénomène parasite car elle contribue à la dégradation de l'interface couche/substrat et s'avère problématique pour l'obtention d'une interface de bonne qualité.

Une solution pour parer à ce problème d'exodiffusion du Carbone a consisté à réaliser une reprise d'épitaxie par CVD (et non plus par VLS) après l'étape de siliciuration (réaction solide-solide entre la couche de Si et le diamant). Bien que cette alternative ne permette plus la localisation du dépôt, une couche complète monocristalline de 3C-SiC sur diamant a été obtenue. Cette alternative constitue à l'heure actuelle le moyen le plus efficace de réaliser et d'étudier une hétérojonction diamant (p) - SiC (n), avec l'avantage d'utiliser une technique de dépôt plus répandue que la VLS.

1.5. Bilan des Homoépitaxies de 4H-SiC dopé p par épitaxie VLS localisée

Les résultats des précédentes études avaient permis de mettre en lumière le fort potentiel de la croissance VLS pour l'homoépitaxie localisée de 4H-SiC dopé p⁺⁺, comme solution alternative à l'implantation ionique. Une synthèse sur les avancées importantes issues de ces investigations antérieures est présentée dans les paragraphes suivants.

1.5.1. Basse température de croissance et taux record d'incorporation d'Al

L'un des premiers résultats marquants obtenus est la démonstration de la faisabilité d'une homoépitaxie de 4H-SiC, par mécanisme VLS, à l'aide d'une phase liquide Si-Al, utilisant une température de croissance aussi basse que 1100 °C [154, 155]. En comparaison, les méthodes de croissance en phase vapeur plus classiques que l'épitaxie en phase liquide du SiC, exigent des températures de croissance supérieures à 1500 °C.

Par ailleurs, le résultat inédit de taux d'incorporation en Aluminium, mesurés dans la gamme $[1-3] \times 10^{20}$ at.cm⁻³ (en configuration « pleine plaque »), n'a fait que confirmer l'intérêt de la croissance de SiC par transport VLS, qui est devenue, à cette occasion, une technique de dopage in-situ, minimisant les risques d'introduction de défauts cristallins liés aux forts niveaux de dopage. (Figure 2.5) [99]. Un tel niveau d'incorporation est difficile ou impossible à atteindre par les méthodes conventionnelles de dopage comme la CVD ou l'implantation ionique, sans dégradation de la qualité de la matrice SiC (Cf. § 3.2.4, Chapitre 1).

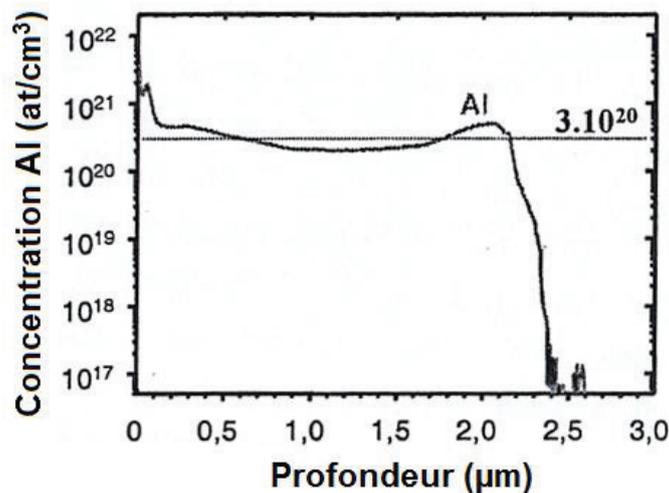


Figure 2.5 : Profil SIMS de la concentration en Aluminium dans une couche épitaxiale de 4H-SiC réalisée en configuration VLS « pleine plaque »

Les premiers essais de croissance en configuration VLS localisée ont donc permis de démontrer l'obtention de dépôts cristallins de 4H-SiC sur des zones de géométries très variables [156]. Cependant, les dépôts obtenus ne couvraient pas la totalité de la surface des motifs définissant la phase liquide (Figure 2.6).

1.5.2. Bienfaits de l'introduction du propane durant la montée en température

Sur la base de ces premiers résultats, dans la perspective de la recherche d'une méthode alternative de dopage in-situ, des investigations ont été menées spécifiquement sur la compréhension des mécanismes de mouillage d'un alliage liquide à base de Silicium sur SiC [157].

En effet, lors des premières expérimentations, le propane était introduit une fois que la rampe en température avait atteint la température de consigne du palier de croissance, généralement comprise entre 1100 °C et 1200 °C. Il en résultait systématiquement un démouillage partiel du liquide sur les motifs, avec la formation de gouttelettes conduisant à une croissance très inhomogène ne recouvrant pas l'ensemble de la surface des motifs (**Figure 2.6.a**).

L'introduction précoce du précurseur carboné (propane) durant la rampe de montée en température a permis de résoudre ce problème. Une très nette amélioration du mouillage de l'alliage liquide sur le SiC a été obtenue, permettant la formation d'un dépôt cristallin, homogène et continu recouvrant l'ensemble de la surface des motifs (**Figure 2.6.b**). Ainsi, l'introduction du propane dès les premiers instants de la fusion de l'alliage a été identifiée comme un paramètre essentiel dans l'amélioration du mouillage de l'alliage fondu, et par conséquent dans l'obtention de croissances cristallines du 4H-SiC homogènes. Elle a été pratiquée systématiquement pour toutes nos expérimentations de croissance VLS.

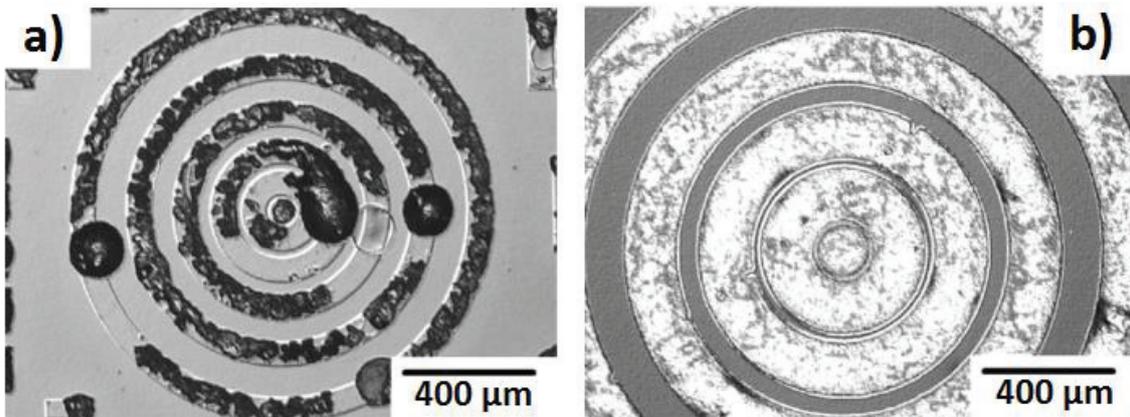


Figure 2.6 : Images au Microscope optique d'une croissance de 4H-SiC localisée avec un alliage Si-Ge, avec introduction du propane : (a) à la température du palier de croissance à 1220°C, (b) à 1030 °C durant la rampe de montée en température

1.5.3. Influence du gaz vecteur et de la température de croissance

Des études antérieures ont également été menées dans le but d'étudier l'influence de la nature du gaz vecteur en termes de morphologie et de vitesse de croissance du SiC. Les deux gaz vecteurs étudiés ont été l'Argon et l'Hydrogène [158]. Pour des échantillons dont la composition de l'alliage est de 30 at.% en Si et 70 at.% en Al, et pour les conditions de croissance suivantes : 5 min, 1100 °C, 1 sccm de propane, les vitesses moyennes de croissances estimées étaient alors supérieures à 4 $\mu\text{m/h}$ quel que soit le gaz vecteur, avec, cependant, une vitesse de croissance sous Ar nettement supérieure à celle sous H_2 , respectivement de 7,2 $\mu\text{m/h}$ et 4,4 $\mu\text{m/h}$. Cette différence avait été expliquée par une diminution de l'efficacité du craquage du propane à 1100 °C [159]. Cependant, cette dernière disparaît à plus haute température, et des vitesses de croissances plus élevées, similaires sous Ar et sous H_2 , ont été mesurées pour des températures de croissance comprises entre 1150 °C et 1200 °C, toutes autres conditions expérimentales étant égales par ailleurs.

Un aperçu des morphologies de surface obtenues au cours de cette étude [158] est présenté en **Figure 2.7** ci-dessous :

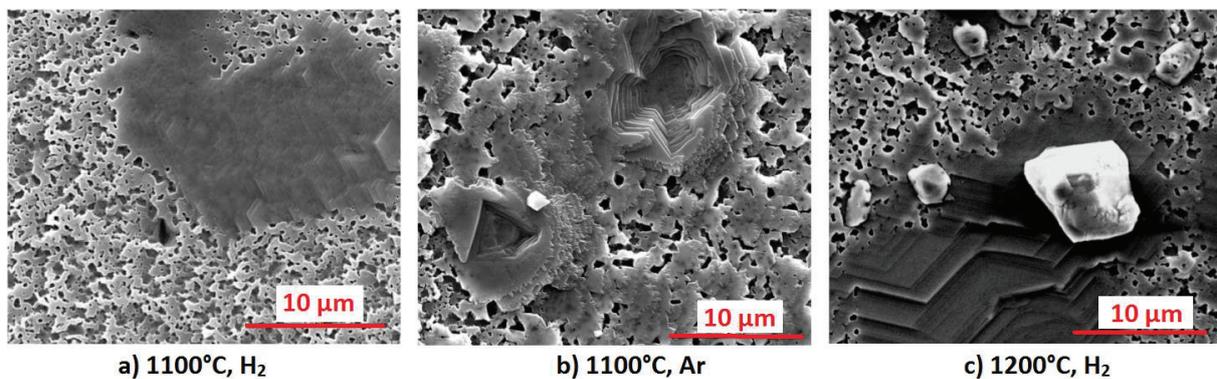


Figure 2.7 : Images MEB – Résultats VLS après 5 min de croissances sous 1 sccm de propane [158]

Les données fournies sur l'épaisseur maximale des couches déposées par VLS, à 1100 et 1200 °C, concernent des cuvettes de 920 μm de diamètre, et sont respectivement de : (a) 370 nm, (b) 600 nm et (c) 530 nm. Comme on peut le constater sur ces images MEB, les croissances sont relativement similaires et inhomogènes quel que soit le gaz vecteur utilisé. On observe également la coexistence de deux morphologies de croissance réparties aléatoirement (**Figure 2.7.a**). La première présente un système régulier de macro-marches. L'autre, entourant la première, présente une morphologie à l'aspect très dentelé et poreux. Sur le cliché de la **Figure 2.7.b**, on observe la présence de trous facettés résultant très probablement de la croissance parasite localisée aléatoirement du composé Al_4C_3 , qui est éliminé par l'attaque chimique des résidus d'alliage. À ce stade des investigations, aucun élément décisif ne permettait de déterminer lequel de l'Argon ou de l'Hydrogène était préférable pour l'obtention d'une épitaxie homogène, reproductible et de haute qualité cristalline.

1.5.4. Effet de la teneur initiale en Silicium dans l'alliage liquide

Des études complémentaires avaient été menées sur l'influence de la teneur en Silicium initiale et notamment son impact sur la morphologie de croissance. Elles ont permis d'évaluer la valeur minimale de la teneur en Silicium permettant d'éviter la formation de Al_4C_3 . Ainsi, il a été montré qu'une teneur d'environ 40 at.% se situe dans la gamme favorable à une croissance relativement homogène (**Figure 2.8.c**) [160]. En effet, il a été observé qu'en dessous de cette teneur, la morphologie de croissance VLS obtenue est fortement dégradée avec apparition de trous facettés dans les marches de croissance. Les croissances VLS avaient été réalisées dans les mêmes conditions expérimentales que celles mentionnées dans le paragraphe précédent, à savoir : 5 min à 1100 °C sous flux d'Argon. Trois échantillons avec différentes teneurs initiales en Si ont été analysés : échantillon (a) : 15 at.%, échantillon (b) : 30 at.% et échantillon (c) : 40 at.%.

Les résultats morphologiques de ces investigations sont présentés sur la **Figure 2.8** ci-dessous :

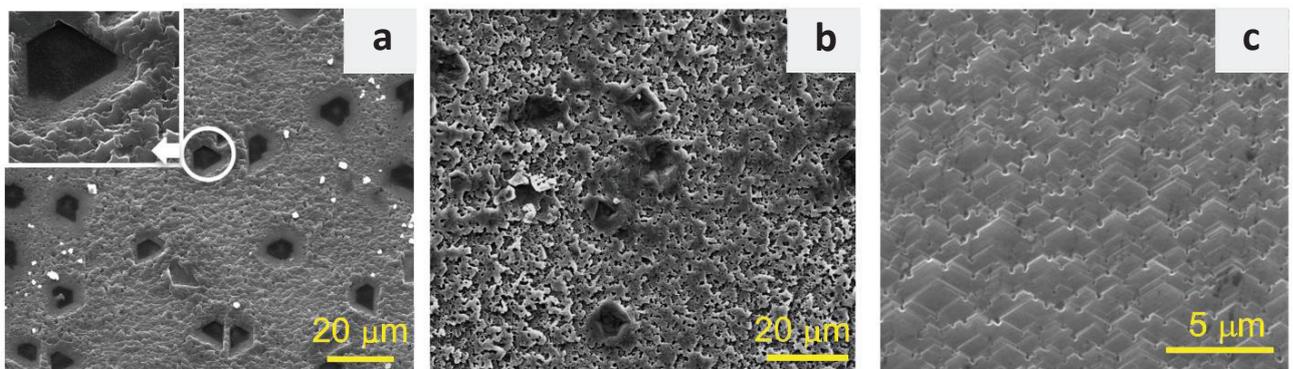


Figure 2.8 : Images MEB – Étude teneur initiale en Silicium : échantillon (a) 15 at.% (couche VLS 170 nm), échantillon (b) : 30 at.% (couche VLS 700 nm), échantillon (c) : 40 at.% (couche VLS 300 nm). L'agrandissement de l'échantillon (a) montre la morphologie intérieure d'un trou facetté [160]

À l'examen de ces morphologies de croissance, il apparaît clairement qu'un environnement plus riche en Silicium (~ 40 at.%) rend possible une croissance VLS optimale à plus basse température et permet d'obtenir une épitaxie de meilleure qualité morphologique tout en réduisant le risque de formation du composé Al_4C_3 .

1.5.5. Bilan des meilleures conditions identifiées avant le démarrage de la thèse

Dans l'état des connaissances résultant de ces investigations, les valeurs des principaux paramètres les plus favorables pour la formation de couches localisée de 4H-SiC dopé p⁺⁺ étaient les suivantes [143] :

- Empilement Si-Al : 1,1 µm Si / 1,5 µm Al (40 at.% en Si)
- Température de croissance : 1100 °C
- Durée de croissance : 5 min
- Débit de propane: 1 sccm, soit 10⁻⁴ atm
- Gaz vecteur : Ar
- Épaisseur maxi des couches VLS obtenues : ~ 900 nm pour un diamètre de cuvette Ø 920 µm

À ce stade, en l'absence d'autre critère discriminant, les vitesses de croissance élevées obtenues sous Ar étaient préférées. Cependant, la morphologie des couches VLS obtenues dans ces conditions ne permettait pas d'obtenir une qualité cristalline uniforme et exempte de microcavités sur la surface des couches épitaxiées.

D'autre part, on ne pouvait obtenir un comportement électrique typique de jonction p-n sur 4H-SiC (seuil > 2,5 V en conduction directe) sans procéder à un recuit post-croissance à haute température (~ 1700 °C) [161]. En effet, le comportement électrique systématiquement observé était celui d'un contact de barrière Schottky ou d'une hétérojonction.

Ce résultat suggérait soit la présence d'inclusions de composés métalliques ou semiconducteurs hétérogènes (hétérotypes du SiC, par exemple 3C-SiC) au niveau de la jonction p-n, soit la génération de filaments à partir du dépôt métallique réalisé sur la couche VLS, traversant la couche p⁺ pendant le recuit RTA du contact réalisé vers 800 °C, favorisée par la présence des microcavités / cheminées dans les couches SiC épitaxiées par VLS.

Un important travail d'approfondissement et d'optimisation de la qualité cristalline de l'homoépitaxie VLS localisé de 4H-SiC dopé p⁺⁺ était donc nécessaire pour rendre les couches épitaxiales VLS conformes aux exigences de l'électronique de puissance.

2. Développement et optimisation des procédés technologiques de fabrication

Les échantillons et composants étudiés au cours de ce travail de thèse ont été réalisés au sein de la plateforme technologique NANOLYON de l'Institut des Nanotechnologies de Lyon (INL, UMR 5270), implantée sur le site de l'École Centrale Lyon à Écully et Lyon Tech de la Doua. Sur cette plateforme, depuis une dizaine d'années, les laboratoires AMPÈRE et LMI s'impliquent directement, avec son personnel, investissent dans l'achat de nouveaux équipements, et participent au fonctionnement à travers leurs projets.

2.1. Structure du démonstrateur diode p⁺/n⁻ et optimisation du processus de fabrication

La structure finale du démonstrateur diode p⁺/n⁻ est représentée en coupe sur la [Figure 2.9](#).

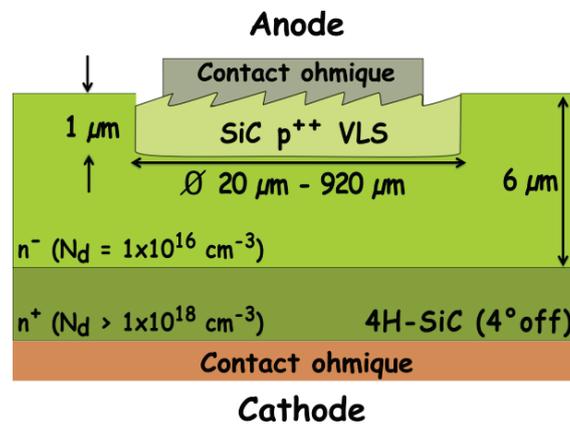


Figure 2.9 : Vue en coupe de la structure du démonstrateur p-n final

Pour fabriquer ces démonstrateurs, nous avons eu recours aux principaux procédés élémentaires de la micro-électronique : nettoyage, dépôt de couches métalliques par évaporation ou pulvérisation cathodique, dépôt de couche diélectrique, dopage (par épitaxie dans notre cas), gravure, et lithographie. Certaines briques technologiques ont fait l'objet d'optimisations spécifiques.

La séquence des opérations correspondant au cycle de fabrication de la diode p-n finale que nous avons adopté, décrite du substrat de départ jusqu'au composant démonstrateur final, est présentée sur la [Figure 2.10](#). Pour plusieurs étapes de ce cycle, des travaux d'optimisation ont été nécessaires. Par exemple, un procédé de gravure du SiC par plasma ICP avec masque en résine a été développé spécifiquement pour localiser les cuvettes avant épitaxie VLS. Ce développement a été mis en œuvre dans le but de limiter les risques de pollution ou dégradation au niveau de la surface où s'effectue la nucléation initiale de l'épitaxie et où se localise la jonction p-n. Ces optimisations ont été menées de manière systématique, étape par étape, avec des validations intermédiaires, en partant de la préparation du substrat et en progressant jusqu'à la caractérisation de composant démonstrateur final.

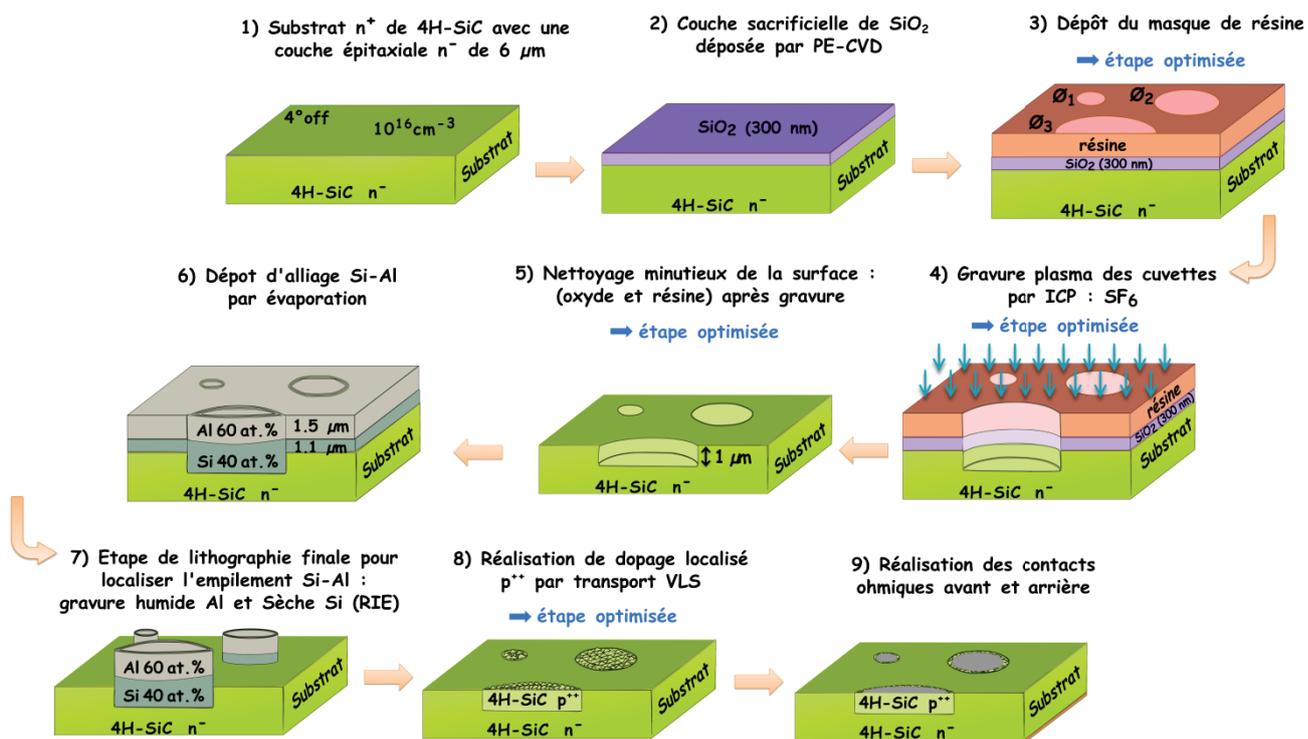


Figure 2.10 : Cycle de fabrication du démonstrateur diode p^+/n^-

Le diagramme synoptique de la Figure 2.11 illustre le protocole global du processus d'optimisation mis en place pour aboutir à la fabrication de jonctions p-n puis à la réalisation de composants diodes p-n, démonstrateurs de la qualité du matériau épitaxié et de l'interface p-n.

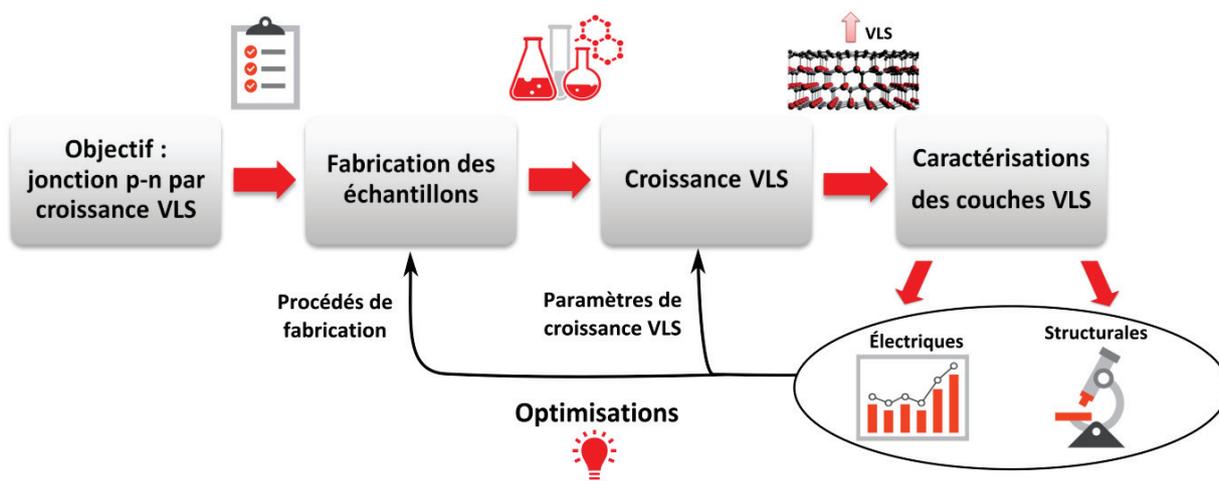


Figure 2.11 : Illustration des différentes étapes expérimentales intervenant dans le processus de fabrication de jonctions p^+/n^-

2.2. Présentation des substrats utilisés

Pour accélérer le démarrage de nos travaux, nous avons commencé nos études d'optimisation de la gravure des cuvettes et de l'épitaxie VLS sur des substrats n^+ fournis par Sicrystal, sans épitaxie, à surface (0001-Si) désorientée de 8° , disponibles dans les réserves des laboratoires LMI et AMPÈRE.

Pour le cœur de nos études, la société ST Microelectronics nous a fourni trois 3 plaques « standard » de 4H-SiC fabriquées par CREE, de 100 mm de diamètre (~ 4 pouces) orientées 4° off, de $350 \mu\text{m}$ d'épaisseur, polies sur les deux faces, avec un empilement de couches épitaxiales sur la face Si composé d'un « buffer » n^+ de $0,5 \mu\text{m}$ dopé à plus 10^{18}cm^{-3} suivi d'une couche épitaxiale n^- de $6 \mu\text{m}$ dopée vers $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ (Figure 2.12). Cet empilement correspond à celui qui est utilisé industriellement pour la fabrication de redresseurs de la gamme 600 V, ce qui signifie qu'il existe des procédés industriels stabilisés pour fabriquer des redresseurs Schottky avec une tenue en tension de 600 V à partir de telles plaques. Le prix « catalogue » d'une telle tranche épitaxiale se situe entre 1000 et 1500 Euros.

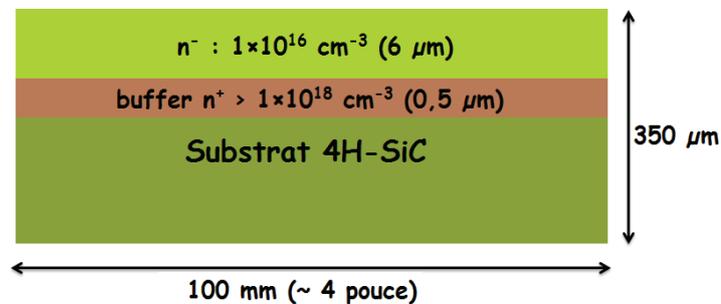


Figure 2.12 : Caractéristiques des plaques épitaxiales 4H-SiC

Pour les études d'optimisation des étapes élémentaires, à cause du coût élevé du matériau de départ et de la limitation en dimensions du porte-substrat du réacteur VLS, nous avons travaillé sur des échantillons de $10 \times 10 \text{mm}^2$ obtenus à partir de la tranche de départ par sciage avec une lame de SiC rotative (Scie DISCO DAD3220).

2.3. Étape préliminaire de protection des surfaces

Avant de commencer la découpe de la plaque, une première étape de préparation de la surface est réalisée en vue de la protéger des pollutions et contaminations.

2.3.1. Nettoyage chimique

L'étape de nettoyage est une partie essentielle dans les procédés de fabrication technologique, et se répète à différents moments tout au long du processus d'élaboration des composants électroniques. Le recours au nettoyage chimique des échantillons est systématique avant tout démarrage de procédé technologique, et entre deux étapes technologiques pour toute préparation de surface. Les mélanges chimiques utilisés pour les nettoyages des surfaces sont habituellement des mélanges acides ou basiques, réalisées à partir de solutions commerciales de haute pureté développées pour l'industrie de la microélectronique.

Le processus de fabrication sur nos échantillons commence donc par une première phase de nettoyage chimique des plaques de 4H-SiC, qui consiste à éliminer les éventuelles contaminations organiques. La plaque est plongée dans un bain d'acétone, puis rincée à l'éthanol. Une désoxydation (~ 3 min) est ensuite réalisée pour retirer l'oxyde natif à l'aide d'une solution commerciale de « *Buffer Oxide Etch* » (BOE) qui est une solution d'acide fluorhydrique tamponnée. Cette phase se termine par un rinçage à l'eau désionisée (~ 5 min).

2.3.2. Dépôt d'un oxyde sacrificiel par PE-CVD et découpe

Afin de protéger la surface de la plaque contre les agressions mécaniques durant la phase de découpe, une couche de silice SiO₂ sacrificielle (~ 300 nm) est déposée par PE-CVD sur toute la surface du substrat. Cette couche de silice protectrice est également utilisée pour l'étape de gravure des cuvettes. Ce point sera détaillé dans la section suivante.

Les paramètres de dépôts utilisés pour le dépôt PE-CVD sont résumés dans le [Tableau 2.2](#).

Tableau 2.2 : Paramètres du dépôt des 300 nm de silice sacrificielle, réalisé par PE-CVD

Pression	Gaz utilisés	Puissance	Température	Vitesse de dépôt	Durée
1 Torr	SiH ₄ : 100 sccm (à 5 % dans Ar) N ₂ O : 420 sccm	20 W	250°C	60 nm/min	5 min

Une fois la couche de silice déposée, on procède à la découpe de la plaque. Le plan de découpe retenu permet d'obtenir 16 échantillons au total, avec des dimensions assurant une certaine aisance dans leur manipulation lors des étapes technologiques sur la plateforme Nanolyon, adaptée en général aux échantillons de petites tailles (~ 50 mm max).

Chacun de ces morceaux de wafer ainsi découpés, sert à préparer un lot d'échantillons plus petits en vue de l'étude de la croissance VLS ([Figure 2.13](#)).

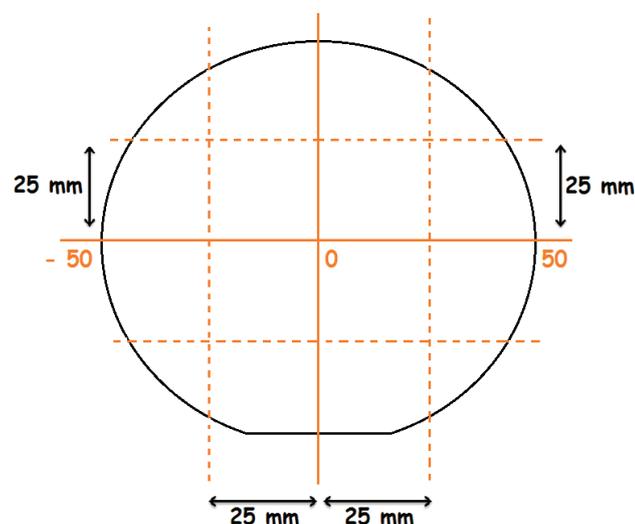


Figure 2.13 : Représentation du plan de découpe des wafers 4H-SiC

2.4. Gravure du 4H-SiC pour la localisation des cuvettes

En raison de l'inertie chimique exceptionnelle du SiC, le recours à la gravure sèche par plasma est indispensable pour la réalisation des cuvettes. Les principaux enjeux correspondants se situent aux niveaux de la minimisation de la rugosité en fond de gravure et de l'élimination du micro-masquage, qui peut parfois intervenir lorsque l'on utilise un masque métallique. La qualité du fond de gravure est primordiale car c'est sur cette surface gravée que va être réalisée la nucléation de la croissance épitaxiale VLS et c'est aussi cette surface qui va constituer le plan de jonction de la diode pn, lieux de multiples vulnérabilités vis-à-vis des performances du composant.

Pour obtenir une morphologie de croissance VLS satisfaisante, nous avons dû optimiser spécifiquement cette brique technologique. C'est la raison pour laquelle le paragraphe dédié à cette étape technologique est plus développé que les autres et rentre plus dans les détails technologiques de la gravure plasma du SiC. L'élaboration de gravures localisées dans l'échantillon nécessite l'emploi d'un masque de gravure qui recouvre les zones que l'on ne souhaite pas graver. Ce masque doit être constitué d'un matériau dont la vitesse de gravure soit aussi faible que possible, afin d'obtenir un rapport de sélectivité favorable, ou au moins acceptable. Les matériaux de masquage les plus utilisés pour graver SiC sont des couches métalliques (Ni, Cr, Al) [162-164], des couches minces d'isolant inorganique amorphe, le plus souvent SiO₂ [165, 166], ou encore des polymères [162, 163]. À l'issue de l'étape de gravure, le masque est généralement retiré par une attaque chimique par voie humide.

Pour obtenir le profil de gravure souhaité (profondeur, isotropie, rugosité, résolution), les paramètres que l'on peut faire varier sont, d'une part, ceux du plasma (nature et pressions partielles des gaz utilisés, puissance électromagnétique et pression appliquées au sein du réacteur). Et d'autre part, la nature du matériau de masquage. La topologie et la géométrie du réacteur de gravure ont également une importance décisive, notamment pour ce qui concerne le mode de couplage entre la source radiofréquence, le plasma et la polarisation du porte-substrat. Nous avons été amenés à expérimenter les deux topologies les plus utilisées : celle à couplage capacitif (CCP = Capacitively Coupled Plasma) et celle à couplage inductif (ICP = Inductively Coupled Plasma).

2.4.1. Principe de la gravure RIE

La gravure par RIE (pour Reactive Ion Etching) est une technique de gravure sèche utilisant un plasma. Les plasmas RIE sont généralement créés à basse pression (entre 1 et 200 mTorr) par application d'un champ électromagnétique intense dans un mélange gazeux, judicieusement choisi pour contenir des espèces moléculaires ou atomiques primaires. Le craquage de ces espèces par le plasma va produire des espèces secondaires très réactives (ions, radicaux), qui vont provoquer une gravure chimique et physique de la surface du substrat.

Les espèces chargées positivement sont accélérées vers la cathode (potentiel négatif) où est placé l'échantillon à graver. Pour favoriser le caractère physique et anisotrope de la gravure, on peut soit augmenter le champ électrique d'accélération de ces espèces ionisées, soit augmenter leur libre parcours moyen en travaillant à plus basse pression. La gravure RIE combine donc des mécanismes de gravure « chimique » et « physique ».

La composante « physique » de la gravure RIE se caractérise par l'action d'un bombardement ionique de la surface à graver. Les ions accélérés par le champ électrique acquièrent une énergie cinétique suffisante, typiquement entre quelques 10 eV et quelques 100 eV, qui leur permet d'arracher, par collision « mécanique », des atomes de la surface du substrat. Lors d'une gravure masquée sans consommation du masque, ce mode de gravure tend à produire des profils fortement anisotropes, et à modifier la stœchiométrie des surfaces gravées. Ces modifications de composition chimique de la surface du matériau peuvent nuire aux performances des composants. Par ailleurs, les caractéristiques du matériau proche de la surface peuvent aussi être modifiées par création de défauts cristallins dus aux déplacements atomiques et par introduction, dans le cristal semiconducteur, de certains des éléments constitutifs du gaz, par un phénomène d'implantation ionique similaire à celui exploité dans les procédés classiques d'implantation ionique.

La composante « chimique » de la gravure RIE se caractérise par l'adsorption réactive, en surface du matériau à graver, d'espèces chimiques présentes dans le plasma. Les réactions entre ces espèces et celles du substrat forment des produits de gravure volatiles qui finissent par être désorbés, ce qui enlève de la matière à la surface du matériau à graver.

Les profils de gravure sont alors essentiellement isotropes, ce qui peut engendrer une sous-gravure sous le matériau de masquage et une déformation des motifs réalisés par rapport à ceux définis sur le masque. Dans ce type de gravure « chimique », l'énergie cinétique des espèces chargées du plasma est plus faible et la surface des matériaux à graver est beaucoup moins endommagée.

En optimisant les paramètres contrôlant la gravure (débit, pression, puissance, tension de polarisation de substrat), et par une combinaison judicieuse des deux types de mécanismes, on peut aboutir à des profils de gravure anisotropes impactant faiblement la stœchiométrie ainsi que la rugosité des surfaces gravées.

2.4.2. Configuration à Couplage Capacitif (CCP)

Dans la configuration CCP, historiquement la plus ancienne, représentée schématiquement sur la [Figure 2.14](#), l'échantillon à graver est placé sur une des deux électrodes d'un condensateur alimenté par un générateur radiofréquence. Une forte différence de potentiel est créée entre les deux électrodes (anode et cathode). Elle permet d'entretenir un champ électrique très intense, croissant avec la puissance radiofréquence injectée dans le plasma.

Cette configuration a l'avantage de la simplicité au niveau de sa structure. Les réacteurs RIE CCP sont moins onéreux que les réacteurs ICP. Une faiblesse de la configuration CCP réside dans le fait qu'un seul et même paramètre : la puissance radiofréquence injectée, régit à la fois la densité ionique et l'énergie cinétique des ions. La densité ionique est limitée à des valeurs de l'ordre de 10^{11} ions/cm³.

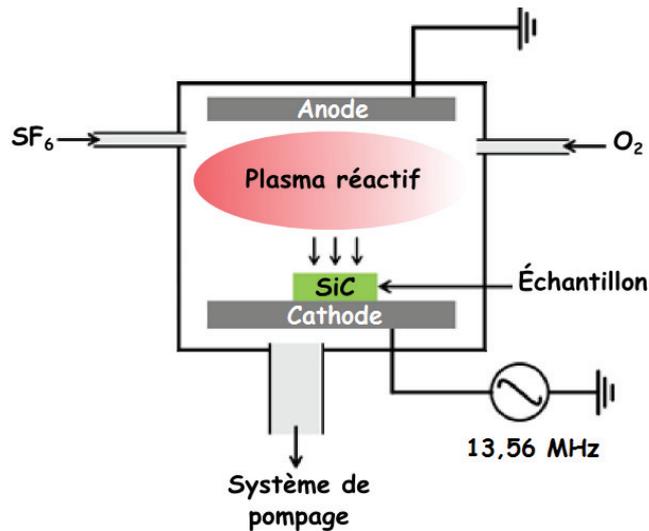


Figure 2.14 : Représentation schématique de la structure d'un bâti de gravure RIE à couplage capacitif

2.4.3. Principe de la gravure ICP

Dans la configuration ICP, schématisée sur **Figure 2.15**, c'est un solénoïde inducteur qui assure l'injection de la puissance radiofréquence dans le plasma, confiné dans une enceinte diélectrique. Le champ magnétique créé par le solénoïde confine les espèces réactives au centre de l'enceinte, tout en générant un plasma de forte densité.

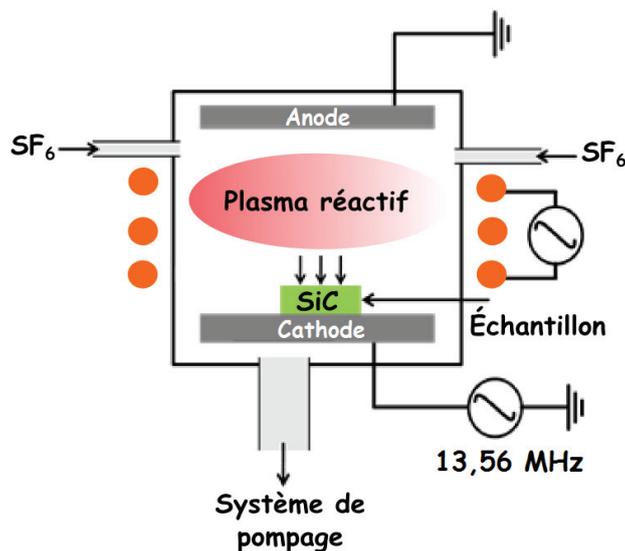


Figure 2.15 : Représentation schématique de la structure d'un bâti de gravure RIE à couplage inductif

La densité ionique peut être plus élevée que pour la configuration CCP, elle peut atteindre 10^{13} ions/cm³. Par ailleurs, grâce à l'isolation galvanique entre le solénoïde et le porte substrat, on peut appliquer un champ électrique supplémentaire dans le plasma et contrôler ainsi l'énergie cinétique des ions qui bombardent la surface de l'échantillon. Au total, on peut obtenir des gravures plus rapides et/ou qui dégradent moins la surface de l'échantillon. C'est la voie que nous avons choisie.

2.5. Masque de gravure

Lors des premières études exploratoires sur l'épithaxie localisée en configuration enterrée [143], le procédé technologique retenu pour localiser les cuvettes de 1 μm de profondeur faisait appel à une gravure plasma RIE CCP et à un masque métallique à base Si/Ni/Ti/SiC, réalisé par lift-off [167]. Nous allons voir, dans la suite, que les inconvénients liés à l'utilisation de ce type de masque nous ont conduits à développer comme solution alternative un masque en résine polymère.

2.5.1. Résultats avec un masque métallique Si/Ni/Ti/SiC

Le schéma de la Figure 2.16 suivant résume les étapes technologiques successives du processus de gravure existant avant nos travaux, de la confection du masque métallique jusqu'à la gravure des cuvettes.

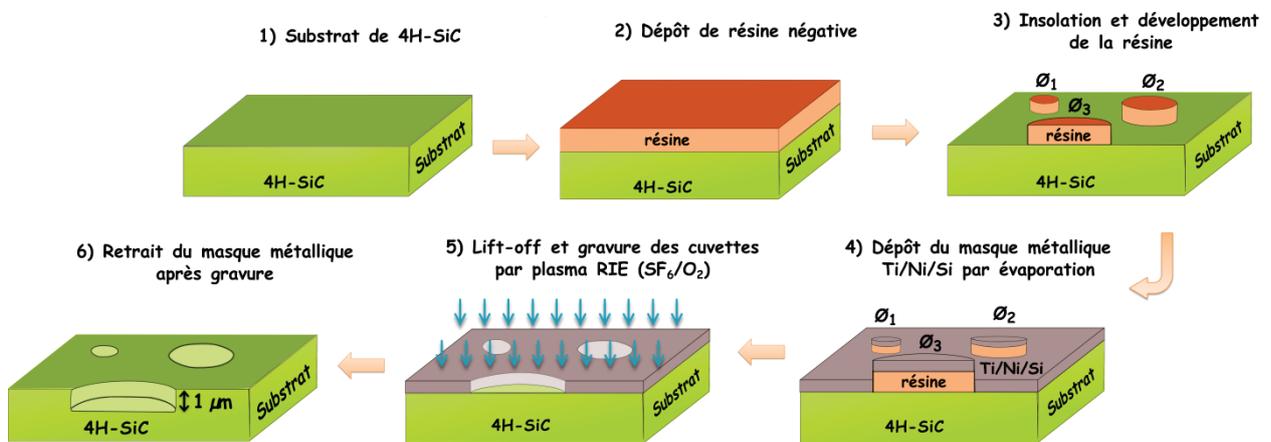


Figure 2.16 : Illustration des étapes technologiques du processus de gravure des cuvettes avec un masque métallique Si/Ni/Ti/SiC

Le procédé de fabrication du masque métallique commence par le dépôt d'une résine photosensible négative (dans notre cas, la résine AZ 5214 E du fabricant *Clariant Corporation*). Ensuite, un dépôt métallique est réalisé par évaporation. Le dépôt est constitué d'un empilement tri-couche à base de Si (150 nm)/Ni (150 nm)/Ti (5 nm)/SiC. Une opération d'exfoliation ou « lift-off » est alors réalisée et vient terminer la confection du masque de gravure. La gravure des cuvettes se fait à l'aide d'un plasma RIE CCP. Le gaz classiquement utilisé pour la gravure du SiC est un mélange d'hexafluorure de soufre (SF_6) et de dioxygène (O_2).

Pour rappel, les conditions de gravure utilisées aux cours des études antérieures (Tableau 2.3) [143] avaient été établies lors de précédents travaux menés par le laboratoire AMPÈRE [163]. Cette recette technologique permet de graver des motifs avec des géométries très variables, avec un résultat de gravure de relativement bonne qualité : flancs de gravure verticaux, fond de gravure présentant une très faible rugosité, sans micro-masquage.

Tableau 2.3 : Paramètres de gravure des cuvettes SiC de 1 μm de profondeur par plasma RIE

Phase gazeuse	Pression	Puissance	Tension d'autopolarisation	Vitesse de gravure	Temps de gravure
SF ₆ : 25 sccm O ₂ : 6,7 sccm	60 mTorr	250 W	300 V	~ 250 nm/min	5 min

2.5.2. Remise en cause du masque de gravure métallique et de la gravure RIE

Les caractérisations courant-tension réalisées sur des diodes à couche p⁺⁺ VLS épitaxiée dans des cuvettes gravées en utilisant un masque métallique, ont systématiquement montré un comportement en direct de type Schottky (seuil en tension ~ 1,5 V) à la place de celui d'une jonction p-n (seuil en tension ~ 2,5 – 3 V attendue pour le 4H-SiC) [161]. Un recuit à haute température était alors nécessaire pour pouvoir observer, dans certains cas, un comportement p-n normal (seuil en tension ~ 3 V).

Le choix d'un masque métallique pour localiser les cuvettes à graver a alors été remis en cause du fait du risque accru de pollution de la surface des échantillons, pouvant résulter de l'utilisation de ce type de masque pendant l'étape de gravure. Par la même occasion, le choix de la configuration du plasma a également été remis en question, du fait de la disponibilité nouvelle de la configuration ICP.

Nous avons également soupçonné une pollution supplémentaire possible par implantation d'espèces dans le cristal lors de la gravure RIE du SiC. En effet, le matériau SiC étant un matériau à liaisons particulièrement fortes, il faut injecter de fortes puissances dans le plasma pour obtenir des vitesses de gravures acceptables, au moins de l'ordre du micromètre par heure. Pour de telles puissances radiofréquence injectées, l'énergie cinétique moyenne des ions est importante et il peut se produire une implantation du fluor et/ou de l'Oxygène dans le SiC, au niveau du fond de gravure [168]. Le laboratoire AMPÈRE a montré que ces éléments implantés dans le 4H-SiC lors d'une gravure RIE, peuvent induire des charges qui modifient le comportement électrique des composants [168]. Dans notre cas, la barrière de jonction entre le SiC p⁺⁺ déposé par VLS et le SiC n⁻ du substrat peut être altérée. Par exemple, on peut imaginer la génération de phases Al₂O₃ ou AlF₃ ou encore d'oxycarbures d'Aluminium lors de la croissance VLS ultérieure vers 1100 °C, réalisée dans des cuvettes gravées par RIE. En effet, une fraction de monocouche suffirait à induire un décalage important de potentiel de barrière.

En appui à ces craintes, le laboratoire AMPÈRE a analysé l'impact de la gravure RIE sur les performances de structures MESA pour des composants 4H-SiC. Des analyses XPS [168] avaient effectivement montré une contamination des surfaces gravées par des atomes d'Oxygène et de fluor, sur une profondeur de 20 nm environ. Il se trouve que les gravures de ces structures MESA ont été réalisées dans conditions expérimentales proches et au sein du même bâti de gravure RIE (Tableau 2.3), que les gravures de cuvettes réalisées avec le masque métallique Si/Ni/Ti/SiC présentées dans le paragraphe précédent.

Pour toutes ces raisons, nous avons choisi de changer à la fois de matériau de masquage et de configuration de plasma pour la gravure des cuvettes. Pour le masquage, notre choix s'est orienté vers une résine photosensible épaisse et adaptée à la gravure par plasma. Cette solution présente de nombreux avantages de principe, dont celui de la simplicité de mise en œuvre, résultant de la possibilité de réaliser des motifs par une simple opération de lithographie avec insolation de la résine et révélation. Par ailleurs, nous avons opté pour un procédé de gravure plasma qui met en jeu des espèces chargées à énergies cinétiques beaucoup plus faibles que celles utilisées jusqu'alors, ce qui nous a amené à abandonner le bâti RIE CCP pour nous investir sur un bâti de type ICP (Cf. § 2.4.3).

2.5.3. Développement et optimisation d'un masque alternatif en résine photosensible

Nos travaux ont donc débuté par la conception d'un masque de gravure en résine. Le choix s'est orienté vers une résine positive, de la marque *Micro Resist Technology*, dénommée ma-P 1240 [169], conçue pour résister à l'exposition d'un plasma. Le masque est réalisé à l'aide d'une unique étape de lithographie UV classique.

L'optimisation a porté sur les principaux paramètres de la lithographie : épaisseur de la résine, durée de l'insolation, temps de développement, ainsi que sur les durées de recuit de la résine avant et après insolation. L'objectif a été de pouvoir réaliser des motifs avec des dimensions de quelques micromètres, correspondant aux plus petits motifs définis pour les applications visées. Pour la majorité des cuvettes que nous avons utilisées pour les études de croissance VLS, le diamètre minimum était de 170 μm , ce qui nous laissait une marge importante. Les structures de composant envisagées comprenant les cuvettes les plus petites sont des structures JBS, pour lesquelles les dimensions de cuvettes optimales se situent au-dessous de 5 μm , dimensions minimales sur lesquelles se sont fixés nos objectifs. Le masque de gravure en résine a ensuite été soumis à un plasma ICP, avec optimisation de la durée de gravure, de la puissance et de la pression du plasma, dans le but d'aboutir à des motifs gravés dans SiC équivalents à ceux obtenus avec un masque métallique à base de Si/Ni/Ti/SiC précédemment utilisé.

2.5.4. Confection du masque de gravure en résine photosensible

Le schéma de la [Figure 2.17](#) suivant résume les étapes technologiques par ordre chronologique de la confection du masque en résine jusqu'à la gravure des cuvettes. La résine est déposée sur une couche de silice, elle-même déposée par PE-CVD.

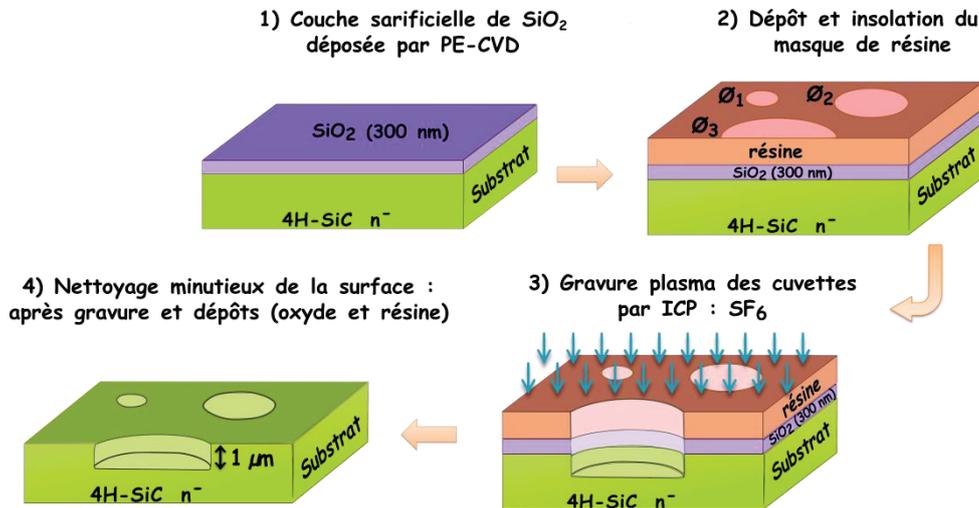


Figure 2.17 : Illustration des étapes technologiques de gravure des cuvettes avec un masque en résine

Le procédé de fabrication du masque de gravure en résine débute par le dépôt d'un promoteur d'adhérence (primer) afin de faciliter l'adhésion de la résine sur la couche de silice. En effet, nous avons conservé la couche de silice protectrice durant l'étape de confection du masque en résine pour limiter le contact de cette dernière avec la surface du SiC, et ainsi réduire les risques de pollution. Ce premier dépôt est suivi de l'étalement de la résine positive ma-P 1240, avec pour objectif d'avoir une épaisseur de résine de 4 µm, épaisseur optimale préconisée par le fournisseur. Une fois la résine développée, les échantillons sont trempés durant 30 s dans du BOE afin de graver par voie humide la couche de silice qui se trouve au niveau des cuvettes.

Les premiers tests de gravure ont été réalisés par un plasma RIE CCP dans un bâti Alcatel Nextral NE 110, déployant une puissance maximale de 300 W, avec une pression de travail variant de 10 à 100 mTorr. Les tentatives d'optimisation de la puissance et de la pression de gravure n'ont pas permis d'éviter que la résine ressorte systématiquement carbonisée. En effet, la plage de variation des paramètres accessibles n'a pas abouti à un procédé de gravure plasma RIE CCP suffisamment « doux » pour obtenir des résultats de gravure satisfaisants. Ce qui a conforté notre choix d'évolution vers un plasma de type ICP.

Le développement de la recette de gravure s'est donc poursuivi dans un bâti de gravure ICP de la marque ETREM. Le gaz précurseur utilisé pour la gravure du SiC est l'hexafluorure de soufre (SF₆). La mise au point d'un plasma « très doux » a permis d'atteindre les objectifs fixés préalablement, à savoir une profondeur de gravure de 1 µm, avec une qualité de gravure équivalente à celle obtenue avec un masque métallique (flancs de gravures verticaux, faible rugosité, absence de micro-masquage).

Afin de ne pas carboniser la résine, nous avons remarqué empiriquement, qu'il était plus favorable de réaliser 4 fois 30 minutes de gravure, en éteignant le plasma entre deux sessions de 30 min, plutôt que de procéder à une seule session de gravure de 2 h.

Ceci est sûrement dû à l'échauffement du bâti lorsqu'il est utilisé sur une longue période, échauffement qui favorise la détérioration de la résine. Le système de refroidissement du porte-substrat n'est malheureusement pas efficace sur ce réacteur ICP, à cause très probablement d'un problème de transfert sous vide dans ce bâti.

Le **Tableau 2.4** résume les conditions de gravure optimales définies pour la gravure ICP au SF₆ des cuvettes de SiC. Avec ces conditions, nous avons obtenu une vitesse de gravure correspondant à environ 17 nm/min, ce qui représente une vitesse de gravure 15 fois moins rapide que celle mesurée en RIE CCP, avec la recette du **Tableau 2.3**. Cette faible vitesse de gravure s'explique par la faible puissance et la faible tension de polarisation utilisées, qui rendent les espèces réactives du plasma moins énergétiques et favorisent la gravure par mécanisme chimique. Nous avons choisi de privilégier une gravure douce minimisant les risques de pollution, au détriment de la vitesse de gravure.

Tableau 2.4 : Paramètres de gravure ICP optimaux établis pour la gravure des cuvettes SiC de 1 µm de profondeur avec un masque de résine d'une épaisseur de 4 µm

Phase gazeuse	Pression	Puissance RF1	Tension de polarisation RF2	Vitesse de gravure	Temps de gravure
SF ₆ : 50 sccm	10 mTorr	50 W	50 V	~ 17 nm/min	30 min (x 4)

2.5.5. Retrait du masque et nettoyage des surfaces après gravure

Après l'étape de gravure des caissons, un nettoyage minutieux de la surface des échantillons est réalisé pour retirer le masque de résine et la couche d'oxyde sacrificielle. Ce nettoyage est d'autant plus rigoureux qu'il précède directement l'étape de dépôt de l'empilement Si-Al qui constitue la phase liquide du procédé VLS.

Cette étape est donc cruciale dans notre processus de fabrication des échantillons, car elle sert à la fois de nettoyage pour le démarrage de la croissance VLS et de préparation de la future jonction p-n. Ce sont les raisons pour lesquelles tous les échantillons ont été soigneusement nettoyés avec des procédés chimiques inspirés de ceux utilisés pour nettoyer le Silicium [170]. Ces différentes étapes sont résumées dans le **Tableau 2.5**.

Tableau 2.5 : Procédé de nettoyage post-gravure des échantillons 4H-SiC

Étape	Fonction	Solution et concentration	Durée et température
Acétone Rinçage	Retrait du masque en résine organique	Solutions commerciales Éthanol	15 min à 40 °C 10 min à 40 °C
CARO (x 2) Rinçage	éliminer les particules organiques et métalliques	H ₂ SO ₄ : H ₂ O ₂ (2:1) Eau désionisée	10 min à 100 °C 5 min à 25 °C
RCA₁ Rinçage	Enlever les particules organiques	NH ₄ OH : H ₂ O ₂ : H ₂ O (1:1:6) Eau désionisée	10 min à 70 °C 5 min à 25 °C
RCA₂ Rinçage	Enlever les particules métalliques lourdes	HCl : H ₂ O ₂ : H ₂ O (1:1:5) Eau désionisée	10 min à 70 °C 5 min à 25 °C
BOE Rinçage	Retrait de l'oxyde natif SiO ₂	BOE (tampon NH ₄ F/HF) Eau désionisée	5 min à 25 °C 5 min à 25 °C

Après le retrait du masque de gravure en résine dans un bain d'acétone légèrement chauffé (~ 40 °C), en présence d'agitation par ultrasons, le rinçage des échantillons est effectué dans l'éthanol dans les mêmes conditions. L'étape suivante met en œuvre une solution CARO (H₂SO₄ : H₂O₂) qui a pour but d'éliminer les résidus organiques et métalliques de la surface. L'échantillon y est plongé au moins deux fois. Ensuite, les échantillons subissent un nettoyage « RCA » qui consiste à plonger l'échantillon successivement dans deux solutions différentes chauffées à 70 °C [171]. La solution RCA₁, à base d'ammoniaque et de H₂O₂, est nécessaire pour enlever les particules organiques, alors que la solution RCA₂, composée d'acide chlorhydrique et de H₂O₂ élimine les dernières traces de métaux. Le nettoyage des échantillons se termine par un bain de BOE afin d'éliminer l'oxyde SiO₂ formé lors des étapes précédentes. À ce stade, la surface des échantillons ainsi nettoyée selon cette procédure, est prête pour le dépôt des alliages métalliques. Un aperçu de l'aspect de surfaces SiC gravées observées par imagerie MEB, après retrait du masque de gravure en résine et nettoyage rigoureux des échantillons, est présenté sur la **Figure 2.18**.

Du point de vue de l'aspect visible au MEB, les géométries sont équivalentes à celles obtenues jusqu'à présent avec un masque de gravure métallique, caractérisées par des flancs de gravures relativement verticaux, avec des fonds de gravure présentant une très faible rugosité, sans micro-masquage, ce qui est en ligne avec l'objectif de départ. Par ailleurs, des mesures très exhaustives de la rugosité moyenne des fonds de gravure des cuvettes ont systématiquement été effectuées à l'aide d'un profilomètre mécanique à stylet (Cf. § 4.1.3).

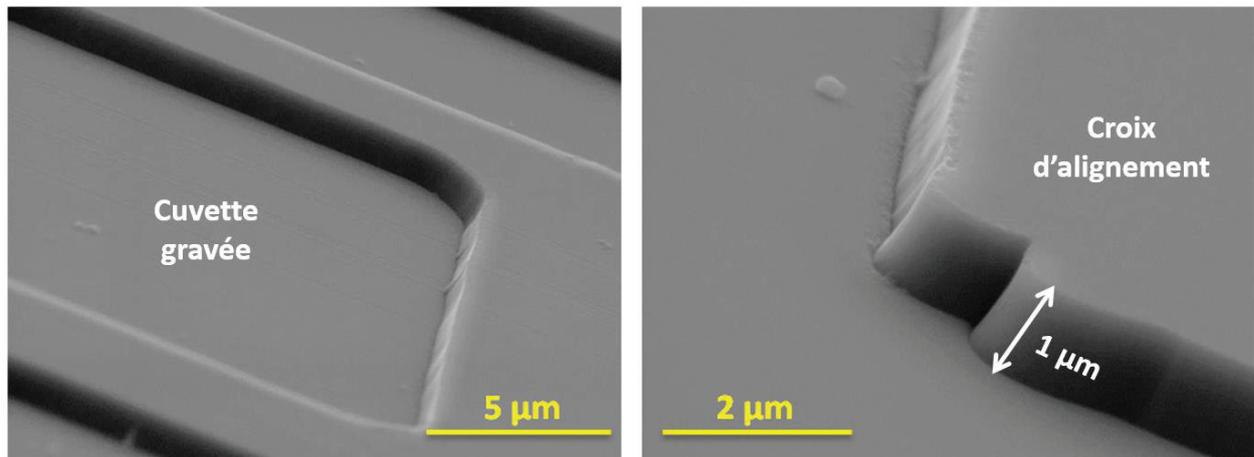


Figure 2.18 : Surfaces SiC après gravure ICP utilisant un masque de résine et après nettoyage

Des valeurs de rugosité moyenne comprises entre 5 nm et 10 nm ont été mesurées. Elles sont compatibles avec les objectifs visés pour les ondulations du front de croissance VLS initial ou de la jonction p-n finale.

2.6. Techniques de dépôt des alliages Si-Al

Au cours de l'élaboration des échantillons, pour déposer les empilements Al-Si, nous avons eu recours à différentes techniques de dépôt. Les principales méthodes employées ont été l'évaporation par faisceau d'électrons (e-beam) (pour la majorité des cas), et la pulvérisation cathodique (sputtering). Plus ponctuellement, nous avons utilisé la CVD pour le dépôt de Si.

Nous verrons au **Chapitre 3** que nous avons été amenés à réaliser des combinaisons de techniques de dépôt en fonction des résultats obtenus et de la disponibilité de certains bâtis au cours de l'élaboration de certains lots d'échantillons. A priori, nous n'avions anticipé aucune influence de la méthode de dépôt des couches de l'empilement Al-Si sur l'épitaxie VLS, dans la mesure où l'alliage déposé était amené à fondre pour ensuite constituer la phase liquide. Nous verrons dans le Chapitre suivant qu'il n'en a rien été, et qu'en particulier il nous a été impossible d'obtenir des résultats de croissance satisfaisants avec des couches de Silicium déposées par pulvérisation cathodique. Des tendances allant dans ce sens avaient déjà été observées au cours des investigations précédentes [143].

Le bâti d'évaporation par faisceau d'électrons (canon e-beam) disponible sur la plateforme NanoLyon (**Figure 2.19.b**) est un équipement Leybold qui fonctionne sous vide secondaire (pompage cryogénique), avec un vide limite dans la chambre de l'ordre 10^{-7} mbar. Dans ces conditions, les vitesses de dépôt des différents métaux varient entre $1,3 \text{ \AA/s}$ et 12 \AA/s , avec une pression maintenue, au cours des dépôts, entre 10^{-7} mbar et 10^{-6} mbar.

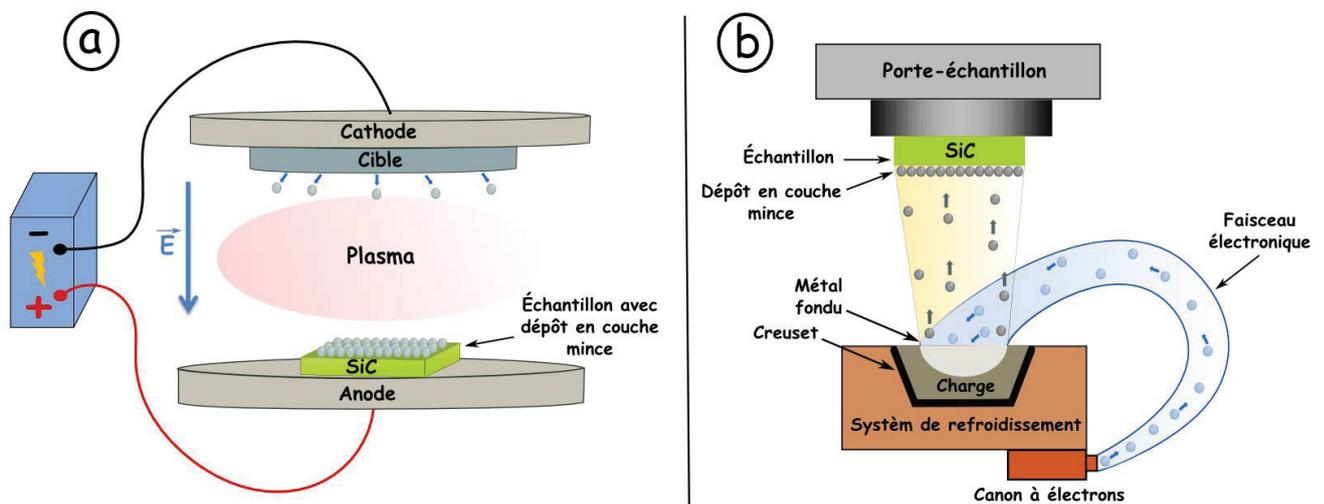


Figure 2.19 : Représentation schématique des principes des dispositifs de dépôt utilisés :
(a) pulvérisation cathodique et (b) Système d'évaporation par faisceau d'électronique

L'évaporation est réalisée par la focalisation d'un faisceau d'électrons sur un creuset contenant le matériau à déposer. Sous l'effet de l'élévation de température, il se produit une fusion puis une évaporation de ce matériau (**Figure 2.19.b**). Généralement les vitesses de dépôt sont plus importantes par pulvérisation cathodique. Pour la réalisation de dépôts épais, comme c'est le cas dans notre étude, il était donc préférable a priori d'avoir recours à cette technique, qui, par ailleurs, est plus rapide à mettre en œuvre sur la plate-forme Nanolyon grâce à la présence d'un SAS d'introduction des échantillons sur l'équipement Alliance Concept AC450. La pulvérisation cathodique consiste à bombarder un matériau cible par des ions issus d'un plasma (**Figure 2.19.a**). Ce bombardement induit une pulvérisation du matériau, qui vient ensuite se déposer sur l'échantillon placé dans la chambre, en face de la cible. Le montage de pulvérisation cathodique est analogue à un système de gravure plasma « inversé ». Pour les dépôts de Silicium et d'Aluminium, suffisamment conducteurs, le plasma est généré par un courant continu (mode DC). Dans le cas d'une cible plus isolante, il est nécessaire de recourir à un générateur RF.

Pour favoriser le mouillage de l'alliage liquide au contact du SiC, c'est le Silicium qui est d'abord déposé sur le SiC, avant l'Aluminium [155]. Dans le cas d'un alliage binaire Si-Al, les épaisseurs déposées ont été le plus souvent de 1,2 μm et 1,5 μm respectivement. Ces quantités, après fusion, correspondent à un alliage contenant 40 % de Si (§ 1.5.4). La teneur dans l'alliage Si-Al est un paramètre que nous avons été amenés à faire évoluer dans le processus d'optimisation de l'épitaxie VLS, comme discuté dans le chapitre suivant.

2.7. Localisation des couches d'alliages Si-Al

Après l'étape de dépôt des couches Si-Al, vient l'étape de la localisation de cet empilement au niveau des cuvettes précédemment gravées dans le SiC. Deux méthodes différentes de localisation ont été explorées.

La première méthode, développée précédemment (**Figure 2.20.a**), consiste à déposer, sur toute la surface de l'échantillon gravée et nettoyée, les différents empilements métalliques. Cette étape est suivie d'une étape de lithographique pour déposer une résine photosensible positive ou négative classique, afin de protéger l'empilement au-dessus des cuvettes gravées. Enfin, on termine la procédure de fabrication des échantillons pré-croissance VLS par la gravure des différentes couches de l'empilement. La gravure de l'Al est réalisée par voie humide à l'aide d'une solution commerciale « Al-Etch » chauffée à environ 50 °C. La vitesse de gravure correspondante est d'environ 300 nm/min. Une fois la couche d'Aluminium gravée, la résine est retirée et le Silicium est finalement gravé par plasma RIE, l'Aluminium restant au-dessus du Silicium et jouant le rôle de masque. Un équipement optique permet de suivre in situ par interférométrie l'état d'avancement de la gravure de la couche de Si, et de s'arrêter une fois le SiC atteint.

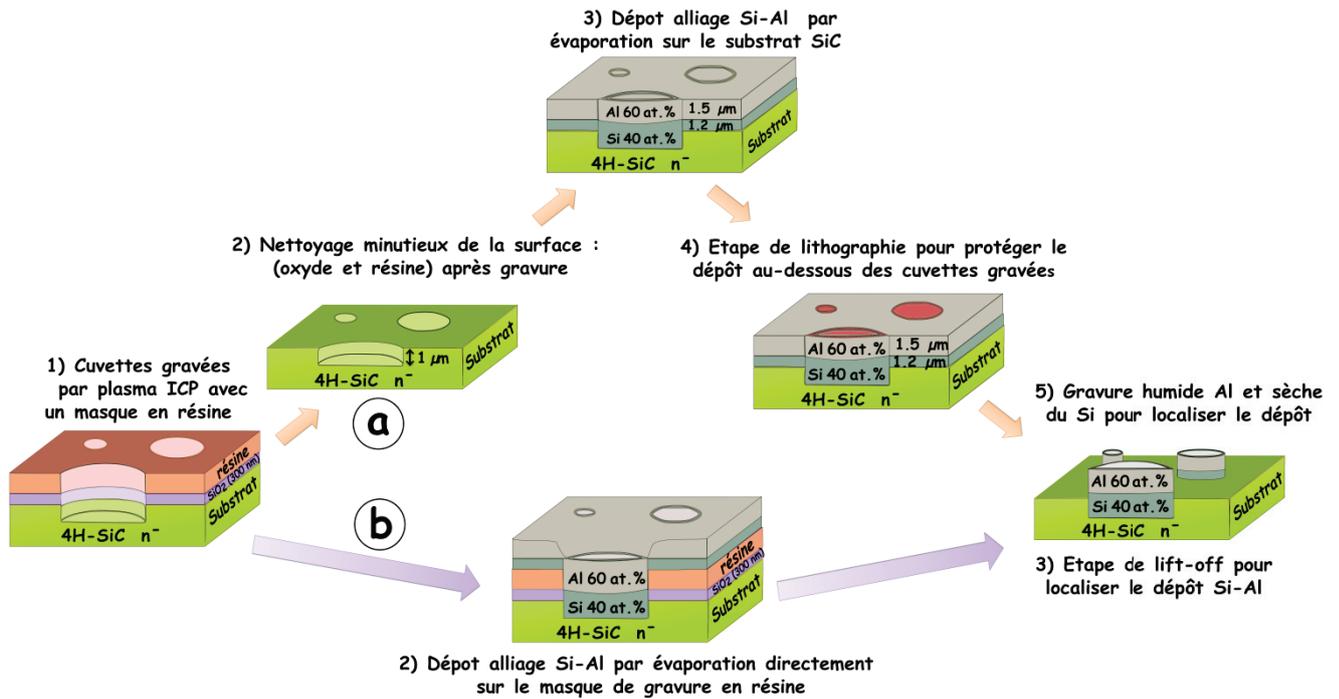


Figure 2.20 : Schéma de deux différents procédés de dépôt et de localisation de l'empilement Si-Al

Par ailleurs, une nouvelle méthode alternative a été expérimentée, dans le but, à terme, de simplifier le procédé de fabrication des échantillons. Cette méthode « auto-alignée » consiste à continuer à utiliser le masque de gravure des cuvettes dans le SiC, en déposant l'empilement métallique directement sur la surface masquée, juste après l'étape de gravure.

La localisation de l'empilement métallique est alors réalisée par une étape de lift-off, comme illustré sur le schéma de la **Figure 2.20.b**. Les expérimentations ont été concluantes, et la faisabilité, démontrée. Cette méthode a été rendue accessible par les travaux menés par Mihai Lazar et Jonathan Faugier-Tovar sur la localisation par lift-off de couches métalliques épaisses, avec le soutien et la participation de la société SILSEF. Néanmoins, l'utilisation d'un procédé de type lift-off comporte un risque intrinsèque supplémentaire.

En effet, la surface à recouvrir de l'empilement Al-Si est d'abord recouverte de résine, qui est ensuite enlevée par dissolution dans un solvant. Il est possible que la dissolution ne soit pas parfaite et qu'il reste des traces organiques sur la surface à recouvrir.

Les techniques classiques d'élimination de ces traces organiques (plasma d'Oxygène, solution RCA) ne sont pas utilisables dans ce cas, car la résine située en dehors des zones à recouvrir doit rester intacte. La seule technique efficace pour se prémunir de ce risque consiste à effectuer une légère attaque in-situ dans le bâti d'évaporation ou de pulvérisation. C'est possible dans le bâti de pulvérisation, qui offre un mode de rétro-pulvérisation. Malheureusement, comme nous le verrons au **Chapitre 3**, le dépôt du Silicium par pulvérisation s'est révélé inutilisable dans les empilements Al-Si pour nos croissances VLS, et c'est justement le Silicium qui doit être déposé en premier sur le SiC, pour des raisons de mouillage de la phase liquide. Malheureusement, dans les bâtis d'évaporation disponibles à Nanolyon, il n'existe pas de canon ionique permettant de « nettoyer » la surface avant dépôt.

Pour ne pas ajouter un facteur d'incertitude supplémentaire à une étude expérimentale déjà largement pourvue en paramètres, facteurs de variabilités, nous avons donc décidé d'en rester à un processus « dépôt + gravure » pour toutes les expérimentations importantes de croissance VLS.

3. Dispositif expérimental pour la croissance épitaxiale VLS

3.1. Présentation du réacteur VLS

Le principe du réacteur expérimental dans lequel ont été réalisées toutes nos expériences de croissance cristalline de SiC est similaire à celui d'un système de croissance à partir de précurseurs en phase gazeuse (CVD) (Figure 2.21). Il permet de mettre en œuvre des procédés de type CVD ou VLS. Le réacteur que nous avons utilisé a été spécialement conçu, assemblé au laboratoire LMI, et optimisé pour l'étude de la croissance en phase liquide de SiC en configuration « VLS ». Il est constitué d'une chambre « verticale » à double paroi en silice, qui permet un refroidissement efficace du système par circulation d'eau permanente durant l'étape de croissance. Cette chambre réactionnelle a pour dimensions 70 mm de diamètre pour une hauteur de 300 mm.

Dans ce système, tous les gaz sont injectés depuis la partie haute du réacteur, perpendiculairement à la surface de l'échantillon, puis sont évacués dans la partie basse du réacteur. Le bâti de croissance VLS dispose de quatre lignes de gaz. Une ligne est consacrée à l'apport du gaz vecteur, à savoir l'Argon (Ar) ou l'Hydrogène (H_2). Le débitmètre associé permet d'atteindre un débit de 10 slm (litres standard par minute). C'est la valeur de débit qui a été utilisé dans la majorité des croissances présentées par la suite. Deux lignes supplémentaires sont consacrées aux précurseurs du Carbone : le propane (C_3H_8), d'une part, et le méthane (CH_4) d'autre part [172]. Ces précurseurs sont utilisés dilués dans de l'Hydrogène. Les débitmètres de ces deux lignes peuvent assurer un débit moléculaire de précurseur allant jusqu'à 2,75 sccm (centimètres cube standard par minute).

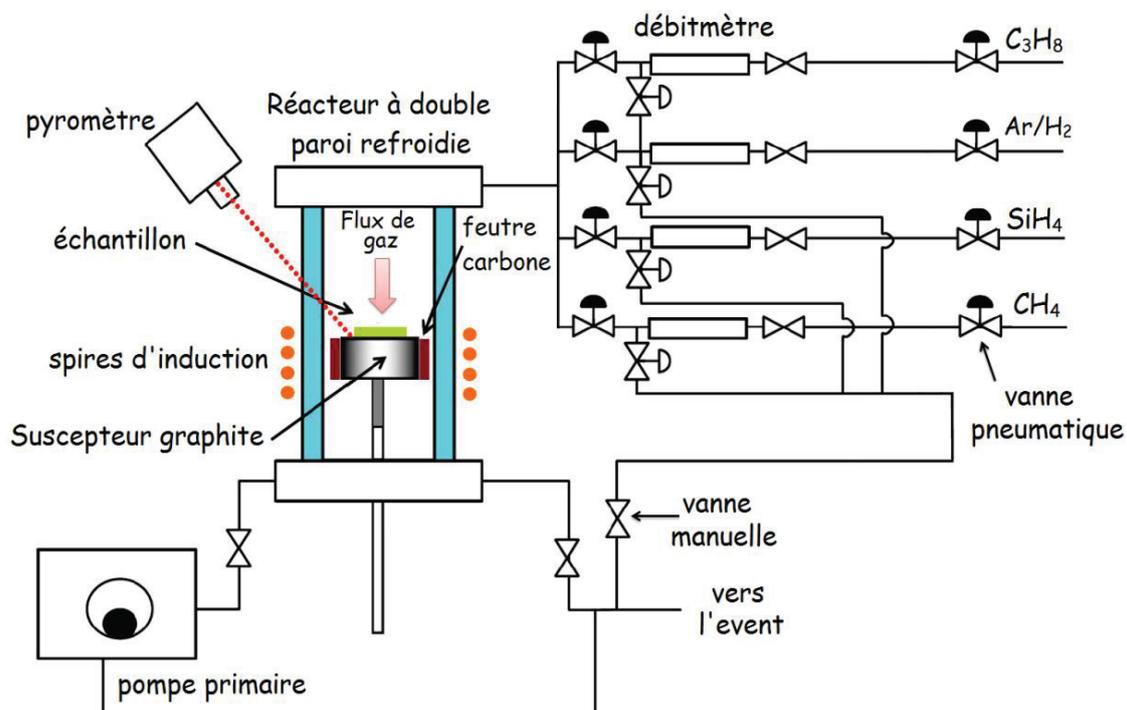


Figure 2.21 : Schéma du bâti VLS

Une quatrième ligne est dédiée au Silane (SiH_4), précurseur utilisé lorsque le bâti fonctionne en configuration « VLS pleine plaque » [18]. Seuls les gaz vecteurs (Ar , H_2) sont utilisés purs. Tous les gaz utilisés sont de pureté "électronique", c'est-à-dire le plus haut degré de pureté disponible sur le marché. Dans le cas de l'Argon et de l'Hydrogène, un filtre purificateur est inséré sur la ligne, en amont du réacteur. Il a pour fonction d'éliminer principalement les résiduels d'Azote et d'Oxygène avant injection du gaz dans le réacteur.

L'ouverture et la fermeture des lignes en communication avec la chambre de croissance sont commandées par un ensemble de vannes manuelles ou pneumatiques (air comprimé). En sortie de réacteur, les gaz sont acheminés vers un bulleur de soude, avant leur évacuation via le système d'aspiration et de rejet.

L'ensemble du dispositif a été conçu de façon à bénéficier d'une étanchéité maximale entre les atmosphères intérieure et extérieure, notamment par utilisation de connexions démontables à joints métalliques (VCR). Cette étanchéité est indispensable, à la fois pour des raisons de sécurité (précurseurs inflammables – explosifs – parfois toxiques) et pour la pureté du cristal semiconducteur SiC déposé. En particulier, l'élément Azote est un donneur léger très efficace, largement utilisé pour doper SiC de type n. Cette étanchéité est systématiquement vérifiée à l'aide d'un détecteur de fuite à l'hélium après chaque démontage et remontage d'un élément du réacteur.

Le chauffage du porte-substrat est réalisé par induction radiofréquence (environ 100 kHz). Un champ magnétique est généré par un solénoïde de quelques spires, bobiné autour de la chambre de croissance. Un générateur électrique à haute fréquence permet de faire circuler un courant alternatif dans ce solénoïde inducteur, d'intensité suffisante pour obtenir une puissance de chauffage de plusieurs kilowatts, par courants de Foucault et effet Joule dans le graphite du suscepteur.

La chaleur est transmise du suscepteur à l'échantillon par conduction thermique et rayonnement, et l'écart entre les températures respectives, mesurées par pyrométrie, ne dépasse pas 20 °C pour des échantillons suffisamment plans. Ce système de chauffage est largement utilisé depuis plusieurs dizaines d'années dans des fours ou des réacteurs à haute température. Il présente l'avantage de ne nécessiter aucune traversée de la cloison de la chambre, ce qui simplifie la conception, la réalisation, et la maintenance de la chambre. Ce système évite aussi toute pollution de l'atmosphère de la chambre par des éléments à forte conductivité électrique qui sont des métaux indésirables et contaminants pour la plupart des cristaux semiconducteurs.

Un pyromètre bichromatique permet de mesurer la température du suscepteur. La valeur mesurée est envoyée vers un régulateur « PID » (fabricant : Eurotherm) qui contrôle la puissance électrique de chauffage. La boucle de régulation ainsi constituée permet de contrôler précisément la température. Le bloc régulateur comprend un générateur de séquences de consignes sous la forme de plateaux et de rampes de température. Cette fonction nous a permis de programmer les différents cycles thermiques que nous avons mis en œuvre dans nos expérimentations de croissance.

3.2. Préparation des échantillons avant la croissance VLS

Avant d'introduire les échantillons dans le réacteur de croissance VLS, ces derniers sont soigneusement nettoyés une dernière fois afin d'éliminer d'éventuelles contaminations organiques. Un premier bain, dans de l'acétone légèrement chauffée et en présence d'agitation par ultrasons, est d'abord réalisé, suivi d'un bain dans de l'éthanol, réalisé dans les mêmes conditions. Les échantillons sont ensuite séchés à l'aide d'une soufflette à Argon.

3.3. Séquence de croissance VLS

L'échantillon est ensuite placé au centre de la surface supérieure d'un porte échantillon/suscepteur cylindrique en graphite, autour duquel est enroulé un isolant thermique (feutre Carbone) qui a pour rôle d'homogénéiser la température entre son centre et sa périphérie durant la phase de croissance.

Tout autour de l'échantillon sont disposés des petits morceaux de Titane-Zirconium (Ti-Zr) qui agissent comme des pièges à Oxygène et à Azote (getters) afin de diminuer leurs quantités résiduelles dans le réacteur. Ces getters ont pour objectif d'améliorer la pureté des couches de SiC obtenues durant la phase de croissance [142]. Le système « susceptible + échantillon » est ensuite introduit dans l'enceinte par la partie inférieure amovible du réacteur. La chambre de croissance est directement reliée à l'entrée d'une pompe à palettes (33 m³/h), qui permet d'obtenir un vide primaire de l'ordre de 2×10^{-2} mbar. Un pompage en vide limite est réalisé avant chaque session de croissance cristalline pour purger le réacteur VLS de l'air qui a été introduit lors du chargement de l'échantillon.

Le gaz vecteur est ensuite injecté dans l'enceinte jusqu'à atteindre la pression de travail. Dans toutes nos expériences, cette pression de travail a été la pression atmosphérique. Au cours de la croissance, le gaz sort directement du réacteur vers le système de traitement des effluents gazeux sans passer par une pompe, ce qui simplifie le dispositif expérimental. Travailler à pression élevée peut permettre de limiter l'évaporation du Silicium et/ou de l'Aluminium.

Lorsque le flux et la pression sont stabilisés, le propane est injecté avant la rampe de montée en température, puis la phase de chauffage du susceptible en graphite par induction électromagnétique est lancée (Cf. § 1.5.2). La température du susceptible monte jusqu'à la température de croissance, qui est la température de consigne fournie au régulateur. Durant le début de la montée en température, avant d'avoir atteint la température de début de réponse du pyromètre (860 °C), une valeur initiale fixe de la puissance de chauffe est imposée manuellement au générateur. Au-dessus de 860 °C, le système de régulation permet de contrôler la montée en température jusqu'à la température de consigne. La durée visée pour la montée en température jusqu'à 860 °C est généralement fixée à 2 min et 30 s. L'injection du propane dès le début de la rampe de montée en température conduit à un démarrage de la croissance VLS vers 900 °C environ [160], soit à une température plus basse que la température optimale qui se situe autour de 1100°C. Le cycle du profil thermique typiquement appliqué au cours des croissances VLS est représenté Figure 2.22 ci-dessous :

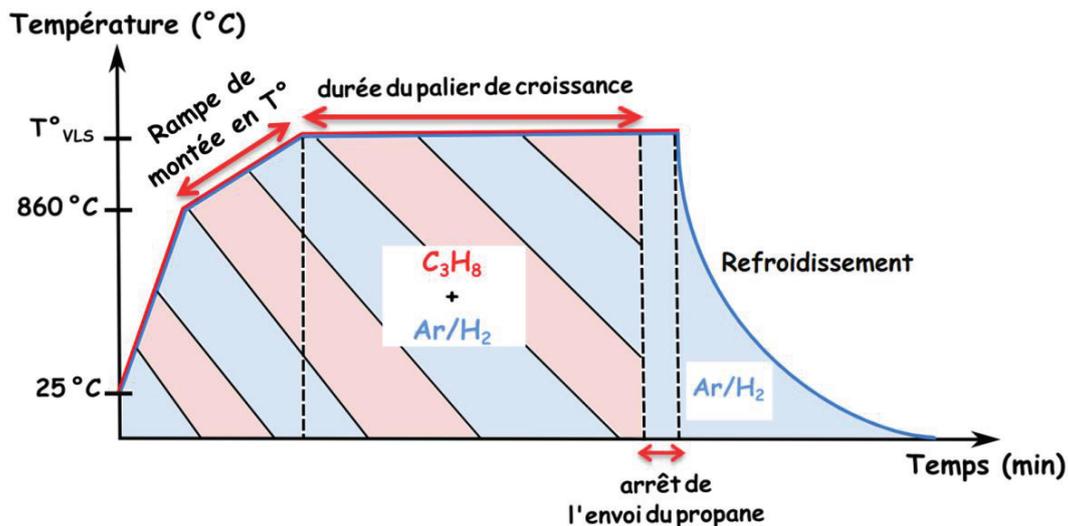


Figure 2.22 : Allure typique des profils de température utilisés pour nos croissances de VLS

La fin du palier de croissance est un moment propice à la formation de différentes phases indésirables qui peuvent soit altérer la surface des couches épitaxiées soit être compliquées à éliminer lors du retrait des résidus d'alliage métallique. Parmi ces produits de fin de croissance, qui se forment en surface des couches SiC épitaxiées, on peut citer la précipitation de grains de SiC, identifiés par EDX (**Figure 2.23.a**), la formation probable d' Al_4C_3 (**Figure 2.23.b**) et/ou d'alumine (**Figure 2.23.c**), ou encore des excroissances de SiC de polytype cubique (**Figure 2.23.d**).

Pour limiter ces phénomènes, l'alimentation du réacteur en propane est arrêtée quelques dizaines de secondes avant la fin de la durée du plateau, afin de diminuer la quantité de Carbone dissous dans l'alliage liquide. L'échantillon est ensuite refroidi sous flux de gaz vecteur jusqu'à la température ambiante avant d'être sorti du réacteur. Le refroidissement en fin de croissance n'est pas régulé ; l'arrêt du chauffage et la circulation du gaz vecteur conduisent généralement à un retour à température ambiante en 20 minutes environ. Le temps de refroidissement dépend de la nature du gaz vecteur.

L'Hydrogène ayant une capacité calorifique et une conductivité thermique supérieures à celles de l'Argon, le refroidissement est plus rapide sous Hydrogène. Avant l'ouverture du réacteur, un pompage est réalisé, suivi d'un remplissage sous gaz inerte (Argon).

Ensuite, l'échantillon est récupéré pour être, dans un premier temps, observé en microscopie optique. Le réacteur de croissance est ensuite nettoyé puis remis sous atmosphère d'Argon afin de minimiser la durée du contact de ses parois internes avec l'air.

3.4. Optimisation de la procédure de nettoyage des résidus d'alliage post-croissance

Après croissance VLS, l'alliage résiduel recouvre généralement les couches SiC épitaxiées. Pour retirer ces résidus métalliques, une attaque par voie humide est habituellement effectuée avec un mélange d'acides concentrés HF/HCl/HNO₃ [160]. Selon les conditions de croissance appliquées, ces résidus peuvent être plus ou moins longs à éliminer. La durée de trempage dans le bain d'acides peut aller de 2-3 jours jusqu'à une semaine, voire parfois plus.

De plus, très souvent, des particules d'alumine (Al₂O₃) se forment par oxydation de l'Aluminium, voire même parfois par oxydation d'Al₄C₃ (identifié par EDX) et demeurent à l'issus de cette première attaque (Figure 2.23.c). Pour retirer ces particules récalcitrantes, il est donc nécessaire de recourir à une seconde attaque à l'aide d'une solution de soude chauffée aux environs de 100 °C [160].

Afin d'optimiser l'efficacité du nettoyage, nous avons, dans un premier temps, étudié séparément l'efficacité de nettoyage des mélanges acides HF-HCl et HF-HNO₃. En effet, le mélange acide HF-HNO₃ s'attaque préférentiellement aux résidus siliciés. Et nous avons remarqué que le fait de commencer le nettoyage par une attaque HF-HNO₃, et de continuer par un nettoyage HF-HCl semblait plus efficace que la combinaison inverse, très probablement grâce à l'effet « lift-off » de l'attaque par la solution HF-HNO₃ vis-à-vis des résidus situés aux étages supérieurs.

Ensuite, nous avons fait évoluer le nettoyage de type « statique », vers un nettoyage « dynamique ». Pour ce faire, nous avons ajouté à cette nouvelle procédure de nettoyage une activation à l'aide d'un bac à ultrason légèrement chauffé (~ 50°C). Et la différence fut nette. La durée de trempage des échantillons dans les solutions acides est passée de trois jours (sans agitation aux ultrasons et sans chauffage), à une matinée en moyenne, voire parfois une heure seulement (avec agitation aux ultrasons et chauffage de la solution acide au « bain-marie »). De plus, nous avons remarqué que, dans cette nouvelle configuration, le recours au nettoyage à la soude chauffée n'était plus nécessaire car les résidus d'alumine sont éliminés à l'issue de l'attaque en solution acide de la croûte métallique.

D'importantes précautions ont été prises pour limiter les sources de pollution liées à l'Oxygène, notamment lors des étapes de dépôts de Silicium-Aluminium (nettoyage méticuleux des surfaces des échantillons et désoxydation de celles-ci juste avant dépôt des alliages, chargement des échantillons dans le bâti d'évaporation la veille pour un pompage toute la nuit, dépôt préliminaire à vide pour nettoyer les cibles, purges des enceintes, etc. ...).

Ces précautions ont permis de réduire notablement la formation d'alumine lors du processus de croissance VLS, mais n'ont pas suffi à nous en débarrasser totalement. D'autant que d'autres sources potentielles de contamination restent inhérentes au réacteur VLS (absence de sas d'introduction et pompage uniquement primaire notamment).

Si l'on voulait réduire drastiquement la quantité d'Oxygène et d'Azote résiduel dans le réacteur, une évolution de la structure du réacteur VLS serait nécessaire et indispensable.

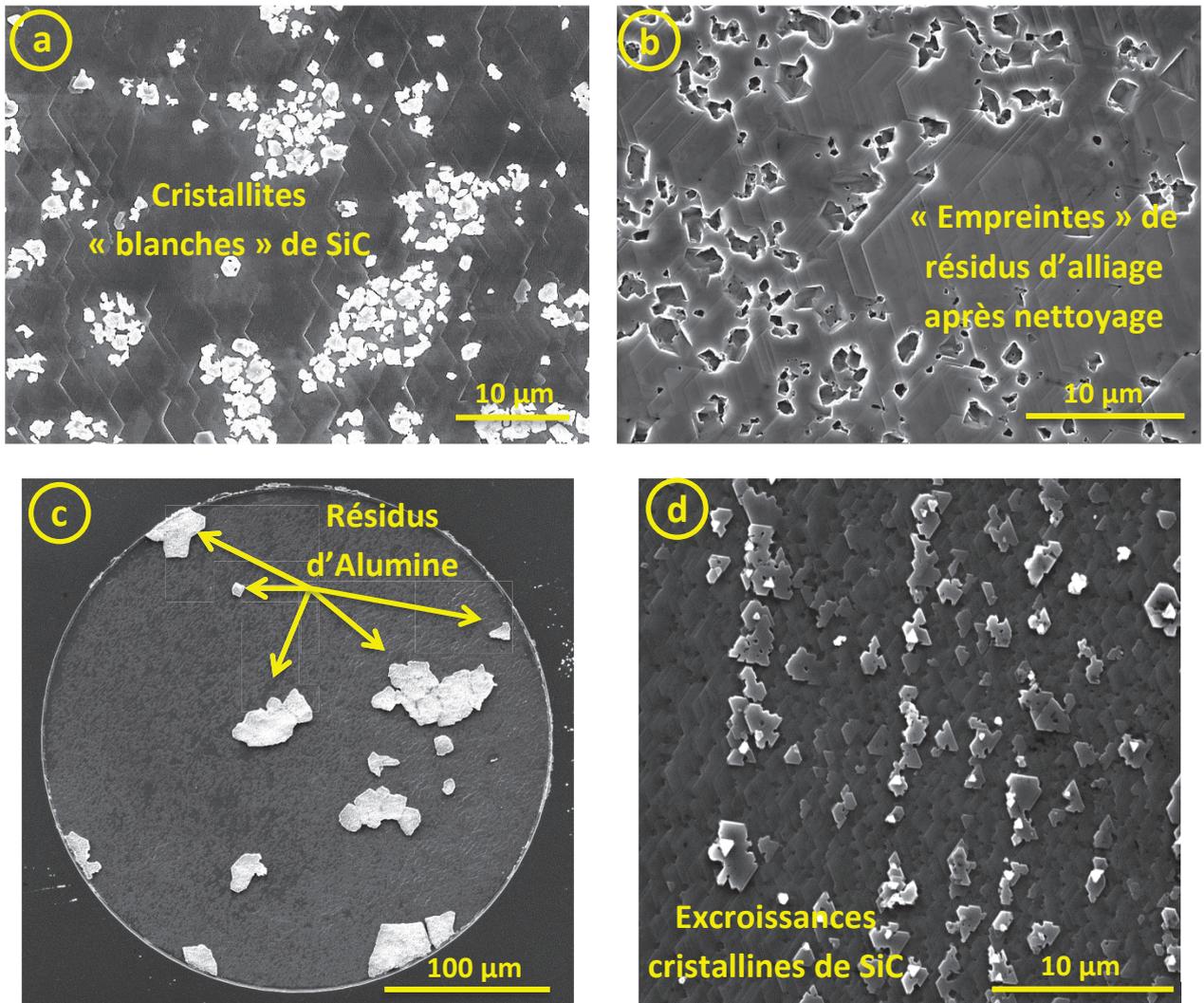


Figure 2.23 : (a) Cristallites « blanches » de SiC formées en fin de croissance, (b) Résidus d'alliage métallique - probablement de l' Al_4C_3 - formés en fin de croissance et incrustés sur les couches SiC, laissant leurs « empreintes » après nettoyage, (c) Cristaux d'alumine restant après attaque HF/HCl/HNO₃ et (d) Excroissances de SiC formées en fin de croissance

4. Techniques de caractérisations structurales des couches VLS

La caractérisation des couches déposées par VLS a nécessité l'utilisation de plusieurs techniques d'analyse. Ces techniques se divisent en deux catégories aux fonctionnalités différentes. D'un côté se situent les caractérisations de routine, dont l'objectif principal est de fournir le maximum d'informations pertinentes mais avec une durée d'analyse n'excédant pas quelques heures, de manière à pouvoir définir rapidement les valeurs des paramètres de l'expérimentation suivante, sans allonger de manière importante la durée du cycle élémentaire des études expérimentales.

L'expérience acquise lors des études précédentes nous a conduits à privilégier d'abord des observations au microscope optique à contraste interférentiel (Nomarski) et au microscope électronique à balayage (MEB). En effet, dans le type de croissance que nous étudions, l'observation du système de macro-marches en surface donne déjà des indications qualitatives très importantes sur le degré de perfection de l'organisation cristalline.

L'autre technique de caractérisation que nous avons utilisée en routine nous a permis d'évaluer rapidement l'épaisseur déposée, dont on verra au **Chapitre 3** que sa corrélation aux paramètres de croissance a constitué un sujet majeur de surprises et d'investigations. Cette mesure repose sur une mesure en altitude par un profilomètre à stylet, de principe simple mais robuste, sensible, et très efficace. Ces deux techniques ont également l'avantage d'être non-destructives vis-à-vis du matériau étudié.

D'autres méthodes de caractérisation, plus complexes, onéreuses, et longues à mettre en œuvre, telles que le SIMS, l'AFM ou la microscopie électronique en transmission (TEM) ont été utilisées plus ponctuellement afin d'obtenir des informations plus précises, sur la composition chimique (SIMS), sur l'organisation à l'échelle atomique (TEM) et sur la morphologie de surface à l'échelle nanométrique (AFM). Dans la suite, nous présentons les principales méthodes de caractérisation utilisées au cours de nos travaux.

4.1. Caractérisations de routine

Afin de caractériser la morphologie de surface de nos échantillons réalisés par épitaxie VLS, nous avons eu recours à plusieurs types d'analyses non destructives, utilisés en routine sur tous nos échantillons.

4.1.1. Analyses par Microscopie optique Nomarski

La microscopie optique à contraste de phase interférentiel Nomarski [173] (du nom de son inventeur) est une technique d'observation à la fois simple et rapide, utilisée de nos jours en routine dans les laboratoires de recherche. Ne nécessitant aucune préparation particulière, cette technique de caractérisation non destructive a pour principale avantage d'améliorer la visibilité des reliefs. En effet, le contraste interférentiel de Nomarski fonctionne sur le principe de l'interférométrie de lumière polarisée et permet de faire ressortir des reliefs très peu visibles à l'observation ordinaire.

En l'occurrence, cette technique d'imagerie est parfaitement adaptée à notre cas, dans la mesure où elle permet d'obtenir des images contrastées des morphologies du système de macro-marches en surface (step-bunching), typique d'une croissance régulière en phase liquide. La **Figure 2.24** montre un exemple d'image de telles macro-marches obtenue par microscopie optique Nomarski.

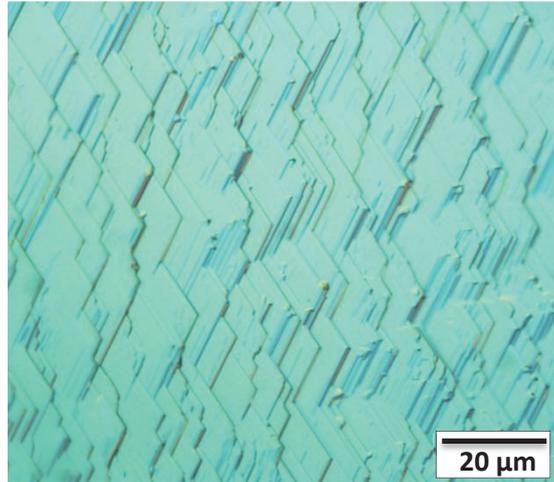


Figure 2.24 : Image obtenue par microscopie optique "Nomarski" de macro-marches sur la surface de l'une de nos couches homoépitaxiales de 4H-SiC dopée p^{++} obtenue par épitaxie VLS localisée

Par ailleurs, des observations successives au microscope après croissance VLS, avant, pendant, et après attaque des résidus métalliques, permettent très simplement de fournir les premières informations sur l'état d'avancement du nettoyage de la croûte métallique ainsi que sur la qualité morphologique des couches épitaxiées (homogénéité, présence ou non de trous, macro-défauts, croissances parasites, etc.).

4.1.2. Analyses par Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage MEB (ou SEM pour *Scanning Electron Microscopy* en anglais) est une technique de microscopie électronique qui a été conçue et développée pour produire des images d'objets avec une résolution qui peut atteindre le nanomètre sur les meilleurs équipements actuels.

Par rapport à la microscopie optique, la microscopie électronique permet de plus forts grossissements et une excellente profondeur de champ. En effet, l'examen direct des objets au microscope optique se fait le plus souvent en utilisant le spectre de la lumière visible. Ainsi, lorsque les dimensions latérales des objets approchent de la longueur d'onde de la lumière incidente, il apparaît des phénomènes de diffraction qui rendent très difficile l'observation de détails de moins de quelques centaines de nanomètres. De ce fait, la résolution des lentilles optiques est de l'ordre de quelques dixièmes de micromètres, et le grandissement est typiquement limité à 1000, avec une profondeur de champ d'autant plus limitée que le facteur de grandissement est fort.

Dans le domaine des matériaux, le MEB est un appareil particulièrement adapté à l'observation et l'analyse de la surface d'échantillons massifs [174]. Il utilise un faisceau d'électrons accélérés (de 5 à plus de 30 keV), focalisé par des lentilles électromagnétiques. La longueur d'onde associée au faisceau d'électrons, couramment très inférieure au nanomètre, est bien plus faible que celles du spectre de la lumière visible, ce qui donne accès à une résolution nettement meilleure.

Par ailleurs, l'étendue de la profondeur de champ constitue un avantage déterminant pour l'exploration du monde microscopique. Cette technique permet notamment de fournir rapidement des informations sur la morphologie, mais aussi sur la composition chimique d'un objet solide par analyse énergétique des électrons secondaires (analyse Auger) ou des photons (analyse EDX) issus du matériau soumis au faisceau électronique.

Dans la pratique, un faisceau d'électrons est focalisé sur l'échantillon et irradie sa surface en pénétrant dans le matériau, sur une certaine profondeur, sous la surface. Ce volume est appelé « poire d'interaction » (Figure 2.25). Ses dimensions dépendent de l'énergie des électrons incidents ainsi que du numéro atomique moyen du matériau analysé. L'interaction entre les électrons du faisceau et ceux du matériau engendre différents phénomènes physiques, dont une partie conduit à une émission d'électrons secondaires lesquels, accélérés et collectés par un détecteur d'électrons secondaires, produisent un signal électrique. En balayant le faisceau d'électrons sur toute la surface de l'échantillon, il est alors possible de constituer une image topographique de la microstructure de la surface analysée. C'est le mode le plus simple d'imagerie disponible sur un MEB.

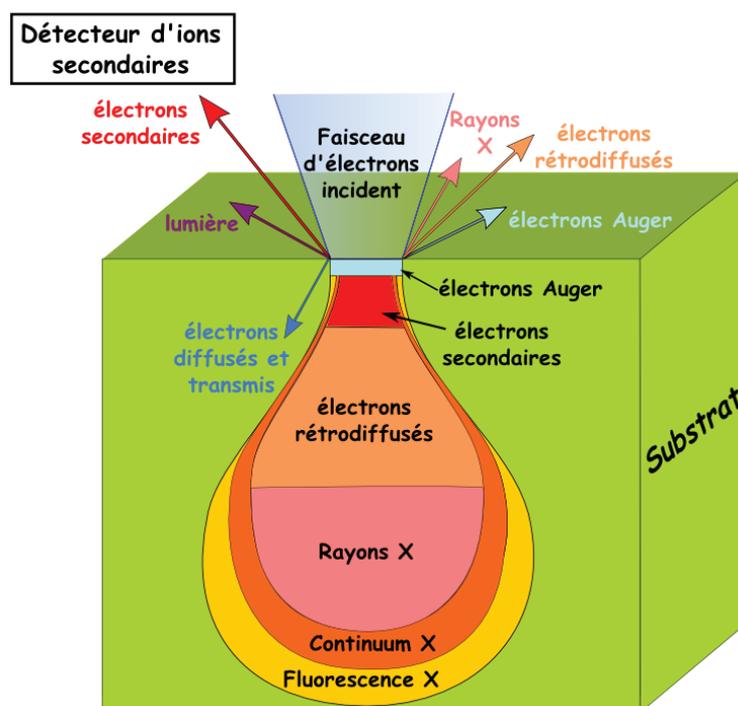


Figure 2.25 : Poire d'interaction entre le faisceau d'électrons incidents et l'échantillon

Différents types d'images complémentaires peuvent être obtenues avec un MEB : les images en électrons secondaires (SE), les images en électrons rétrodiffusés (BSE) et les cartographies élémentaires par spectrométrie de rayons X :

- **La détection des électrons secondaires** est le mode le plus classique d'observation. Lors des collisions entre les électrons primaires du faisceau incident et les atomes de l'échantillon, un électron primaire peut céder une partie de son énergie à un électron peu lié de la bande de conduction de l'atome cible. Ce gain d'énergie peut provoquer l'éjection de ce dernier (appelé alors électron secondaire). Ces électrons secondaires ont une faible énergie (inférieure à 50 eV) et sont émis en très grand nombre. Étant donné qu'ils proviennent du matériau situé très près de la surface (profondeur d'échappement inférieure à quelques nanomètres), les électrons secondaires sont très sensibles à la topographie de l'échantillon, c'est pourquoi leur détection fournit une image dont le contraste est lié à la topographie et permettent de reconstituer les reliefs de la surface analysée. Au cours de nos travaux, nous avons eu systématiquement recours à ce mode d'observation afin de nous assurer de l'homogénéité et de la qualité morphologique de nos couches VLS, comme l'illustre le cliché de la [Figure 2.26](#).

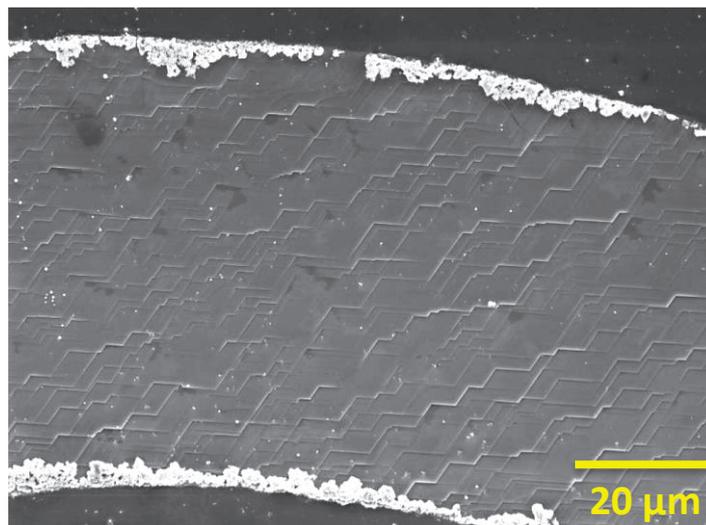


Figure 2.26 : Homoépitaxie localisée de 4H-SiC dopé p^{++} dans un caisson en forme d'anneau

- **Les électrons rétrodiffusés** sont des électrons résultant de la diffusion quasi élastique des électrons du faisceau primaire par les noyaux des atomes proches de la surface. Ces électrons sont réémis dans une direction proche de leur direction d'origine avec une faible perte en énergie. Ils ont donc une énergie proche de l'énergie du faisceau primaire et une profondeur d'échappement de l'ordre de 100 nm. Le taux de rétrodiffusion augmente avec le numéro atomique et dépend de la nature chimique des couches traversées. La détection des électrons rétrodiffusés fournit donc une image en contraste chimique de l'échantillon, peu sensible au relief microscopique de l'échantillon. Cette particularité permet une analyse qualitative de l'homogénéité chimique d'un échantillon.

- Lorsque le MEB est couplé à un **Système d'Analyse Élémentaire EDX** (Energy dispersive X-Ray analysis), il est possible de faire une analyse chimique de la surface balayée. En effet, lors du bombardement électronique sur la surface de l'échantillon, l'impact génère également l'émission de rayons X, qui sont émis à partir d'une poire d'interaction de l'ordre du μm^3 .

À chaque photon X est associée une énergie caractéristique propre à l'élément chimique à partir duquel il a été émis. En analysant le spectre des rayons X en un point donné, on peut obtenir une analyse élémentaire locale. En fixant l'énergie d'analyse du spectromètre et en balayant la surface de l'échantillon, on peut dresser une cartographie chimique d'un élément donné sur la surface de l'échantillon. Ce mode d'observation nous a notamment servi à analyser la composition des résidus présents à la surface des couches VLS, et à déterminer s'il s'agissait d'alumine ou bien de SiC re-précipité en fin de croissance. Ces informations nous ont notamment permis de mieux comprendre l'origine de certaines pollutions à l'Oxygène, et d'améliorer notre protocole de préparation des échantillons.

4.1.3. Mesures par Profilométrie à Stylet

La Profilométrie mécanique est une technique de caractérisation de surface, très souvent non destructive, très couramment employée en science des matériaux. Au cours de notre étude, le profilomètre à stylet mécanique Veeco Dektak 150 [175] a systématiquement été utilisé afin de contrôler la profondeur des cuvettes gravées, ainsi que l'épaisseur des couches VLS déposées (Figure 2.27). Cet appareillage permet de topographier une surface en 2D ou 3D, et également de quantifier la rugosité de surface à grande échelle, sur toute la longueur d'une ligne de plusieurs dizaines de micromètre par exemple. Contrairement aux techniques optiques, le profil est obtenu à l'aide d'une pointe en contact mécanique avec la surface de l'échantillon à analyser, ce qui permet de cartographier les variations d'altitude en surface. Le profil topographique est obtenu par les variations de la hauteur z en fonction du déplacement x de la pointe. Par la suite, une imagerie quasi-3D peut être simplement obtenue par la visualisation des tracés successifs suivant la direction y . La résolution verticale sur une marche est de l'ordre du nanomètre.

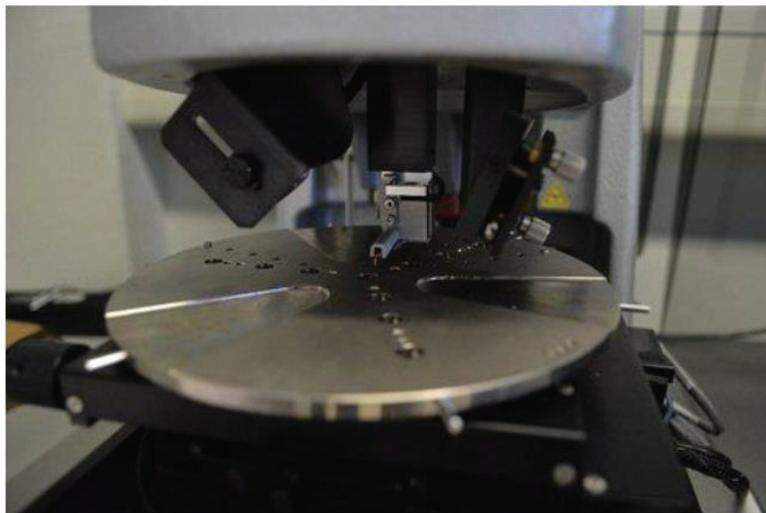


Figure 2.27 : Photographie du profilomètre Veeco Dektak 150

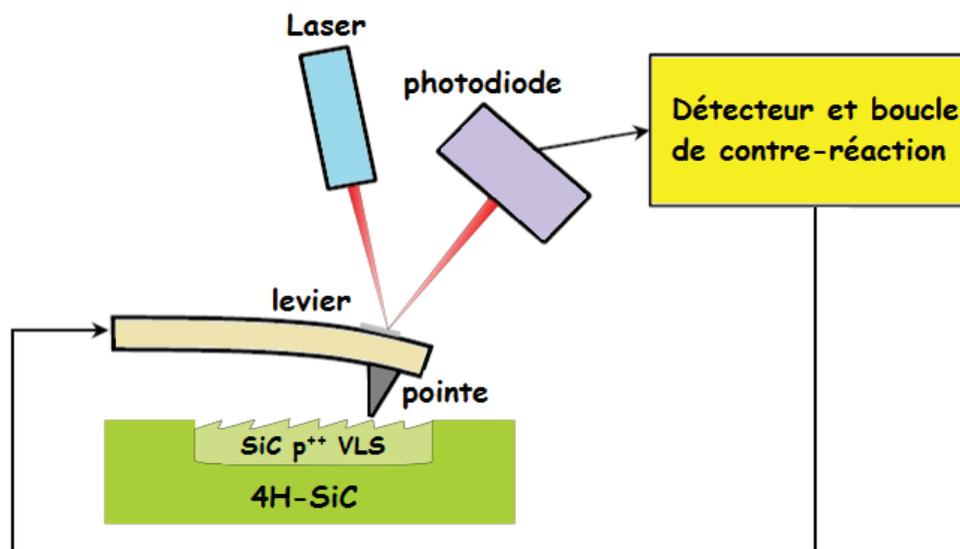
La détermination de la rugosité moyenne sur une grande section correspondant au diamètre de notre cuvette gravée est une information importante à prendre en compte pour interpréter les morphologies des couches VLS après croissance. De plus, la mesure de l'épaisseur des couches après croissance VLS a été très utile pour évaluer rapidement l'homogénéité et la vitesse de croissance par une mesure à la fois très simple et très rapide à mettre en œuvre.

4.2. Caractérisations approfondies

4.2.1. Analyses par Microscopie à force atomique (AFM)

Inventée en 1986 par les chercheurs d'IBM G. Binnig, C. Quate et Christoph Gerber [176], la microscopie à force atomique ou AFM (pour Atomic Force Microscopy) est une technique permettant de visualiser, avec une résolution nanométrique, la morphologie tridimensionnelle de la surface d'un échantillon [177]. C'est une technique d'imagerie rapide à mettre en œuvre, non destructive, et ne nécessitant aucune préparation particulière. L'AFM est un type de microscopie à sonde locale qui balaye la surface point par point et suit la topographie de l'objet à l'aide d'une pointe de 10 nm de rayon de courbure environ, fixée sous un micro-levier flexible communément appelé « cantilever ».

Le principe de fonctionnement de l'AFM repose sur les forces d'interaction entre les atomes de l'extrémité de la pointe et ceux de la surface sondée. À très faible distance, ces forces d'interaction sont soit attractives (type Van der Waals), soit répulsives (conséquence du principe d'exclusion de Pauli) et induisent une force globale sur la pointe qui provoque une déformation du levier. Les mouvements de la micro-poutre sont détectés par réflexion d'un faisceau laser sur un miroir qui lui est solidaire, et sont renvoyés vers un détecteur (constitué d'un réseau de photodiodes) qui quantifie son déplacement. Le levier peut être déplacé en altitude par un actionneur piézo-électrique. Le schéma du principe d'un système AFM complet est illustré sur la [Figure 2.28](#).



[Figure 2.28](#) : Schéma de principe de fonctionnement d'un AFM

La microscopie AFM est mise en œuvre selon trois principaux modes de fonctionnement : le mode statique avec contact, le mode contact intermittent, et le mode dynamique sans contact :

- **Le mode « contact »** utilise les forces répulsives. Durant l'analyse, la pointe appuie légèrement sur la surface. Elle est repoussée du fait du principe d'exclusion de Pauli, ce qui tend à infléchir le cantilever. La déflexion du cantilever est maintenue constante, par une boucle d'asservissement qui pilote l'altitude Z, pendant que l'échantillon est déplacé en X et Y. L'enregistrement et le traitement du signal d'altitude Z lors du balayage bidimensionnel au-dessus de la surface fournissent une carte topographique tridimensionnelle qui est une image du relief présent en surface de l'échantillon analysé.
- **Le mode à contact intermittent** ou « *tapping* » est le mode le plus utilisé. C'est un mode sans contact entre la pointe et la surface de l'échantillon (sauf accident), ce qui a pour effet de minimiser l'usure de la pointe. Il consiste à faire vibrer le cantilever à sa fréquence propre de résonance (de l'ordre de 50 à 100 kHz), avec une amplitude variant de 20 à 100 nm. Durant l'analyse, lorsque la pointe interagit avec la surface, l'amplitude d'oscillation du levier diminue. Le système mesure cette différence d'amplitude, qui est introduite comme paramètre de mesure dans une boucle de rétroaction chargée, par exemple, de maintenir cette amplitude d'oscillation constante. On peut ainsi obtenir d'autres cartes topographiques tridimensionnelles fournissant d'autres informations sur la surface de l'échantillon.
- **Le mode sans contact ou à modulation de fréquence** utilise les forces attractives. Durant l'analyse, la pointe ne touche pas la surface de l'échantillon et le cantilever oscille avec une fréquence proche ou égale à sa fréquence de résonance. La pointe est gardée à une distance fixe de l'échantillon et la déviation du levier n'est due qu'aux interactions attractives entre la pointe et l'échantillon. C'est un mode de fonctionnement essentiellement utilisé sous vide.

L'image obtenue est très souvent présentée avec un dégradé de couleurs qui correspond à l'altitude de chaque position de la surface analysée. Il est possible d'en déduire, en particulier, une rugosité moyenne grâce à la valeur de la variance en altitude, appelée « rugosité RMS » ou « Root Mean-Square roughness ».

Dans le cadre de nos travaux de thèse, l'AFM utilisé a été un appareil de la marque ScienTec (CSI Nano Observer), qui fonctionne en mode « contact ». La surface maximale analysée est de $170 \times 170 \mu\text{m}^2$ et la résolution ultime est de l'ordre du dixième de nanomètre. Les mesures AFM ont permis de topographier en trois dimensions la morphologie des couches VLS. Ces analyses ont permis d'obtenir des informations précises sur les dimensions (forme, hauteur, largeur) des différentes structures présentes en surface comme les marches et les terrasses des couches de la surface 4H-SiC.

Toutes les analyses ont été réalisées dans notre laboratoire par le Dr. Véronique Soulière. Les résultats de ses mesures seront présentés dans le **Chapitre 4**.

4.2.2. Analyses par Spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS)

Afin de maîtriser les propriétés électriques d'un matériau semiconducteur, il est indispensable de contrôler la distribution des impuretés dans les régions dopées. La Spectroscopie de Masse d'Ions Secondaires (SIMS) est une technique d'analyse physico-chimique incontournable qui permet de telles mesures. C'est une technique de caractérisation notamment adaptée à l'étude de jonctions [178, 179].

Dans cette technique, l'échantillon à analyser est bombardé par un faisceau d'ions primaires, typiquement ions O_2^+ pour l'analyse des éléments électropositifs comme l'élément Al utilisé pour le dopage type p du SiC, ou ions Cs^+ pour l'analyse des éléments électronégatifs comme l'Azote utilisé pour le dopage de type n. Le faisceau d'ions primaires pulvérise les premières couches atomiques de la surface, produisant l'émission de particules (neutres, électrons, ions secondaires) et de rayonnements (photons). Une partie de la matière pulvérisée est ionisée par un fort champ électrique, ce qui produit des ions secondaires qui sont collectés et envoyés dans un spectromètre de masse à déflexion électromagnétique pour trier les isotopes. Celui-ci identifie les espèces, le plus souvent en fonction du ratio masse/charge, et détermine la composition élémentaire du matériau. Cette analyse se caractérise par une très grande sensibilité, ce qui permet la détection de traces et la quantification de concentrations relatives très faibles, très facilement de l'ordre du ppm, et parfois jusqu'au-dessous du ppb.

Selon l'intensité du faisceau d'ions primaires, on définit deux modes d'analyses : le mode statique et le mode dynamique.

- **Le SIMS « statique »** est un mode d'analyse de surface qui utilise des intensités primaires faibles : $I_p < 1\text{ nA/cm}^2$ et une vitesse de pulvérisation très faible (1 \AA/h). Une fraction seulement de la première couche moléculaire (ou atomique) est consommée au cours d'une analyse, ce qui en fait un mode d'analyse de surface quasiment non destructif.
- **Le SIMS « dynamique »** est un mode d'analyse en profondeur qui utilise des intensités de courant primaire plus importantes : $I_p > 1\text{ mA/cm}^2$. La vitesse de pulvérisation de la matière est alors plus rapide, de l'ordre de plusieurs $\mu\text{m/h}$. Au cours d'une analyse, l'évolution du signal est suivie en fonction de l'épaisseur gravée dans le substrat. On trace alors, pour chaque masse détectée, un profil qui donne l'évolution des concentrations des espèces en fonction de la profondeur, comptée à partir de la surface de départ analysée. Le mode dynamique peut notamment être utilisé pour déterminer l'épaisseur d'une couche mince (si sa composition est différente de celle du substrat) ou évaluer un profil de dopage. C'est un mode d'analyse destructif.

Le schéma de principe de l'analyse SIMS est illustré sur la [Figure 2.29](#).

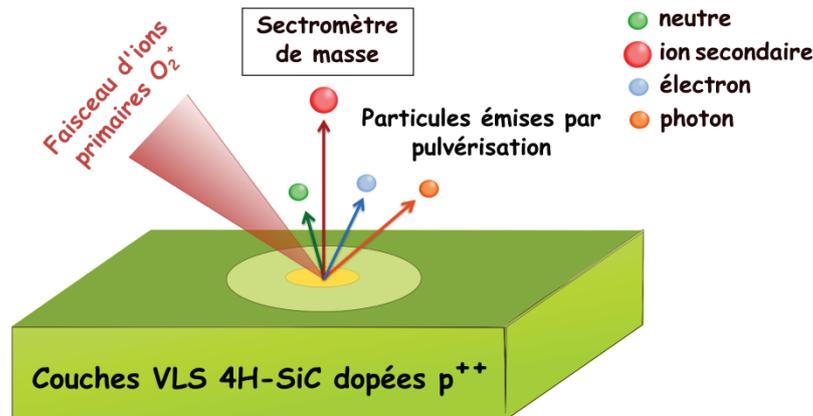


Figure 2.29 : Schéma de principe d'une analyse SIMS appliquée à la détermination du taux de dopage de couches VLS de type p

Méthode de hautes performances, le SIMS présente quand même quelques limitations. Parmi elles, l'analyse SIMS n'est pas très appropriée pour l'analyse de surfaces rugueuses. De plus, la quantification de certains éléments comme l'Azote (dopant de type n pour le SiC) peut s'avérer difficile en deçà d'un seuil critique (seuil de détection) en raison de la présence de cet élément dans l'atmosphère résiduelle de l'enceinte sous ultravide (typiquement 10^{-9} mbar).

Dans le cadre de notre étude, nous avons contrôlé l'épaisseur des couches VLS, ainsi que la concentration et la répartition des éléments dopants, en traçant le profil de concentration en profondeur de l'Aluminium. Ces analyses SIMS ont été réalisées au laboratoire GEMaC à Versailles par le Dr. François Jomard. Les résultats de ses mesures seront présentés dans le chapitre suivant.

4.2.3. Analyses par Microscopie électronique en transmission (MET)

De la même manière que pour le MEB, la Microscopie Electronique en Transmission (MET) est une technique d'analyse qui utilise un faisceau d'électrons fortement accélérés (50 kV à 300 kV) pour sonder la matière à l'échelle atomique. Cette technique d'observation permet l'étude très locale d'une structure, avec une résolution allant du nanomètre, pour les basses résolutions, jusqu'à 100 pm pour les plus hautes résolutions. À la différence du MEB, la microscopie électronique en transmission est basée sur la détection des électrons ayant traversé l'échantillon (électrons diffusés et transmis). En conséquence, l'échantillon doit être initialement préparé sous forme de lame mince - épaisseur de 10 à 100 nm environ - pour être transparent au passage des électrons. Une multitude d'informations peut être obtenue par analyse MET, selon que l'on observe l'échantillon en modes imagerie ou diffraction.

La très haute résolution du mode imagerie permet l'observation de rangées atomiques, par exemple à l'interface entre un substrat et une couche épitaxiée, la mesure de l'épaisseur des couches dans un empilement de fines couches, la visualisation de l'ordre atomique dans le matériau (amorphe ou cristallin), ainsi que la détermination de l'orientation cristalline. Le MET, couplé à une analyse chimique, permet d'identifier la nature des couches et des interfaces ou encore la distribution d'un élément dans une couche. La figure de diffraction permet, quant à elle, de remonter à des informations concernant la structure cristalline de l'échantillon et les distances entre plans atomiques. C'est notamment un outil de choix pour caractériser la nature des défauts cristallins (ponctuels, étendus, fautes d'empilement etc. ...) aux interfaces d'un empilement dans des structures complexes. La [Figure 2.30](#) illustre le principe de fonctionnement d'un MET.

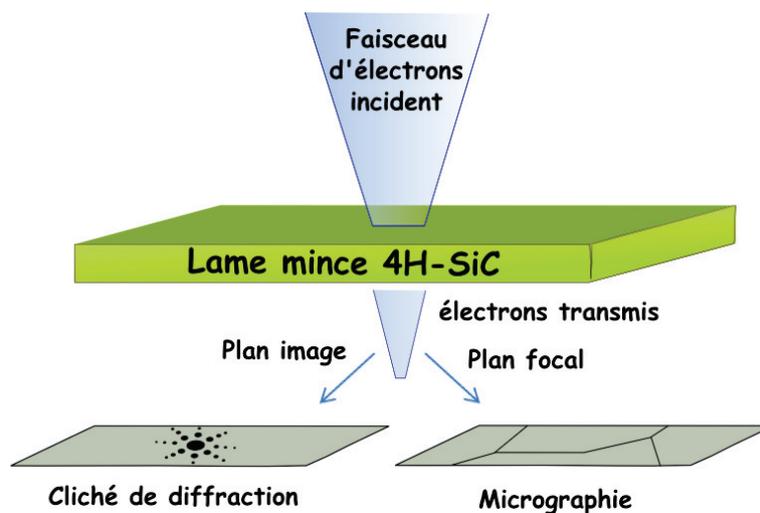


Figure 2.30 : Schéma du principe de fonctionnement du MET

La préparation des lames minces nécessaires à l'observation MET est un processus souvent long et délicat. Dans les cas les plus simples, la lame peut être réalisée par un appareillage appelé FIB pour « Focused Ion Beam ». Cet outil produit un faisceau d'ions incidents, généralement du Gallium, focalisé à la surface de l'échantillon à amincir en pulvérisant localement la matière de part et d'autre de la zone d'intérêt. L'avantage majeur de ce processus est de pouvoir contrôler en temps réel l'abrasion du matériau, en visualisant l'état d'avancement de la gravure par MEB. Avant de commencer à graver, une couche de platine est déposée pour protéger la surface de l'échantillon pendant l'étape de l'amincissement. Ce dépôt se fait en deux temps. D'abord un dépôt à très faible vitesse par faisceau électronique pour ne pas abimer la surface de l'échantillon, suivi d'un dépôt plus épais réalisé à plus grande vitesse par faisceau ionique. Après l'étape d'amincissement par FIB, la lame est détachée du substrat puis soudée à une grille en cuivre pour pouvoir réaliser les analyses MET. Par ailleurs, il est également possible de réaliser des observations en mode STEM (pour « Scanning Transmission Electron Microscope ») pour visualiser la lame sur une surface plus étendue, ce qui permet également de contrôler sa qualité. Ce mode d'observation est notamment adapté pour l'étude de jonctions, par exemple entre une couche épitaxiée et un substrat.

La **Figure 2.31** résume les différentes étapes de la préparation d'une lame par FIB sur l'un de nos échantillons.

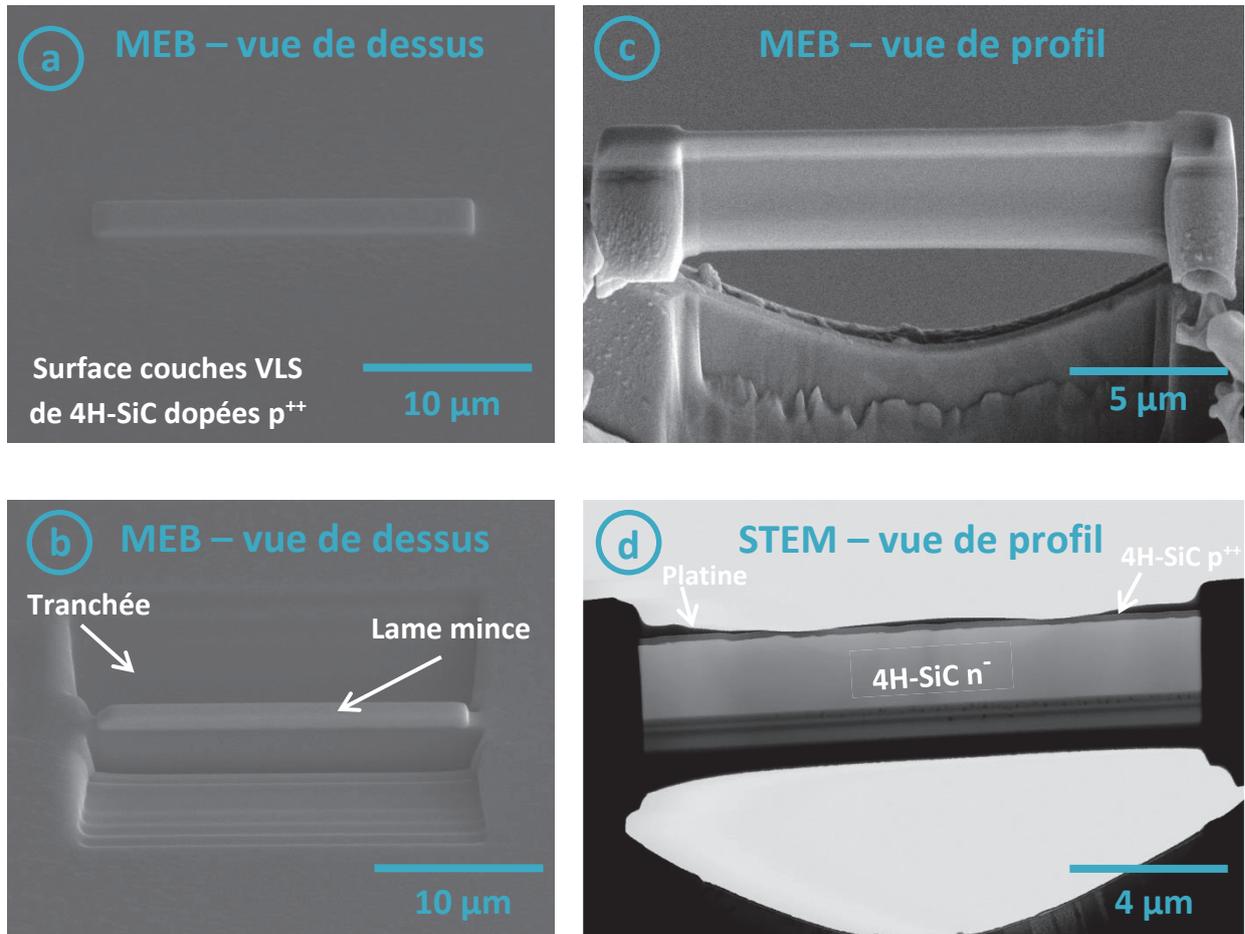


Figure 2.31 : Résume les différentes étapes d'amincissement, par ordre chronologique, d'une lame mince FIB, observée par MEB et STEM

La **Figure 2.31.d** présente une image STEM en champ clair de l'échantillon, obtenue directement à partir du faisceau transmis. Ce cliché montre la couche superficielle, dopée n⁻, du substrat de 4H-SiC, sur laquelle une couche épitaxiale très fine de 4H-SiC dopée p⁺⁺ a été déposée, recouverte de la couche de platine protectrice.

L'appareil employé pour fabriquer les lames est un FIB Strata 400 STEM de chez FEI company, utilisant un faisceau de gallium pour creuser la matière, avec une précision de gravure d'environ 5 nm. Les lames FIB et les observations MET ont été réalisées par le Dr. Frédéric Cayrel du laboratoire GREMAN à Tours, ainsi que par Nicolas Vivet de chez ST Microelectronics de Tours. Des observations complémentaires ont également été réalisées par le Dr. Nicholas Blanchard du laboratoire ILM de Lyon. Les résultats de ses observations seront présentés dans le chapitre suivant.

5. Conclusion du Chapitre 2

Au travers de ce chapitre, nous avons commencé par faire un bref résumé des résultats antérieurs sur l'épitaxie de couches minces de SiC en configuration VLS. Puis nous avons passé en revue les principaux résultats obtenus tout au long des presque 20 dernières années au LMI sur l'homoépitaxie et l'hétéroépitaxie en couches minces de SiC, étudiées dans deux différentes configurations (pleine plaque et localisée). Plus spécifiquement, nous avons résumé les principales avancées acquises au cours des premières investigations de la croissance localisée de 4H-SiC dopé p par transport VLS. Un exposé plus détaillé des principaux mécanismes régissant la croissance VLS a ensuite été présenté.

Dans un deuxième temps, nous avons décrit le processus de fabrication des échantillons préalablement à l'épitaxie VLS. Un travail important a été réalisé sur le développement d'un masque de gravure en résine, suivi de la mise au point d'une recette de gravure par ICP des cuvettes qui serviront par la suite à la localisation de l'épitaxie p⁺. L'utilisation d'un masque en résine ne nécessite qu'une simple étape de lithographie, précédée d'une étape de dépôt de silice sacrificielle (~ 300 nm), et permet de se débarrasser des risques de pollution liés à l'utilisation d'un masque métallique. Le procédé de gravure ICP développé est plus « doux » que le procédé RIE CCP utilisé auparavant. Il est moins agressif vis-à-vis de la surface du SiC.

Nous avons ensuite présenté le dispositif expérimental VLS et décrit la procédure de mise en œuvre de l'épitaxie localisée de 4H-SiC dopé p par transport VLS opérée au LMI.

Enfin, nous avons présenté les méthodes de caractérisation employées pour l'étude des échantillons réalisés au cours de ces travaux. Toutes les analyses décrites dans ce chapitre ont été très importantes pour observer l'évolution de la qualité des couches épitaxiées après croissance VLS. Elles nous ont permis d'émettre des hypothèses sur l'influence des paramètres expérimentaux appliqués lors des investigations, et par la suite d'ajuster les paramètres de synthèse des couches VLS afin d'en améliorer la qualité cristalline et l'épaisseur de dépôt. Ces techniques de caractérisation, essentiellement morphologique, sont relativement complémentaires. Par exemple, le microscope optique, l'AFM et le MEB nous ont permis d'observer la surface des échantillons avec différents niveaux de détails. Elles sont, en majorité, simples à mettre en œuvre et facilement accessibles sur le campus universitaire de la Doua, ce qui nous a permis de réaliser un très grand nombre de caractérisations lors de ces travaux de thèse.

Les deux chapitres suivants seront consacrés à la présentation des résultats expérimentaux. Le **Chapitre 3** concernera l'étude de l'influence des paramètres expérimentaux sur les mécanismes de croissance VLS, et leur ajustement afin de maîtriser la qualité et l'épaisseur des couches synthétisées. Le **Chapitre 4** concernera l'étude des propriétés électriques des jonctions p-n élaborées par épitaxie VLS.

Chapitre 3 :

Optimisation de la Croissance
Homoépitaxiale Localisée
de 4H-SiC dopé p^{++}
par Transport VLS

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats des investigations menées pour l'optimisation de la croissance VLS localisée de 4H-SiC dopé p⁺⁺ destinée à la fabrication de jonctions p-n de haute qualité électrique. Nous montrerons comment les conditions de croissance influent sur la qualité cristalline et sur l'épaisseur des couches VLS épitaxiées. Nous décrivons le cheminement qui nous a mené, au fil des résultats, à affiner nos connaissances et notre maîtrise du procédé VLS localisé, avec pour objectif principal d'obtenir des jonctions p⁺⁺/n⁻ de haute qualité électrique, et comme objectif secondaire de remplir autant que possible des caissons gravés de 1 µm de profondeur préalablement creusés dans une couche épitaxiale dopée n⁻ déposée sur un substrat de 4H-SiC.

1. Objectifs et Méthodologie

Après avoir réalisé le travail d'optimisation du procédé de fabrication des échantillons, le premier objectif de cette partie de l'étude a été d'identifier l'ensemble des paramètres de croissance impactant directement la qualité de l'épitaxie. Nous avons ensuite fait varier ces paramètres afin d'établir le meilleur compromis « qualité/épaisseur » des couches SiC épitaxiées. Un processus de croissance comme celui que nous avons étudié se caractérise par une très grande multiplicité de paramètres ayant chacun une influence déterminante sur l'épaisseur, la vitesse de dépôt et la qualité cristalline des couches déposées. Le diagramme de la [Figure 3.1](#) donne un aperçu des principaux paramètres que nous avons été amenés à optimiser au cours de notre étude.

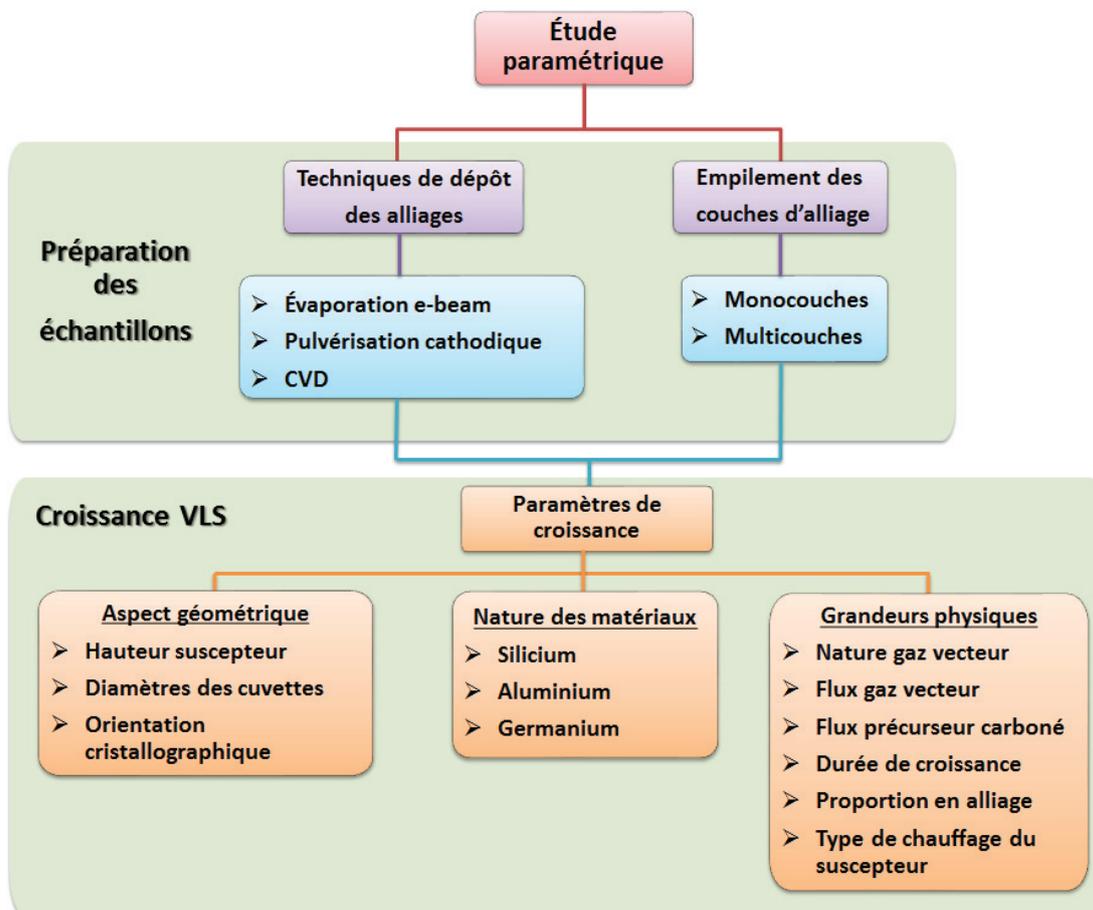


Figure 3.1 : Schéma classifiant les paramètres identifiés, impactant directement la croissance VLS

1.1. Paramètres liés au substrat

Nous avons, dans une première catégorie, des paramètres correspondant au substrat. Les valeurs de ces paramètres nous ont été imposées principalement par la destination finale de l'étude, qui est la protection périphérique de composants en 4H-SiC pour l'électronique de puissance. Les composants actuels pour ce secteur applicatif sont réalisés sur des tranches homoépitaxiales pour lesquels l'épitaxie est réalisée par CVD. Le standard actuel des substrats utilisés industriellement pour ce type d'épitaxie correspond à une surface polie par procédé mécano-chimique (CMP) autour d'un plan cristallin de type (0001-Si) avec une désorientation de 4°. En effet, les améliorations constantes en termes d'élaboration de cristaux massifs, alliées au polissage des surfaces, ont considérablement diminué la densité des défauts de surface propices à la germination du 3C-SiC. Ce qui a mené les fournisseurs de substrats à réduire la désorientation de 8° à 4° pour le 4H-SiC.

Pour notre étude, les échantillons destinés à la croissance et la caractérisation électrique de jonctions p^{++}/n^{-} ont été réalisés à partir de tranches homoépitaxiales standard pour redresseurs Schottky 600 V, fabriquées par la société CREE, qui nous ont été fournies par ST Microelectronics. Le coût de telles tranches, dans des spécifications différentes du standard industriel, et le nombre des autres paramètres à prendre en compte, ne nous ont pas permis d'explorer volontairement d'autres configurations de substrat. Cependant, pour économiser ces échantillons épitaxiés encore assez rares et coûteux, nous avons commencé nos investigations avec de simples substrats de 4H-SiC sans couche épitaxiale n^{-} . Les plus abordables que nous ayons trouvés présentaient une orientation de surface différente, avec un angle de désorientation de 8°. Les essais préliminaires sur ce type de substrats nous ont permis d'identifier les premières tendances de notre étude paramétrique. Une fois les conditions optimales établies avec ce type de substrats, nous avons poursuivi nos études sur des échantillons « standard » pour redresseurs Schottky 600 V.

1.2. Paramètres gouvernant le volume et la composition de la phase liquide

Le principal type de phase liquide que nous avons employé est une solution binaire Al-Si. Dans tous les cas, les alliages ont été déposés sous la forme d'empilements de couches mono-élémentales.

Ainsi, pour un alliage Al-Si, l'empilement est constitué d'une succession de couches d'Aluminium pur et de couches de Silicium pur. Le plus souvent, l'alliage liquide Al-Si est obtenu par fusion d'une simple bicouche Al/Si. Dans certains cas, nous avons utilisé un « super-réseau » de couches alternées plus fines. Ce sont les épaisseurs des couches qui vont fixer, d'une part, le volume de la phase liquide du processus VLS, et, d'autre part, sa composition chimique. Le volume de la phase liquide détermine l'épaisseur du film de liquide et influence donc directement la vitesse de croissance qui dépend d'un processus de diffusion du Carbone à travers le film liquide. La composition de la phase liquide détermine en particulier son point de fusion, sa réactivité chimique vis-à-vis du Carbone, probablement aussi le coefficient de diffusion du Carbone, la viscosité du liquide, sa tension de surface, et aussi sa conductivité électrique, dont nous verrons qu'elle peut avoir une influence décisive sur les phénomènes liés à l'induction électromagnétique dans le liquide conducteur (courants de Foucault, striction).

1.3. Paramètres liés à la préparation des échantillons.

L'optimisation de la structuration et de la préparation de la surface du substrat a été présentée dans le chapitre précédent. En dehors des épaisseurs des couches de matériaux d'alliage, nous avons été amenés à constater l'importance considérable de la manière de réaliser l'empilement de ces couches.

Tout d'abord, et de manière assez inattendue, il est apparu que la technique employée (PVD ou CVD) pour le dépôt des matériaux d'alliage constitutifs de la phase liquide est un paramètre qualitatif crucial. Nous avons pu comparer plusieurs techniques et les résultats obtenus sont très différents. Nous avons même, sur certains échantillons, panaché deux méthodes différentes, une pour déposer la couche Si, l'autre pour déposer la couche Al.

Par ailleurs, nous avons mis en œuvre plusieurs manières différentes d'empiler les couches, avec ou sans remise à l'air entre les couches successives. Dans tous les cas, pour des raisons de mouillabilité, c'est toujours une couche de Silicium qui a été déposée d'abord sur la surface du SiC [154, 155]. En effet, quand c'est une couche d'Aluminium qui est déposée d'abord, on observe souvent un démouillage de la phase liquide [98].

1.4. Paramètres liés au processus de croissance VLS

Le processus VLS par lui-même fait intervenir de nombreux paramètres. Ceux que l'on ajuste le moins souvent concernent la géométrie du réacteur. Tout au long de notre étude, nous avons apporté un soin particulier, notamment lors des inévitables démontages et changements de tube en quartz, à ce que la géométrie de cette chambre reste aussi identique que possible, y compris au niveau du positionnement du solénoïde inducteur par rapport au tube et au suscepteur en graphite qui sert de porte-substrat. Un paramètre géométrique de cette catégorie s'est révélé déterminant : le positionnement du suscepteur par rapport au solénoïde, dont nous avons été amenés à étudier l'influence spécifique, comme nous l'expliquons dans le prochain paragraphe. Certains autres paramètres sont ajustés à la demande pour chaque séquence de croissance : température du porte-substrat, composition de la phase gazeuse, nature et flux du gaz vecteur et du précurseur carboné, durée de la croissance. Nous avons étudié séparément l'influence de chacun de ces paramètres, et quelques effets faisant intervenir deux paramètres de manière couplée.

2. Approche adoptée pour l'optimisation de la VLS en bain liquide Si-Al

Nos études ont démarré sur la base d'un jeu de paramètres correspondant aux meilleurs résultats des études antérieures [143]. Des dépôts de 900 nm d'épaisseur environ avaient été obtenus mais avec une qualité de croissance non satisfaisante pour des applications en électronique de puissance [180]. Une morphologie représentative des couches VLS obtenues avant nos travaux dans les meilleures conditions est illustrée sur le cliché MEB de la **Figure 3.2** (Cf. **Chapitre 2, § 1.5.5**).

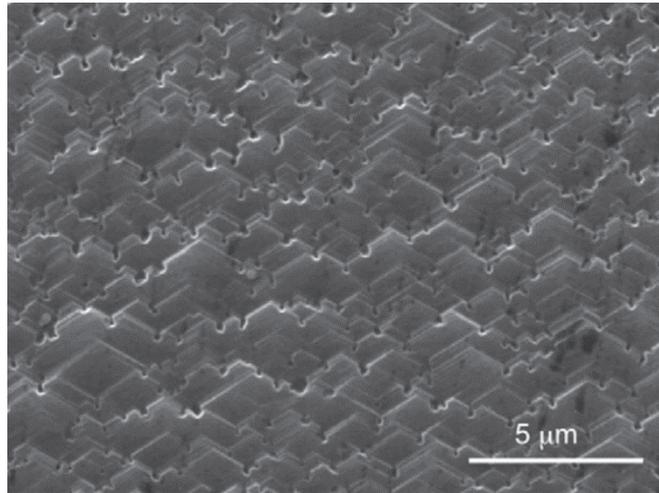


Figure 3.2 : Cliché MEB – Illustration de la meilleure morphologie de surface épitaxiée obtenue avant nos travaux, mettant en jeu les meilleures conditions de croissance VLS établies jusqu'alors [180]

D'une part, la morphologie de surface des couches épitaxiées obtenues était irrégulière et inhomogène. D'autre part, les caractéristiques des diodes obtenues faisaient apparaître une contribution de contact de type métal/semiconducteur parasite, en parallèle avec la caractéristique de diode p-n attendue. La stratégie visant à tenter d'optimiser la qualité de dépôts VLS épais réalisés à forte vitesse de croissance ($> 2 \mu\text{m/h}$) a été abandonnée au profit d'une nouvelle stratégie visant à diminuer les vitesses de croissance, potentiellement trop rapides pour la gamme de température de croissance adoptée, et pouvant être à l'origine d'une qualité cristalline insuffisante des couches VLS obtenues. L'objectif prioritaire a été, dans un premier temps, d'identifier les paramètres de croissance permettant d'obtenir une qualité de morphologie optimale de façon reproductible, avant d'augmenter, dans un second temps, l'épaisseur du dépôt VLS pour tenter de remplir des cuvettes de $1 \mu\text{m}$ de profondeur.

2.1. Influence prévisible de la nature du gaz vecteur : Argon vs Hydrogène

Le gaz vecteur est, par définition, un gaz relativement inerte du point de vue chimique vis-à-vis des précurseurs moléculaires mis en jeu, et dont le rôle est d'entraîner avec lui des flux de précurseurs vers le réacteur. La complexité des processus physico-chimiques conduisant à la croissance VLS est telle qu'il est actuellement impossible de prédire l'influence de la nature du gaz sur l'ensemble des caractéristiques recherchées pour les couches épitaxiales déposées. Seule une étude expérimentale peut permettre de comparer les deux types de phases gazeuses au regard de l'ensemble de ces caractéristiques. Les meilleurs résultats antérieurs avaient été obtenus sous Argon. D'un point de vue pratique, l'Argon pouvait sembler un candidat judicieux comparé à l'Hydrogène, car il est relativement inoffensif (sauf configuration d'anoxie), contrairement à l'Hydrogène qui est un gaz très inflammable et explosif. De ce point de vue, l'Argon présente un avantage majeur pour ce qui concerne la sécurité, notamment dans la perspective d'utiliser le procédé de croissance VLS à une échelle industrielle.

D'un point de vue plus fondamental, du fait du caractère réducteur de l'Hydrogène [181], l'efficacité de craquage du propane dans une phase gazeuse à base d'Hydrogène est plus faible que celle obtenue dans une atmosphère d'Argon, ce qui conduit à des vitesses de croissance inférieures à celles que l'on peut atteindre dans l'Argon. Cette vitesse de croissance plus faible serait un inconvénient si la qualité de la croissance était comparable dans les deux cas. Cependant, pour une épitaxie à basse température comme celle que nous visons, une plus faible vitesse de croissance peut promouvoir un ordre atomique plus régulier et une qualité cristalline meilleure du matériau épitaxié. Le premier paramètre que nous avons décidé de faire varier est la nature du gaz vecteur pour comparer les croissances sous Argon et sous Hydrogène, après avoir optimiser le procédé de fabrication des échantillons.

Nous avons donc programmé une première campagne d'essais centrée sur ce seul paramètre, mais la destinée a voulu que nous soyons amenés immédiatement à faire intervenir un second paramètre dont l'étude n'était pas initialement prévue : la position du susceptible par rapport au solénoïde.

2.2. Étude du couple de paramètres : nature du gaz vecteur/position du susceptible

2.2.1. Positionnement du susceptible par rapport au solénoïde d'induction

Rappelons que le chauffage du substrat est réalisé par induction électromagnétique dans le porte-substrat encore appelé « susceptible ». Un générateur à haute fréquence (~ 100 kHz) fournit une énergie électromagnétique, qui est adaptée en impédance par une boîte d'accord, avant d'alimenter le solénoïde inducteur. Ce solénoïde, construit à partir d'un tuyau de cuivre, entoure le tube de quartz à l'intérieur duquel se trouve le susceptible en graphite. En phase de chauffage, le champ magnétique variable, induit par le courant circulant dans le solénoïde, génère des courants de Foucault dans le graphite du susceptible, et ces courants électriques viennent chauffer le graphite par effet Joule.

Avant nos travaux, l'usage était d'immerger totalement le suscepteur à l'intérieur du solénoïde, et de faire coïncider approximativement la surface du suscepteur (sur laquelle est posé l'échantillon SiC) avec le plan de section de la spire la plus haute du solénoïde, comme illustré sur le schéma de la **Figure 3.3**.

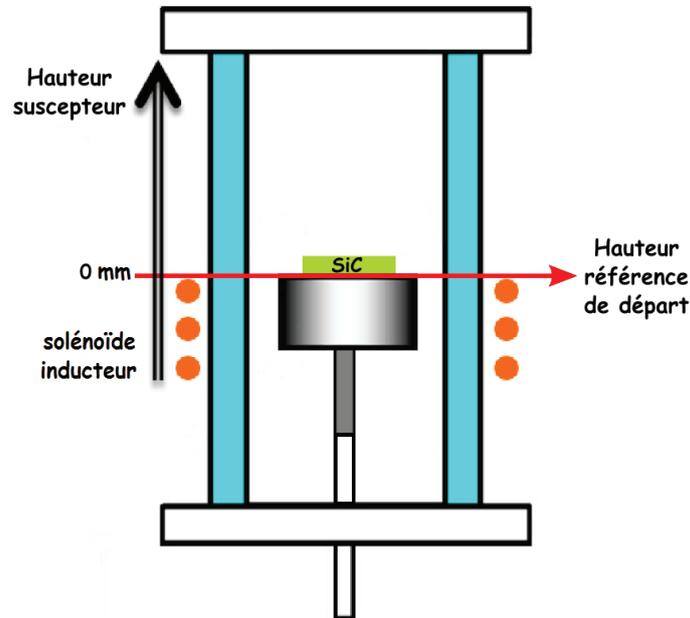


Figure 3.3 : Illustration du positionnement antérieur de la surface du suscepteur (sur laquelle est posé l'échantillon) par rapport au solénoïde inducteur

Cependant, dans cette configuration, on ne parvient pas toujours à ce que le pyromètre optique qui mesure la température du suscepteur se focalise de manière reproductible sur une portion de surface de graphite non recouverte par un substrat. La présence de toute portion de substrat dans le champ de visée du pyromètre peut en effet provoquer des erreurs de mesure importantes.

Il a donc été essayé de décaler très légèrement le suscepteur vers le haut, pour permettre de mieux viser la surface du suscepteur en graphite. Cette démarche avait pour objectif d'éliminer les perturbations pouvant affecter la mesure de la température. Nous n'avions pas imaginé que ce léger décalage, de quelques millimètres au début, puisse conduire à un changement radical des résultats de croissance. Avec ce léger décalage introduit volontairement, la première croissance sous Hydrogène a montré, de manière inattendue, une amélioration spectaculaire par rapport à ce qui avait été obtenu antérieurement.

C'est la raison pour laquelle la première partie de l'étude paramétrique, initialement prévue pour être centrée sur un seul paramètre : la nature du gaz vecteur, a été transformée en une étude faisant varier de manière couplée deux paramètres, le paramètre supplémentaire étant la position du suscepteur, repérée selon les conventions schématisées sur la **Figure 3.4**. Nous avons expérimenté 4 hauteurs différentes sur une plage de variation totale de 15 mm. La position « $z_0 = 0$ mm » correspond au positionnement d'usage, antérieur à notre étude. Les nouvelles positions testées correspondent aux altitudes $z = 0, +5, +10, \text{ et } +15$ mm, traduites par un déplacement positif du suscepteur avec une translation verticale, dirigée vers le « haut », le solénoïde restant, lui, immobile.

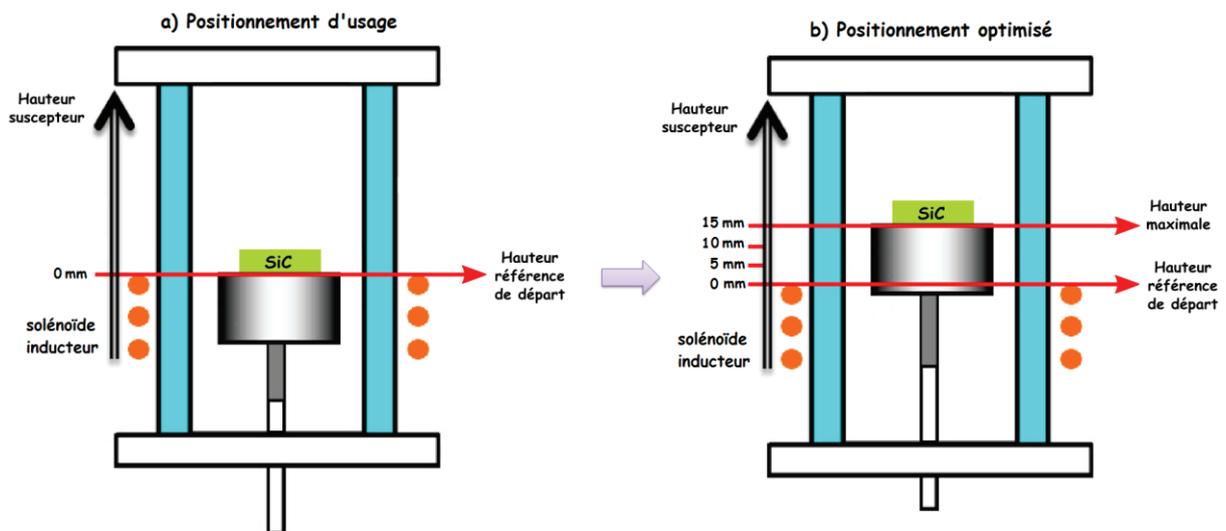


Figure 3.4 : Repérage de la hauteur du suscepteur par rapport au solénoïde inducteur

2.2.2. Influence de la nature du gaz vecteur pour $z_0 = 0$ mm : Ar vs H_2

La première expérimentation à $z_0 = 0$ mm a été réalisée sous Hydrogène. Dans les mêmes conditions, mais sous gaz vecteur Argon, une seconde croissance a été réalisée afin de comparer les résultats [182].

2.2.2.1. Morphologie des couches VLS

Des clichés MEB correspondant aux deux types de croissance sont présentés sur la Figure 3.5. La croissance sous Hydrogène a conduit à des couches épitaxiales de 4H-SiC homogènes, avec une morphologie de macro-marches (ou « step-bunching ») régulière et exempte de microcavités (Figure 3.5 – H_2). Les vitesses de croissance très faibles, comprises entre 0,1 et 0,2 $\mu\text{m}/\text{h}$, associées à l'optimisation de la préparation des échantillons expliquent probablement l'amélioration très nette de la morphologie du dépôt SiC, bien plus régulière et homogène sur l'ensemble de la surface épitaxiée que tout ce qui avait été obtenu auparavant.

A contrario, la croissance VLS sous flux d'Argon, réalisée dans les mêmes conditions, a produit des couches de SiC beaucoup plus inhomogènes, avec un « step-bunching » très irrégulier, voire chaotique, accompagné d'une forte densité de « trous » perforant la couche déposée (Figure 3.5 – Ar).

Ces résultats sous Ar sont qualitativement équivalents à ceux obtenus antérieurement à nos travaux malgré la baisse des vitesses de croissances constatées : 4,80 $\mu\text{m}/\text{h}$ dans notre étude contre 7,20 $\mu\text{m}/\text{h}$ lors d'études précédentes [158] (Cf. Chapitre 2 – § 1.5.3). La présence des « trous » ou « cheminées » dans la couche SiC avait été attribuée à une probable croissance parasite du composé Al_4C_3 , en compétition avec la croissance de SiC dans ces conditions thermodynamiques particulières.

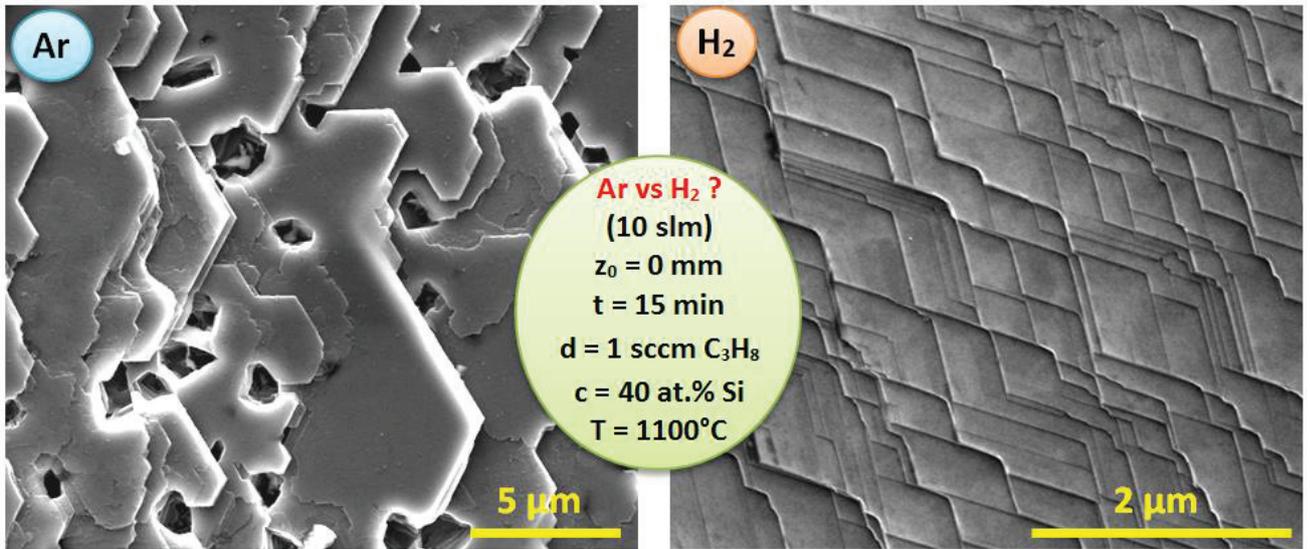


Figure 3.5 : Clichés MEB représentant des couches VLS réalisées sous les mêmes conditions de croissance, en faisant varier le gaz vecteur : Argon (gauche) et Hydrogène (droite)

2.2.2.2. Épaisseur de 4H-SiC déposée

En termes d'épaisseur, les résultats obtenus sont résumés dans le **Tableau 3.1**. On y a reporté, d'une part, les valeurs des principaux paramètres de croissance, et d'autre part, la moyenne E_{ϕ} , sur plusieurs cuvettes, de l'épaisseur de SiC déposée, pour chaque diamètre de cuvette, ainsi que la valeur moyenne $V_{C\phi}$ de la vitesse de croissance correspondante.

Tableau 3.1 : Influence de la nature du gaz vecteur : Ar vs H₂

Gaz vecteur	Température palier	Durée de croissance	Flux C ₃ H ₈	Hauteur susceptibleur	E_{ϕ}	$V_{C\phi}$
Ar	1100 °C	15 min	1 sccm	0 mm	$E_{170 \mu\text{m}} : \sim 685 \text{ nm}$	$V_{170 \mu\text{m}} : 2,74 \mu\text{m/h}$
					$E_{320 \mu\text{m}} : \sim 925 \text{ nm}$	$V_{320 \mu\text{m}} : 3,70 \mu\text{m/h}$
					$E_{920 \mu\text{m}} : \sim 1200 \text{ nm}$	$V_{920 \mu\text{m}} : 4,80 \mu\text{m/h}$
H ₂	1100 °C	15 min	1 sccm	0 mm	$E_{170 \mu\text{m}} : \sim 25 \text{ nm}$	$V_{170 \mu\text{m}} : 0,10 \mu\text{m/h}$
					$E_{320 \mu\text{m}} : \sim 25 \text{ nm}$	$V_{320 \mu\text{m}} : 0,10 \mu\text{m/h}$
					$E_{920 \mu\text{m}} : \sim 50 \text{ nm}$	$V_{920 \mu\text{m}} : 0,20 \mu\text{m/h}$

En effet, afin de se faire une idée précise de l'épaisseur des couches VLS épitaxiées, des mesures systématiques ont été réalisées, sur l'ensemble des échantillons, pour les 3 diamètres de cuvettes. Pour chaque diamètre de cuvette, la valeur moyenne en épaisseur a été calculée à partir des mesures sur 5 cuvettes de mêmes dimensions.

Les incertitudes relatives sur les mesures d'épaisseur sont assez élevées, notamment en raison de la rugosité des couches VLS, rugosité inhérente au type de croissance en phase liquide étudié. Mais également en raison du profil concave, incurvé en forme de goutte, du dépôt VLS à l'intérieur des cuvettes, plus marqué pour les dépôts épais. Nous évaluons cette incertitude à ± 30 nm pour les dépôts épais (> 300 nm) et à ± 5 nm pour les dépôts VLS les plus minces (≤ 150 nm). Pour pouvoir comparer nos résultats à ceux issus des travaux précédents, les vitesses moyennes de croissance sont exprimées en micromètres par heure, même si la durée de l'épitaxie est inférieure à une heure.

Une première tendance se dégage clairement de ces résultats. Que ce soit sous Hydrogène ou sous Argon, la croissance est nettement plus rapide dans les cuvettes de grand diamètre que dans celles de petit diamètre. Entre le diamètre le plus petit ($170 \mu\text{m}$) et le plus grand ($920 \mu\text{m}$), le rapport des épaisseurs atteint un facteur 1,75 sous Argon et un facteur 2 sous Hydrogène. En attendant le paragraphe **2.2.3.3** où nous discuterons et avancerons une interprétation possible de ce phénomène, notons qu'il est difficile de proposer un mécanisme qui ne fasse pas intervenir une différence de hauteur du film liquide au cours du processus VLS.

La seconde tendance confirme la plus faible vitesse de croissance sous Hydrogène, avec un rapport d'environ 30 entre les vitesses sous Argon et sous Hydrogène. Comme nous l'avons déjà mentionné, l'interprétation la plus simple de cette tendance fait intervenir un rôle chimique de l'élément H dans la phase gazeuse, contrariant le craquage de la molécule de propane [158].

Notons que, sous Argon, des épaisseurs totales de SiC allant de 680 nm jusqu'à 1200 nm ont été mesurées, correspondant approximativement aux épaisseurs visées pour le remplissage des cuvettes, alors que, sous Hydrogène, les épaisseurs mesurées allant de 25 à 50 nm sont loin de ce que nous avons défini comme objectif secondaire à nos travaux, l'objectif principal restant la qualité électrique de la jonction p-n dans le SiC. Notons cependant aussi, que pour les forts niveaux de dopage prévisibles dans le 4H-SiC de type p^{++} , une épaisseur de SiC VLS p^{++} de quelques dizaines de nanomètres peut être suffisante pour obtenir une jonction p-n utilisable dans les applications pressenties. Notons enfin que, dans ces premières expérimentations, si les vitesses obtenues sous Argon sont plutôt trop rapides, celles sous Hydrogènes sont trop faibles par rapport à nos objectifs et qu'il semble souhaitable de trouver un compromis entre ces deux extrêmes.

En conclusion de ces premières investigations à altitude $z_0 = 0$ mm, l'optimisation du procédé technologique de préparation des échantillons, additionnée à une légère surélévation de la hauteur du suscepteur et à l'utilisation de l'Hydrogène comme gaz vecteur, ont permis d'obtenir une amélioration spectaculaire de la morphologie des couches déposées, au prix d'une réduction très importante de la vitesse de croissance et de l'épaisseur déposée pour une durée de croissance de 15 min. De manière à tenter d'obtenir une croissance plus rapide et une épaisseur déposée plus importante, tout en conservant nos acquis, le premier paramètre sur lequel nous allons jouer dans la suite est l'altitude z .

2.2.3. Optimisation de l'altitude z du suscepteur

Pour cette étude de l'impact de l'altitude z sur la morphologie et l'épaisseur des couches VLS, les paramètres suivants ont été fixés pour toutes les croissances : une température de 1100 °C, sous un flux de 10 slm de gaz vecteur (Ar ou H₂), avec un flux de propane de 1 sccm, sur une durée de 15 min. Il en a résulté 8 expériences au total, soit 4 sous Argon et 4 sous Hydrogène.

2.2.3.1. Évolution de la morphologie des couches 4H-SiC

La surface de chaque échantillon a été observée au MEB, après nettoyage des résidus d'alliage. Les images correspondantes sont rassemblées sur la [Figure 3.6](#).

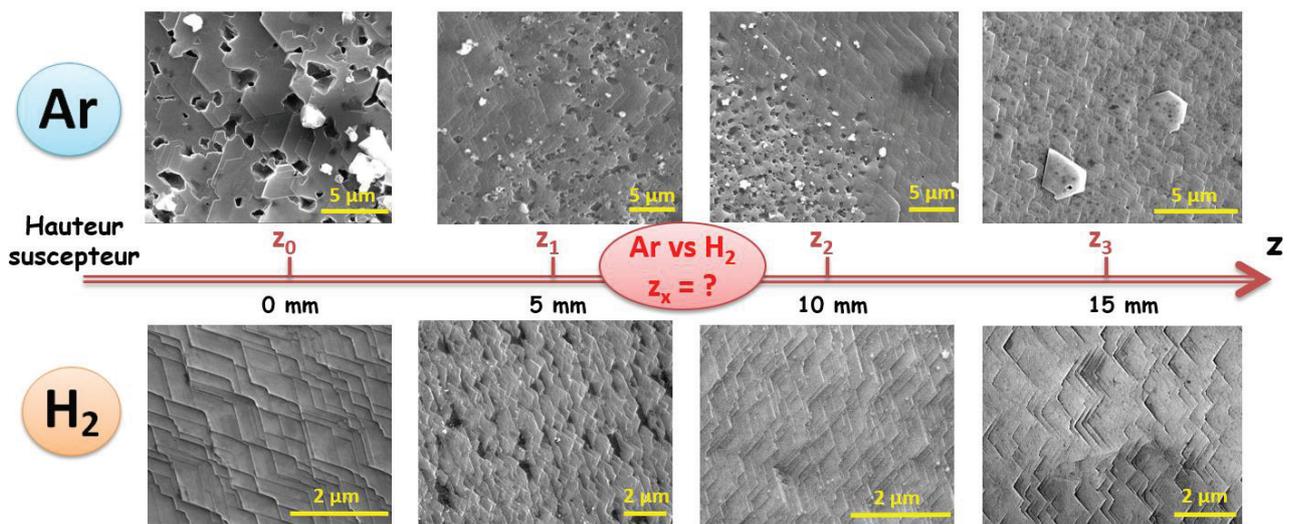


Figure 3.6 : Évolution de la morphologie des couches 4H-SiC sous Hydrogène et Argon en fonction de la variation de l'altitude du suscepteur, à paramètres de croissance VLS fixés

Sous Hydrogène, la qualité morphologique de surface est préservée, et aucune dégradation importante n'est constatée. La variation de la hauteur du suscepteur n'a pas eu d'impact négatif en termes de morphologie du dépôt SiC.

Sous Argon, des progrès spectaculaires sont constatés lorsque l'altitude est augmentée ($z > 0$), avec une très nette amélioration de la morphologie du « step-bunching ». De plus, une diminution notable de la densité de cristaux de SiC re-précipités et de « trous » est observée. Lorsque l'on regarde plus en détail l'aspect des couches SiC (à z_1 et z_2), on constate la coexistence de deux zones réparties de façon aléatoire. La première zone, relativement dégradée, ressemble à la morphologie habituellement obtenue sous Argon à la position $z_0 = 0$ mm. Cette zone est entourée d'une deuxième zone, d'aspect très régulier, comme celle obtenue sous Hydrogène. À l'altitude z_4 , des surfaces épitaxiées étendues et très homogènes semblent être obtenues préférentiellement pour les cuvettes de plus faibles dimensions, autrement dit, pour les vitesses de croissances les plus faibles encore.

L'évolution positive des résultats de ces investigations sous Argon, à température de substrat constante, suggère l'existence d'une influence directe du champ électromagnétique produit par le solénoïde sur le comportement de la phase liquide durant le processus de croissance. Nous reviendrons sur ce point plus en détail au paragraphe 2.2.3.4

2.2.3.2. Évolution de l'épaisseur déposée avec l'altitude z

Concernant l'évolution de l'épaisseur déposée en fonction de l'altitude, les courbes représentatives sous Argon et sous Hydrogène sont présentées sur la Figure 3.7.

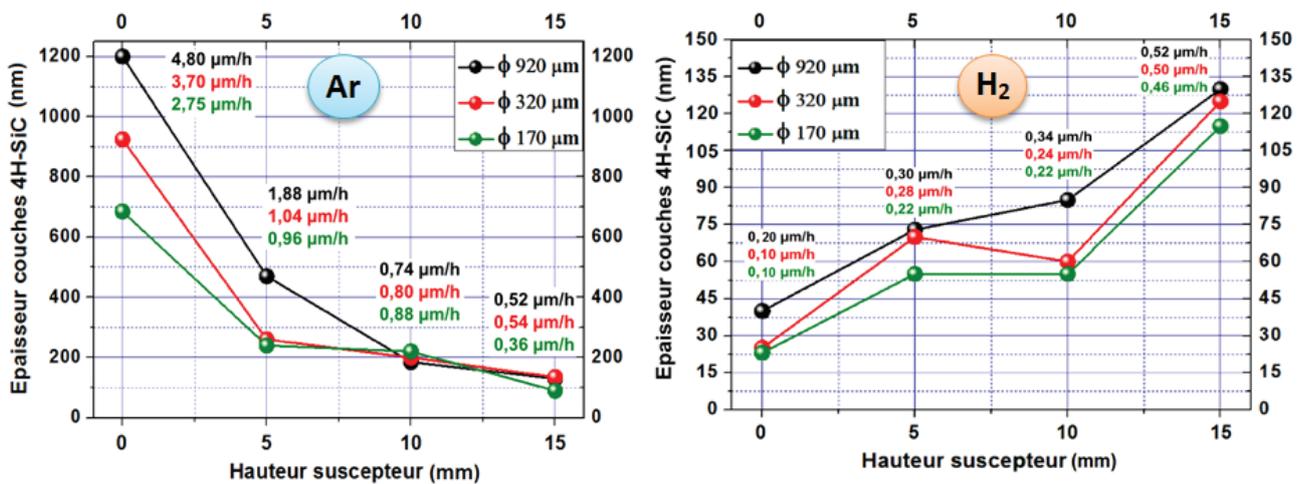


Figure 3.7 : Évolution de l'épaisseur des couches VLS en fonction de l'altitude du suscepteur et du diamètre des cuvettes : sous Argon (à gauche) et sous Hydrogène (à droite)

Les évolutions avec l'altitude z sont contrastées entre les croissances sous Argon et celles sous Hydrogène. Sous Argon, la vitesse chute fortement avec l'altitude du suscepteur, et l'écart des vitesses entre cuvettes de grands et petit diamètres diminue. En effet, on observe une très nette diminution avec une épaisseur qui passe de 1200 nm en moyenne pour $z_0 = 0$ mm et $\varnothing = 920$ μm à une valeur de 130 nm en moyenne pour $z_3 = 15$ mm. Soit une vitesse de croissance qui chute de 4,8 μm/h à 0,52 μm/h, avec une chute d'un facteur 9.

A contrario, sous Hydrogène, l'épaisseur des couches VLS augmente avec l'élévation du suscepteur. Pour le plus grand diamètre de cuvette (920 μm), on passe d'un dépôt de 50 nm au maximum, pour la position origine $z_0 = 0$ mm, à 130 nm pour $z_3 = 15$ mm. Autrement dit, on passe d'une vitesse de croissance de 0,20 μm/h à une vitesse de 0,52 μm/h, soit une augmentation de vitesse d'un facteur proche de 2,5.

On notera également que, pour $z_3 = 15$ mm, les vitesses de croissance sous Ar ou H₂ sont quasiment identiques, avec cependant une morphologie obtenue sous Ar plus aléatoire que sous H₂.

2.2.3.3. Évolution de l'épaisseur déposée en fonction du diamètre des cuvettes

En ce qui concerne l'épaisseur déposée, la première tendance, qui a été observée systématiquement depuis les premières expériences de croissance et qui est ici confirmée, est l'augmentation de l'épaisseur déposée avec le diamètre des cuvettes.

Des variations d'épaisseurs déposées ont été observées précédemment pour des configurations de croissance différentes des nôtres, non pas avec le diamètre des cuvettes, mais avec la hauteur de la phase liquide [158, 160]. Ce type de variations a été étudié dans la configuration où l'échantillon est totalement immergé dans une phase liquide (de grand diamètre > 10 mm) et de forte épaisseur de liquide (> 1 mm), configuration très différente de notre cas où la croissance VLS est « localisée », avec un diamètre de phase liquide < 1 mm et une hauteur de liquide < 3 μm (Cf. Chapitre 2 – Figure 2.1).

En configuration VLS « pleine plaque », l'augmentation de la profondeur du creuset, qui se traduit par une augmentation de la hauteur du liquide, conduit à une baisse importante de la vitesse de croissance (Figure 3.8), pour des épitaxies réalisées dans les mêmes conditions [98].

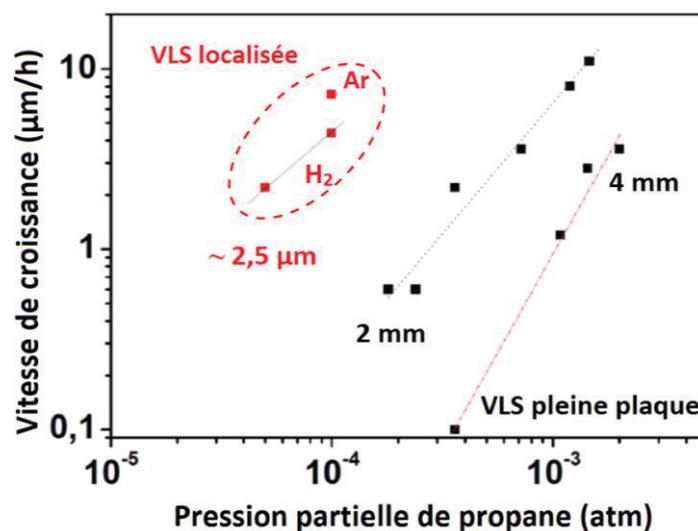


Figure 3.8 : Comparaison des vitesses de croissance à hauteur de liquide différente, en fonction de la pression partielle de propane et de la configuration VLS [98]

En configuration VLS localisée, la quantité de liquide étant beaucoup plus faible, l'apport en Carbone nécessaire pour atteindre la saturation du liquide sera moindre. Cela se traduit également par une pression partielle de propane nécessaire beaucoup plus faible en VLS localisée, pour atteindre des vitesses de croissance comparables à la configuration VLS pleine plaque.

Le mécanisme le plus simple pour expliquer cette augmentation de la vitesse de croissance fait donc intervenir la variation de la hauteur du liquide. En effet, le Carbone aura tendance à diffuser plus vite dans un liquide mince que dans un liquide épais, comme illustré sur le schéma de la Figure 3.9.

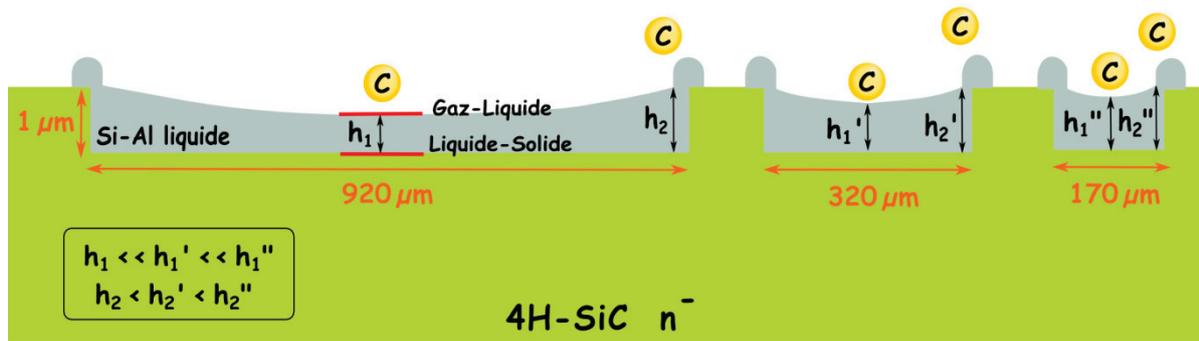


Figure 3.9 : Profil probable de la goutte d'alliage liquide en fonction du diamètre des caissons : hauteur de liquide plus faible au centre qu'en bord de cuvette dans les trois cas

La relation liant la vitesse de croissance aux diamètres des motifs n'est pas évidente. L'épaisseur h du film d'alliage est, dans tous les cas très inférieure au diamètre D de la cuvette. Dans tous les cas, $D/h > 25$, ce qui exclut a priori les phénomènes qui seraient liés au mouillage du liquide en périphérie et viendraient affecter l'ensemble du disque de liquide. Dans les modèles les plus simples, on s'attendrait à obtenir une épaisseur de liquide identique pour tous les diamètres, conduisant à une vitesse croissance similaire. En périphérie seulement, l'angle de mouillage que forme le liquide à l'intérieur des cuvettes peut modifier significativement la vitesse de croissance.

Par ailleurs, il semblerait que le design de l'empilement Si-Al, à travers le choix de la géométrie de localisation, ait également un impact. En effet, pour des raisons de reproductibilité en périphérie et afin de favoriser la croissance sur les flancs des cuvettes, il a été décidé de faire légèrement dépasser l'empilement Si-Al en dehors des caissons, ce qui donne lieu à une couronne de $10\ \mu\text{m}$ de largeur, dans laquelle l'alliage métallique recouvre la surface non-gravée du substrat, comme illustré sur les clichés de la **Figure 3.10**.

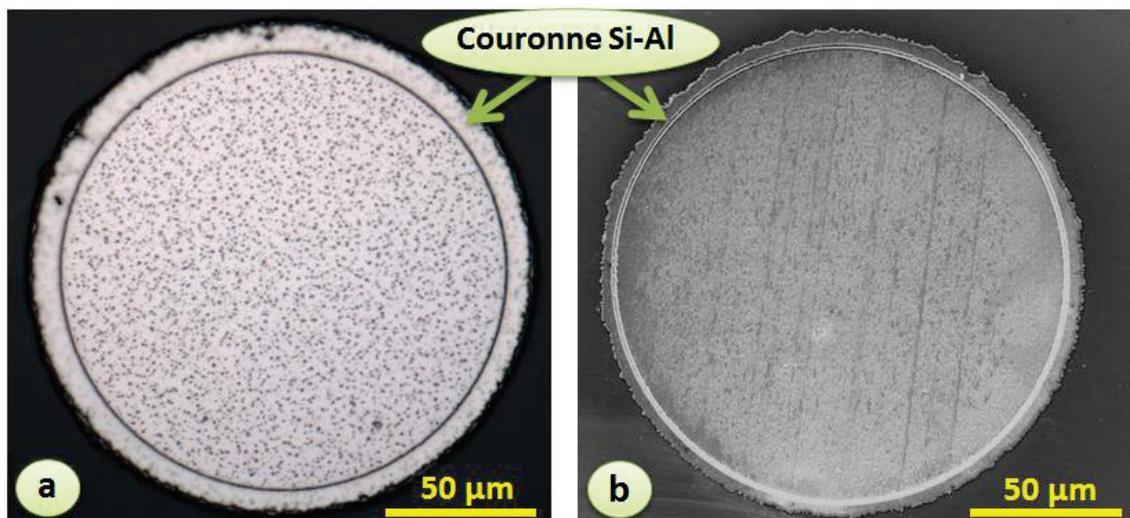


Figure 3.10 : Clichés illustrant la couronne Si-Al entourant le caisson gravé : (a) Avant croissance VLS et (b) Après croissance VLS

De ce fait, cette couronne Si-Al se transforme également en film liquide entourant la cuvette au cours de la croissance VLS, contribuant à augmenter la hauteur de liquide sur les bords par rapport au centre du caisson. Ce qui peut augmenter le chemin de diffusion du Carbone dans la phase liquide en périphérie des caissons par rapport au centre. Ce phénomène est accentué pour les caissons de plus petit diamètre par rapport au diamètre de plus grand, car pour ces derniers, le film de liquide est plus « étiré » au centre des motifs. Qualitativement, cet effet va dans le sens de ce qui est observé, mais l'ampleur quantitative du résultat expérimental rend très probable l'intervention d'autres mécanismes plus puissants.

Cette hypothèse est corroborée par le profil légèrement en « goutte » du dépôt VLS, qui est plus épais au centre qu'en bord de cuvette. Cette différence de dépôt a été constatée par mesure au profilomètre à stylet et aussi observé par MEB pour des échantillons présentant des dépôts VLS avec des faibles épaisseurs (**Figure 3.11**).

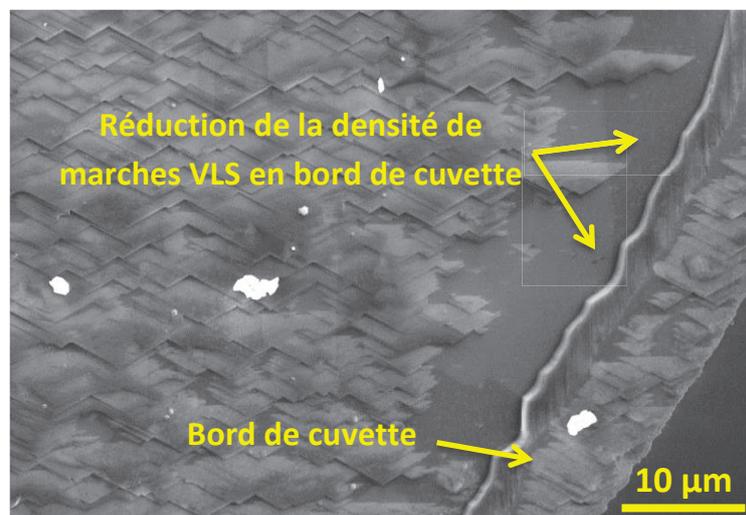


Figure 3.11 : Profil du dépôt VLS en « goutte », plus épais au centre qu'en bord de cuvette

2.2.3.4. Effets électromagnétiques en fonction de la hauteur du suscepteur

Un mécanisme, probablement prépondérant mais dont la contribution est difficilement quantifiable avec la configuration actuelle de notre bâti VLS, implique un effet de l'induction électromagnétique radiofréquence (RF) dans la phase liquide métallique, conséquence du mode de chauffage. En effet, l'influence du positionnement du suscepteur par rapport au solénoïde inducteur démontre clairement un lien de causalité significatif vis-à-vis des vitesses de croissance, mais aussi sur la qualité morphologique des couches VLS, notamment sous Argon.

Des études antérieures de simulations numériques menées dans une configuration dite « Top-Seeded-Solution-Growth » (TSSG), assez semblable à la nôtre, mettant en jeu une phase liquide riche en Silicium pour faire croître du SiC massif avec un système chauffé par induction électromagnétique, ont établi un lien entre la fréquence du générateur et le transport du Carbone à travers le bain de Silicium liquide jusqu'à l'interface du germe [183].

Dans notre cas, l'effet de l'induction est d'autant plus difficile à quantifier que la teneur en Silicium dans la phase liquide diminue au courant de la croissance, car le Silicium est consommé pour former les couches épitaxiées de 4H-SiC. Or, les proportions en Silicium et Aluminium ont une influence directe sur la conductivité électrique du liquide. Des études ont montré que, plus la teneur en Silicium diminue dans le bain d'alliage liquide, et plus la phase liquide devient résistive [184]. De plus, dans notre configuration, nous travaillons à puissance délivrée par le générateur variable, afin de garder la température constante. La variation de ces paramètres induit des différences sur les régimes d'induction RF dans la phase liquide, qui peuvent influencer le processus de croissance des couches minces de 4H-SiC.

Toutes ces contributions influent sur la qualité et la vitesse de l'épitaxie localisée de 4H-SiC par transport VLS. Elles contribuent notamment aux différences d'épaisseur obtenues en fonction du diamètre des caissons, ainsi qu'aux variations des vitesses de croissance en fonction du positionnement du suscepteur par rapport au solénoïde inducteur. Cependant, dans l'état actuel de nos connaissances et de nos moyens, il est très difficile de quantifier avec précision ces mécanismes, et donc de les contrôler.

2.2.4. Bilan de l'étude : choix entre l'Argon ou l'Hydrogène; altitude du suscepteur

Pour les croissances réalisées sous Argon, une amélioration morphologique des couches SiC est observée avec l'augmentation de l'altitude du suscepteur. Elle s'accompagne d'une baisse considérable de la vitesse de croissance. À ce stade, nous observons une corrélation claire et nous pouvons avancer l'hypothèse d'un lien entre l'amélioration de la qualité morphologique des couches SiC et la baisse de la vitesse de croissance. Cependant, malgré les considérables améliorations obtenues sous Argon, les résultats restent plus dispersés que sous Hydrogène. En effet, la reproductibilité aléatoire des morphologies de bonne qualité obtenues sous Argon nous amène à privilégier l'utilisation de l'Hydrogène comme gaz vecteur pour la suite de nos travaux.

Cette étude a également permis de mettre en lumière l'influence considérable d'un nouveau degré de liberté, jusqu'à présent inexploré : la position du suscepteur par rapport au solénoïde d'induction et à la fixer à l'altitude $z_3 = 15$ mm pour toutes les études VLS à suivre, ce qui correspond aux conditions que nous appellerons « **VELSIC 1** ».

Ce nouveau paramètre s'est avéré crucial tant au niveau de la vitesse de croissance que de la qualité morphologique des couches déposées. Il n'y a pas de modèle immédiat qui puisse expliquer simplement l'ensemble des tendances observées. En effet, le champ électromagnétique semble avoir une influence directe, a priori non-thermique, sur le processus de croissance.

À ce stade des investigations, et en conclusion de cette première étude du couple de paramètres nature du gaz vecteur/position du suscepteur, nous pouvons affirmer que l'objectif d'améliorer la qualité de l'épitaxie VLS de 4H-SiC dopé de type p a été atteint.

Cependant, les dépôts SiC obtenus dans les conditions optimales ont une épaisseur de 130 nm au maximum pour une durée de croissance de 15 min sous 1 sccm de flux de propane. L'objectif suivant a donc été d'augmenter l'épaisseur déposée. Pour cela, nous avons en priorité fait varier la durée de croissance et le débit de propane.

2.3. Variation de la durée du palier de croissance

La durée du palier de croissance nous a semblé être le paramètre le plus pertinent à faire varier pour poursuivre nos investigations [185]. En effet, à supposer qu'un régime de croissance à peu près stable puisse être établi, on s'attend à ce que l'épaisseur déposée augmente de manière monotone avec la durée du palier de croissance, et ce jusqu'à épuisement de la phase liquide, qui fournit le Silicium pour la croissance du SiC. À cet égard, la première question qui se pose est de savoir si une durée de 15 min est suffisante pour consommer tout le Silicium du bain liquide, et si le fait d'augmenter le temps de croissance va augmenter l'épaisseur du dépôt VLS, et surtout préserver la qualité des couches VLS.

A priori, on s'attend à ce que durant le processus de la croissance, la phase liquide s'appauvrisse progressivement en Silicium, ce qui va faire baisser sa température de fusion, et aussi va tendre à favoriser la croissance de Al_4C_3 par rapport à celle de SiC (Cf. Chapitre 2 – Figure 2.4). En effet, les observations issues des études précédentes sous Hydrogène vont dans ce sens [158]. Le fait d'augmenter la durée du palier de croissance augmentait la rugosité de surface et favorisait la formation de « trous » dans les marches de croissance. Dans l'étude citée, pour les temps de croissance étudiés, ≤ 5 min, les vitesses de croissances étaient comprises entre $0,72 \mu\text{m/h}$ et $4,4 \mu\text{m/h}$ (pour $\varnothing 920 \mu\text{m}$), pour une température de croissance fixée à $1100 \text{ }^\circ\text{C}$. Légère différence de configuration étudiée par rapport à la nôtre, la croissance VLS localisée était non enterrée, avec une teneur initiale de 30 at.% en Silicium, ce qui peut expliquer les vitesses de croissance plus importantes par rapport à une croissance VLS localisée en configuration enterrée.

Par ailleurs, du fait de la température de croissance, haute par rapport au point de fusion de l'Al, il est possible que l'appauvrissement en Silicium puisse être compensé, à divers degrés par une évaporation d'Aluminium, laquelle pourrait être assistée chimiquement par la présence de l'Hydrogène, au travers de la formation de molécules telles que AlH_3 ou AlH.

Ainsi, pour débiter cette nouvelle étude, nous sommes partis des conditions de croissances de l'échantillon de référence **VELSIC 1** : $1100 \text{ }^\circ\text{C}$, à une hauteur $z_3 = 15 \text{ mm}$, 1 sccm de débit de propane et 10 slm d'Hydrogène sur une durée de 15 min. Et nous avons expérimenté les durées de palier de croissance suivantes : 30 min, 45 min, 60 min et 75 min, tous les autres paramètres de croissance restant égaux par ailleurs à ceux de l'échantillon **VELSIC 1**.

2.3.1. Évolution de la morphologie des couches 4H-SiC

Pour cette phase de l'étude, l'échantillon **VELSIC 1** a constitué une référence en termes de morphologie de surface et de dépôt VLS car il était l'échantillon qui présentait le meilleur compromis entre qualité morphologique et vitesse de croissance. Nous présentons, sur la **Figure 3.12** ci-dessous, les morphologies de surface obtenues en fonction de la durée des nouvelles croissances.

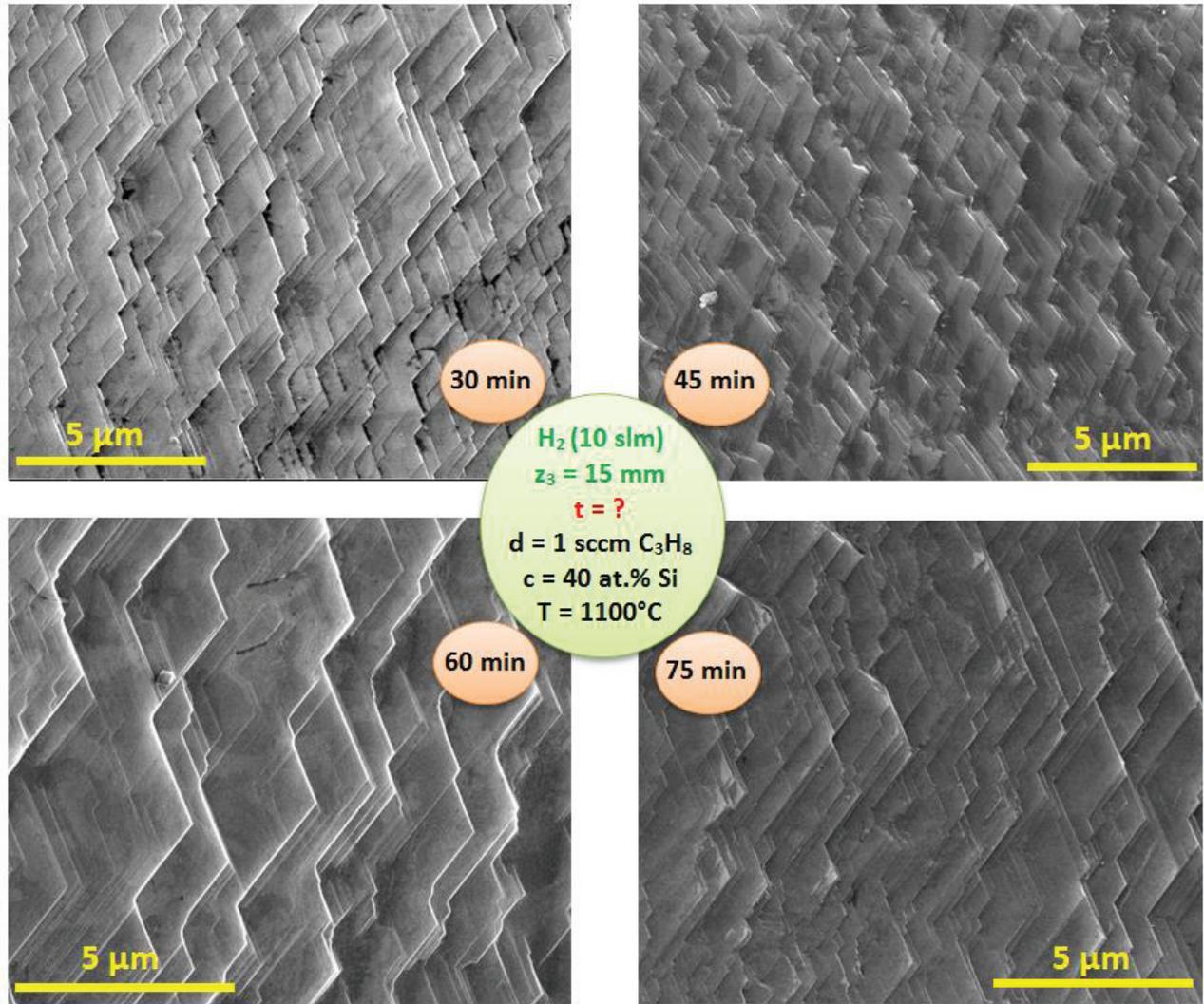


Figure 3.12 : Morphologies de surface des couches VLS sous H_2 pour différentes durées de croissance

À l'issue de cette série d'investigations, nous constatons avec satisfaction que la morphologie de la couche VLS ne s'est pas altérée et qu'elle reste comparable à celle obtenue pour l'échantillon de référence **VELSIC 1**. Et ceci, pour toutes les durées du palier étudiées, y compris pour une durée aussi longue que 75 min. Les effets redoutés, tels que l'apparition de « trous » dans les marches de croissance, qui auraient pu être causés par l'appauvrissement de la teneur en Silicium, n'ont pas été constatés. Ainsi, à ce stade, nous pouvons conclure que le temps de croissance n'influence pas de manière négative sur la morphologie de surface des couches VLS, pour cette gamme de durées de palier.

2.3.2. Évolution de l'épaisseur du dépôt 4H-SiC

Parallèlement, pour les croissances sous Hydrogène, l'épaisseur E_\emptyset des couches VLS mesurées ainsi que les vitesses de croissance $V_{C\emptyset}$ correspondantes, sont résumées dans le **Tableau 3.2** ci-dessous et sont comparées à l'échantillon de référence **VELSIC 1** (**Tableau 3.2**, ligne 1). Pour plus de clarté, le tableau est suivi du tracé représentatif de l'évolution de l'épaisseur des couches VLS en fonction de la durée du palier de croissance (**Figure 3.13**).

Nous donnons également, à titre indicatif, le graphe représentatif de l'étude similaire sous flux d'Argon ($z_2 = 10$ mm) afin d'apporter des éléments permettant d'enrichir la discussion et l'interprétation des résultats.

Tableau 3.2 : Étude de l'influence de la durée du palier de croissance sur l'épaisseur déposée

Durée du palier	E_\emptyset 170 μm	V_C 170 μm	E_\emptyset 320 μm	V_C 320 μm	E_\emptyset 920 μm	V_C 920 μm
15 min	~ 115 nm	~ 0,46 $\mu\text{m/h}$	~ 125 nm	~ 0,50 $\mu\text{m/h}$	~ 130 nm	~ 0,52 $\mu\text{m/h}$
30 min	~ 265 nm	~ 0,53 $\mu\text{m/h}$	~ 280 nm	~ 0,56 $\mu\text{m/h}$	~ 395 nm	~ 0,79 $\mu\text{m/h}$
45 min	~ 185 nm	~ 0,25 $\mu\text{m/h}$	~ 190 nm	~ 0,25 $\mu\text{m/h}$	~ 280 nm	~ 0,37 $\mu\text{m/h}$
60 min	~ 265 nm	~ 0,26 $\mu\text{m/h}$	~ 260 nm	~ 0,26 $\mu\text{m/h}$	~ 270 nm	~ 0,27 $\mu\text{m/h}$
75 min	~ 215 nm	~ 0,17 $\mu\text{m/h}$	~ 210 nm	~ 0,17 $\mu\text{m/h}$	~ 200 nm	~ 0,16 $\mu\text{m/h}$

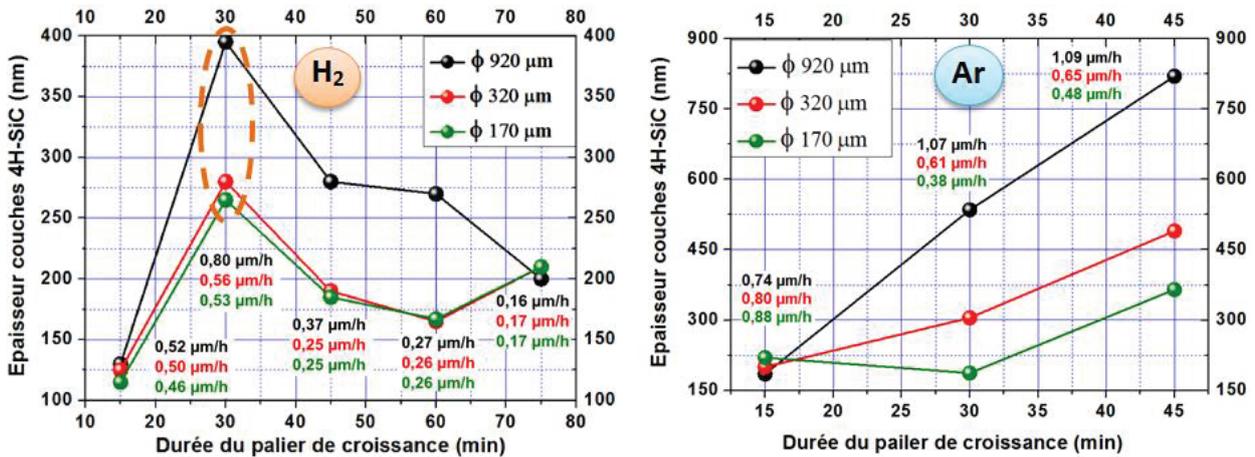


Figure 3.13 : Évolution de l'épaisseur des couches VLS en fonction de la durée du palier de croissance, sous H₂ et sous Ar, pour les différents diamètres de cuvettes

Concernant l'évolution de la couche VLS en fonction du temps de croissance, nous nous attendions a priori à ce que son épaisseur augmente jusqu'à une « épaisseur maximale », obtenue pour un temps t_{max} , au-delà duquel la quantité de Silicium présente dans le bain d'alliage liquide ne serait plus assez suffisante pour permettre de poursuivre la croissance et l'épaisseur déposée saturerait.

Et en effet, sous Argon, l'épaisseur déposée augmente de manière quasiment linéaire avec la durée de croissance, sans que l'on atteigne la saturation. On observe, par ailleurs, une accélération de la vitesse de croissance pour les plus grands diamètres de cuvettes, qui coïncide vraisemblablement avec une consommation avancée de la quantité de Silicium contenu dans le bain d'alliage liquide, sans pour autant atteindre le palier limite de consommation du Silicium. Nous reviendrons sur ce point dans la suite.

Pour les croissances sous Hydrogène, l'évolution est très différente, et tout à fait inattendue. Tout d'abord, lorsque l'on double la durée en passant de 15 min à 30 min de croissance, l'augmentation attendue de l'épaisseur déposée est bien présente puisque l'épaisseur du dépôt VLS est multipliée par plus de 2 pour les diamètres de cuvettes intermédiaires, et par plus de 3 pour le diamètre le plus grand. Entre 15 et 30 min, la croissance semble être accélérée.

Cependant, lorsque l'on augmente la durée au-delà de 30 min, l'épaisseur des couches VLS diminue continument jusqu'à 60 min, et ce, quel que soit le diamètre des cuvettes. Cependant, les épaisseurs mesurées sur les couches VLS à $t = 75$ min restent nettement supérieures à celles obtenues pour $t = 15$ min. La baisse des épaisseurs déposées au-delà de 30 min ne peut être interprétée que comme résultant d'une ré-attaque du SiC déjà déposé. Pour interpréter ces évolutions plutôt contre-intuitives, nous allons examiner les configurations et mécanismes tel qu'on peut les imaginer pour les deux phases successives du processus : la phase de croissance accélérée et la phase d'attaque du SiC déposé.

❖ *Phase de croissance (durée < 30 min)*

Pour cette phase, c'est le phénomène d'accélération de la croissance qui demande une interprétation. Cette accélération correspond à une augmentation du flux d'éléments Carbone incident sur le front de croissance, qui peut résulter a priori de trois causes différentes :

- (1) Si l'épaisseur du film liquide diminue, alors la diffusion des éléments C peut être plus rapide,
- (2) On peut aussi imaginer que ce soit le coefficient de diffusion du Carbone qui augmente, du fait de l'évolution de la composition chimique de la phase liquide, avec l'appauvrissement en Silicium,
- (3) Par ailleurs, l'évolution de la composition chimique de la phase liquide peut également faire augmenter la solubilité du Carbone dans le liquide et augmenter la sursaturation, donc la vitesse de croissance

Détaillons plus avant chacune de ces hypothèses.

➤ **Évolution de l'épaisseur du film liquide**

Cette épaisseur peut varier pour deux raisons principales. D'une part, il se produit une consommation du Silicium par croissance du SiC. Il peut aussi se produire une perte en Aluminium et éventuellement en Silicium, par évaporation et/ou transport chimique par l'Hydrogène. Dans les deux cas, on s'attend à ce que le volume de liquide baisse. Ce qui se traduirait bien par une diminution de l'épaisseur du film liquide. D'autres effets moins directs et plus complexes peuvent faire évoluer cette épaisseur de liquide. L'évolution de la composition chimique peut faire évoluer d'autres propriétés physiques du liquide telles que sa tension de surface et/ou ses conductivités électriques et thermiques. Un changement de conductivité électrique peut modifier la densité des courants de Foucault induits dans le liquide, donc les forces centrifuges qui tendent à accumuler le liquide en périphérie des cuvettes et à en dépléter le centre. Un changement de tension de surface peut modifier la forme de l'interface gaz/liquide.

➤ **Phénomènes hypothétiques de convection et évolution de la phase liquide**

Il y a tout lieu de penser que le transport du Carbone à travers l'alliage fondu ne résulte pas seulement d'un simple phénomène de diffusion de Fick mais qu'il existe également des canaux supplémentaires correspondant aux phénomènes de convection qui règnent dans la phase liquide soumise à une induction électromagnétique.

Dans le cas d'une croissance de SiC à partir d'une phase liquide, les principales contributions identifiées ont été décrites et étudiées par Frédéric Mercier dans le cadre de ses travaux de thèse, concernant « La cristallogenèse de SiC en solution à haute température » [186].

Il a classifié ces contributions en 4 catégories :

- 1) La convection d'origine thermique, qui se décompose en deux parties : la convection dite naturelle (*convection de turbulence* ou « *buoyancy convection* ») liée à la gravité, et la convection thermocapillaire, aussi appelée « *convection Marangoni* »
- 2) La convection dite forcée correspond aux forces extérieures imposées au système dans le cas d'une rotation appliquée au liquide et/ou au cristal durant le processus de croissance.
- 3) La convection d'origine électromagnétique est liée au champ de forces magnétiques qui agit sur la phase liquide, lorsqu'elle contient des éléments conducteurs.
- 4) Et enfin, des convections d'origine solutale, qui sont à prendre en considération lorsque qu'il y a une différence de concentration entre les différents éléments qui composent le soluté.

Dans notre cas, presque toutes les contributions sont envisageables. Seule la contribution liée à la convection forcée est exclue, car aucun système rotatif n'est utilisé durant nos croissances VLS.

Et la complexité est encore renforcée par au moins deux variations supplémentaires :

- la variation possible du coefficient de diffusion du Carbone avec la composition chimique du bain d'alliage liquide. Ce dernier évolue certainement du fait de la variation de la composition de l'alliage, continue au cours de la croissance pour les raisons déjà évoquées.
- la variation de la viscosité de l'alliage liquide Si-Al, qui va évoluer avec sa composition sans que cette évolution puisse être prédite, même qualitativement.

Autre effet, plus indirect, une variation des courants de Foucault induits peut modifier la densité locale de génération de chaleur par effet Joule dans le liquide, donc les températures locales et les gradients de température, qui peuvent également influencer sur la vitesse de transport effective du Carbone.

Dans le cadre de cette thèse, il nous a été impossible d'aller au-delà de ces considérations générales. En effet, pour évaluer l'ensemble de ces différentes contributions, un travail très important de simulation physico-chimique, et magnéto-hydro-dynamique serait indispensable. De telles investigations se situent très au-delà des objectifs que nous avons pu viser sur le plan fondamental dans cette thèse, et hors de portée avec les moyens actuellement disponibles. Un programme de simulation complet justifierait, à lui seul, au moins une autre thèse, voire plusieurs.

➤ **Évolution de la solubilité du Carbone dans la phase liquide.**

La littérature nous indique que, plus le bain d'alliage Si-Al s'appauvrit en Silicium et plus la solubilité du Carbone augmente. En effet, à titre comparatif, la solubilité du Carbone dans de l'Aluminium à 1100 °C est équivalente à celle dans du Silicium à 1600 °C [144, 187]. Dans l'hypothèse d'un transport du Carbone majoritairement par diffusion, cette augmentation de solubilité pourrait contribuer à une accélération continue de la croissance jusqu'à un pic de vitesse de croissance se situant aux alentours de 20 at.% de teneur en Silicium dans le liquide Si-Al, comme le montre le graphe de la **Figure 3.14**, où la vitesse de croissance a été étudiée en fonction de la teneur en Silicium, en configuration VLS « pleine plaque » [96].

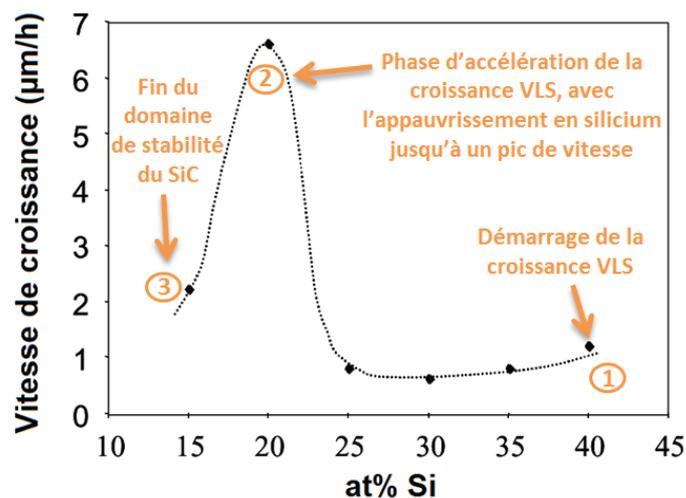


Figure 3.14 : Évolution de la vitesse de croissance en fonction de la teneur en Silicium, en configuration VLS pleine plaque, dans un bain Si-Al

❖ *Les mécanismes intervenant lors de la phase d'attaque des couches SiC épitaxiées*

À présent, lorsque l'on s'intéresse aux croissances pour des durées $t > 30$ min, nous observons une diminution continue de l'épaisseur des couches VLS à partir de $t = 30$ min et jusqu'à $t = 60$ ou 75 min selon les diamètres. Cette diminution de l'épaisseur du dépôt VLS suggère qu'après avoir atteint un maximum en épaisseur de SiC déposé, au terme de la phase de croissance accélérée, l'équilibre bascule vers un mode de dissolution des couches épitaxiées qui viennent tout juste d'être formées.

Il ne s'agit pas d'un simple arrêt de la croissance, qui pourrait être expliqué, par exemple, par la formation d'une croûte de Al_4C_3 . Il se produit une attaque du solide SiC par la phase liquide. Et cette attaque est « douce » puisqu'elle conserve la topologie régulière du système de macro-marches en surface du SiC. Elle est même vraisemblablement congruente. Si elle ne l'était pas, nous observerions une désorganisation de l'ordre en surface du SiC.

On peut imaginer facilement que l'arrêt de la croissance puisse être dû à la consommation du Silicium du liquide, dont la concentration a baissé pour passer sous le seuil de sursaturation. Cela expliquerait l'arrêt de la croissance, mais pas un phénomène d'attaque. Pour qu'il se produise une attaque, il faut qu'un mécanisme autre que la croissance VLS continue à faire baisser la concentration en Silicium dans le liquide.

Ce mécanisme peut très bien être un départ d'éléments Si par transport chimique correspondant à la formation d'espèces gazeuses siliciées : hydrures SiH_x ou hydrocarbures SiH_xC_y . Les molécules ainsi formées seraient évacuées par le flux de gaz vecteur.

Ensuite, lorsque l'activité de l'élément Silicium dans le liquide passe au-dessous de celle du même élément dans SiC, on peut imaginer que le liquide attaque la phase solide SiC et que s'établisse un régime d'attaque congruente. Notons que, dans la même gamme de température, il est connu qu'il se produit une attaque congruente du SiC par une phase gazeuse de même composition chimique [188, 189], à raison de quelques micromètres par heure, et qu'il a été rapporté que cette attaque est à la fois si douce et même lissante qu'elle a été utilisée, dans le passé, pour préparer la surface du SiC avant homoépitaxie, avant que ne deviennent disponibles des procédés de polissage mécano-chimiques des surfaces SiC [28, 29]. On peut imaginer que ce soient les mêmes causes qui sont à l'œuvre dans les deux cas. Dans le solide et dans le gaz, les activités chimiques des éléments Si et C sont identiques avec et sans phase liquide intermédiaire, et gouvernent donc une même tendance à l'attaque. La présence de la phase liquide ne fait que ralentir cette attaque, qui passe d'une vitesse de quelques micromètres par heure, à une vitesse environ 3 à 5 fois inférieure dans la phase d'attaque la plus rapide.

La reprise de croissance pour $t = 75$ min, observée pour les cuvettes de moyen et petit diamètres, pourrait signifier que le Silicium n'a jamais été épuisé dans le liquide, ce qui est compatible avec un processus d'attaque avec phase liquide comme intermédiaire. Il faut avancer l'hypothèse que le départ de l'Aluminium et/ou la diminution de l'épaisseur du liquide sont devenus tels que les conditions sont à nouveau réunies pour réaliser l'inversion de tendance. Il nous faut reconnaître que les tentatives d'interprétation avancées à ce stade reposent sur des hypothèses multiples.

Nous avons continué nos expérimentations dans l'espoir de pouvoir accumuler des données expérimentales permettant de mieux étayer au moins une partie de ces hypothèses. C'est dans cette perspective qu'ont été menées les expérimentations de croissance avec variation des autres paramètres accessibles, dont la température du substrat et le flux de propane, et dont les résultats sont exposés plus loin dans ce chapitre. On notera que la vitesse de croissance maximale associée est comprise entre 0,5 et 1 $\mu\text{m/h}$, ce qui semble se situer dans une gamme satisfaisante, compte tenu de la température relativement faible de croissance. À titre de comparaison, pour 1 $\mu\text{m/h}$, et jusqu'à quelques $\mu\text{m/h}$, la température nécessaire pour obtenir une morphologie satisfaisante de l'homoépitaxie par CVD du 4H-SiC à partir de silane et de propane est d'au moins 1500 °C [190, 191].

En conclusion pragmatique de cette phase de l'étude, la durée du palier de croissance offrant le meilleur compromis entre régularité morphologique et épaisseur de SiC déposée est de 30 min.

Ce résultat nous a permis d'établir un nouvel échantillon de référence que nous appellerons **VELSIC 2**. Pour la suite de nos investigations, la durée du palier de croissance a donc été fixée à $t = 30$ min, sauf indication contraire.

2.4. Optimisation de l'empilement Si-Al pour réduire l'oxydation de l'Aluminium

Une étude préliminaire a été menée afin d'optimiser les temps de nettoyage, relativement longs, des résidus d'alliage Si-Al après croissance VLS (> 4 jours) en raison de la formation d'alumine au cours de la croissance. Pour cela, une variante de l'empilement de l'alliage Si-Al a été expérimentée. En effet, jusqu'à présent la couche d'Aluminium avait été déposée après celle du Silicium qui, elle, est déposée directement sur le SiC afin d'optimiser le mouillage de l'alliage liquide sur le substrat. Un oxyde d'Aluminium « incrusté » et identifié par analyse EDX se forme alors en quantités significatives sur les couches de SiC épitaxiées en fin de croissance, comme illustré sur le cliché MEB de la **Figure 3.15**.

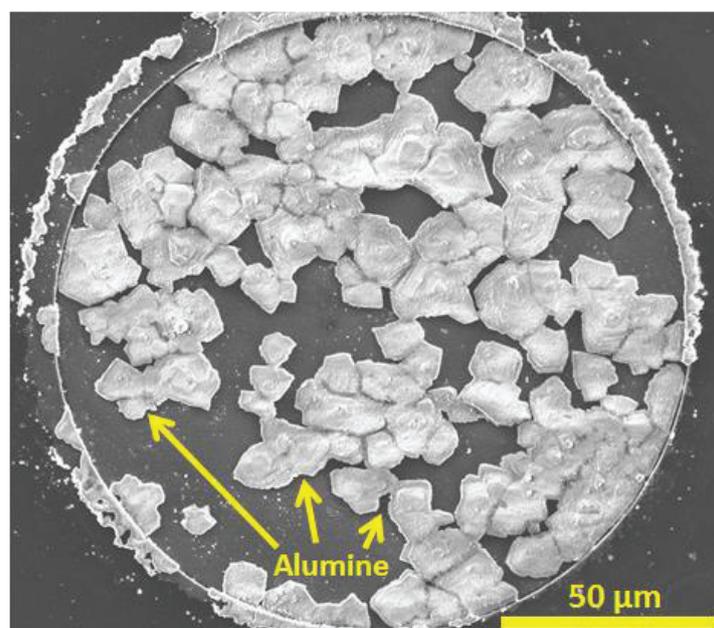


Figure 3.15 : Cliché MEB – Illustration de la quantité d'alumine formée (cristaux blancs), résultant d'une croissance VLS, après un trempage de 5 jours dans une solution de nettoyage HF-HCl-NH₃

L'Oxygène de cette alumine peut provenir de plusieurs sources :

- La présence d'Oxygène dans les couches d'Al et Si déposées sur le substrat SiC,
- La couche d'alumine présente sur la couche d'Aluminium, résultant de l'oxydation de cette couche par l'air ambiant,
- Les résidus d'Oxygène présents dans le réacteur VLS après pompage et purge de la chambre,
- Une attaque du tube en quartz dans les conditions de croissance utilisées.

Pour limiter le contact de la couche d'Aluminium avec l'air, la couche de Silicium n'a plus été déposée en une seule fois comme auparavant, mais en deux fois. Un premier dépôt de 900 nm est réalisé sur le SiC. Vient ensuite le dépôt d'Aluminium de 1,5 μm , et enfin celui des 300 nm de Silicium restants, soit une épaisseur totale en Silicium de 1,2 μm , nécessaire pour respecter la proportion de 40 at.% Si. Un autre avantage envisagé avec ce nouvel empilement a été l'obtention d'une meilleure homogénéité de bain liquide lors de la fusion des couches.

Le schéma illustrant l'évolution du dépôt de l'alliage Si-Al est présenté sur la [Figure 3.16](#).

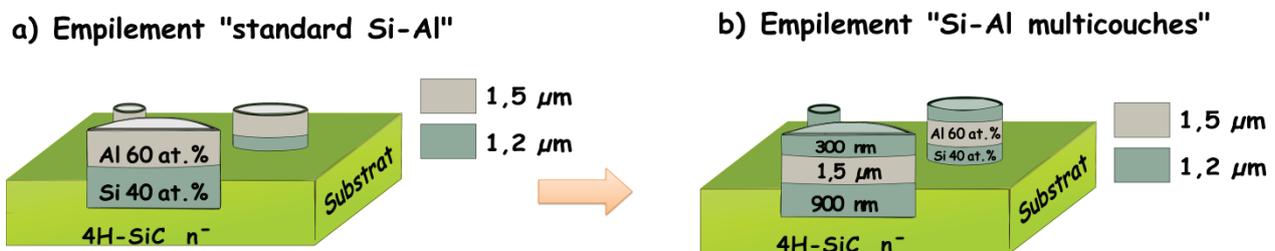


Figure 3.16 : Optimisation de l'empilement standard Si-Al : recouvrement de la couche d'Al par du Silicium pour limiter son contact avec l'air ambiant

Pour tester l'efficacité de cette nouvelle configuration, plusieurs expériences ont été réalisées sous H_2 avec une durée de croissance égale à 30 min, en faisant varier le débit de propane entre 1 et 2 sccm.

Le résultat de cette étude est que l'épaisseur des couches VLS est comprise entre 100 et 150 nm, avec un gain très limité en termes de temps de nettoyage des résidus d'alliage. Cette nouvelle configuration n'est donc pas satisfaisante pour diminuer le temps de nettoyage, d'autant qu'elle ajoute une étape supplémentaire de gravure pour localiser le Silicium. Néanmoins, cette investigation a fourni de précieuses informations sur les sources de pollution à l'Oxygène. En effet, l'oxyde qui se forme sur la couche d'Aluminium n'est pas la principale source d'Oxygène.

Ainsi, pour la préparation des lots d'échantillons suivants, un soin particulier a été apporté pour nettoyer les cibles ou charges des bûtes PVD et obtenir un bon vide dans les enceintes de dépôt. Ce qui a, pour la suite, diminué la quantité d'alumine formée à l'issue des croissances VLS, sans pour autant l'éliminer totalement. Une solution alternative a néanmoins été trouvée et a consisté à optimiser l'efficacité de la solution acide utilisée pour nettoyer les résidus d'alliage métallique (Cf. [Chapitre 2, § 3.4](#)).

2.5. Impact du débit de propane

Après avoir tiré les enseignements de l'étude en fonction de la durée, nous allons maintenant nous intéresser à l'influence du débit de propane [185]. Des précédentes études, menées en configuration VLS pleine plaque, avaient établi que la vitesse de croissance augmentait à peu près linéairement avec le flux de propane injecté dans la phase gazeuse [98]. Cependant, ce qui nous intéresse ici au premier chef n'est pas seulement la vitesse de croissance mais surtout la qualité de la morphologie de surface des couches de SiC épitaxiées en configuration VLS localisée.

2.5.1. Résultats antérieurs sous Argon

Ce qui avait été observé dans nos études antérieures sous Argon était une forte dégradation de la qualité du « step-bunching », pour une augmentation du flux de propane de 1 à 2 sccm, alors même que la morphologie pour 1 sccm était déjà relativement inhomogène. Les principaux résultats de ces expérimentations sont présentés sur les clichés MEB de la **Figure 3.17**.

Ces croissances, d'une durée 30 min, avaient été réalisées à 1100 °C, sous un flux d'Argon de 10 slm, avec une altitude de suscepteur $z_0 = 0$ mm.

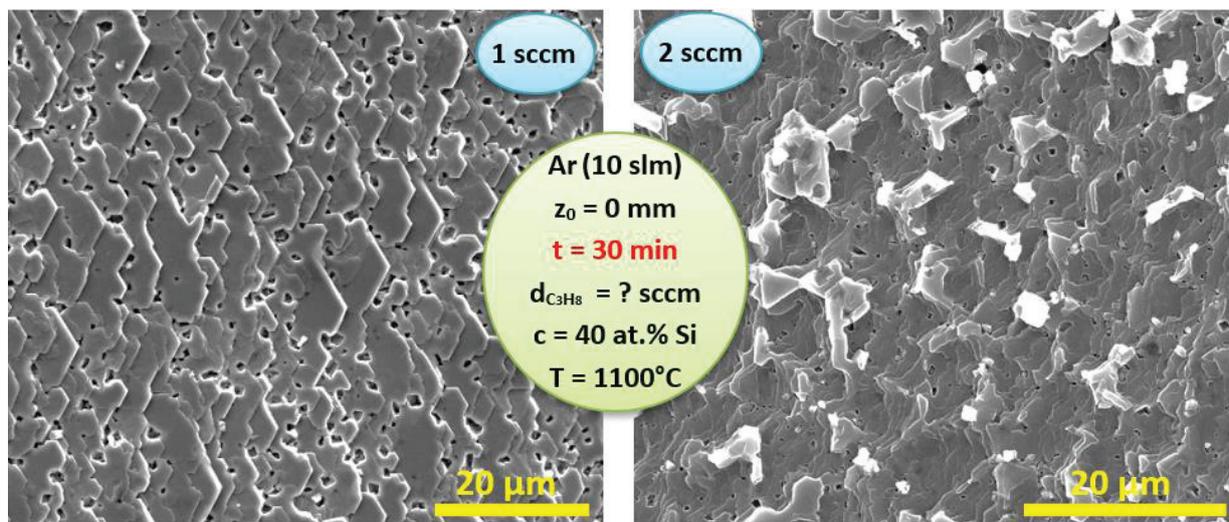


Figure 3.17 : Résultats de croissances VLS antérieures réalisées sous Ar, durant 30 min, à 1100 °C et $z_0 = 0$ mm, avec des débits de propane respectivement de 1 sccm (à gauche) et 2 sccm (à droite)

Nous donnons les gammes d'épaisseur des couches VLS à titre d'information pour ces deux échantillons. Les épaisseurs des couches VLS sont comprises entre 500 nm et 1700 nm, pour des vitesses de croissance comprises entre 1 $\mu\text{m}/\text{h}$ et 3,4 $\mu\text{m}/\text{h}$. Soit des vitesses de croissance qui se situent dans la fourchette haute, voire qui dépassent la gamme estimée propice à l'épitaxie de couches VLS de qualité optimale. La couche de Silicium avait été déposée par évaporation pour ce lot d'échantillons.

2.5.2. Résultats dans nos conditions optimales, sous Hydrogène

Pour évaluer l'impact du débit de propane dans notre configuration, déjà optimisée en termes de gaz vecteur, positionnement du suscepteur et durée de croissance, nous avons réalisé deux croissances VLS de 30 min à 1100 °C sous H₂ en augmentant le débit de propane à 1,5 sccm puis 2 sccm. Les clichés MEB décrivant l'aspect morphologique des surfaces obtenues sont présentés en [Figure 3.18](#).

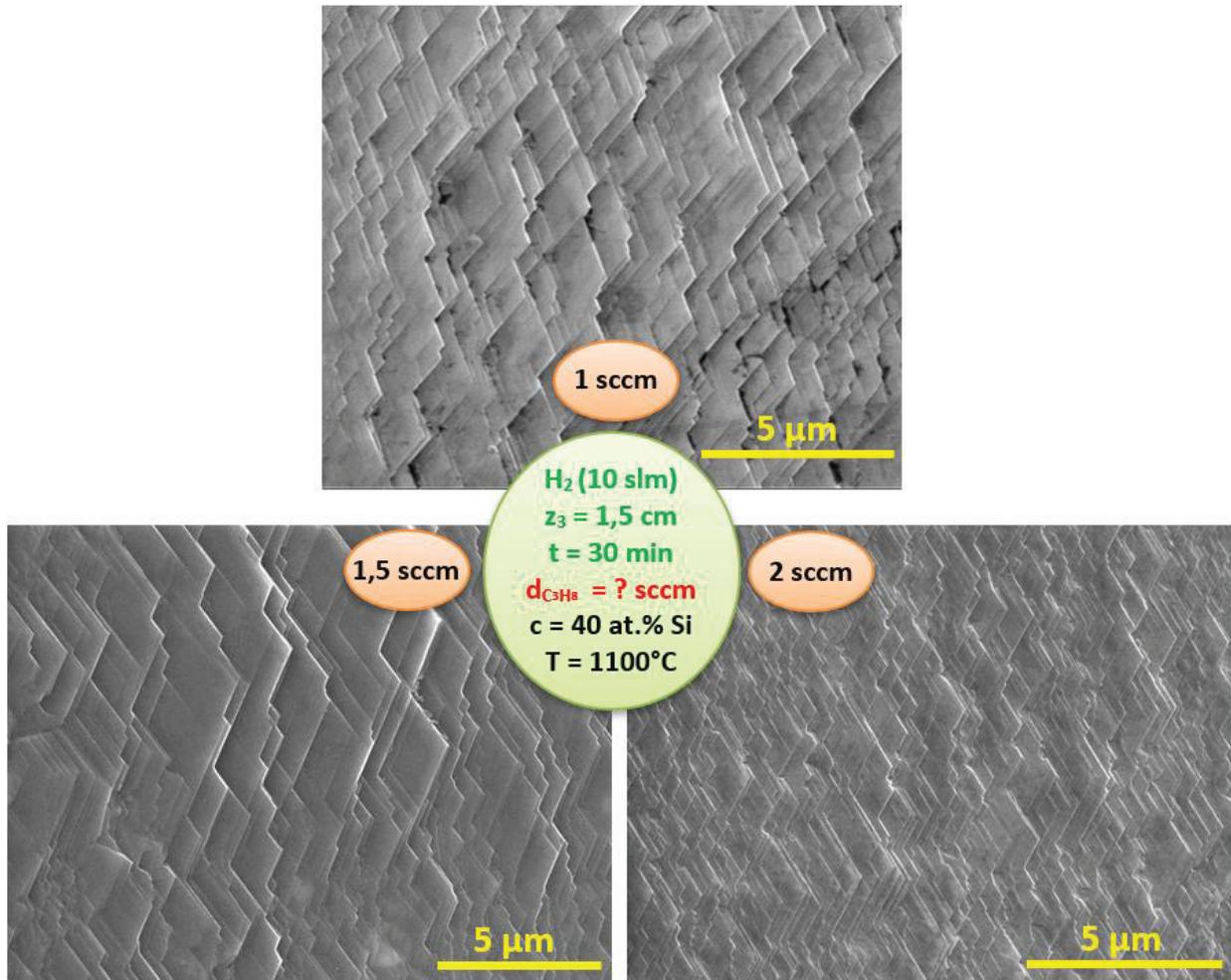


Figure 3.18 : Clichés MEB sur des croissances VLS de 30 min, réalisées à 1100 °C, sous H₂, avec comme flux de C₃H₈ : 1 sccm ; 1,5 sccm, et 2 sccm de propane

Nous constatons avec satisfaction que les morphologies ne sont pas dégradées avec l'augmentation du débit de propane, y compris pour un débit de 2 sccm, ce qui signifie en particulier que nous n'approchons pas trop près de la limite supérieure de vitesse de croissance acceptable pour la température adoptée de 1100 °C. Notre débitmètre ne permettant pas de délivrer des débits supérieurs à 2,75 sccm, nous n'avons pas pu poursuivre cette exploration. Il serait intéressant, par la suite, de poursuivre l'augmentation du débit de propane pour enrichir notre connaissance sur les mécanismes VLS et aussi pour déterminer s'il existe une limite de « croûtage » du liquide pour notre configuration, qui correspondrait à la formation d'une couche en surface riche en Carbone et aurait pour effet de stopper l'épitaxie, conformément à ce qui avait probablement déjà été observé pour d'importants débits de propane [180].

2.5.3. Évolution de l'épaisseur déposée en fonction du débit de propane

À présent, intéressons-nous à l'évolution de l'épaisseur des couches VLS. Comme précédemment, les valeurs de l'épaisseur E_{ϕ} , ainsi que de la vitesse de croissance $V_{C\phi}$ correspondante sont résumées dans le **Tableau 3.3** ci-dessous. Il est suivi du tracé représentatif de l'évolution de l'épaisseur des couches VLS en fonction du débit de propane en **Figure 3.19**.

Tableau 3.3 : Étude de l'influence du débit de propane

Flux C_3H_8	$E_{\phi 170 \mu m}$	$V_{C 170 \mu m}$	$E_{\phi 320 \mu m}$	$V_{C 320 \mu m}$	$E_{\phi 920 \mu m}$	$V_{C 920 \mu m}$
1 sccm	~ 265 nm	~ 0,53 $\mu m/h$	~ 280 nm	~ 0,56 $\mu m/h$	~ 395 nm	~ 0,79 $\mu m/h$
1,5 sccm	~ 300 nm	~ 0,60 $\mu m/h$	~ 295 nm	~ 0,59 $\mu m/h$	~ 455 nm	~ 0,91 $\mu m/h$
2 sccm	~ 340 nm	~ 0,68 $\mu m/h$	~ 370 nm	~ 0,74 $\mu m/h$	~ 555 nm	~ 1,11 $\mu m/h$

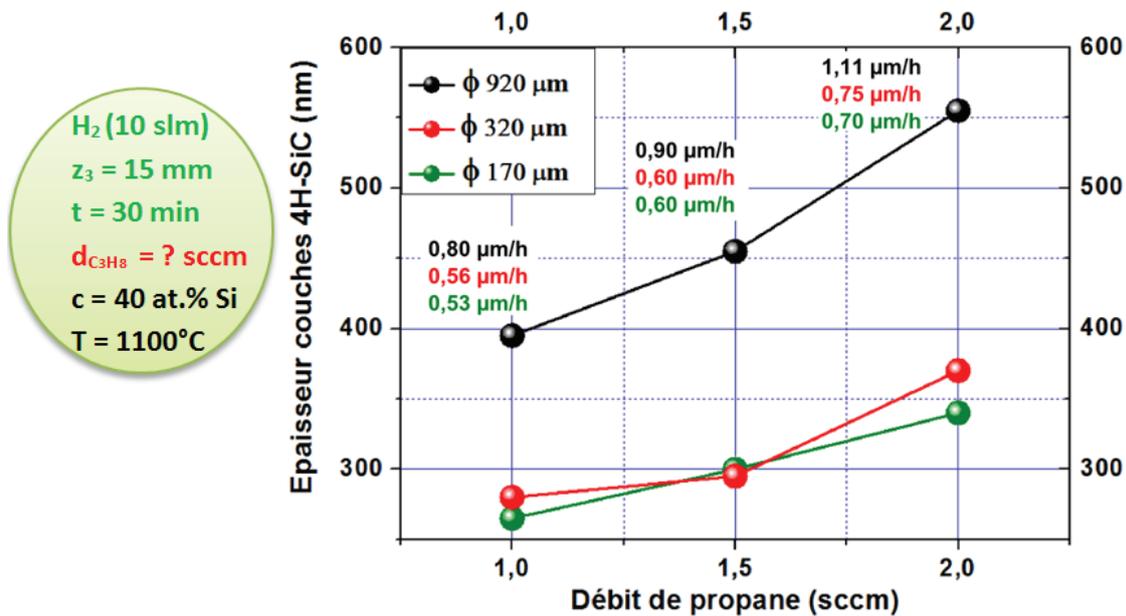


Figure 3.19 : Évolution de l'épaisseur des couches VLS en fonction du débit de propane

Comme dans les études antérieures, nous constatons une progression monotone de l'épaisseur des couches VLS en fonction du débit de propane. Elle est même sur-linéaire. Pour un débit de 2 sccm de propane, on peut noter que, pour la première fois au cours de notre étude, les épaisseurs des couches VLS sont toutes supérieures à 300 nm. Ce résultat est particulièrement intéressant si on le met en perspective avec ce qui se fait actuellement dans l'industrie pour la fabrication de composants électroniques SiC. En effet, aujourd'hui, l'implantation ionique industrielle est limitée à quelques centaines de nanomètres de profondeur, avec tous les inconvénients inhérents à cette technique de dopage. Ainsi, le résultat obtenu à 2 sccm de propane représente un nouveau cap franchi dans la maîtrise de dopage de SiC par transport VLS et l'atteinte partielle du second objectif que nous nous sommes fixés dans le cadre de ces travaux de thèse.

Par ailleurs, la préservation de la qualité cristalline pourrait être, une fois de plus, liée à la vitesse de croissance $V_{c\emptyset}$, plus faible dans nos croissances sous Hydrogène que pour les croissances antérieures sous Argon. En effet, celle-ci est au maximum d'environ 1,1 $\mu\text{m}/\text{h}$ pour un débit de 2 sccm de propane dans notre cas. Nous disposons donc d'un nouvel échantillon de référence, correspondant à un stade d'optimisation plus avancé, que nous nommerons **VELSIC 3** (Tableau 3.3, ligne 3).

2.6. Impact de la proportion initiale en Silicium

Les études antérieures ont souligné le rôle majeur que joue la teneur initiale en Silicium dans la phase liquide en tant que paramètre de contrôle de la croissance VLS de SiC [160]. Sur la base des acquis déjà exposés, nous avons mené une étude approfondie pour évaluer l'influence de ce paramètre et progresser encore en direction de nos objectifs principaux. Jusqu'à présent la teneur initiale avec laquelle nous avons mené nos études était fixe et égale à 40 at.%. Dans un premier temps, nous avons essayé d'enrichir en Silicium le bain d'alliage liquide.

Cette nouvelle approche a été basée sur trois considérations. D'une part, si on parvient à disposer de plus de Silicium dans la phase liquide, on peut espérer pouvoir déposer une plus grande épaisseur de SiC. Par ailleurs, il est envisageable qu'il soit possible de maintenir plus longtemps un régime de croissance VLS stable. Enfin, un enrichissement en Silicium doit permettre aux conditions de croissance de s'éloigner de la ligne monovariante d'équilibre : $\text{L} + \text{SiC} \leftrightarrow \text{L} + \text{Al}_4\text{C}_3$ (Cf. Chapitre 2 – Figure 2.4), et rendre l'épitaxie du SiC plus favorable thermodynamiquement que la cristallisation de Al_4C_3 [145]. La première question qui s'est posée a été de savoir si l'augmentation de la teneur en Silicium allait avoir un effet bénéfique sur l'épaisseur du dépôt SiC.

2.6.1. Augmentation de la proportion initiale en Silicium : 50 at.% vs 40 at.%

Nous avons décidé de mener nos premières expérimentations avec une teneur en Silicium augmentée à 50 at.%. Pour ce faire, nous avons modifié les épaisseurs des couches Al et Si déposées pour constituer l'alliage Al-Si de la phase liquide. De manière à ne pas modifier la quantité de Silicium disponible, nous avons conservé une épaisseur de couche de Silicium relativement similaire, vers 1,1 μm au lieu de 1,2 μm , et nous avons, par contre, recalculé l'épaisseur de la couche d'Aluminium, de manière à la faire correspondre à la nouvelle teneur souhaitée. Ainsi, l'épaisseur de la couche d'Aluminium est passée de 1,5 μm (60 at.%) à 915 nm (50 at.%).

Autre particularité de cette partie de l'étude, les échantillons ont été préparés avec du Silicium déposé par CVD, contrairement à ce qui a été fait précédemment où le Silicium avait été déposé par évaporation. Ce dépôt a été réalisé au LMI, à 1000 °C, sous Hydrogène, en utilisant le silane comme précurseur de Silicium. Bien entendu, du fait de la différence de paramètre de maille entre Si et SiC, c'est du Silicium amorphe ou polycristallin qui a été déposé sur le germe de SiC. Ce dépôt de Silicium a été suivi d'un dépôt d'Aluminium réalisé par pulvérisation cathodique.

Mentionnons cependant dès à présent, qu'aucune différence n'a été constatée après croissance VLS entre du Silicium déposé par CVD et du Silicium déposé par évaporation. Par ailleurs, dans la mesure où l'effort supplémentaire à fournir était marginal, nous avons profité du séjour de l'échantillon dans le réacteur CVD pour faire précéder le dépôt CVD du Silicium d'un nettoyage de la surface par évaporation congruente sous Hydrogène, à 1000 °C durant 5 min, type de traitement « lissant » que nous avons déjà eu l'occasion de mentionner.

Nous espérons que ce type de dépôt apporterait peut être une amélioration au niveau du démarrage de l'épitaxie VLS, dans la mesure où l'atmosphère d'Hydrogène permet de réduire et éliminer l'oxyde natif présent à la surface du SiC (épaisseur évaluée à 1 nm environ dans la littérature sur la face <0001-SiC> du 4H-SiC [192]), avant de démarrer le dépôt du Silicium.

2.6.2. Morphologie des couches VLS : 50 at.% Si vs 40 at.% Si

La principale préoccupation lors de la modification d'un paramètre est d'anticiper le cas où ce changement pourrait voir un impact négatif sur la qualité cristalline du dépôt SiC. À l'aune de l'expérience accumulée antérieurement, l'enrichissement en Silicium ne devait pas avoir d'effets dommageables. Pour nous en assurer, l'une des premières expériences tentées a été d'appliquer nos paramètres de croissance VLS optimisés « **VELSIC 2** », à savoir : 1100 °C, avec une durée de plateau 30 min, sous 10 slm d'H₂ et 1 sccm de C₃H₈, appliqués cette fois-ci à un échantillon à 50 at.% en Silicium. L'objectif était de comparer le résultat à celui obtenu précédemment sur un échantillon à 40 at.% en Silicium, réalisé dans les mêmes conditions expérimentales. Effectivement, les morphologies après séquence VLS sont comparables, sans dégradation détectable de la morphologie des couches VLS. Les clichés MEB correspondants sont présentés sur la [Figure 3.20](#).

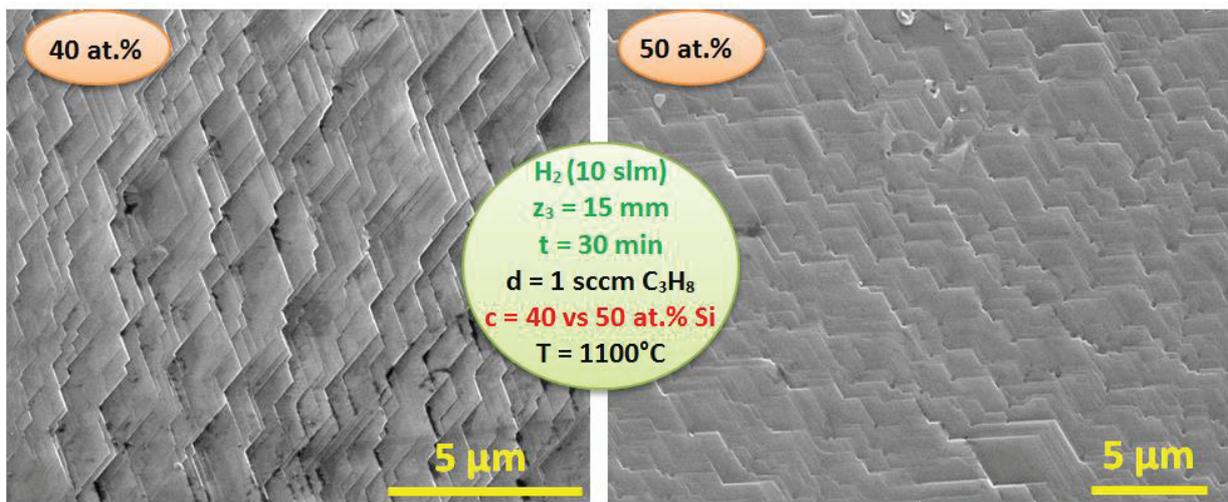


Figure 3.20 : Résultats des croissances VLS réalisées dans les mêmes conditions de croissance avec : 40 at.% en Si (gauche), et 50 at.% en Si (droite)

2.6.3. Évolution de l'épaisseur de 4H-SiC déposée: 50 at.% vs 40 at.%

Pour étudier l'impact de l'enrichissement en Silicium sur l'épaisseur des couches SiC déposées, plusieurs combinaisons de paramètres ont été expérimentées. Pour plus de clarté lors de la discussion, ces expériences seront numérotées.

Les résultats de ces investigations sont résumés sur le [Tableau 3.4](#).

Tableau 3.4 : Résultats de l'étude de l'augmentation de la teneur en Silicium : 50 at.% vs 40 at.%

Exp.	Débit H ₂	Température palier	Durée croissance	Flux C ₃ H ₈	Quantité Si	E _∅	V _{C∅}
n°1	10 slm	1100 °C	30 min	1 sccm	40 at.%	E _{170 μm} : ~ 265 nm E _{320 μm} : ~ 280 nm E _{920 μm} : ~ 390 nm	V _{170 μm} : 0,53 μm/h V _{320 μm} : 0,56 μm/h V _{920 μm} : 0,78 μm/h
n°2	10 slm	1100 °C	30 min	1 sccm	50 at.%	E _{170 μm} : ~ 180 nm E _{320 μm} : ~ 220 nm E _{920 μm} : ~ 265 nm	V _{170 μm} : 0,36 μm/h V _{320 μm} : 0,44 μm/h V _{920 μm} : 0,53 μm/h
n°3	15 slm	1100 °C	30 min	2 sccm	50 at.%	E _{170 μm} : ~ 180 nm E _{320 μm} : ~ 200 nm E _{920 μm} : ~ 240 nm	V _{170 μm} : 0,36 μm/h V _{320 μm} : 0,40 μm/h V _{920 μm} : 0,48 μm/h
n°4	10 slm	1125 °C	30 min	2,75 sccm	50 at.%	E _{170 μm} : ~ 235 nm E _{320 μm} : ~ 290 nm E _{920 μm} : ~ 440 nm	V _{170 μm} : 0,47 μm/h V _{320 μm} : 0,58 μm/h V _{920 μm} : 0,88 μm/h
n°5	10 slm	1150 °C	30 min	2,75 sccm	50 at.%	E _{170 μm} : ~ 305 nm E _{320 μm} : ~ 350 nm E _{920 μm} : ~ 550 nm	V _{170 μm} : 0,61 μm/h V _{320 μm} : 0,70 μm/h V _{920 μm} : 1,10 μm/h

Lorsque l'on compare les épaisseurs des couches VLS obtenues pour les échantillons n°1 et n°2, avec comme teneurs respectives 40 at.% et 50 at.% en Silicium, la tendance principale est dégagée, à savoir qu'il n'y a pas d'accroissement de celles-ci, bien au contraire. Une baisse de l'épaisseur des couches VLS de 20 % à 30 % en moyenne est constatée quand la teneur en Silicium augmente de 10 %.

Ce premier résultat mérite discussion. D'une part le volume de la phase liquide a été réduit, ce qui aurait pu conduire à un film liquide plus mince et à une croissance plus rapide, si les autres caractéristiques de cette phase liquide avaient été identiques. Ce n'est visiblement pas le cas.

Au moins deux hypothèses peuvent être formulées pour tenter d'expliquer la réduction en épaisseur observée. L'une fait intervenir un changement de la conductivité électrique de la phase liquide. En effet, on s'attend à ce que cette conductivité diminue avec la teneur en Silicium [184], du fait que la phase liquide devient moins métallique. La densité des courants de Foucault induits peut donc diminuer, ce qui peut réduire l'ampleur des forces magnéto-hydro-dynamiques (MHD) centrifuges dans le liquide, et conduire à une augmentation de l'épaisseur du film liquide, donc à une diminution de la vitesse de croissance. Cette explication nous paraît plausible.

Autre effet, qui peut se cumuler au précédent, il est connu que la solubilité du Carbone dans la phase liquide Al-Si diminue lorsque la teneur en Silicium augmente [144]. Il est donc possible que la concentration en Carbone, qui gouverne la vitesse de croissance, soit plus faible quand on augmente la teneur en Silicium, tous autres paramètres étant maintenus constants.

Par ailleurs, il est à noter que le contrôle de l'épaisseur de Silicium déposée par la technique CVD n'est pas aussi précis que celui lors de l'évaporation par faisceau d'électron, qui utilise une balance à quartz pour la mesure de la vitesse de dépôt en temps réel.

Pour vérifier cette tendance, une nouvelle croissance a été tentée, en augmentant à la fois le flux de propane à 2 sccm et le flux d'Hydrogène à 15 slm (expérience n°3). Les épaisseurs des couches VLS mesurées dans ce cas sont très similaires à celles obtenues pour l'échantillon n°2, sous 10 slm d'Hydrogène et 1 sccm de propane. Ce résultat va dans le sens d'une vitesse de croissance gouvernée par la pression partielle de vapeur de propane, qui reste à des valeurs proches dans les deux expériences et non par le flux vecteur ou le débit de propane indépendamment. L'influence spécifique du flux d'Hydrogène fera l'objet d'une discussion plus détaillée dans la section suivante.

2.6.4. Influence d'une augmentation de la puissance de chauffage sur le dépôt SiC

Avant de continuer nos investigations, pour augmenter significativement l'épaisseur du dépôt VLS dans le cas d'une concentration de 50 at.% en Si, nous nous sommes référés au diagramme de stabilité relative du SiC et de l'Al₄C₃. À l'examen, une légère augmentation de la température nous a semblé nécessaire afin de s'éloigner de la ligne monovariante d'équilibre : $L + SiC \leftrightarrow L + Si$ (Cf. [Chapitre 2 – Figure 2.4](#)) et ainsi favoriser la croissance de SiC.

Dans la pratique, nous avons réalisé deux expériences avec variation de la température (expériences n°4 et n°5), l'une à 1125 °C et l'autre à 1150 °C, en appliquant le débit maximal de 2,75 sccm de propane que peut délivrer le débitmètre. Une première constatation a été qu'un accroissement de vitesse de dépôt VLS, de 30 à 66 %, est effectivement observé lorsque la température augmente de 25 °C (comparaison des échantillons n°2 et n°4), et qu'il est de plus de 60 % lorsque la température augmente de 50 °C (comparaison des échantillons n°2 et n°5). Là encore, il y a plusieurs phénomènes dont les effets peuvent se cumuler. D'une part, l'augmentation de température est obtenue au prix d'un accroissement de l'amplitude du champ électromagnétique dans le solénoïde, donc dans la phase liquide, ce qui peut conduire à des forces centrifuges MHD plus importantes, donc à un film liquide plus mince et/ou des phénomènes de convection renforcés. Par ailleurs, il est connu que la solubilité du Carbone dans un liquide augmente avec la température [144, 187]. Ces effets cumulés peuvent expliquer l'accroissement en épaisseur des couches VLS déposées.

2.6.5. Évolution de la morphologie des couches 4H-SiC en fonction de la température

En regardant, cette fois-ci, la qualité morphologique du dépôt SiC, aucune dégradation significative n'est constatée sur la topologie de la base du système de macro-marches, comme on peut le voir sur les clichés MEB de la **Figure 3.21** ci-dessous.

On observe cependant que l'élévation de la température a pour effet d'augmenter la quantité du SiC de type cubique précipité en surface en fin de croissance, probablement lors de la phase de refroidissement qui suit la fin du palier de croissance (Cf. **Chapitre 2 – Figure 2.22**). La température élevée a aussi pour effet d'augmenter la vitesse de croissance, ce qui peut également favoriser localement la croissance spontanée de SiC cubique en fin de la croissance. Cet effet n'est pas dommageable si nous considérons que la surface du SiC sera, à terme, polie pour confectionner le composant final.

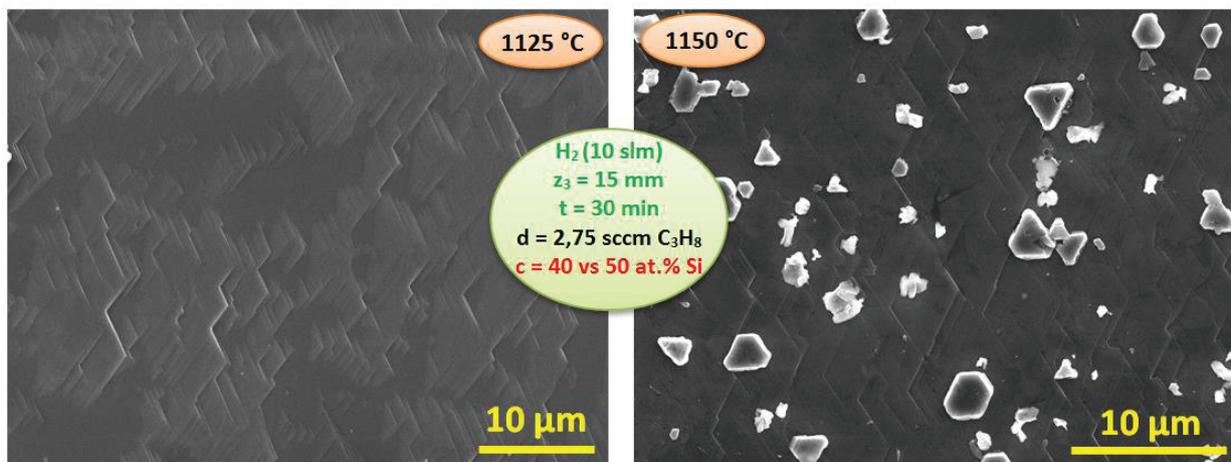


Figure 3.21 : Résultats des croissances VLS avec une teneur en Si fixée à 50 at.%, réalisées en température : à 1125 °C (gauche) et 1150 °C (droite). Les cristaux blancs à la surface de l'échantillon à 1150 °C correspondent à du SiC de type cubique précipité en fin de croissance.

Maintenant, si nous faisons le bilan de cette étude, on constate qu'à une température égale à 1100 °C, une teneur initiale de 40 at.% en Silicium donne des couches VLS de 20 % à 30 % plus épaisses que pour une teneur de 50 at.%. Ainsi, pour approcher des meilleurs résultats obtenus avec 40 at.% en Silicium, il est nécessaire d'augmenter de 50 °C la température. Or, nous recherchons un procédé d'épitaxie à basse température. Au niveau de l'épaisseur et de la morphologie du SiC déposé, il n'y a aucun avantage à augmenter la température pour obtenir au final des résultats similaires. Cette voie n'est donc pas satisfaisante car elle nécessite une consommation énergétique supplémentaire, sans augmentation notable de la performance globale du procédé.

2.6.6. Étude complémentaire : influence du débit d'Hydrogène

Des croissances complémentaires ont été réalisées afin de confirmer l'évolution de l'épitaxie VLS lorsque le débit de gaz vecteur, initialement fixé à 10 slm, a été augmenté à 15 slm. Le **Tableau 3.5** récapitule les conditions de croissance appliquées.

Le résultat de cette étude est sans équivoque. Augmenter le débit d'Hydrogène, et lui seul, de 50 % pour un même débit de propane n'a pour effet que de diminuer l'épaisseur des couches VLS. La baisse évaluée est de l'ordre de 50 % pour les diamètres de cuvettes de tailles intermédiaires, et chute à plus de 60 % pour le plus grand diamètre de cuvette.

Plus étonnant, pour le plus fort flux de gaz vecteur de 15 slm, augmenter le débit de propane de 1 à 2 sccm diminue la vitesse de croissance du SiC, pour une teneur en Silicium égale à 40 at.%. Ce résultat surprenant est incompatible avec l'hypothèse d'une vitesse de croissance gouvernée par la seule pression partielle de propane. Il faut faire intervenir un mécanisme plus complexe.

Tableau 3.5 : Étude de l'influence d'une augmentation du débit d'Hydrogène

Débit H ₂	Température de croissance	Durée de croissance	Flux C ₃ H ₈	Quantité Si	E _∅	V _{C∅}
10 slm	1100 °C	30 min	2 sccm	40 at.%	E _{170 μm} : ~ 200 nm	V _{170 μm} : 0,40 μm/h
					E _{320 μm} : ~ 245 nm	V _{320 μm} : 0,49 μm/h
					E _{920 μm} : ~ 490 nm	V _{920 μm} : 0,98 μm/h
15 slm	1100 °C	30 min	1 sccm	40 at.%	E _{170 μm} : ~ 120 nm	V _{170 μm} : 0,24 μm/h
					E _{320 μm} : ~ 165 nm	V _{320 μm} : 0,33 μm/h
					E _{920 μm} : ~ 265 nm	V _{920 μm} : 0,53 μm/h
15 slm	1100 °C	30 min	2 sccm	40 at.%	E _{170 μm} : ~ 95 nm	V _{170 μm} : 0,19 μm/h
					E _{320 μm} : ~ 125 nm	V _{320 μm} : 0,25 μm/h
					E _{920 μm} : ~ 190 nm	V _{920 μm} : 0,38 μm/h

Imaginons par exemple que l'augmentation de pression partielle de propane augmente l'épaisseur du film liquide, et que cette augmentation en épaisseur du liquide a un effet plus important que celui de l'augmentation de l'activité thermodynamique du Carbone dans la phase gazeuse. Ou que cette augmentation de la concentration en Carbone dans la phase gazeuse provoque la formation d'une couche poreuse, qui fait partiellement barrière au passage du Carbone en surface de la phase liquide. C'est moins vraisemblable, d'autant que l'aspect des zones de croissance juste après le cycle VLS, avant attaque des résidus, ne montre aucun signe particulier révélateur de la présence d'une telle couche barrière.

Il est possible qu'une concentration supérieure de Carbone dans la phase gazeuse entraîne une concentration supérieure aussi dans la phase liquide, laquelle conduirait à une réduction de la conductivité du liquide, et donc à une augmentation de l'épaisseur de ce liquide selon le processus déjà évoqué. Il n'y a pas d'explication simple. Il faut aller chercher un ensemble de processus complexes pour formuler une hypothèse plausible.

Une des manières de vérifier que des phénomènes liés à l'induction radiofréquence dans le liquide sont bien en jeu serait de faire varier la fréquence du générateur. Malheureusement, ce n'est pas possible avec le type de générateur dont nous disposons.

Remarque : les épaisseurs des couches VLS, mesurées pour l'échantillon « [Tableau 3.4](#), ligne 1 » sont légèrement inférieures à celles de l'échantillon de référence **VELSIC 3** ([Tableau 3.3](#), ligne 3), pour les mêmes conditions de croissance. Ce léger décalage est en lien avec la technique de dépôt du Silicium. Pour l'échantillon **VELSIC 3**, le Silicium a été déposé par évaporation, où l'épaisseur est contrôlée avec une assez bonne précision. Ce n'est pas le cas du Silicium déposé par CVD, dont l'épaisseur est parfois inférieure à l'épaisseur visée.

En ce qui concerne la morphologie des couches VLS, l'augmentation du flux d'Hydrogène n'a pas affecté la régularité des couches VLS, et les résultats sont similaires à ceux de la [Figure 3.20](#).

2.7. Impact de la quantité initiale de phase liquide Al-Si, à proportions constantes

2.7.1. Préliminaire : bilan des résultats obtenus avec l'empilement Al-Si « standard »

À ce stade, les meilleurs résultats de croissances VLS ont été obtenus avec l'empilement initial, que nous appellerons « empilement Al-Si standard », correspondant à des proportions initiales : 40 at.% en Silicium et 60 at.% en Aluminium. Ces concentrations en alliage sont obtenues avec des épaisseurs respectives de couches de 1,2 μm (Si) et 1,5 μm (Al), comme illustré sur la [Figure 3.22](#).

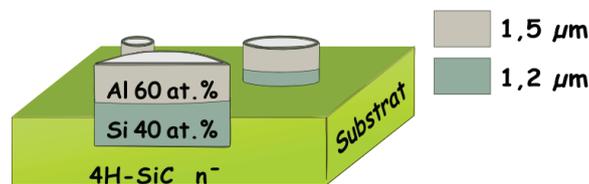


Figure 3.22 : Empilement Si/Al «standard » : 1,2 μm Si – 1,5 μm Al (40 at.% Si)

Avec cette configuration d'empilement, l'optimisation des paramètres de croissances VLS avait permis d'obtenir des épaisseurs SiC comprises entre 350 nm et 550 nm, ce qui restait inférieur à l'objectif de remplissage de cuvettes de 1 μm de profondeur. L'idée d'augmenter la quantité d'alliage initiale est venue naturellement comme une manière d'augmenter la quantité de Silicium disponible pour la croissance du SiC. Dans les sections suivantes, nous présentons les résultats correspondant à des configurations avec augmentation des épaisseurs totales d'Al-Si, sans changement des proportions respectives des deux éléments.

2.7.2. Configuration avec empilement Al-Si « standard x 1,5 » ou « S 1,5 »

Précédemment, l'empilement Si-Al «standard» ou «S x 1» avait une hauteur totale de 2,7 μm . La première évolution a été de multiplier par 1,5 l'épaisseur des couches d'alliage, ce qui donne respectivement 1,8 μm de Silicium et 2,25 μm d'Aluminium, pour aboutir à une nouvelle hauteur d'empilement totale égale à 4,05 μm .

Le schéma de ce nouvel empilement est illustré sur la [Figure 3.23](#).

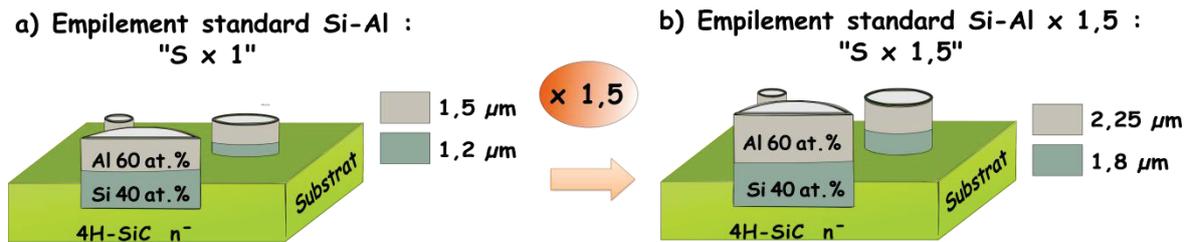


Figure 3.23 : Évolution de l'empilement «S x 1» vers l'empilement «S x 1,5»

Les valeurs choisies pour les principaux paramètres de pilotage de la croissance sont celles qui ont abouti au meilleur compromis «morphologie/épaisseur VLS maximale». Ces conditions expérimentales, ainsi que les épaisseurs de SiC résultantes, sont présentées dans le [Tableau 3.6](#) suivant. Nous ajoutons à ce tableau (ligne 1 – Exp. n° « 0 ») l'échantillon de référence **VELSIC 3**, qui correspond au meilleur résultat obtenu avec l'empilement « S x 1 », afin de pouvoir comparer plus facilement ce résultat avec la nouvelle campagne de croissance. Pour plus de lisibilité, ce tableau est suivi d'un graphe représentatif de l'évolution de l'épaisseur de couches VLS, en fonction des paramètres de croissance ([Figure 3.24](#)).

Tableau 3.6 : Conditions de croissance et dépôts de SiC pour un empilement Al-Si «S x 1,5»

Exp.	Durée de Rampe en T°	Température du Palier	Durée de croissance	Flux C ₃ H ₈	E _∅	V _{C∅}
n° «0»	150 s	1100°C	30 min	2 sccm	E _{170 μm} : ~ 340 nm E _{320 μm} : ~ 370 nm E _{920 μm} : ~ 555 nm	V _{170 μm} : 0,68 μm/h V _{320 μm} : 0,74 μm/h V _{920 μm} : 1,11 μm/h
n°1	150 s	1100°C	30 min	2 sccm	E _{170 μm} : ~ 170 nm E _{320 μm} : ~ 185 nm E _{920 μm} : ~ 200 nm	V _{170 μm} : 0,34 μm/h V _{320 μm} : 0,37 μm/h V _{920 μm} : 0,40 μm/h
n°2	150 s	1100°C	30 min	2,75 sccm	E _{170 μm} : ~ 255 nm E _{320 μm} : ~ 320 nm E _{920 μm} : ~ 435 nm	V _{170 μm} : 0,51 μm/h V _{320 μm} : 0,64 μm/h V _{920 μm} : 0,97 μm/h
n°3	150 s	1100°C	45 min	2,75 sccm	E _{170 μm} : ~ 290 nm E _{320 μm} : ~ 345 nm E _{920 μm} : ~ 630 nm	V _{170 μm} : 0,39 μm/h V _{320 μm} : 0,46 μm/h V _{920 μm} : 0,84 μm/h
n°4	150 s	1100°C	60 min	2,75 sccm	E _{170 μm} : ~ 200 nm E _{320 μm} : ~ 255 nm E _{920 μm} : ~ 270 nm	V _{170 μm} : 0,20 μm/h V _{320 μm} : 0,25 μm/h V _{920 μm} : 0,27 μm/h
n°5	150 s	1150°C	45 min	2,75 sccm	E _{170 μm} : ~ 520 nm E _{320 μm} : ~ 575 nm E _{920 μm} : ≥ 950 nm	V _{170 μm} : 0,69 μm/h V _{320 μm} : 0,76 μm/h V _{920 μm} : 1,26 μm/h

Le premier enseignement de cette série d'expériences est qu'à aucun moment nous n'avons observé de traces de débordement de l'alliage liquide en dehors des cuvettes. Ce résultat est très important et montre que la hauteur accrue du liquide ne représente pas un facteur limitant dans cette configuration.

La première expérience a consisté à appliquer les conditions de croissance de l'échantillon de référence **VELSIC 3** (Tableau 3.3, ligne 3) à l'empilement « S x 1,5 ». Dans les mêmes conditions, l'épaisseur déposée avec l'empilement « S x 1,5 » est inférieure à celle obtenue avec l'empilement « S x 1 ». Ce n'est pas étonnant. Pour une même durée, on s'attend, en effet, à ce que le film liquide soit plus épais, et donc, la diffusion du Carbone ralentie. La question qui s'est alors posée a été de savoir si le Silicium de la phase liquide avait été entièrement consommé. Pour répondre à cette question et tenter d'accélérer la croissance afin de déposer une couche plus épaisse, nous avons augmenté le débit de propane au maximum accessible de 2,75 sccm (échantillons n°2). Comme espéré, l'épaisseur déposée sur la même durée, et donc la vitesse moyenne correspondante ont augmenté, à peu près linéairement avec le flux de propane.

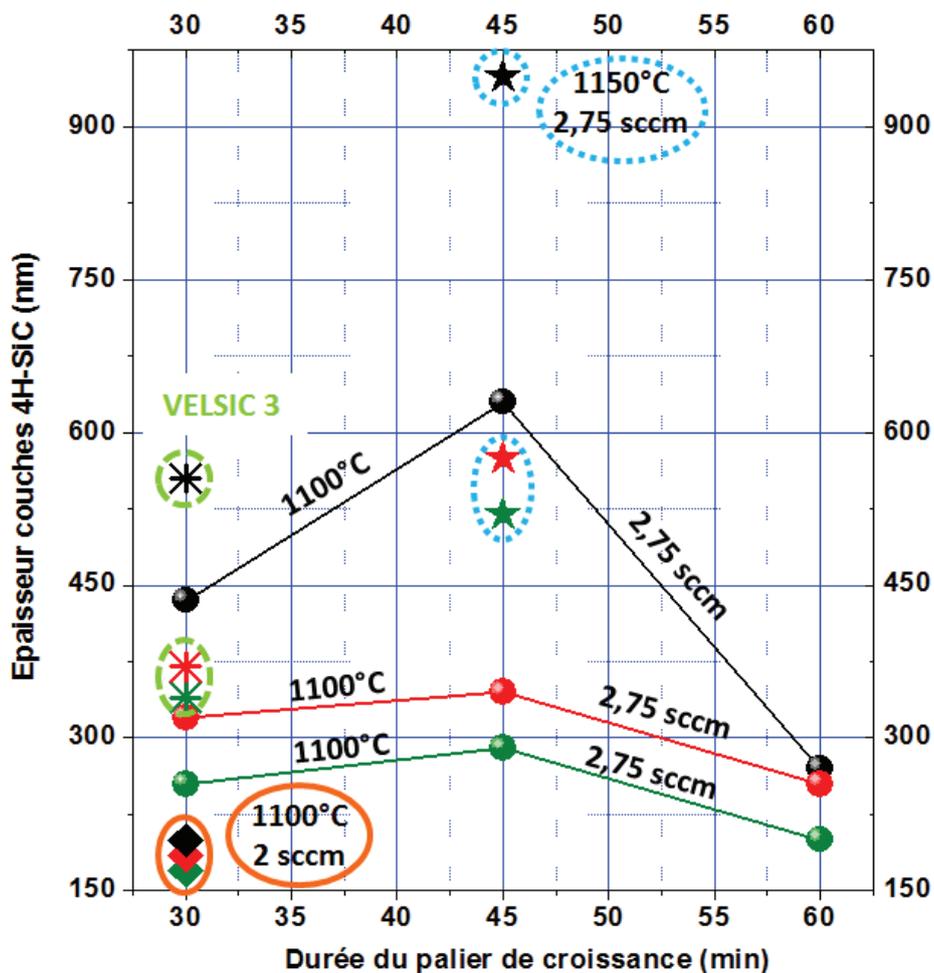


Figure 3.24 : Évolution de l'épaisseur des couches VLS en fonction de la durée du palier et du diamètre des cuvettes, avec des variations du débit de propane et de la température de croissance, dans la configuration Al-Si «S x 1,5»

Nous avons ensuite testé 2 durées plus longues du palier de croissance : 45 et 60 min, en gardant le flux de propane à 2,75 sccm (échantillons n° 3 et 4). Un allongement de la durée du palier à 45 min (+ 50 %) aboutit effectivement à une épaisseur déposée plus importante. L'accroissement est à peu près linéaire pour les grandes cuvettes mais beaucoup plus limité (environ 8 et 13 %) pour les petites. En termes de vitesse moyenne de croissance, elle se maintient presque pour les grandes cuvettes alors qu'elle chute significativement pour les plus petites.

Pour un palier de 60 min de croissance, les épaisseurs mesurées sont nettement inférieures à celles obtenues pour un palier de 30 min, ce qui confirme qu'il se produit, dans cette nouvelle configuration «S x 1,5», comme dans la configuration précédente «S x 1» (Cf. § 2.3.2), une ré-attaque « douce » du SiC formé quand la durée du palier dépasse une durée critique située quelque part entre 30 et 60 min, plus probablement autour de 45 min.

Qualitativement, le phénomène est le même pour les empilements «S x 1» et «S x 1,5». Quantitativement, la durée critique, et l'épaisseur déposée résultante, qui correspond à l'épaisseur maximale accessible, est augmentée pour l'empilement le plus épais. Ceci peut s'expliquer par une plus grande quantité de Silicium disponible et donc un allongement de la durée nécessaire à ce que l'activité thermodynamique du Silicium dans la phase liquide descende au-dessous de celle du même élément dans la phase solide. Vis-à-vis de l'objectif d'une épaisseur déposée maximale, la durée de palier à adopter à ce stade se situait donc aux alentours de 45 min pour le nouvel empilement «S x 1,5».

2.7.3. Influence de la température

Nous avons terminé cette série d'expériences en tentant, cette fois-ci, une légère augmentation de température, de 50 °C. Et le résultat obtenu est très prometteur car nous avons obtenu, pour la première fois, des couches VLS, d'épaisseurs toutes supérieures à 500 nm, quel que soit le diamètre des cuvettes. Autre fait remarquable, pour les diamètres les plus grands, la hauteur de dépôt VLS mesurée est supérieure à 950 nm. Ce résultat nous permet de définir un nouvel échantillon de référence que l'on nommera **VELSIC 4** (Tableau 3.6, échantillon n° 5).

Les épaisseurs de ces dépôts épais, ainsi que le taux d'incorporation élevé ($> 1 \times 10^{19}$ at.cm⁻³) en Aluminium ont également été confirmées par des analyses SIMS (Figure 3.25). La rugosité importante des surfaces conduit à une forte incertitude sur les épaisseurs des couches mesurées en SIMS mais la même tendance que celle observée par profilométrie est observée. De plus, l'incertitude sur la partie transitoire du SIMS (début des profils SIMS) ne nous permet pas de confirmer le niveau de dopage des couches de très faible épaisseur comme celles des cuvettes de diamètre 170 µm. Le taux en Aluminium est conforme à ceux qui avaient déjà été reportés en configuration VLS pleine plaque [193, 194].

Les profils confirment la détection de l'élément dopant Al uniquement dans la couche épitaxiale et absent (dans la limite de détection par SIMS) dans le substrat de 4H-SiC. En effet, dans la gamme de température de 1100 – 1200 °C, le coefficient de diffusion de l'Aluminium est très faible et la pénétration de Al, par diffusion dans le SiC, sur des durées de quelques heures est extrêmement limitée.

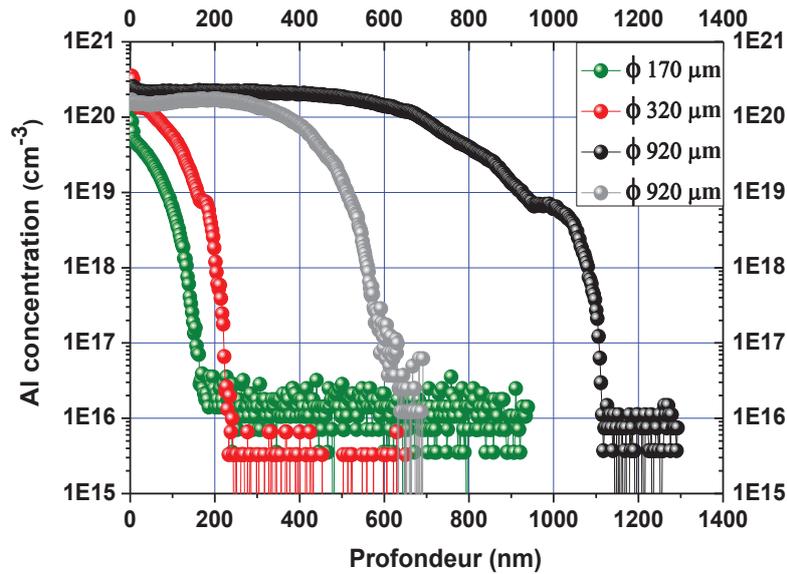


Figure 3.25 : Profil SIMS confirmant les épaisseurs des couches SiC épitaxiées et le taux d'incorporation en Aluminium en fonction du diamètre des cuvettes

2.7.4. Morphologie des couches SiC « S x 1,5 »

Concernant les morphologies de croissance, elles sont toutes régulières et similaires à celle du nouvel échantillon de référence **VELSIC 4**. Celle-ci est présentée sur la **Figure 3.26**. La présence de l'alumine parasite en périphérie est également très visible sur ce cliché.

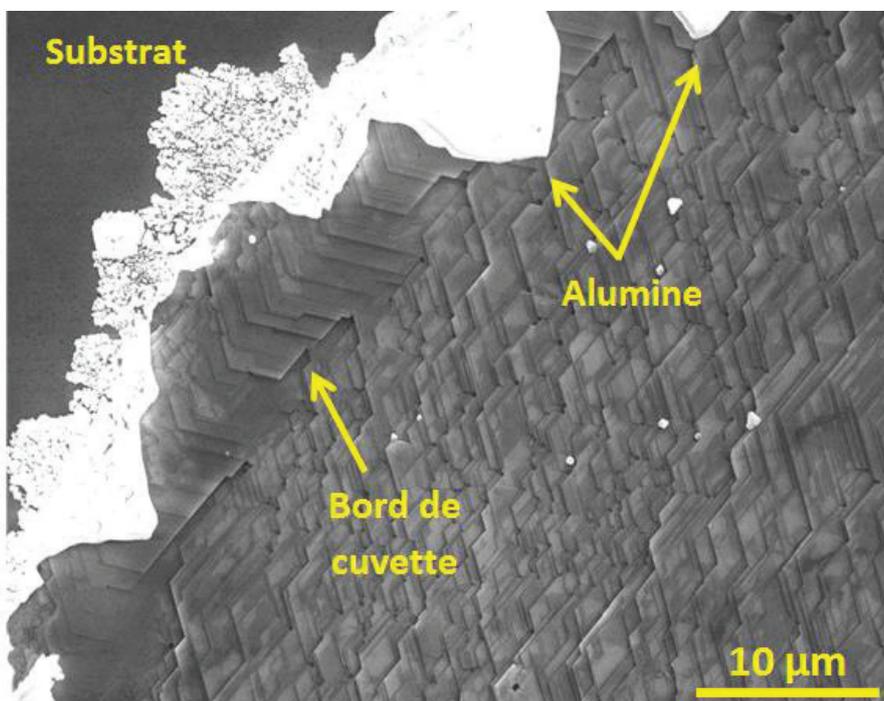


Figure 3.26 : Clichés MEB – Croissance VLS réalisée à 1150°C, durant 45 min sous 10 slm d'H₂ et 2,75 sccm de propane

Pour caractériser de manière plus précise la qualité des couches épitaxiées, depuis le début de notre étude jusqu'à l'échantillon satisfaisant le meilleur compromis « qualité de couches VLS/épaisseur de dépôt », nous avons fait préparer des lames minces par amincissement au FIB, pour y effectuer des observations TEM.

Pour réaliser notre analyse comparative, nous avons pris pour référence un échantillon avec une épitaxie réalisée sous Argon sans optimisation de l'altitude z du suscepteur avec l'empilement classique « S 1 »: Al (1,5 μm)/Si (1,2 μm) déposé par e-beam. Les conditions de croissance pour cet échantillon sont : 15 min, sous 10 slm d'Ar et 1 sccm de C_3H_8 , et $z_0 = 0$ mm, à 1100 °C (Tableau 3.1, ligne 1). Ainsi, afin d'évaluer la marge de progression en terme de qualité cristalline des couches épitaxiées, nous avons sélectionné en parallèle un échantillon réalisé sous Hydrogène et dont les conditions de croissance ont été optimisées. De façon à pouvoir comparer des épaisseurs de dépôt équivalentes, et suffisamment épaisses, nous nous sommes focalisés sur les épitaxiées réalisées sur les plus grands diamètres de cuvette (920 μm). Cet échantillon sélectionné a pour condition de croissance : 30 min, sous 10 slm d' H_2 et 1 sccm de C_3H_8 , et $z_3 = 15$ mm, à 1100 °C, avec un empilement Al/Si correspondant à la configuration « S x 1,5 ». Les épaisseurs de dépôt sous Argon et Hydrogène sont respectivement de 600 nm et 700 nm environ (Figure 3.27).

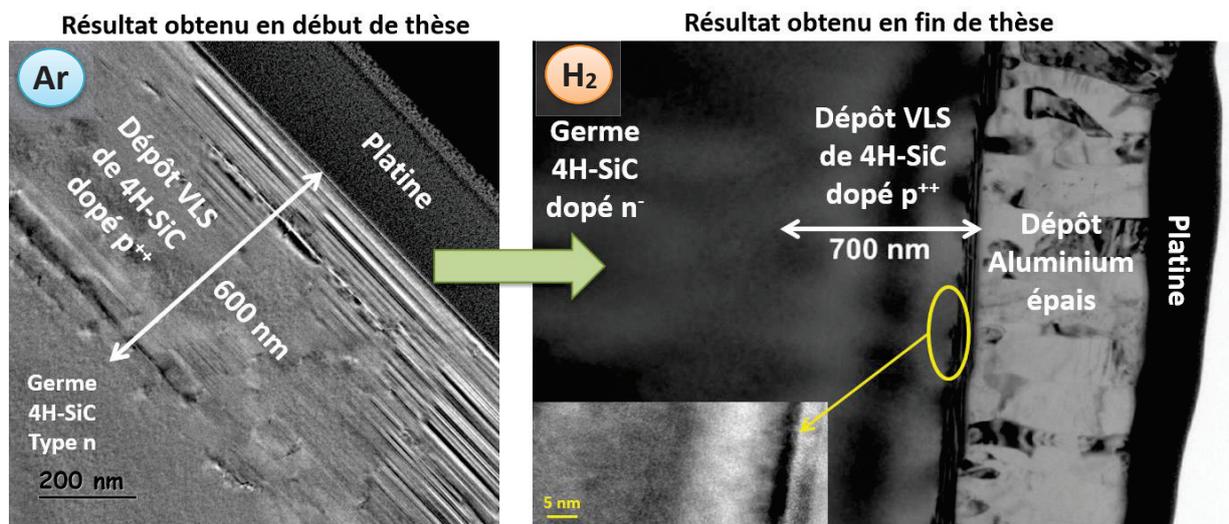


Figure 3.27 : Comparaison de clichés TEM des couches VLS épitaxiées, avec croissance réalisée sous Argon (à gauche) et Hydrogène (à droite). Pour les deux échantillons, le diamètre est de 920 μm .

Sans surprise, pour l'échantillon réalisé sous Argon, les couches épitaxiées présentent d'importants défauts d'empilement, et la jonction entre le substrat et les couches VLS est facilement identifiable.

À l'inverse, sous Hydrogène, le résultat obtenu est spectaculaire, dans le sens où nous ne sommes pas parvenus à localiser la jonction p-n. L'absence de défauts visibles témoigne ainsi de la très haute qualité de l'épitaxie. Ce résultat s'inscrit dans la continuité de ce qui avait déjà été observé par TEM, pour une croissance réalisée sous Hydrogène [182], dans les mêmes conditions expérimentales que l'échantillon réalisé sous Argon présenté dans cette étude comparative (Tableau 3.1, ligne 2), à savoir une densité imperceptible de défauts d'empilement sur une épaisseur de dépôt VLS très faible, de 50 nm au maximum.

Cette observation, corrélée aux observations MEB des morphologies de surface optimale des couches VLS, confirme que nous sommes parvenus à déterminer de façon empirique une gamme de conditions de croissance propice à l'épithaxie de couches VLS de 4H-SiC dopé p⁺ régulières et homogènes de très haute qualité cristalline, sur une épaisseur de près de 700 nm.

Par la suite, dans l'optique de parvenir à remplir l'ensemble des cuvettes quel que soit leur diamètre, et au vu des précédents résultats, nous avons continué à augmenter la quantité d'alliage initiale. Cette étude fait l'objet de la section suivante.

2.7.5. Étude avec un empilement « S x 2 » et effet de la localisation du Silicium

Pour ces nouvelles investigations, nous avons, cette fois-ci, multiplié par 2 l'épaisseur des dépôts Al-Si par rapport à l'empilement Si-Al « S x 1 ». Cette nouvelle configuration a été déclinée en deux versions, qui diffèrent au niveau de la couche Si de l'empilement. Dans la première version « Silicium Non Localisé » ou « SNL », la couche de Silicium recouvre toute la plaque en suivant le relief des cuvettes. La deuxième version correspond à la version classique avec Silicium localisé au niveau des cuvettes. Un schéma représentatif des deux versions de cette nouvelle configuration est présenté sur la [Figure 3.28](#). Dans les deux cas, l'épaisseur totale de l'empilement est proche de 5,4 μm.

L'épaisseur de 2,2 μm visée pour le Silicium étant au-delà de ce qui pouvait être réalisé avec le bâti d'évaporation disponible, le dépôt de Silicium a été réalisé dans ce cas, par CVD. Par contre, le dépôt de l'Aluminium a été réalisé par pulvérisation cathodique.

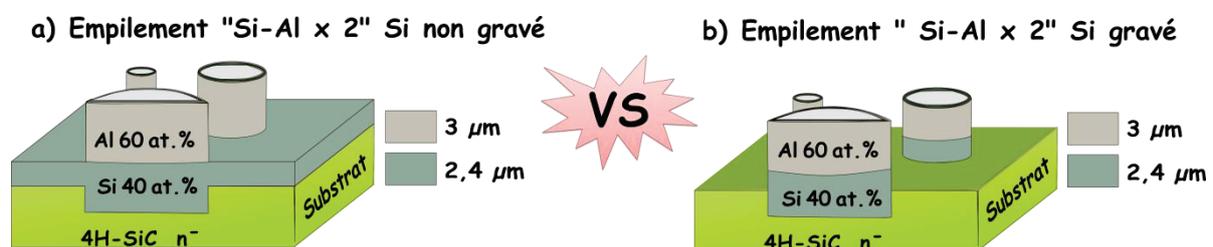


Figure 3.28 : Illustration du nouvel empilement « S x 2 » : (a) Version « SNL » avec la couche de Silicium non localisée, et (b) Version classique où le Silicium est localisé au niveau des cuvettes

L'objectif de la comparaison de ces deux déclinaisons est d'essayer de mieux comprendre le phénomène de ré-attaque de la couche de SiC, rencontré dans les configurations étudiées jusqu'à présent, et d'apporter des éléments d'information complémentaires pour tenter d'étayer les hypothèses que nous avons formulées. Avec la configuration « SNL », comme le nombre de cuvettes est assez peu dense sur la surface du substrat, nous disposons d'une structure dans laquelle la réserve en élément Silicium est bien plus importante, presque illimitée au regard des épaisseurs maximales de SiC déposées jusqu'à présent.

Au cours de la croissance, en supposant que l'épaisseur du film liquide en périphérie reste en contact avec la phase solide Si déposée par CVD, la phase liquide peut se recharger en éléments Si, ce qui nous place, pour cette nouvelle configuration « SNL », dans un cas très différent de ceux que nous avons étudiés jusqu'à présent.

Nous espérons pouvoir obtenir un régime de croissance plus stable avec une composition de la phase liquide moins variable. En effet, du fait de la disponibilité « illimitée » de l'élément Si, les concentrations respectives en Al et Si devraient être maintenues plus longtemps à des valeurs proches de leurs valeurs d'équilibre pour la température de croissance, données par le diagramme de phase binaire Al-Si (Cf. [Chapitre 1 – Figure 1.4](#)). Notons qu'en toute rigueur, ceci ne sera cependant vrai qu'à condition que la présence du propane ne vienne pas trop modifier les valeurs de ces concentrations d'équilibre, ce que nous supposons avéré compte tenu de la faible concentration en Carbone dans le liquide Al-Si. Dans le deuxième cas, plus classique, avec Silicium localisé, la quantité de Silicium est finie et localisée au niveau des motifs gravés.

2.7.6. Évolution du dépôt VLS pour l'empilement «S x 2» : Si localisé vs Si non localisé

Pour l'étude de ces deux configurations, les conditions de croissances optimales précédemment établies ont été appliquées. Le résumé des expériences menées est présenté dans le [Tableau 3.7](#). Ce tableau est suivi d'un diagramme représentatif de l'évolution des couches VLS en fonction du temps et des conditions de croissance ([Figure 3.29](#)).

Tableau 3.7 : Paramètres de croissance et épaisseurs déposées pour un empilement Si-Al « S x 2 »

Exp.	Débit H ₂	Température palier	Durée croissance	Flux C ₃ H ₈	État du Silicium	E ₀	V _{C0}
n°1	10 slm	1100 °C	45 min	2 sccm	Non gravé	E _{170 μm} : ~ 215 nm E _{320 μm} : ~ 310 nm E _{920 μm} : ~ 620 nm	V _{170 μm} : 0,29 μm/h V _{320 μm} : 0,41 μm/h V _{920 μm} : 0,83 μm/h
n°2	10 slm	1100 °C	60 min	2 sccm	Non gravé	E _{170 μm} : ~ 100 nm E _{320 μm} : ~ 305 nm E _{920 μm} : ~ 660 nm	V _{170 μm} : 0,10 μm/h V _{320 μm} : 0,31 μm/h V _{920 μm} : 0,66 μm/h
n°3	10 slm	1150 °C	45 min	2 sccm	Non gravé	E _{170 μm} : ~ 250 nm E _{320 μm} : ~ 525 nm E _{920 μm} : ≥ 950 nm*	V _{170 μm} : 0,33 μm/h V _{320 μm} : 0,70 μm/h V _{920 μm} : 1,26 μm/h
n°4	10 slm	1150 °C	45 min	2,75 sccm	Non gravé	E _{170 μm} : ~ 90 nm E _{320 μm} : ~ 320 nm E _{920 μm} : ≥ 950 nm*	V _{170 μm} : 0,12 μm/h V _{320 μm} : 0,43 μm/h V _{920 μm} : 1,26 μm/h
n°5	10 slm	1150 °C	45 min	2,75 sccm	Gravé	E _{170 μm} : ~ 95 nm E _{320 μm} : ~ 190 nm E _{920 μm} : ~ 710 nm	V _{170 μm} : 0,13 μm/h V _{320 μm} : 0,25 μm/h V _{920 μm} : 0,95 μm/h

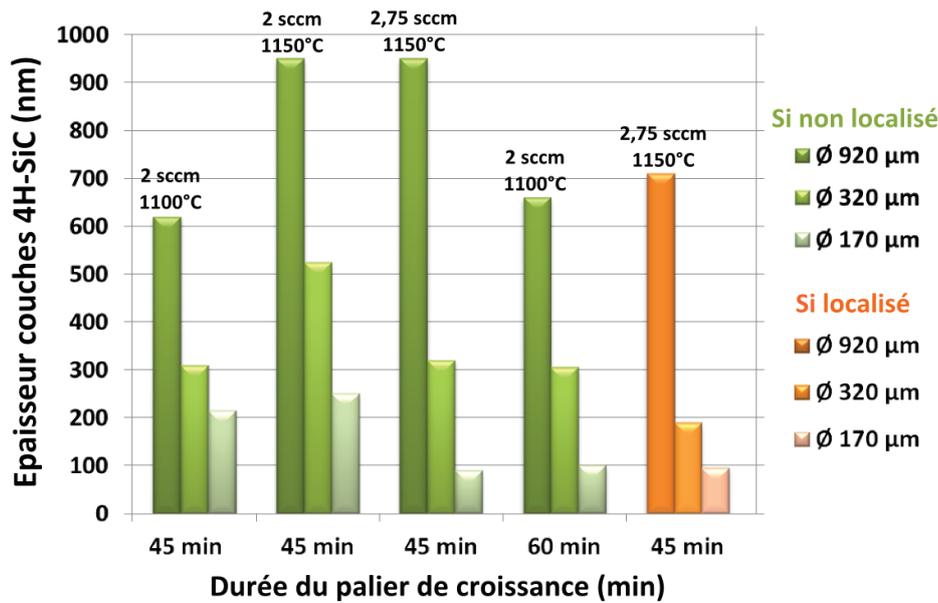


Figure 3.29 : Évolution de l'épaisseur des couches VLS en fonction de la durée du palier et du diamètre des cuvettes, avec des variations du débit de propane et de la température de croissance, dans la configuration un empilement Al-Si «S x 2»

Les résultats de ces investigations sont à nouveau inattendus. Dans la configuration « Silicium non gravé », l'alliage liquide a clairement débordé des motifs. Ce qui nous amène à interpréter les résultats avec précaution, dans la mesure où le processus de croissance a été perturbé, en raison de la phase liquide qui n'est pas restée localisée au niveau de la cuvette (**Figure 3.30**). Pour les expériences n°3 et n°4, l'astérisque (*) signifie que les grandes diodes ne sont que partiellement remplies, toujours en raison de la phase liquide qui a débordé, préférentiellement suivant une direction. À contrario, pour la configuration avec Silicium localisé, l'alliage liquide ne semble pas avoir débordé en dehors des motifs. Nous reviendrons sur ce point un peu plus loin dans cette section.

Commençons par regarder les deux premières expériences du tableau, en configuration « Silicium non gravé ». Pour la première fois, pour les cuvettes grandes et moyennes, le fait d'augmenter la durée du palier de croissance n'a pas d'effet significatif, puisque les couches VLS ont des épaisseurs assez similaires. Le plus probable est que l'épaisseur déposée en plus, entre les instants 45 et 60 min, a été ensuite réattaquée. Apparemment le cas est différent pour les cuvettes de petit diamètre, pour laquelle l'épaisseur déposée chute fortement entre 45 et 60 min, ce qui peut signifier que la ré-attaque a dû commencer plus tôt que pour les cuvettes plus grandes.

Ensuite, lorsque l'on augmente la température à 1150 °C pour une durée de 45 min (expérience n°3 à comparer avec la n°2), les résultats sont très dépendants du diamètre des cuvettes. La vitesse moyenne est à peine supérieure pour les petites cuvettes (+ 16 %), bien supérieure pour les moyennes (+ 69 %), et pour les grandes cuvettes (+ 53 %).

Les plus grandes cuvettes sont quasiment pleines, ce qui, pour cette dimension de motifs localisés, nous positionne à proximité de l'objectif que nous nous étions fixés en termes d'épaisseur. À la lumière des résultats précédents, on peut supposer que, pour les petites cuvettes, le phénomène de ré-attaque a déjà commencé avant la fin du palier de 45 min.

Lorsque l'on compare maintenant les résultats des expériences n° 3, 4, et 5, pour une température fixe et égale à 1150 °C et un débit de propane qui passe de 2 sccm à 2,75 sccm, on note une similarité des épaisseurs de dépôt VLS pour le plus grand diamètre de cuvette mais une baisse sensible pour les deux autres diamètres. Ici aussi, on peut supposer que le phénomène de réattaque a commencé avant la fin du palier de 45 min, d'autant plus tôt que le diamètre de la cuvette est petit. La configuration SNL semble retarder un peu la réattaque, mais pas dans les proportions espérées.

2.7.7. Morphologie couches VLS empilement «S x 2» avec et sans localisation du Si

Des clichés MEB représentant les morphologies correspondant aux expériences n° 4 et n° 5 sont présentés sur la [Figure 3.30](#).

Plusieurs caractéristiques différencient les deux configurations. D'une part, le système de marches est beaucoup plus régulier pour le n° 5. Le processus de croissance - et éventuellement de ré-attaque - semble avoir été régulier et homogène sur toute la surface de la cuvette, sans accélération notable près du bord. À l'opposé, la surface de l'échantillon « SNL » n° 4 est très perturbée, comme si les processus de croissance/ré-attaque avaient été très irréguliers et inhomogènes.

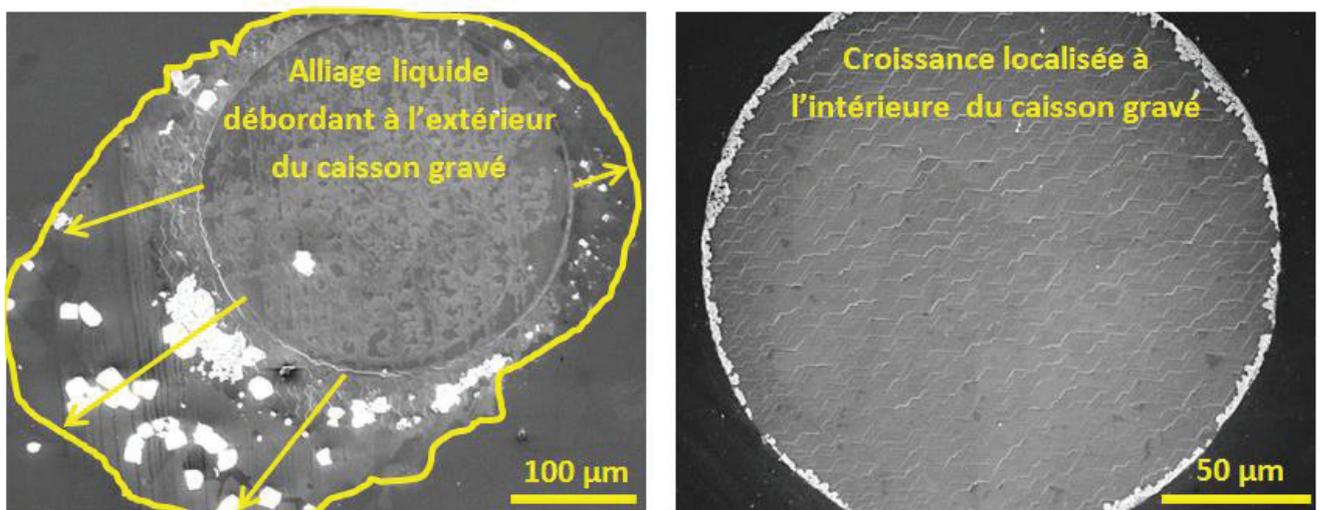


Figure 3.30 : Clichés MEB – à gauche l'illustration d'un liquide qui déborde de la cuvette (exp. n° 4) en configuration « SNL » et à droite l'illustration en configuration « Si gravé » (exp. n°5)

On distingue même des lignes qui pourraient être des empreintes de défauts striés de polissage du substrat, défauts recopiés lors de l'homoépitaxie CVD, et dont les flancs seraient les lieux d'une croissance différenciée sur des portions de surface d'orientations cristallographiques différentes.

Notons que l'alumine forme un anneau de petite largeur en périphérie de la cuvette pour la croissance avec Silicium gravé, alors qu'en configuration « SNL », elle est dispersée en amas, situés essentiellement hors de la cuvette, là où la phase liquide semble avoir débordé de la cuvette.

2.7.8. Conclusions de l'étude : influence de l'épaisseur Al-Si à proportions constantes

Si maintenant on compare les résultats de l'expérience n° 5 (empilement «S x 2») à l'échantillon de référence **VELSIC 4** (Tableau 3.6, ligne 7, empilement «S x 1,5»), on voit que les couches VLS sont toutes moins épaisses malgré la quantité plus abondante de Silicium dans la phase liquide. L'effet reste léger pour les grands diamètres de cuvettes (- 25 %). Il est plus marqué pour les diamètres inférieurs (- 67 % et - 82 %).

Dans l'hypothèse d'une croissance sans réattaque, cette baisse de l'épaisseur du dépôt VLS pourrait s'expliquer par une hauteur du liquide plus importante ralentissant la diffusion du Carbone dans la phase liquide. Mais cette hypothèse semble peu probable au vu des résultats comparés des expériences 3 et 4, qui semblent nous indiquer que le régime de réattaque est déjà atteint avant la fin du palier. Il faut alors considérer que l'augmentation du volume du liquide aurait pour conséquence de hâter le basculement du régime de croissance vers le régime de réattaque en facilitant, par exemple, le départ du Silicium de la phase liquide vers la phase gazeuse du fait de l'éloignement entre l'interface liquide-gaz et l'interface liquide-solide. Néanmoins, en raison du débordement du liquide en dehors des motifs durant le processus de croissance, il est très difficile d'aller au-delà de ces hypothèses.

Globalement, une augmentation de l'épaisseur de l'empilement Al-Si de la configuration «S x 1» vers la configuration «S x 1,5» nous a donc permis d'atteindre les épaisseurs maximales obtenues à ce jour. Une augmentation ultérieure vers l'empilement «S x 2» n'a pas apporté l'augmentation espérée des épaisseurs déposées mais, au contraire, une réduction systématique de ces épaisseurs. Notons cependant la morphologie exceptionnellement régulière du système de macro-marches de l'échantillon n° 5, qui pourrait être lié à une faible vitesse de croissance en relation avec la forte épaisseur de liquide caractéristique de l'empilement «S x 2».

2.8. Impact du procédé de dépôt de Silicium : évaporation vs pulvérisation cathodique

Dans le **Chapitre 2**, nous avons expliqué que, pour les études antérieures aux nôtres [143], le dépôt du Silicium par pulvérisation cathodique avait conduit systématiquement à des morphologies perturbées après croissance et à la présence de défauts de type « cheminées » traversant toute la couche SiC déposée par VLS. C'est ce qui nous a conduits, de manière pragmatique, à privilégier dès le départ les dépôts de Silicium par évaporation sous vide. Cette tendance peut sembler paradoxale. En effet, en général, les dépôts par pulvérisation présentent plutôt un meilleur accrochage que ceux par évaporation, et parfois une meilleure qualité d'interface dépôt/substrat.

Par ailleurs, la pureté chimique des matériaux déposés est souvent supérieure en pulvérisation. Par exemple, pour des métaux comme le Tungstène, ou le Hafnium (très réactifs vis-à-vis des éléments chimiques présents majoritairement dans les gaz résiduels issus de l'air : Oxygène, Azote, Carbone), le dépôt par pulvérisation donne de bons résultats alors que les dépôts par évaporation aux pressions résiduelles usuelles (entre 10 et 100 μPa) ne permettent pas d'obtenir un métal de bonne qualité structurale et électrique. Nous avons donc réalisé une série d'expérimentations pour tenter d'apporter de nouveaux éléments permettant d'avancer dans la compréhension des phénomènes mis en jeu.

Tout d'abord, nous avons préparé un lot d'échantillons avec un dépôt de Silicium réalisé par pulvérisation cathodique dans des conditions similaires à celles utilisées lors des études antérieures. Nous avons pris un soin particulier lors de la préparation des échantillons, afin d'éliminer toutes les sources de contaminations qui pourraient être à l'origine des morphologies dégradées des couches VLS après croissance (Cf. **Chapitre 2 – Figures 2.7 et 2.8**). Pour cela, nous avons ajouté au protocole expérimental des durées préliminaires plus importantes de pompage/purge à l'Argon de l'enceinte du bâti de dépôt, ainsi qu'un nettoyage minutieux de la cible de Silicium avant dépôt.

Puis nous avons réalisé une croissance VLS en introduisant dans le réacteur deux échantillons : le premier avec un alliage Silicium-Aluminium réalisé par pulvérisation cathodique et un second réalisé avec du Silicium par évaporation puis de l'Aluminium déposé par pulvérisation cathodique. L'empilement Si-Al correspondait à la configuration «S x 1». Les conditions de croissance suivantes ont été appliquées : 1100 °C pour une durée de 30 min, sous 1 sccm de propane et 10 slm d' H_2 , à $z_3 = 15$ mm (**Figure 3.31.a** et **Figure 3.31.b**). Les précautions prises ont conduit à une amélioration de l'aspect global du système de macro-marches, mais n'ont malheureusement pas permis de résoudre le problème de « cheminées » perforant les couches VLS.

En effet, avec un Silicium déposé par pulvérisation cathodique, le système de marches reste très perturbé, et la morphologie de surface reste proche de celles issues des travaux antérieurs aux nôtres [143]. Des trous de diamètres sub-micrométriques traversent pour la plupart la couche SiC déposée. Leur densité est élevée, de l'ordre de quelques unités par micromètre carré ($> 10^8 \text{ cm}^{-2}$). Par ailleurs, sur des zones en forme de disques de quelques micromètres de diamètre, la croissance semble stoppée, comme inhibée par une passivation de surface.

Comme la cible de Silicium polycristallin classique utilisée pour nos dépôts d'alliage est une cible aussi utilisée, par d'autres équipes de la plateforme NanoLyon, pour des dépôts de SiO_2 et Si_3N_4 par pulvérisation réactive, nous avons considéré que, malgré les nettoyages et pulvérisations sacrificielles que nous avons mis en œuvre, il avait pu se produire une pollution de la cible.

C'est la raison pour laquelle elle a été remplacée par une nouvelle cible de Silicium monocristallin épais, de qualité « électronique » à haute résistivité, réservée à notre étude. Nous avons donc préparé un nouveau lot d'échantillons, puis nous avons appliqué les mêmes conditions de croissance que précédemment. Une fois de plus, les résultats obtenus avec cette nouvelle cible n'ont pas été significativement différents de ceux obtenus avec la précédente (**Figure 3.31.c**).

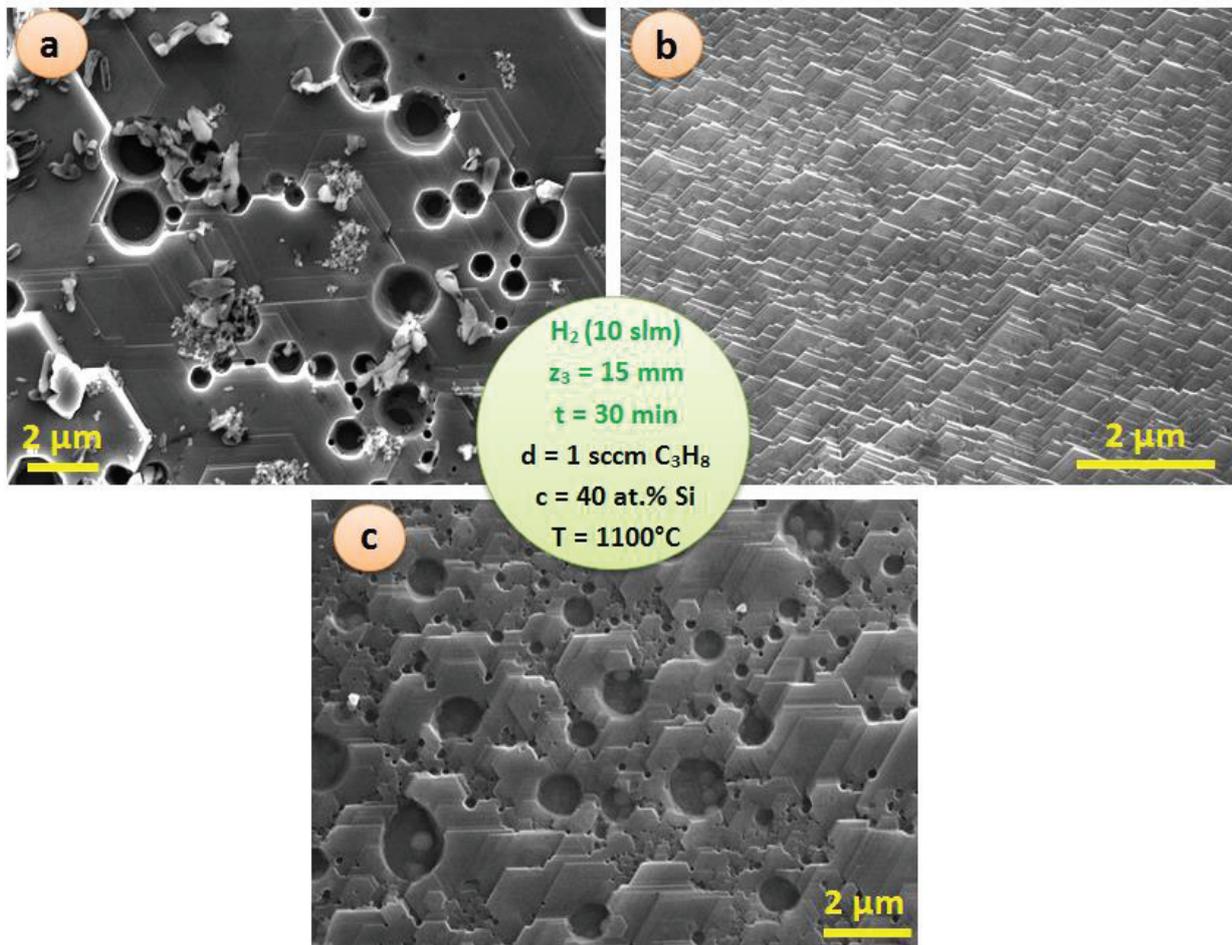


Figure 3.31 : Résultats sur croissances VLS réalisées avec empilement Al-Si « S x 1 », où le Silicium est déposé par deux techniques différentes : (a) et (c) par pulvérisation cathodique (respectivement ancienne et nouvelle cible), et (b) par évaporation

Dans cette démarche d'optimisation de la qualité morphologique des couches VLS, nous donnons les gammes d'épaisseur des couches VLS à titre d'information. Les épaisseurs sont comprises entre 380 nm et 160 nm, pour des vitesses de croissance comprises entre 0,76 $\mu\text{m}/\text{h}$ et 0,32 $\mu\text{m}/\text{h}$. Soit des vitesses de croissance qui se situent dans la gamme propices à l'épitaxie de couches VLS de qualité optimale, avec des échantillons préparés avec une couche de Silicium déposé par évaporation.

Des tests de dépôts du Silicium par pulvérisation cathodique à chaud (200 °C et 800 °C) ont également été tentés dans le but de favoriser la qualité du dépôt et de limiter les éventuelles sources de piégeage de gaz. Cependant sans succès, car les morphologies de croissance obtenues sont sensiblement identiques à celles obtenues précédemment avec du Silicium déposé à température ambiante par pulvérisation cathodique (**Figure 3.31.a** et **Figure 3.31.c**).

D'autres tentatives de croissance, réalisées à 1075 °C et 1015 °C ont également été expérimentées, dans le but de réduire la vitesse de croissance, afin d'améliorer la qualité des couches VLS, mais toujours sans succès. À noter cependant que, pour l'Aluminium, quel que soit la technique de dépôt utilisée (évaporation ou pulvérisation cathodique), aucun impact n'a été constaté sur la qualité des couches VLS, qui reste inchangée.

Tous les résultats de croissance VLS accessibles, tant les nôtres que ceux des études antérieures [143], tendent à suggérer l'existence d'une différence de comportement lors de la fusion de la bicouche Si-Al selon que le Silicium a été déposé par pulvérisation cathodique ou par évaporation. Une première hypothèse ferait intervenir des bulles de gaz d'Argon (utilisé lors du dépôt de Silicium), qui ne parviendraient pas à s'échapper du liquide, ce qui pourrait expliquer l'inhibition locale de la croissance sur des zones circulaires. Le gaz serait piégé en interstitiel dans le réseau du Silicium déposé (peu probable) ou plutôt dans les parois entre les colonnes du matériau déposé.

Il est en effet connu que les matériaux déposés par pulvérisation ont très souvent une structure colonnaire. Une seconde hypothèse, plus retorse, ne nous est venue à l'esprit que tardivement. Il est possible que le Silicium déposé par pulvérisation soit trop pur. Il est même probable que le Silicium déposé par évaporation contienne systématiquement une certaine concentration d'éléments supplémentaires, par exemple de l'Oxygène et de l'Azote et que la présence d'un de ces éléments soit nécessaire à l'obtention d'un régime de croissance VLS régulier.

Un cas un peu similaire a été rencontré lors du développement des contacts ohmiques sur SiC de type n avec métallisation de nickel. Les meilleurs résultats électriques et les morphologies les plus régulières n'étaient pas obtenues quand on utilisait un équipement de dépôt récent de pureté améliorée mais quand on utilisait un équipement plus ancien, dont une étude postérieure a révélé qu'il déposait des traces de titane en supplément du nickel [195]. Par la suite, le titane a été ajouté volontairement pour la réalisation de ce type de contacts, avec des résultats similaires à ceux obtenus avec le titane à incorporation involontaire.

Cependant, la structure du bâti de pulvérisation existant ne nous a pas permis de tester l'hypothèse de l'influence de traces d'Oxygène et/ou d'Azote. Il aurait fallu pouvoir introduire, dans le flux de gaz Argon à partir duquel est formé le plasma, de très faibles flux d'Oxygène et/ou d'Azote, ce qui n'est pas possible avec les lignes de gaz à simple dilution existantes. Ce sera probablement possible dans les années à venir sur le nouvel équipement qui va être commandé par la plateforme NanoLyon.

Pouvoir utiliser la pulvérisation cathodique représente un enjeu majeur dans la perspective d'un développement industriel du procédé développé car cette technique permet de réaliser industriellement des dépôts de Silicium avec des épaisseurs supérieures à 1,5 µm, ce qui n'est pas aussi commode avec l'évaporation sous vide.

On atteint en effet les limites propres à cette technique : durées de dépôt très longues, qui engendrent une forte instabilité de la pression et une usure accélérée du quartz permettant la mesure de la vitesse de dépôt. Au-delà des 1,5 µm d'épaisseur de matériau à déposer, le dépôt doit être réalisé en plusieurs étapes.

3. Conclusions du Chapitre 3

Nos travaux ont apporté une progression de la connaissance par rapport à l'état de l'art antérieur de la croissance VLS de SiC de type p⁺ à partir d'une phase liquide Al-Si. L'influence de plusieurs des multiples paramètres gouvernant la croissance a été étudiée en détail. Dans les cas les plus favorables, il a été possible de démontrer le remplissage presque complet d'une cuvette de profondeur 1 µm avec une morphologie de surface optimale, caractéristique d'un régime de croissance cristalline régulier et homogène.

Notre démarche d'optimisation a procédé par étapes. Nous avons commencé par ce qui nous paraissait devoir être la première priorité, à savoir l'optimisation de la préparation des échantillons, notamment au niveau de la gravure des cuvettes et du nettoyage de la surface avant croissance. Ces travaux d'optimisation ont occupé plusieurs mois de la thèse. Avec notre procédé de préparation optimisé, nous n'avons plus détecté de défauts attribuables à la préparation des échantillons avant croissance.

Par chance, nous avons pu ne travailler qu'avec un seul type de substrat : des homoépitaxies industrielles reproductibles fournies par ST Microelectronics correspondant à un standard de l'époque où se sont déroulés nos travaux : 4H-SiC, dopage Azote, surface proche des plans (0001-Si), désorientée de 4°. Cette opportunité nous a permis de fixer de très nombreux paramètres dont les variations auraient pu encore compliquer notre étude.

La dépendance des résultats de croissance avec la technique de dépôt du Silicium pour l'empilement Al-Si a été, dans l'ordre logique d'intervention des paramètres, une première surprise dans une étude qui n'en a pas manqué. Tous nos meilleurs résultats ont été obtenus avec du Silicium déposé par évaporation ou par CVD. L'origine des comportements observés reste à élucider.

La très forte influence de la position du suscepteur dans le solénoïde inducteur pour une même température de suscepteur mesurée, a constitué une seconde surprise. Elle a nécessité une optimisation spécifique. Elle a aussi commencé à laisser supposer une influence directe de l'induction radiofréquence dans la phase liquide métallique Al-Si au cours du processus VLS.

La troisième surprise concerne les différences considérables en épaisseur de SiC déposé pour les cuvettes de diamètres différents d'un même échantillon ayant subi une épitaxie VLS. Systématiquement, l'épaisseur déposée croît de manière monotone avec le diamètre de la cuvette. Du fait du très fort rapport entre diamètre de cuvette et épaisseur de phase liquide, cette tendance s'explique très mal par des mécanismes classiques de formation de bourrelets liquides en bordure de cuvette. Nous n'avons pas trouvé d'explications autres que celles qui font intervenir un amincissement du film liquide sous l'effet de force centrifuges et/ou des mécanismes de convection ayant pour origine une induction radiofréquence dans la phase liquide Al-Si. Un tel amincissement peut différer selon la valeur du rapport surface/périphérie de la cuvette, donc en fonction du diamètre de celle-ci.

Le comportement de la variation des épaisseurs en fonction du diamètre de cuvette s'est révélé subir des évolutions extrêmement complexes en fonction des paramètres de pilotage de la croissance : température, composition de la gazeuse, volume et composition de la phase liquide.

Aucune tendance simple ne se dégage. Parfois le remplissage des cuvettes petites et moyennes est similaire et inférieur à celui des grandes cuvettes. Parfois, c'est celui des grandes et moyennes cuvettes qui est similaire et très supérieur à celui de petites cuvettes. Souvent les différences sont étagées, mais jamais selon une loi simple. Notons qu'au stade actuel, c'est sur les grandes cuvettes que le plus fort remplissage a été obtenu alors même que, dans l'objectif de réalisation de structures périphériques, les structures à remplir de manière prioritaire seraient des anneaux de garde de faible largeur, pour lesquels on imagine que le taux de remplissage s'approcherait plutôt de celui de très petites cuvettes. Nos résultats actuels seraient donc plus directement applicables à la réalisation de diodes p-n qu'à celles d'anneaux de garde pour redresseurs Schottky.

Alors que les meilleurs résultats antérieurs avaient été obtenus sous Argon, c'est sous Hydrogène que nous avons réalisé les meilleurs compromis entre épaisseur déposée et morphologie de surface. Notons que, pour des raisons techniques, nous n'avons pas pu tester des croissances sous Argon à très faible flux de propane et qu'il s'agit là d'une voie encore à explorer. En effet, les défauts que nous avons observés sous Argon peuvent être dus aux trop fortes vitesses de croissance enregistrées. Notons également que, sous Argon, nous n'avons pas observé le phénomène de réattaque du SiC aux fortes durées de croissance. Cette différence de comportement tend à incriminer l'élément Hydrogène dans ce phénomène de réattaque.

Ce phénomène de réattaque a constitué la quatrième surprise majeure de notre étude, qui nous a laissé tout d'abord incrédules. Il a fallu se rendre à l'évidence que l'épaisseur déposée diminuait effectivement avec la durée du dépôt, au-delà d'une durée limite, et il a fallu accepter l'existence d'une réattaque du SiC par la phase liquide, réattaque douce, homogène, visiblement congruente et probablement lissante, laissant une surface faisant apparaître un système de macro-marches homogène et régulier. Du jamais vu auparavant au niveau international.

Cette réattaque semble se produire alors même que le Silicium de la phase liquide n'est pas épuisé. L'instant de basculement du régime de croissance vers le régime de réattaque dépend de tous les paramètres de pilotage déjà listés. Et cette dépendance ne répond, elle aussi, à aucune loi de tendance simple. En particulier, l'épaisseur déposée ne croît pas de manière monotone avec la quantité de Silicium disponible dans la phase liquide. Il y a une épaisseur optimale, à ne pas dépasser. Si on imagine une induction électromagnétique dans la phase liquide, on se rend compte rapidement qu'un très grand nombre de paramètres peut faire varier les caractéristiques physico-chimiques de cette phase liquide, en particulier sa conductivité électrique et sa viscosité.

En ce qui concerne la morphologie de surface, nous considérons que nos travaux ont atteint les objectifs définis et que les systèmes de marches homogènes et réguliers obtenus de manière reproductibles dans une large gamme de paramètres sont une indication claire d'un processus de croissance épitaxiale VLS sain et stable, ce qui a pu être confirmé par microscopie TEM sur quelques échantillons.

Nos travaux, initialement menés dans une perspective d'optimisation finalisée de procédé d'épitaxie pour la réalisation de jonctions de haute qualité électrique ont en fait soulevé une masse considérable de questions fondamentales relevant à la fois de la croissance cristalline et aussi de la magnéto-hydrodynamique dans la phase liquide, questions dont l'étude dépasse très largement le cadre défini pour la thèse et les moyens disponibles pour tenter d'y apporter des réponses étayées.

Il y a matière pour plusieurs thèses ultérieures pour qui chercherait à modéliser nos croissances et à en expliquer les résultats. Formulons le regret que la fréquence du générateur utilisé n'ait pas été ajustable. Quelques essais à au moins une fréquence différente auraient rapidement permis de valider l'hypothèse de l'importance de l'induction dans la phase liquide. Pour une éventuelle suite à nos travaux, dans la perspective d'aboutir à un procédé générique, reproductible et pas trop dépendant de la géométrie du réacteur, il nous semble qu'il serait préférable d'essayer un système de chauffage sans radiofréquence. On s'attend alors à devoir travailler avec des films liquides plus épais certes, avec moins de convections, mais peut-être plus reproductibles et moins sensibles aux multiples variations paramétriques.

Chapitre 4 :

Réalisation et caractérisation
de composants

démonstrateurs en 4H-SiC

avec zones p^+ épitaxiées par

transport VLS

1. Objectifs de l'étude

L'objectif principal de cette dernière partie de l'étude a consisté à évaluer la qualité fonctionnelle de nos épitaxies VLS au travers de la caractérisation électrique de jonctions p-n en 4H-SiC, dans lesquelles la zone p a été épitaxiée par procédé VLS. La jonction p-n constitue, en effet, la brique de base des structures de protection périphériques qui sont visées ultérieurement : anneaux de garde ou « constellations ». Dans cette optique, nous avons tout d'abord fabriqué des diodes pn complètes, c'est-à-dire munies de contacts ohmiques sur chacune des deux zones p et n, puis nous les avons caractérisées électriquement.

2. Bilan antérieurs de jonctions p-n, avec zones p⁺ réalisées par VLS

Pour débiter cette étude, nous nous sommes basés sur les résultats antérieurs, issus du projet VHVD, (Thèse de Arthur Vo-Ha [143]) concernant les premières caractérisations électriques de couches SiC dopées de type p⁺ réalisées par croissance VLS localisée enterrée.

2.1 Premiers résultats de caractérisation de jonction p-n avec p⁺ épitaxiées par VLS

Les résultats présentés dans ce paragraphe ont été obtenus avant notre thèse sur des diodes p⁺/n⁻/n⁺ [161]. Ces composants ont été fabriqués sur des substrats de 4H-SiC n⁺ commerciaux, à surface polie (0001-Si) désorientée de 4 à 8°, sur laquelle une couche épitaxiale n⁻ dopée à 5×10^{15} at/cm³, épaisse de 15 µm, a été déposée par CVD afin de pouvoir supporter une tension supérieure à 1 kV.

2.2 Procédé d'épitaxie, structure et fabrication des diodes

L'émetteur p⁺, dopé à plus 5×10^{19} at/cm³ [1], avait été réalisé par croissance VLS sous flux Ar, conduisant à la formation d'une couche d'une centaine de nanomètre d'épaisseur, formant une jonction avec la couche n⁻ épitaxiale. Le contact ohmique sur la face arrière du substrat n⁺ avait été réalisé par le procédé utilisé habituellement au laboratoire AMPÈRE. Un empilement métallique à base de Ni a d'abord été déposé par évaporation sous vide : Ni (~ 170 nm)/Ti (~ 5 nm)/4H-SiC. Ce dépôt a été suivi d'un recuit RTA (Rapid Thermal Annealing) à 900 °C sous Argon durant 90 s.

Des contacts métalliques à base de : Ni (10 nm)/Al (240 nm)/Ti (40 nm)/Ni (10 nm)/ SiC [196, 197] ont ensuite été réalisés sur les couches p⁺ pour former les contacts ohmiques d'anode en face avant du substrat. Ce dépôt a également été suivi d'un recuit RTA à 800 °C, sous Ar, d'une durée de 90 s.

2.3 Taux de dopage et résistance spécifique de contact ohmique sur 4H-SiC p⁺ par VLS

La concentration en Aluminium a été mesurée à plusieurs endroits de la plaque par SIMS. Des valeurs supérieures à 5×10^{19} at/cm³ ont été obtenues. Ces analyses SIMS réalisées durant le projet VHVD par le Laboratoire Charles Coulomb (L2C) [1] ont été grevées de fortes incertitudes affectant à fois le niveau de dopage et surtout l'épaisseur des couches analysées, en raison de la surface très rugueuse des couches VLS. Cependant, même avec ces grandes incertitudes, il s'agit de niveaux de dopage très élevés, supérieurs à ce qui est réalisé classiquement en épitaxie CVD.

Conséquence bénéfique de ce très fort niveau de dopage de type p⁺ présent dans les épitaxies VLS, des contacts ohmiques de faible résistance spécifique ont été démontrés. En effet, les meilleures valeurs obtenues alors, d'environ $1,3 \mu\Omega \cdot \text{cm}^2$ figurent parmi les records de l'état de l'art pour des contacts ohmiques sur 4H-SiC de type p, toutes métallisations et toutes techniques de dopage confondues [198]. Des comportements ohmiques ont même été observés sur des contacts n'ayant subi aucun recuit après la métallisation.

❖ *Caractérisations courant - tension (I - V)*

La structure des diodes pn élémentaires réalisées et testées dans le projet VHVD est représentée sur le schéma de la **Figure 4.1**.

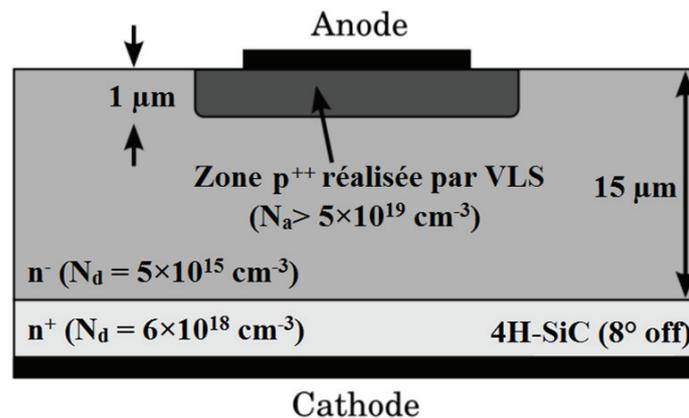


Figure 4.1 : Représentation schématique en coupe d'une diode PiN de test réalisée pendant le projet VHVD [161]

Des caractérisations systématiques de type courant - tension (I - V) ont été effectuées sur des diodes circulaires de $300 \mu\text{m}$ de diamètre.

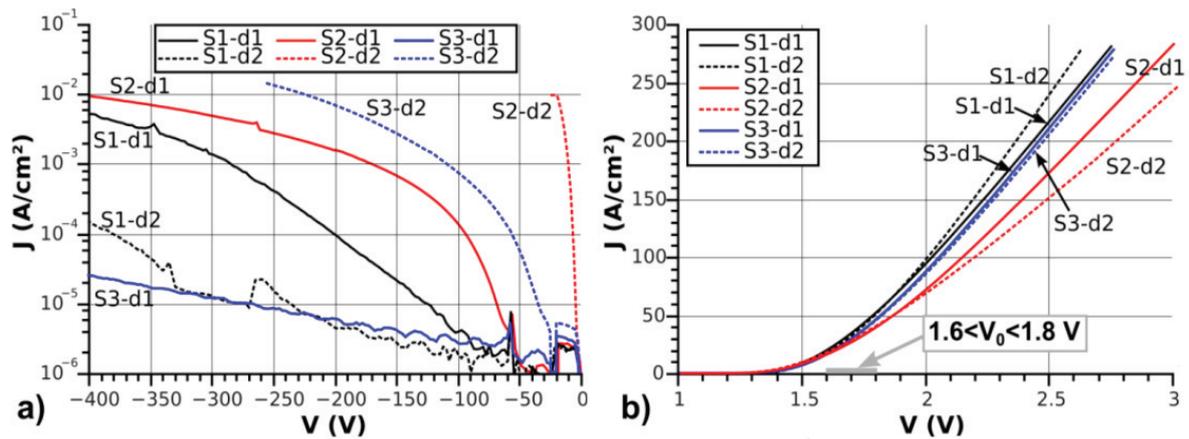


Figure 4.2 : Courbes (J-V) réalisées sur plusieurs diodes issues de plusieurs échantillons avec couches p^+ épitaxiées par VLS avec plusieurs jeux de conditions de croissance. (a) polarisation inverse ; (b) polarisation directe (référencement des composants : « S » pour Sample et « d » pour diode) [161]

Ces mesures ont permis d’extraire les principales caractéristiques électriques des diodes que sont : en régime direct, la tension de seuil et la conductance dynamique par unité de surface de section, en régime inverse : la densité de courant de fuite, et la tension de claquage. Les courbes (J – V) relevées sur ces diodes en polarisation quasi-continue, sur plaque, à température ambiante (température du porte - substrat), issues de [161], sont représentées sur la Figure 4.2.

Ces premières investigations ont permis d’établir les principaux résultats suivants :

- **En polarisation directe :**
 - Les jonctions ont un comportement électrique dominant de type « barrière Schottky » avec des hauteurs de barrière apparentes variables, $1,16 \text{ eV} < \phi_b < 1,35 \text{ eV}$, valeurs plutôt hautes par rapport à celles de la majorité des contacts métal/4H-SiC de type n. Les tensions de seuil, d’environ 1,5 V, sont bien inférieures à celles attendues pour une jonction p-n sur 4H-SiC, plutôt situées dans la gamme 2,5 - 3 V.
 - Le comportement observé est donc incompatible avec celui d’une simple jonction p-n.

- **En polarisation inverse :**
 - Les valeurs de densité de courant de fuite sont fortes et très dispersées à - 30 V et à 25°C, comprises dans la gamme : $10^{-4} \leq J \leq 10^{-2} \text{ A/cm}^2$.
 - Pour certaines diodes, la tension de claquage mesurée est inférieure à 50 V.
 - Pour la plupart des diodes, il n’y a pas de claquage observable avant 400 V.

❖ *Interprétations possibles des caractéristiques I - V observées*

Il y a plusieurs causes possibles pouvant expliquer un comportement de type « Schottky » au lieu du comportement bipolaire normalement attendu. Très fréquemment, un comportement de ce type est observé quand une jonction parasite de type métal/semiconducteur ou hétérojonction est « connectée » en parallèle avec la jonction p-n principale.

Dans ce cas, en régime direct et aux basses tensions, le courant commence par passer par la barrière de plus faible hauteur, avant que n'intervienne une conduction significative par la jonction p-n, qui correspond à une barrière plus haute. Une première hypothèse fait intervenir la présence d'inclusions ou de domaines de polytype 3C-SiC à plus faible gap ($E_g \sim 2,3$ eV) au démarrage de l'épitaxie VLS. La possibilité de la validité de cette hypothèse a bénéficié d'une confirmation expérimentale partielle sur des analyses de type MET [143]. Par contre, la mise en évidence d'une forte densité de défauts étendus a été confirmée dans le cas d'épitaxies VLS localisées, comme dans le cas d'épitaxies VLS non-localisées réalisées avec forte épaisseur de liquide [99]. Par ailleurs, la mise en évidence de défauts de type « cheminées » dans les épitaxies VLS a fait plutôt pencher en faveur d'un effet majoritaire relevant d'une seconde hypothèse, selon laquelle des doigts parasites de métal traversent l'épaisseur (assez faible), de la couche épitaxiale VLS pour entrer en contact avec le semiconducteur de type n⁻.

En effet, à ce stade des études de croissance VLS, la surface supérieure des couches épitaxiées était fortement accidentée et inhomogène, avec une morphologie de macro-marches irrégulière, parsemée de microcavités, signes que la croissance épitaxiale ne s'était pas déroulée de manière optimale (Cf. **Chapitre 2, § 1.5.3** et **1.5.4**). Il est probable que, lors du recuit du contact métallique en face avant, le métal ait migré à travers les microcavités pour venir contacter la couche de 4H-SiC dopé n. La qualité structurale insuffisante de l'épitaxie des couches de 4H-SiC avait été imputée, pour une part, à la croissance trop rapide, réalisée à cette époque sous Argon (Cf. **Chapitre 2 – § 1.5.5**).

2.4 Tentative d'amélioration avec recuit très haute température des couches VLS p⁺

Pour tenter d'améliorer la qualité cristalline à l'interface SiC (n⁻)/SiC (p⁺), un recuit à très haute température (1700 °C) durant 30 min, sous Argon, avait été réalisé juste après la croissance VLS, sur une série d'échantillons, avant la fabrication des contacts ohmiques. L'idée était de tenter de guérir au moins une partie des défauts de l'interface, un peu comme on le fait après une implantation ionique, et/ou de réduire l'extension spatiale des défauts « cheminées ».

Après un tel recuit à haute température, sur certaines diodes, il a été possible d'observer un comportement électrique plus proche de celui d'une jonction p-n en 4H-SiC. C'est ce qui est visible sur le graphe de la **Figure 4.3** issu de [161].

D'une part, ce recuit à haute température semble avoir amélioré la reproductibilité des caractéristiques J-V en direct. D'autre part, la hauteur de barrière effective, et la tension de seuil associée, ont également augmenté, se positionnant au-delà de 2 V. Pour détecter l'existence d'un mode de conduction bipolaire significatif, des tests comparatifs d'électroluminescence ont été réalisées, à une tension directe de 4 V, sur des diodes réalisées sur des échantillons à épitaxie p⁺ VLS avec et sans recuit haute température.

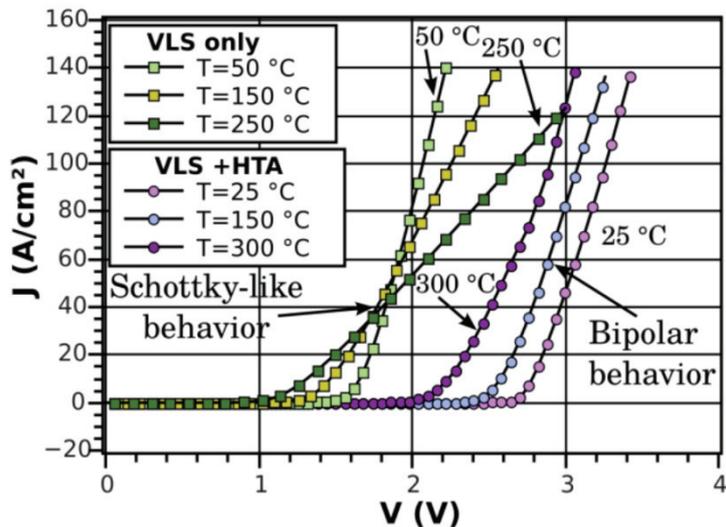


Figure 4.3 : Courbes (J-V) en direct réalisées à 3 températures, sur des diodes issues d'échantillons ayant subi un recuit post-croissance à très haute température (1700°C) sous Ar durant 30 min [161]

Les résultats de ces tests sont très clairs. Ils sont présentés sur **Figure 4.4**, issue de [161] :

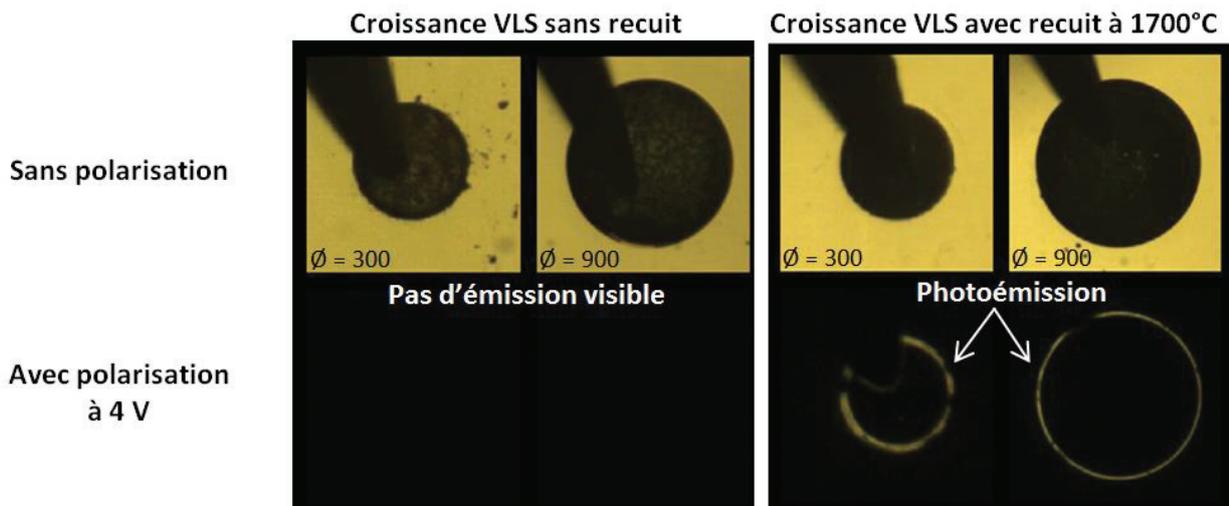


Figure 4.4 : Observation en électroluminescence sous polarisation directe à 4 V sur diodes PiN avec couches VLS ayant ou non subi un recuit à 1700°C [161]

Ces tests mettent en évidence une électroluminescence au niveau de la jonction. La lumière n'est visible qu'en périphérie de la diode. Sur le reste de la surface de la diode, elle est arrêtée par la métallisation du contact ohmique supérieur. Cette électroluminescence confirme l'existence d'un mode de conduction bipolaire significatif pour les diodes issues d'échantillons ayant subi un recuit à 1700 °C, contrairement à celles issues d'échantillons n'ayant subi aucun recuit.

Les tensions de seuil mesurées, situées autour de 2 V, ne sont toujours pas caractéristiques d'une jonction p-n pure [198]. Il doit toujours exister dans ces diodes une contribution de type Schottky, mais à cette valeur plus haute du potentiel de seuil effectif, la contribution n'est plus dominante par rapport à la contribution bipolaire, pour une tension $V_d = 4$ V.

À la lumière de ces résultats antérieurs, nous pouvions donc espérer une amélioration des propriétés électriques des jonctions p-n sur nos échantillons, sur la base de deux avancées mentionnées au chapitre précédent :

- L'utilisation de l'évaporation ou de la CVD pour déposer le Silicium de l'empilement Al-Si, supprimant la totalité des défauts « cheminées »,
- La très nette amélioration de la morphologie en macro-marches à la surface des épitaxies VLS, suite à la réduction de la vitesse de croissance.

3. Fabrication et caractérisation de diodes PN sur nos épitaxies VLS optimisées

Comme nous l'avons déjà mentionné, des considérations économiques nous ont conduits à utiliser deux types de substrats, dont nous rappelons tout d'abord les spécificités. En ce qui concerne la structure des diodes, nous avons commencé par la configuration la plus simple possible, à une seule métallisation. Pour améliorer la reproductibilité des mesures et le niveau de performance des diodes nous avons ensuite été progressivement amenés à adopter un procédé de fabrication plus complet avec double séquence métallisation - recuit.

3.1. Les deux types de substrats utilisés

Comme mentionné dans le **Chapitre 2** (Cf. § 2.2), les substrats sur lesquels ont été réalisés nos composants sont de deux types. Le premier type correspond à un substrat n⁺ de 4H-SiC commercialisé par SiCrystal et disponible aux laboratoires LMI et AMPÈRE. Les substrats de ce type sont désormais des produits commerciaux disponibles à prix raisonnable auprès de plusieurs fournisseurs fiables. Ils nous ont permis de mener les étapes préliminaires des optimisations VLS.

Le second type correspond à une tranche épitaxiale 4H-SiC, fabriqué par la société CREE pour laquelle le substrat de type n⁺ est recouvert d'une couche épitaxiale n⁻ de 6 μm d'épaisseur, dopée vers $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Les échantillons du second type, beaucoup plus onéreux, nous ont été fournis par ST Microelectronics dans le cadre de cette thèse. Au cours de ces travaux, des diodes pn ont été fabriquées et caractérisées sur les deux types de substrats.

À cause du fort niveau de dopage n dans le premier type de substrat, et l'absence sur celui-ci d'une couche à faible dopage, on ne pouvait pas espérer dépasser des tenues en tension de 20 V ni obtenir de faibles densités de courant de fuite en inverse. On pouvait cependant espérer obtenir des premières informations sur la hauteur de barrière en polarisation directe. C'est la raison pour laquelle seules les premières étapes d'optimisation ont été validées sur ce type de substrat.

A contrario, le second type de substrat correspond au standard utilisé industriellement pour la réalisation de redresseurs Schottky performants dans la gamme de tenue en tension inverse [600 – 1200] V. Avec ce second type de substrats, on peut espérer obtenir, sur des diodes pn, même sans protection périphérique, des informations fiables, comparables à l'état de l'art international, sur la hauteur de barrière, l'idéalité, et le courant de fuite en inverse à bas champ. Ces caractéristiques apportent des renseignements cruciaux sur la qualité électrique des matériaux épitaxiés et de la jonction p-n. Ce test est très sensible, en effet tout défaut structural ou accumulation d'impuretés peut dégrader les valeurs mesurées.

3.2. Fabrication de diodes p^+/n^- avec jonction SiC p^+ (VLS)/SiC n^- (CVD)

Pour pouvoir caractériser de manière fiable et valider la qualité des jonctions p-n réalisées par épitaxie VLS localisée dans le SiC de type n^- , il nous a fallu réaliser de « vraies » diodes p-n munies d'un contact ohmique de chaque côté. Le processus global de fabrication de telles diodes est présenté sur la **Figure 4.5**. Les étapes technologiques nécessaires à la confection des composants font suite à l'étape de croissance VLS. Elles ont été réalisées par nous-mêmes au sein de l'Institut des Nanotechnologies de Lyon (INL, UMR 5270) sur la plate-forme technologique Nanolyon. Les étapes de recuit des contacts métalliques ont été effectuées au Laboratoire AMPÈRE dans un four RTA à lampes halogène, nommé « JPELEC JetStar ».

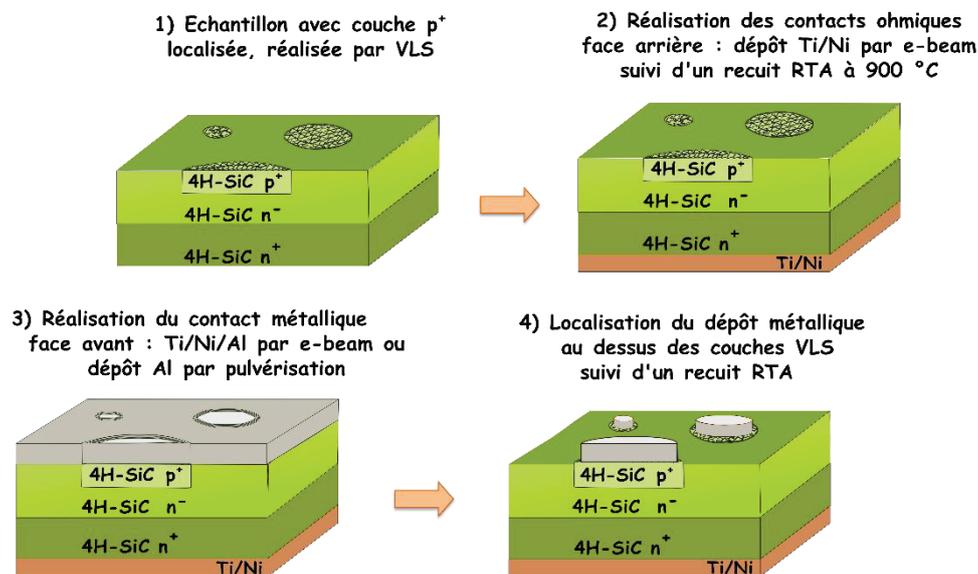


Figure 4.5 : Schématisation des étapes de fabrication des contacts métalliques de la cathode et anode des démonstrateurs diodes p^+/n^-

3.3. Fabrication des contacts métalliques sur SiC de type n⁺ en face arrière du substrat

Le contact ohmique sur SiC de type n⁺ ne pose pas de problème particulier. Il est réalisé, de manière classique, par une métallisation du SiC à base de nickel majoritaire, suivie d'un recuit vers 900 °C sous atmosphère inerte. Le nickel réagit avec le SiC pour former le siliciure Ni₂Si et très probablement du graphène. Il est maintenant assez admis par la communauté internationale que c'est le graphène qui est responsable du caractère ohmique du contact ainsi formé [199, 200]. Les résistances spécifiques de contact obtenues pour un dopage de type n vers $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ sont facilement inférieures à $10 \mu\Omega \cdot \text{cm}^2$. Ce niveau de dopage est typique de celui des substrats du type de ceux que nous avons utilisés.

Dans notre cas, pour les besoins de la caractérisation de la jonction p-n formée, même aux plus fortes densités de courant mesurées (vers 5 kA/cm^2), une résistance spécifique de $10 \mu\Omega \cdot \text{cm}^2$ n'induit qu'une chute de tension assez faible (< 50 mV) en polarisation directe, négligeable vis-à-vis de la précision recherchée ($\pm 0,2 \text{ V}$).

Pour former le contact ohmique sur la face arrière du substrat n⁺, nous avons commencé par nettoyer les échantillons à l'aide d'un bac à ultrason, en utilisant une solution d'acétone puis un bain d'éthanol, avec une durée de 5 min pour chaque trempage, afin d'éliminer les particules organiques. Un nettoyage RCA à 70 °C a été également effectué pour éliminer les particules organiques et métaux lourds des surfaces, suivi d'un nettoyage dans une solution « *Buffered oxide etch* » (BOE) durant 1 min pour désoxyder les échantillons. Le nettoyage s'est terminé par un rinçage à l'eau désionisée sur une durée de 5 min. On a déposé ensuite, par évaporation, une bicouche à base de Ni, avec les épaisseurs suivantes: Ni (100 nm)/Ti (5 nm)/SiC [200, 201]. La couche de Ti sert de couche d'accroche pour le Ni. Ce dépôt est suivi d'un recuit à 900 °C durant 90 s dans le four RTA du laboratoire AMPÈRE utilisé pour la réalisation de contacts métalliques sur SiC.

3.3.1. Problématique liée aux contacts ohmiques sur 4H-SiC type p

La fabrication de contacts ohmiques performants sur SiC de type p reste beaucoup plus problématique que sur le type n, principalement à cause des fortes hauteurs de barrière entre les métallisations connues et le SiC, et aussi à cause de la forte masse effective des trous lourds, qui rend moins efficace le mécanisme de franchissement de la zone de charge d'espace par effet tunnel dans le matériau SiC fortement dopé de type p. Actuellement, la qualité des contacts ohmiques sur type p limite les performances des composants SiC pour l'électronique de puissance, comme en témoigne la multitude d'études menées sur ce sujet [202]. Au jour d'aujourd'hui, la communauté internationale rencontre encore des difficultés à fabriquer des contacts ohmiques reproductibles avec des résistances spécifiques de contacts inférieures à $100 \mu\Omega \cdot \text{cm}^2$.

C'est un des intérêts déjà démontrés de l'épitaxie localisée VLS que de donner accès à des contacts ohmiques sur type p à plus faibles résistances spécifiques et/ou recuits à plus basse température. Le fort taux de dopage que permet la technique de dopage VLS, additionné à la qualité cristalline du matériau épitaxié ont permis, dès avant nos travaux, d'atteindre la valeur de $1,3 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}^2$, qui est une des plus faibles jamais rapportée dans la littérature pour un contact ohmique sur SiC de type p [203]. Ce résultat a été obtenu avec une métallisation à base de Al/Ti/Ni/SiC [197], habituellement utilisée par le laboratoire AMPÈRE sur des zones dopées p⁺ par CVD ou par implantation ionique. Des caractérisations complémentaires (I - V - T) ont montré que ces contacts ohmiques sont stables en température, au moins jusqu'à 300 °C sur des zones dopées p⁺ réalisées par implantation ionique.

3.3.2. Choix de recette de fabrication du contact ohmique sur nos couches VLS p⁺

Pour nos démonstrateurs diodes p-n, comme pour les contacts sur type n, nous avons visé une résistance spécifique inférieure à $10 \mu\Omega \cdot \text{cm}^2$, de manière à ne pas induire de chute de tension parasite trop forte, même à des fortes densités de courant injectées. Pour la plupart, les recettes de fabrication des contacts ohmiques sur SiC type p sont basées sur des concentrations de dopage élevées à proximité de l'interface métal/SiC, combinées à un choix judicieux de métal ou composé métallique à faible hauteur de barrière.

Les métallisations sont soumises à des températures de recuit le plus souvent comprises entre 800 °C et 1300 °C, pour créer une interface favorable entre le cœur du métal et le semiconducteur.

Par exemple, en fonction de la composition de la phase métallique, certaines températures de recuit favorisent la formation de siliciures, notamment le Ti_3SiC_2 et le Ni_2Si , dont le rôle supposé est de contribuer fortement à la diminution de la hauteur de barrière Schottky [197, 204, 205].

Pour tenter de reproduire sur nos échantillons les meilleurs résultats antérieurs sur épitaxie VLS p⁺, notre choix de recette de fabrication du contact ohmique sur SiC type p s'est d'abord porté sur le même type de métallisation à base de Al/Ti/Ni/SiC. Nous verrons au plus loin que nous avons été amenés à faire évoluer la nature et les épaisseurs de ces métallisations.

3.4. Structure de test type PN sans couche épitaxiale n⁻

Ce type de diodes a été utilisé lors de la première partie de l'étude (Cf. [Chapitre 3 – Figure 3.5](#)), dont l'objectif était d'étudier l'influence de la nature du gaz vecteur (Ar vs H₂) utilisé lors de la réalisation des zones p⁺ [182].

3.4.1. Structure de la diode

Une représentation schématique en coupe d'une diode de test réalisée sur substrat de type 1 est donnée sur la [Figure 4.6](#).

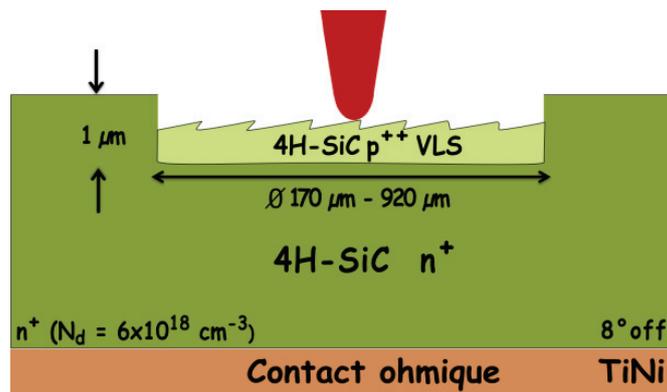


Figure 4.6 : Première structure de diode PiN testée électriquement, sans couche épitaxiale n⁻ et sans contact ohmique en face avant

Cette diode n'est munie d'une métallisation de contact ohmique que sur la face arrière du substrat (côté cathode). Le procédé de réalisation de ce contact ohmique est similaire à celui utilisé pour les études antérieures [195, 200] : évaporation Ni (100 nm)/Ti (5 nm)/SiC suivie d'un recuit dans un four RTA à 900 °C sous Ar durant 90 s.

Pour le contact ohmique côté anode, il avait été escompté que le très fort dopage p⁺⁺ de la zone épitaxiale VLS suffirait à assurer un contact ohmique avec une pointe métallique de mesure mise en contact avec la surface du SiC.

3.4.2. Résultat des caractérisations I-V

Dans les deux cas, les caissons p^{++} ont été réalisés avec les mêmes conditions de croissance. Les résultats de ces premières investigations électriques sont présentés sur la [Figure 4.7](#).

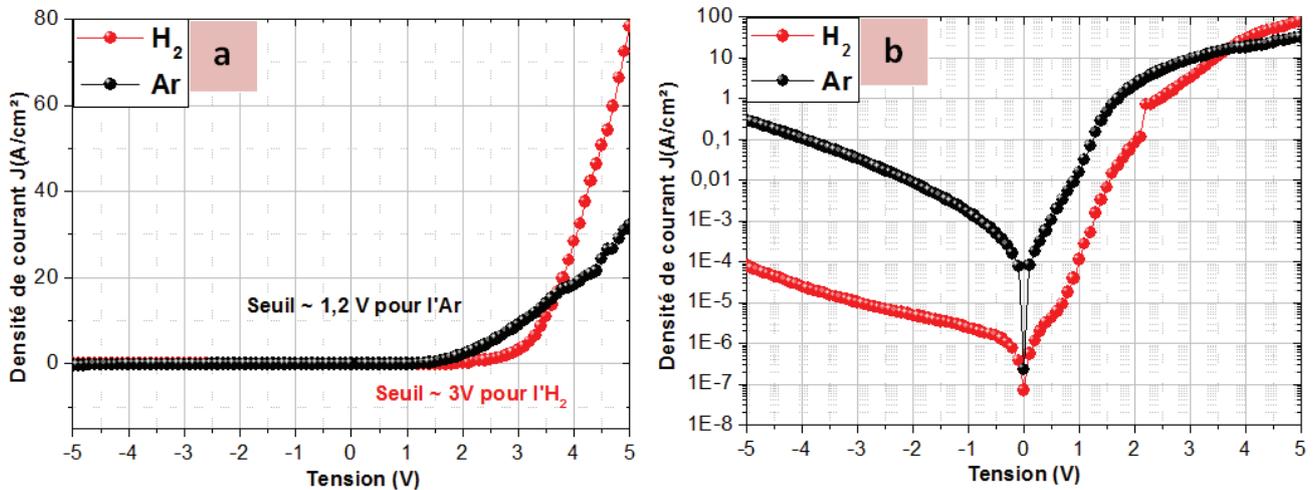


Figure 4.7 : Caractéristiques I-V de jonctions p-n avec zone p^{++} réalisée par VLS

(a) Courant direct en échelle linéaire, pour estimer la tension seuil

(b) Courant en direct et en échelle logarithmique pour comparer les niveaux de courant de fuite

❖ Courant en régime direct

En polarisation directe ([Figure 4.7.a](#)), la tension de seuil à température ambiante des diodes « VLS Ar » est relativement faible, autour de 1,5 V, ce qui correspond à la valeur habituellement mesurée jusqu'alors, incompatible avec une vraie jonction p-n à comportement bipolaire dominant. A contrario, celle des diodes « VLS H₂ » se situe autour de 2,5 V, valeur compatible avec un comportement bipolaire dominant. C'est la première fois qu'un tel comportement est mesuré sur une diode pn à épitaxie p^{++} VLS sans recourir à un recuit post-croissance.

Par ailleurs, pour $V_d = 4$ V, la densité de courant est environ deux fois plus forte pour l'option « VLS H₂ », que pour l'option « VLS Ar », ce qui est le signe d'une plus faible résistance dynamique des diodes « VLS H₂ ». Il convient d'être prudent sur l'interprétation de cette plus faible résistance dynamique à ce stade. L'interprétation la plus optimiste, plausible, attribue cette supériorité à l'existence d'une modulation positive de conductivité dans le substrat SiC par injection de trous à partir de la couche VLS p^{++} .

Un autre phénomène peut jouer. Il est possible que le niveau de dopage soit supérieur dans les couches « VLS H₂ », ce qui pourrait améliorer la résistance de contact au niveau de la pointe de mesure posée directement sur la couche p^{++} .

Notons que, dans les deux cas, les valeurs de densité de courant en direct ($J < 40 \text{ A/cm}^2$ pour $V_d = 4 \text{ V}$) sont faibles par rapport à ce qui est obtenu habituellement sur des redresseurs Schottky réalisés avec des tranches épitaxiales de ce même type (substrats de type 2; hauteur de barrière Schottky à $\sim 1,4 \text{ eV}$). Les valeurs habituelles se situent en effet vers 300 A/cm^2 pour $V_d = 2 \text{ V}$.

Une résistance dynamique importante affecte toutes les diodes de ce type mesurées. Une origine possible pour cette forte résistance peut résider dans une forte résistance entre la pointe métallique et la couche de SiC p^+ . C'est la raison pour laquelle, pour les diodes suivantes, une couche métallique a été déposée sur la couche p^+ afin de faciliter le passage du courant entre la pointe et la couche SiC épitaxiée.

❖ Courant en régime inverse

En polarisation inverse (**Figure 4.7.b**), une très forte densité de courant de fuite est observée sur les diodes « VLS Ar » ($> 0,1 \text{ A/cm}^2$), supérieure d'environ 3 ordres de grandeur à celles mesurées sur diodes « VLS H_2 ». Elle peut être reliée à la fois à la plus faible hauteur de barrière sur diodes « VLS Ar », et à la forte densité de défauts dans les épitaxies « VLS Ar » que nous avons réalisées.

3.4.3. Conclusion : meilleurs résultats obtenus : « VLS Ar » vs « VLS H_2 »

Ces caractérisations électriques corroborent et confirment la tendance observée en termes de qualité cristalline des épitaxies VLS (Cf. **Chapitre 3, § 2.2.2, Figure 3.5**), à savoir que l'utilisation de l' H_2 comme gaz vecteur nous a donné une morphologie de macro-marches beaucoup plus régulière et homogène, et donc très probablement une meilleure qualité de l'interface SiC (p^+)/SiC (n^+). Cette tendance s'explique très probablement par la vitesse de croissance sous H_2 , beaucoup plus modérée que sous Ar. Pour rappel, à conditions de croissance identiques et pour une durée de croissance de 15 min, nous avons obtenu une épaisseur de couche VLS de 50 nm au maximum sous H_2 et de plus de 685 nm sous Ar.

À ce stade de l'étude, ces résultats électriques très encourageants des investigations préliminaires sous gaz vecteur H_2 , confortant les améliorations spectaculaires observées au niveau des morphologies des systèmes de macro-marches, nous ont amenés à privilégier les croissances sous Hydrogène et à abandonner, pour la suite de nos travaux, les croissances VLS sous Ar.

Une fois cette première optimisation réalisée sur substrat n^+ (type 1), aboutissant à une épaisseur suffisante pour les tests et à un dépôt de morphologie satisfaisante, nous sommes passés aux substrats de type 2 avec une couche épitaxiale n^+ , afin de pouvoir tester la tenue en tension des composants. La présentation des résultats correspondant à cette configuration fait l'objet de la section suivante.

3.5. Structure de test type PN avec couche épitaxiale n⁻

Les diodes suivantes ont bénéficié des optimisations de croissance VLS, décrites aux **Chapitres 2 et 3**, ayant permis d'atteindre le premier palier des 300 nm d'épaisseur de couches SiC dopées p⁺⁺.

Comme pour les diodes précédentes, après la croissance VLS, nous avons commencé par réaliser le contact ohmique de cathode selon le même processus : dépôt, par évaporation, sur la face arrière du substrat, d'une couche métallique à base de Ni, suivi d'un recuit à 900 °C, sous Argon, durant 90 s dans un four RTA dédié au SiC. Pour le contact d'anode sur SiC de type p, nous avons testé successivement deux types de dépôts métalliques. Les premiers résultats présentés concernent des diodes munies d'un empilement de type Ni (10 nm)/Ti (40 nm)/Al (240 nm)/Ni (10 nm)/SiC, empilement classique de réalisation de contacts ohmiques sur SiC de type p utilisé au Laboratoire AMPÈRE. Nous expliquerons plus loin pourquoi nous avons été amenés à faire évoluer la métallisation d'anode vers une seconde configuration correspondant à un simple dépôt d'Aluminium épais. Ces dépôts ont été réalisés directement sur les couches VLS, après attaque des résidus d'alliage Al-Si post-croissance.

3.5.1. Caractérisations électriques de diodes avec contact d'anode Ni/Ti/Al/Ni

La structure visée pour les diodes est représentée sur **Figure 4.8**.

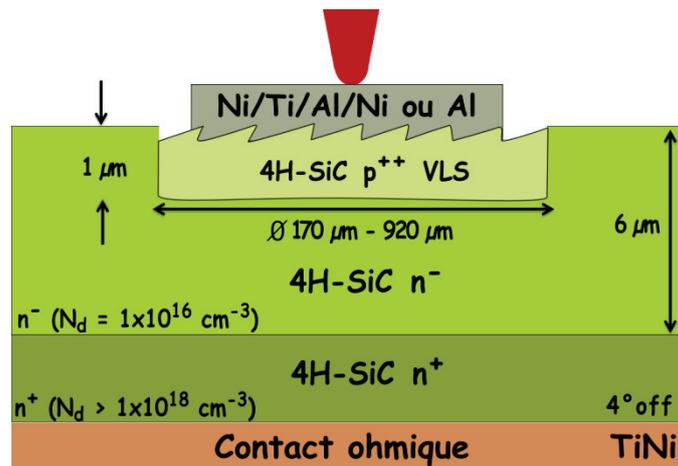


Figure 4.8 : Structure de diode PN, avec couche épitaxiale n⁻ et contact ohmique métallique fin sur type p

3.5.1.1. Résultat des investigations sans recuit du contact d'anode Ni/Ti//Al/Ni

Dans un premier temps, nous avons commencé nos caractérisations électriques sans recourir à un recuit du contact métallique sur type p. En effet, il a été prouvé qu'en raison du fort niveau de dopage des couches VLS ($\geq 1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ cf. [Chapitre 3](#), profil SIMS [Figure 3.25](#)), ce contact est déjà ohmique avant tout recuit [\[203\]](#).

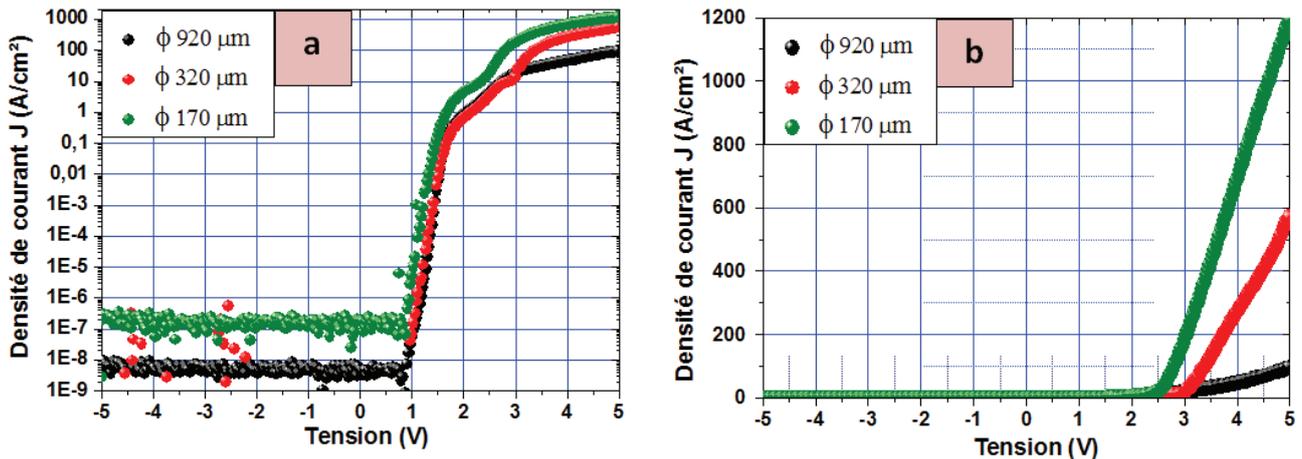


Figure 4.9 : Caractérisation de Diodes PiN sans passivation ni sur-métallisation pour plusieurs diamètres de diode - Contact ohmique sur type p (Ni/Ti/Al/Ni) sans recuit – Densités de courant en fonction de la tension : (a) en échelle semi-logarithmique ; (b) en échelle linéaire.

Les résultats des investigations avec un contact métallique type Ni/Ti/Al/Ni sur couches VLS p^{++} sont présentés sur la [Figure 4.9 \[185\]](#). En polarisation inverse ([Figure 4.9.a](#)), on observe une densité de courant de fuite très faible, de l'ordre de 10^{-8} A/cm² pour les plus grands diamètres de diodes et de l'ordre de 10^{-7} A/cm² pour les diamètres de diodes intermédiaires. La valeur de 10^{-8} A/cm², est une bonne indication de l'absence de fortes densités de défauts cristallins ou d'impuretés, électriquement actifs au niveau de la jonction entre couche homoépitaxiale n^- et SiC p^+ déposé par VLS.

Cette différence entre petites et grandes diodes en inverse est systématiquement observée, quel que soit le lot d'échantillons caractérisé, autrement dit quelles que soient les conditions de croissance VLS appliquées. Elle est inattendue. Classiquement, sur des diodes de grandes surfaces, la probabilité est plus forte d'observer des fuites supplémentaires liées à des défauts localisés sporadiques, avec des densités surfaciques faibles, proches de l'inverse du diamètre des diodes. Il suffit parfois, sur toute la surface d'une diode, de la présence d'une zone défectueuse microscopique, favorisant le passage entre bande de valence et bande de conduction par des niveaux profonds ou par un abaissement local de barrière de jonction, pour faire monter de manière importante le courant de fuite, et donc la densité de courant moyennée sur la surface. Les résultats sont, dans ce cas, plutôt dispersés d'une diode à une autre de grand diamètre, ce qui ne correspond pas à notre cas. Notons enfin que ces très faibles densités de courant sont mesurées à la limite de détection de notre SMU Keithley 2410.

Les caractéristiques en régime direct peuvent nous éclairer sur une origine possible de la différence observée. Sur les petites diodes, le seuil de conduction semble plus bas, vers 2,5 V, alors qu'il se situe vers 3 V pour les diodes moyennes et grandes. Ces caractéristiques en direct semblent également nous indiquer, sur les diodes petites et moyennes, la présence de deux barrières en parallèle, voire trois pour les plus petites diodes. Il semble donc que les petites diodes soient affectées par une hauteur de barrière effective plus faible, pouvant expliquer à la fois le plus fort courant de fuite en inverse et la densité de courant plus élevée en direct.

Une explication possible serait liée avec le fait que les cuvettes des diodes petites et moyennes sont loin d'être complètement remplies de 4H-SiC p⁺⁺ par la croissance VLS. Il est possible que l'alliage métallique ne soit pas centré et/ou retiré convenablement, notamment au niveau des flancs de cuvettes. Ainsi, des résidus métalliques pourraient subsister sur les parois des cuvettes de type n et induire une composante « Schottky » en parallèle de la composante pn attendue pour la barrière. La configuration topologique correspondant à cette hypothèse est schématisée sur la [Figure 4.10](#).

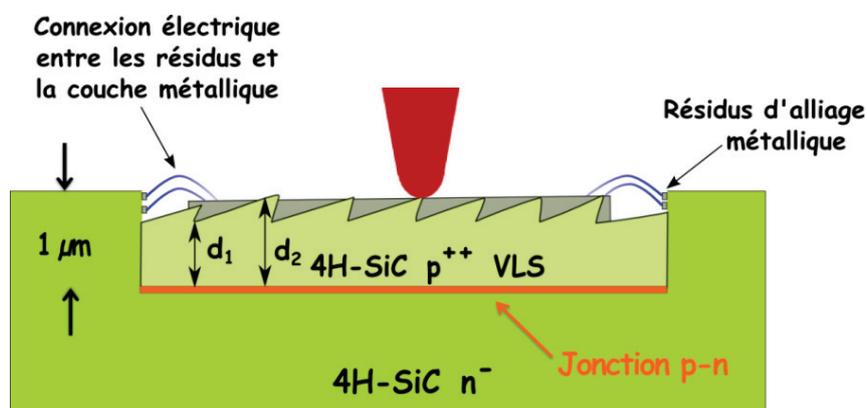


Figure 4.10 : Illustration des résidus métalliques périphériques pouvant induire une composante Schottky en parallèle de la composante pn

Cette pollution métallique des parois pourrait expliquer en partie la contribution Schottky en polarisation directe ainsi que la double barrière quasi-systématiquement observée. En ce qui concerne les densités de courant effectives en direct, mesurées par exemple vers 5 V, elles sont également plus élevées sur les petites diodes que sur les grandes. Cette variation peut s'expliquer par l'épaisseur relativement faible de la métallisation (300 nm), parfois inférieure à la hauteur des macro-marches présentes en surface du SiC p⁺⁺, couplée au caractère directif de la technique de métallisation, qui est ici une évaporation sous vide. La percolation au niveau de la couche métallique est peut être affectée par des zones très mince à forte résistance surfacique.

Il se peut également que le contact pointe/métal soit limité par les crêtes des macro-marches et que le cheminement latéral du courant à partir de la pointe vers le SiC p⁺⁺ se fasse par une couche à forte résistance carré effective, ce qui restreindrait le diamètre caractéristique du passage du courant autour d'une pointe à une valeur inférieure à celle du diamètre des grandes diodes.

Cette restriction du passage du courant correspond à un phénomène de répartition latérale ou « spreading » inhomogène résultant d'une propagation dans une sorte de ligne coaxiale à résistivité radiale et conductivité transverse. Ce phénomène peut être accentué sur les grandes diodes, pour lesquelles la croissance est plus épaisse, et les macro-marches correspondantes plus hautes, donc la résistance carré effective plus élevée.

Afin d'évaluer la rugosité de surface de nos couches, nous avons mesuré la rugosité de plusieurs diodes sur une étendue délimitée, en sélectionnant un échantillon représentatif en termes de qualité et d'épaisseur des couches VLS. Les topologies de surface des mesures AFM sont présentées [Figure 4.11](#).

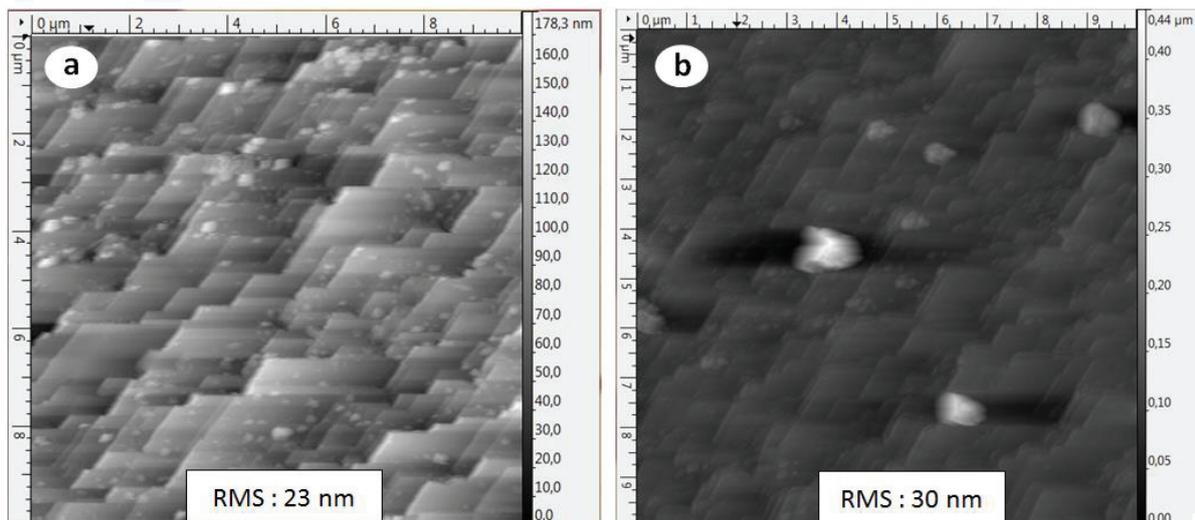


Figure 4.11 : Caractérisation de la rugosité de surface des couches VLS par mesure AFM

Sur une surface exempte de particules ([Figure 4.11.a](#)), la hauteur moyenne des marches VLS est comprise entre 15 et 50 nm (mesures sur plusieurs échantillons). En présence de particules ([Figure 4.11.b](#)), la rugosité moyenne peut varier au moins d'un facteur 5, en fonction des amas de matière rencontrés lors de la mesure. Ces particules peuvent mesurer jusqu'à plusieurs centaines de nanomètres de hauteur (< 300 nm). La nature de ces agrégats est diverse ; elle peut correspondre à du SiC re-précipité en fin de croissance ; c'est le cas le plus fréquent ; parfois il s'agit d'excroissances de SiC, ou encore des cristaux d'alumine incrustés dans les marches de croissance VLS et difficiles à nettoyer (Cf. [Chapitre 2](#) – [Figure 2.23](#)). Cette difficulté supplémentaire, associée à l'épaisseur relativement faible de la métallisation (300 nm) peut altérer la bonne couverture des couches VLS par le métal.

En conclusion de cette partie, le principal point très positif acquis est celui de la faible densité de courant en inverse à champ électrique faible. Les fortes densités de courant obtenues sur les petites diodes montrent également l'absence de résistances parasites significatives au niveau du contact ohmique en face arrière ou de la jonction entre SiC type n⁻ et SiC type p⁺⁺. On peut noter également que les tensions de seuil sont élevées. Sur les grandes diodes (920 µm), elles sont proches de celles attendues pour une jonction p-n.

3.5.1.2. Résultat des investigations avec recuit de contact d'anode Ni/Ti/Al/Ni

À la lumière de ces premières tendances, nous avons voulu étudier l'influence, sur les caractéristiques des diodes pn, d'un recuit du dépôt métallique de contact sur type p. Pour cela, nous avons eu recours au four RTA disponible au laboratoire AMPÈRE. Nous avons procédé à des recuits de contact ohmique sur une durée de 90 s à 800 °C sous Ar.

Cette température de 800 °C et ces conditions de recuit correspondent à la recette, préalablement établie au laboratoire AMPÈRE, utilisée pour obtenir les plus basses valeurs de résistance spécifique de contact sur des couches SiC dopées de type p par plusieurs techniques de dopage : implantation ionique, épitaxie CVD, et aussi VLS avec un recuit post-croissance à 1700 °C [197, 203]. Les résultats des caractérisations électriques sur diodes avec contacts recuits dans ces conditions sont présentés sur la [Figure 4.12](#).

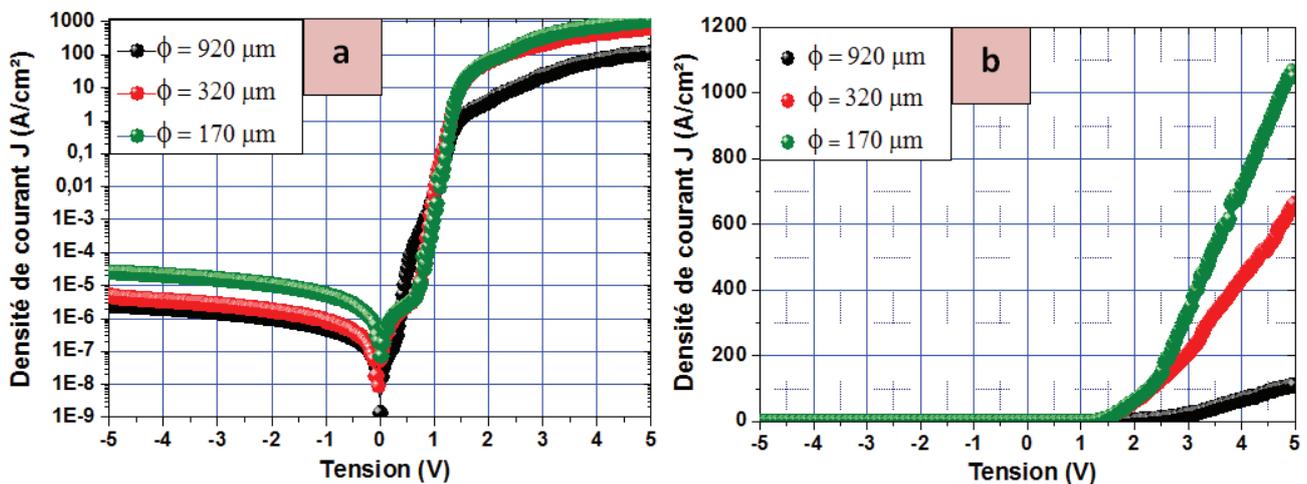


Figure 4.12 : Caractérisation de Diodes PiN sans passivation ni surmétallisation – Densités de courant en fonction de la tension en échelle semi-logarithmique (a) et linéaire (b), tracées en fonction du diamètre des diodes
Contact ohmique sur type p⁺⁺ (Ni/Al/Ti/Ni/SiC) avec recuit à 800 °C

En polarisation inverse ([Figure 4.12.a](#)), la densité de courant de fuite est comprise entre 5×10^{-5} et 10^{-6} A/cm², soit une nette augmentation par rapport à celles mesurées sans recuit ([Figure 4.9.a](#)).

En polarisation directe, les densités de courant à forte tension sont sensiblement les mêmes, et leur tendance de variation en fonction du diamètre des diodes reste inchangée. Notons la présence d'une barrière très basse dont l'influence est très visible sur les caractéristiques des petites diodes, alors qu'on ne décèle plus la barrière la plus haute visible dans la configuration précédente. À l'évidence, le recuit a fait évoluer le contact en faveur des zones à barrière basse, ce qui a fait baisser les tensions de seuil en direct et augmenter les densités de courant de fuite en inverse, sans changer significativement les densités de courant en forte polarisation directe.

Concernant les tensions de seuil (**Figure 4.12.b**), pour le diamètre de diode intermédiaire, la nouvelle tendance est nette, avec une diminution de celles-ci autour de la valeur de 1,8 V systématiquement observée. Ce qui correspond à un comportement plutôt de type Schottky, comme c'était le cas avant les études d'optimisation des conditions de croissances VLS (Cf. § 2.3). Pour le plus grand diamètre de diode \varnothing 920 μm , il ne semble pas y avoir de changement notable sur la valeur de la tension seuil. On dirait que les grandes diodes sont nettement moins affectées par la composante Schottky, ce qui tendrait à confirmer l'hypothèse d'une composante Schottky plutôt localisée en périphérie des diodes. Ces résultats se sont confirmés systématiquement quel que soit le lot d'échantillons caractérisé, autrement dit, quelles que soient les conditions de croissance VLS.

Notre recuit de contact ohmique à 800 °C sur type p a tendance à dégrader les caractéristiques électriques des diodes PN, d'une part en augmentant le courant de fuite en inverse, et d'autre part en diminuant la tension de seuil autour de la valeur de 1,8 V plus proche d'une valeur typique d'un contact Schottky, au détriment de la composante souhaitée, qui se situe autour de 3 V. Nous pensons que cette dégradation résulte de la présence de résidus métalliques en périphérie des diodes et/ou d'un problème d'alignement des motifs métalliques sur le SiC p⁺⁺. Il est probable que le recuit a favorisé la migration de la métallisation sur les flancs des cuvettes qui vient contacter encore un peu plus les parois en SiC type n. Pour limiter le risque de contact Schottky parasite, l'écart entre les motifs correspondant aux différentes couches (VLS p⁺⁺ et contact ohmique sur p⁺⁺) a été augmenté pour les lots de composants suivants. Cette réduction du diamètre de contact métallique sur les couches VLS p⁺⁺ est illustrée sur le schéma de la **Figure 4.13**. Ainsi, l'éloignement par rapport au bord de la cuvette va de 20 μm , pour les petites diodes, à 50 μm pour les grandes diodes, contre 10 μm auparavant.

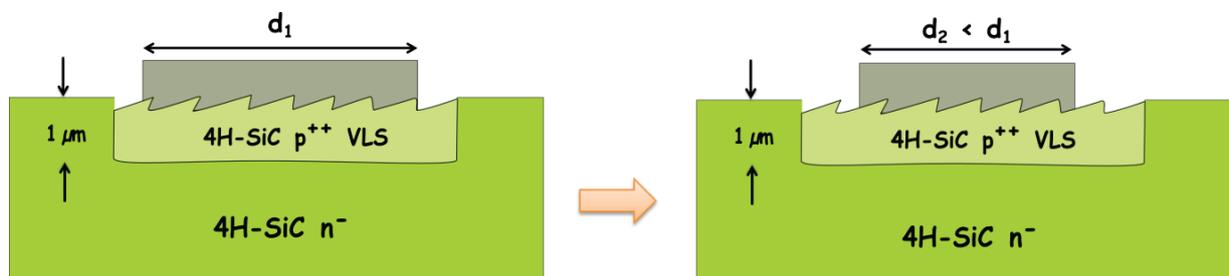


Figure 4.13 : Schématisation de la réduction du diamètre du contact métallique déposé sur les couches VLS p⁺⁺

3.5.1.3. Bilan de l'étude avec contact ohmique à base Ni/Ti/Al/Ni/SiC type p

En conclusion de cette étude de composants à contact ohmique Ni/Ti/Al/Ni, il est possible que cette recette de fabrication de contacts ohmiques de SiC type p, habituellement utilisée pour des zones dopées par implantation ionique ou CVD, ne soit pas totalement adaptée à nos couches VLS, en raison notamment de la faible épaisseur de la métallisation (300 nm). En effet, notre cas se distingue de ceux mentionnés dans la littérature, d'une part en raison du niveau de dopage très élevé obtenu par épitaxie VLS ($\geq 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) et, d'autre part, par la présence de macro-marches de fortes hauteurs ou de macro-particules résiduels post-croissance VLS.

Pour mieux couvrir ces macro-marches, nous avons décidé de changer de recette de contacts ohmiques sur SiC de type p, d'une part en augmentant l'épaisseur de métal déposé, et d'autre part en adoptant une technique de dépôt moins directive : la pulvérisation cathodique, susceptible de mieux couvrir les flancs les plus verticaux des marches. Alors que la couverture de flancs purement verticaux est extrêmement inefficace par évaporation, le rapport des épaisseurs extrêmes ne dépasse généralement pas un facteur 2 en pulvérisation cathodique.

3.5.2. Caractérisations électriques avec contact épais en Al sur SiC type p

Comme nos couches VLS sont fortement dopées de type p, nous avons imaginé tirer profit de cette caractéristique spécifique. En effet, dans notre cas, la concentration en accepteurs est tellement élevée que la zone de charge d'espace à l'interface métal/semiconducteur est suffisamment mince pour que les porteurs puissent la traverser par effet tunnel [206, 207]. De manière pragmatique, nous avons décidé de tester une configuration très simple dans laquelle le contact ohmique sur SiC type p⁺⁺ est réalisé par une seule couche d'Aluminium épaisse, de 800 nm, directement déposée par pulvérisation cathodique sur la couche VLS, jouant à la fois le rôle de contact ohmique et de sur-métallisation [208]. L'Aluminium a été choisi aussi pour sa simplicité technologique en termes de dépôt et de gravure humide.

3.5.2.1. Résultat des investigations sans recuit du contact à base l'Aluminium

Pour progresser vers notre objectif de démonstration de jonction p-n de haute qualité électrique, nous avons commencé par améliorer le procédé technologique au niveau de la confection des dépôts métalliques sur les couches VLS p⁺⁺. Pour cela, nous avons conçu un nouveau masque pour améliorer la définition des plots métalliques en diminuant le diamètre définissant leur largeur d'une distance allant de 20 à 50 μm selon l'ordre croissant du diamètre des diodes, afin d'éloigner le positionnement du métal par rapport aux parois de cuvettes, pour en améliorer leur centrage (Figure 4.13). Puis, nous avons réalisé une nouvelle campagne de caractérisations électriques sans faire de recuit du contact métallique dans un premier temps. Un résumé des résultats électriques est présenté sur la Figure 4.14.

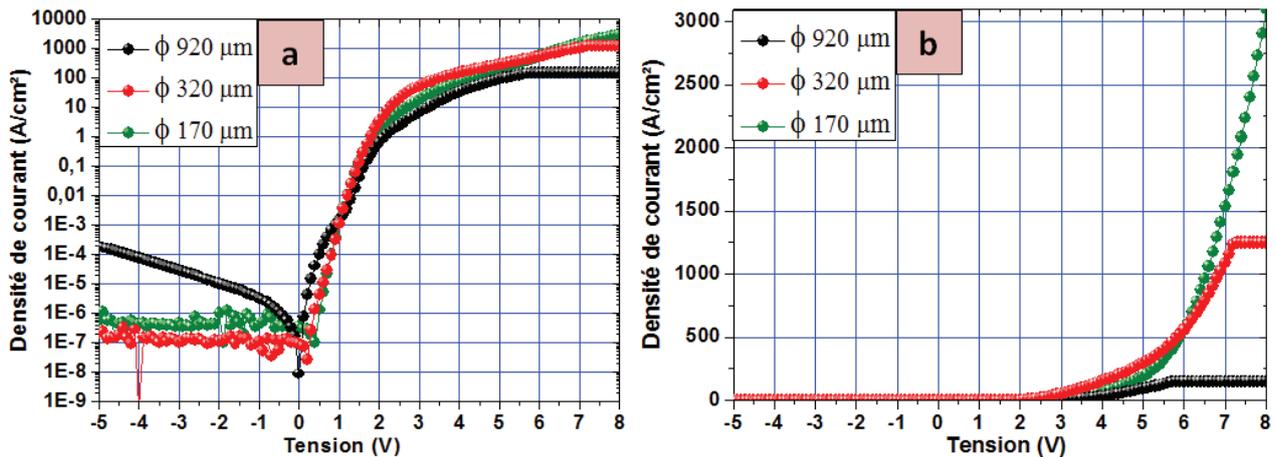


Figure 4.14 : Caractérisation de Diodes PiN sans passivation – Densité de courant en fonction de la tension et des diamètres de diode, avec : a) en échelle semi-logarithmique et b) en échelle linéaire – contact métallique sur type p^{++} : Al

L'évolution la plus marquante concerne le comportement en direct. Les tensions de seuil se situent nettement au-dessus de 2,5 V, ce qui semble indiquer que nous avons réussi à éliminer l'essentiel des composantes Schottky. Cette amélioration est probablement liée à l'absence de débordement du métal sur le SiC de type n^- en périphérie.

Les caractéristiques tracées en échelles linéaires (Figure 4.14.b) sont beaucoup moins dispersées en fonction du diamètre de la diode. Ce progrès peut être attribué à une répartition plus homogène du courant sur la surface de la couche de SiC p^+ , en relation avec la couche de métal épais et de forte conductivité électrique que nous avons déposée, en remplacement de l'empilement précédent, plus mince et de moindre conductivité. Notons que le dispositif de mesure sur plaque limite le courant mesuré à environ 1 A, ce qui provoque une saturation de la caractéristique tracée en densité de courant, pour les grandes diodes et les diodes de diamètre moyen.

Par ailleurs, aux fortes tensions en direct, alors que les caractéristiques précédentes montraient, pour tous les diamètres de diode, un comportement quasi-linéaire, attribuable à l'existence d'une résistance série dominante, les nouvelles caractéristiques ont un comportement manifestement sur-linéaire, comme on peut l'attendre d'une diode pn à faible résistance d'accès. Là encore, cette évolution peut s'expliquer par un passage du courant facilité par la métallisation plus épaisse. L'évolution sur la résistance dynamique des diodes est spectaculaire. Par exemple, à forte tension, sur les petites diodes, elle passe d'environ $2,5 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ à environ $0,7 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$, soit une baisse d'un facteur 3 à 4, aboutissant, pour la première fois sur des jonctions VLS, à des valeurs proches de ce qui est attendu théoriquement pour ce type de jonction p-n. Il est intéressant de remarquer que les diodes, en tous cas celles de petit diamètre et probablement les autres aussi, peuvent faire passer, en régime direct, des densités de courant aussi élevées que 30 A/mm^2 ce qui correspond à très fortes densités de courant.

En polarisation inverse (**Figure 4.14.a**), un important courant de fuite de l'ordre de 10^{-4} A/cm² à 5 V est mesuré pour les diodes de fort diamètre \varnothing 920 μ m, et de l'ordre de 10^{-7} à 10^{-6} A/cm² pour les diamètres de diodes intermédiaires. Cette différence fait penser à l'existence de défauts responsables de la fuite, avec une densité surfacique moyenne de l'ordre du millier par cm². Statistiquement, chaque grande diode serait affectée par un défaut alors qu'en majorité les petites et moyennes diodes en seraient exemptées. Un problème ayant affecté la fabrication des diodes pourrait être à l'origine des fuites observées. La métallisation sur le SiC de type p⁺⁺ ne s'est pas déroulée comme prévu initialement. Un premier dépôt d'Aluminium a d'abord été réalisé, mais la qualité de la métallisation obtenue n'a pas été satisfaisante et ce premier dépôt a dû être retiré de toute la surface de la plaque à l'aide d'une solution commerciale « Alu-Etch », chauffée à 50 °C, dans laquelle a été plongée la plaque pendant plus de 10 min. D'autres nettoyages, connus pour être plus efficaces, n'ont pu être appliqués pour ne pas risquer d'endommager le contact ohmique à base de nickel déjà présent en face arrière de la plaque. Il est possible que cette étape de retrait de la métallisation supérieure ait conduit à une pollution de surface responsable des fuites de courant en régime inverse.

3.5.2.2. Résultats des investigations avec plusieurs températures de recuit de l'Aluminium

Pour étudier l'influence du recuit du contact métallique à base d'Aluminium sur SiC type p⁺⁺, nous avons comparé des courbes I-V réalisées à plusieurs températures de recuit des contacts. Pour cela, nous avons procédé de la même manière que pour le contact ohmique à base de Ni/Ti/Al/Ni/SiC, c'est-à-dire en utilisant un four RTA dédié au SiC, dans lequel nous avons réalisé des recuits à 200 °C, 300 °C et 400 °C sous flux d'Argon durant 120 s. La température maximale de 400 °C a été choisie pour éviter l'évaporation de l'Aluminium pendant la phase de recuit. Un résumé des résultats de ces investigations, menées sur des diodes de diamètre intermédiaire \varnothing 320 μ m, est présenté sur la **Figure 4.15**.

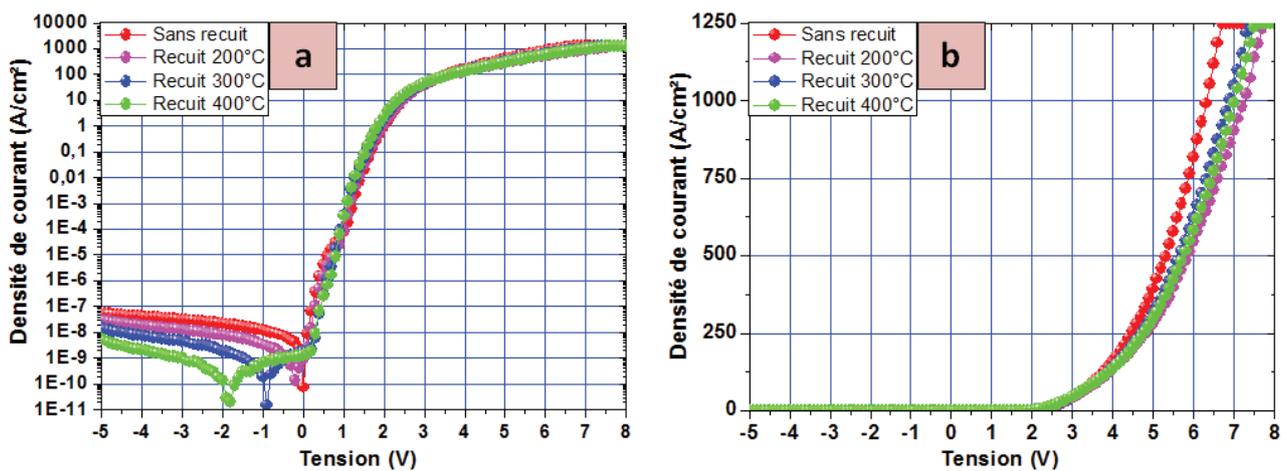


Figure 4.15 : Caractéristiques I-V d'une diode PiN (\varnothing 320 μ m) sans passivation, avant et après recuits successifs réalisés à 200 °C, 300 °C et 400 °C

Nous avons repéré et sélectionné certaines diodes, que nous avons caractérisées avant et après des recuits successifs à 200, 300, et 400 °C. La diode dont les caractéristiques sont présentées en [Figure 4.15](#) est représentative de la dizaine de diodes mesurées.

En polarisation inverse ([Figure 4.15.a](#)), on observe un effet bénéfique du recuit du contact ohmique sur les valeurs des courants de fuite. En effet, plus la température de recuit augmente, et plus la densité de courant de fuite diminue, pour passer, vers 5 V, d'environ 10^{-7} A/cm² avant recuit à environ 10^{-8} A/cm² après un recuit à 400 °C. Il est possible que le recuit ait favorisé l'évaporation de résidus issus de la gravure humide de l'Al, par exemple des traces de résine et solvants utilisés pour les opérations de lithographie.

En polarisation directe ([Figure 4.15.b](#)), on ne voit pas de changement qualitatif majeur sur les courbes. Les effets de double barrière observés dans les configurations précédentes ont été considérablement réduits. Les tensions de seuil restent supérieures à 2,5 V dans tous les cas. L'effet du même recuit à une température de 400 °C a aussi été étudié sur des diodes de différents diamètres. Les résultats correspondants sont présentés sur la [Figure 4.16](#).

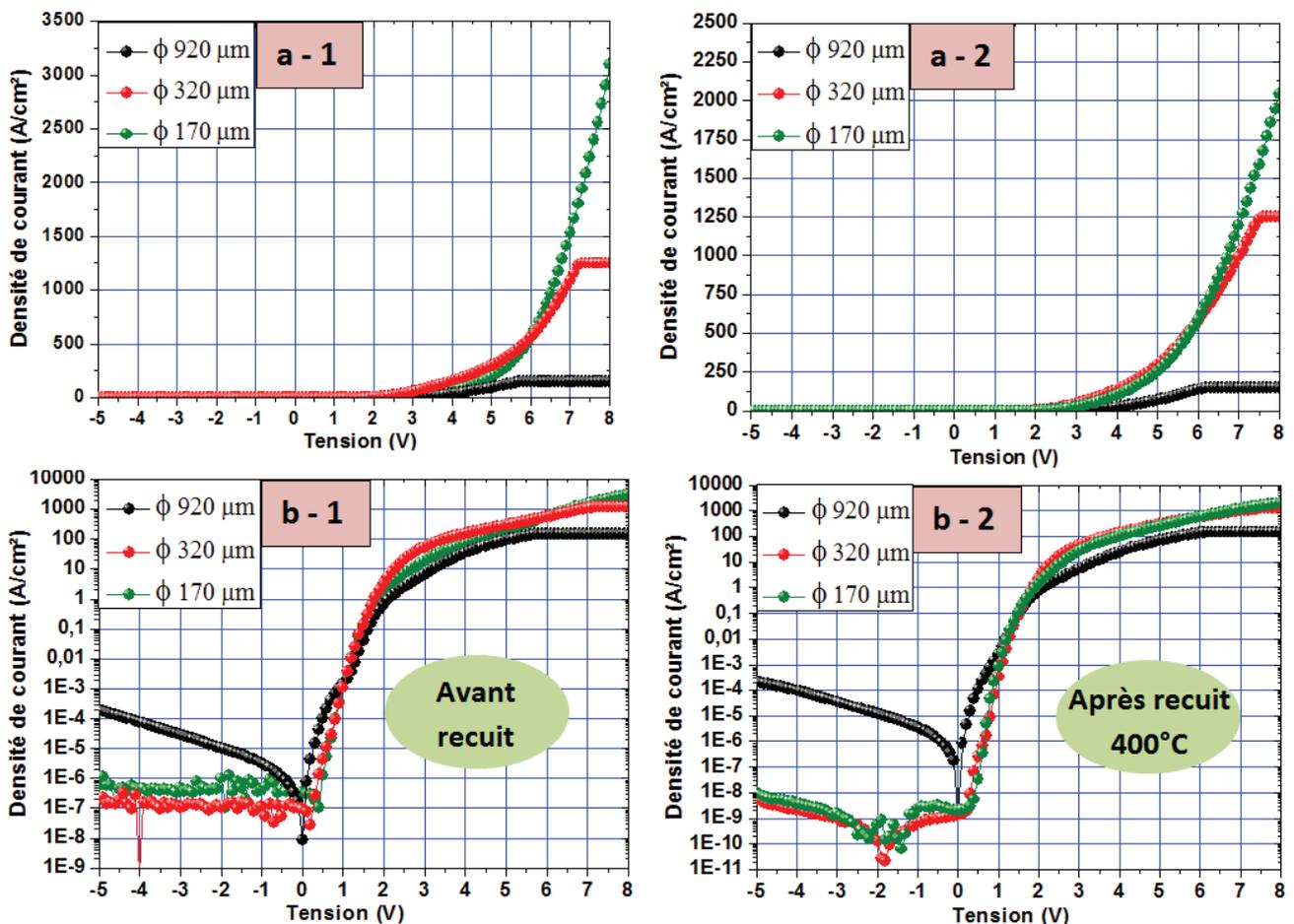


Figure 4.16 : Caractérisation de Diodes PiN sans passivation – Comparaison avant recuit et après recuit à 400 °C du contact ohmique à base d'Aluminium sur type p en fonction des 3 diamètres de diode, avec les courbes tracées : (a) en échelle linéaire et (b) en échelle semi-logarithmique

Les mêmes tendances qualitatives sont observées. En inverse, on retrouve l'amélioration du courant de fuite sur les petites et moyennes diodes, d'un à deux ordres de grandeur, ainsi que le plus fort courant de fuite sur les grandes diodes, autour de 2×10^{-4} A/cm² à une tension de - 5 V, soit une dégradation de plus de 4 ordres de grandeur par rapport aux autres diodes, insensible au recuit. Cependant, il est à noter que, sur les masques que nous avons utilisés, il y a peu de diodes de grands diamètres, ce qui rend le suivi de leur évolution peu représentatif d'un point de vue statistique.

En polarisation directe (Figure 4.16.a (1) et (2)), les tensions de seuil restent supérieures à 2,5 V dans tous les cas. À forte densité de courant, les comportements des petites et moyennes diodes se rapprochent, et deviennent plus réguliers, ce qui peut être un signe d'amélioration de l'homogénéité du contact ohmique sous l'effet du recuit. Notons que, pour une forte tension directe donnée (> 3 V), la densité de courant intégrée sur l'ensemble de la surface de la diode, qui est celle à laquelle on a accès, est très similaire pour les petites et moyenne diodes mais inférieure sur les grandes diodes. Il se pourrait que l'épaisseur de métal soit suffisante pour homogénéiser le passage du courant à partir de la pointe de mesure sur un diamètre d'environ 300 µm, mais insuffisante pour un diamètre d'environ 900 µm.

3.5.3. Test de Tenue en tension avec couche d'Aluminium sur SiC type p

Des tests de tenue en tension ont été réalisés sur les diodes PiN de plus petits diamètres (\varnothing 170 µm), avec un contact ohmique en Aluminium (sans recuit) sur les couches VLS type p⁺⁺ [209]. Afin de pouvoir mesurer la marge de progression et comparer nos résultats avec les résultats issus des travaux précédents présentés au § 2.3. Nos tests de tenue en tension ont été réalisés dans les mêmes conditions, assez défavorables, à savoir : dans l'air, à température ambiante, et sans couche de passivation, ni anneaux de protection. Dans ces conditions, on ne pouvait pas espérer approcher les limites théoriques de tenue en tension, mais simplement vérifier l'absence de comportement pathologique sur la caractéristique inverse de la diode et évaluer la progression obtenue par rapport aux travaux antérieurs. Le résultat de ces investigations est présenté sur le graphe de Figure 4.17.

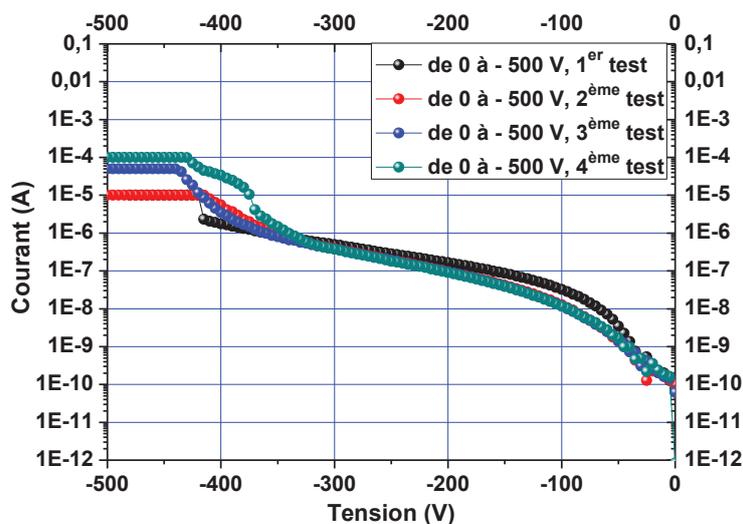


Figure 4.17 : Caractérisation de diodes PiN (\varnothing 170 µm) en inverse sans passivation
Test de tenue en tension

Afin de ne pas endommager irréversiblement les composants testés, et d'éviter la formation d'un arc électrique dans l'air, nous n'avons volontairement pas testé de tenue en tension au-delà de - 500 V. Nous avons commencé par faire une première mesure jusqu'à - 400 V, sans constater de claquage irréversible de la diode. Puis nous avons effectué, sur la même diode, une série de tests jusqu'à la même tension afin d'étudier l'évolution du courant de fuite.

Pour une faible polarisation $V < 100$ V, le courant de fuite croît rapidement d'une valeur initiale assez faible, aux alentours de 10^{-10} A (respectivement 5×10^{-7} A/cm²), jusqu'à des valeurs comprises entre 10^{-8} A et 3×10^{-7} A (respectivement 5×10^{-5} A/cm² et 5×10^{-4} A/cm²). Ensuite, le courant de fuite continue à augmenter jusqu'à une tension de - 400 V. Au-delà de cette tension, on observe une rupture des courbes I-V, qui traduit l'apparition de claquages localisés soit dans le volume soit plutôt en surface du composant. Le courant de fuite à cette tension est très important, et tend à saturer dans la gamme $[10^{-5} - 10^{-4}]$ A (respectivement $[10^{-3} - 10^{-2}]$ A/cm²). De manière générale, on observe une évolution de la tenue en tension vers - 400 V après plusieurs mesures, avec un courant de fuite qui augmente après chaque mesure, sans pour autant conduire à un claquage destructif.

La tenue en tension que nous obtenons est inférieure à celle d'une diode bipolaire en 4H-SiC dans des conditions idéales : matériau supposé parfait, géométrie plane et infinie. La figure 4.18 présente les valeurs de tenue en tension de ces diodes bipolaires idéales (géométrie plane et infinie), calculées par simulation numérique en fonction de l'épaisseur et du niveau de dopage de la couche active. Pour les caractéristiques de nos couches, $6 \mu\text{m}$ et 10^{16} at.cm⁻³, la tenue en tension idéale serait autour de 1 kV.

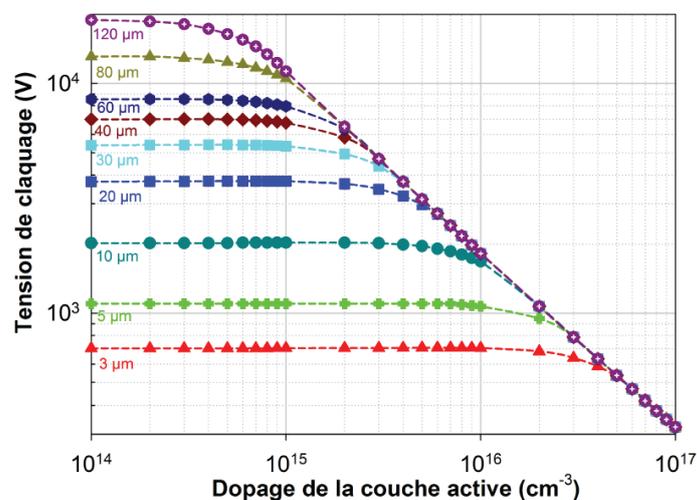


Figure 4.18 : Graphe donnant la tension idéale en fonction du dopage, pour plusieurs épaisseurs de la couche active, calculée par simulation numérique à partir des coefficients d'ionisation de Konstantinov [109] pour le 4H-SiC.

Nos résultats correspondent à une efficacité de tenue en tension de 38 %, ce qui représente une bonne performance puisque les diodes ne disposent pas de protections périphériques de jonction. À titre de comparaison, pour une diode PiN sans dispositif de protection périphérique, et munie d'une zone p⁺ réalisée par implantation ionique, l'efficacité en tenue en tension du composant a été estimée autour de 28 % [210].

Bien entendu, pour obtenir des mesures plus significatives de la qualité de la jonction et déterminer plus précisément l'écart par rapport au cas idéal, il faudrait munir les diodes d'une protection périphérique, passiver leur surface, et réaliser les mesures dans un milieu à fort champ de claquage (fluide ou SF₆).

4. Conclusion du Chapitre 4

Nous avons cherché à obtenir les caractéristiques suivantes pour le matériau 4H-SiC épitaxie et la jonction p⁺n⁻ :

- jonction de type p-n et pas de type Schottky.
- Tension de seuil vers 2,5 V et coefficient d'idéalité proche de 2.
- Faible densité de courant de fuite en polarisation inverse ($J_{(25^{\circ}\text{C})} \ll 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ à 300 V),
- Fort dopage de type p ($N_A \gg 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) à proximité de la surface supérieure du caisson.

Les résultats obtenus au cours de ces travaux représentent des avancées significatives en termes de caractéristiques électriques ouvrant la voie à des améliorations potentielles au niveau des performances des composants en électronique de puissance. À noter également qu'en termes de procédé technologique, ces résultats ont été obtenus avec une température de croissance aussi basse que 1100 °C, ce qui, au niveau industriel peut amener à une triple économie, à la fois sur le coût d'acquisition du réacteur utilisé pour le dopage, sur son coût de fonctionnement, et sur sa consommation énergétique.

En effet, dans le domaine des réacteurs pour hautes températures, le passage d'une température de 1500 – 1600 °C, typique pour une épitaxie CVD du SiC, à 1100 – 1200 °C pour une épitaxie VLS, représente une simplification technologique considérable. Il permet d'utiliser des matériaux moins coûteux et à plus longue durée de vie, utilisés dans des topologies de réacteurs classiques et éprouvées dont la fabrication en plus grandes séries a permis d'optimiser l'ingénierie et de faire baisser les coûts de conception et de production.

Des dispositifs ont été caractérisés électriquement et les résultats obtenus ont été comparés aux résultats issus de précédents travaux sur la croissance VLS. Par rapport aux diodes reportées dans la littérature et réalisées par implantation ionique, il est à noter que nous avons obtenu les densités de courant les plus élevées à ce jour. De plus, pour nos diodes VLS sous polarisation directe, nous observons des densités de courant peu variables avec la surface des diodes et une électroluminescence systématique démontrant le caractère bipolaire des jonctions p-n.

Références bibliographiques

- [1] D. Carole, S. Berckmans, A. Vo-Ha, M. Lazar, D. Tournier, P. Brosselard, *et al.*, "Buried Selective Growth of p-doped SiC by VLS Epitaxy," *Silicon Carbide and Related Materials 2011*, vol. 717-720, pp. 169-172, 2012.
- [2] V. A. Mukhanov, O. O. Kurakevych, and V. L. Solozhenko, "Hardness of materials at high temperature and high pressure," *Philosophical Magazine*, vol. 89, pp. 2117-2127, 2009.
- [3] J. J. Berzelius, "Untersuchungen über die flusfspathfaure und deren merkwürdigsten verbindungen," *Annalen der physik und Chemie*, vol. 1, pp. 169-230, 1824.
- [4] E. G. Acheson, "Production of artificial crystalline carbonaceous materials, Patent US492767," 1892.
- [5] H. Moissan, "Etude du siliciure de carbone de la météorite de cañon diablo," *Compte-Rendu des Séances de l'Académie des Sciences, Paris*, vol. 140, pp. 405-406, 1905.
- [6] H. J. Round, "A note on carborandum," *Electrical World*, vol. 19, pp. 309-310, 1907.
- [7] J. A. Lely, "Darstellung von einkristallen von siliciumcarbide und beherrschung von art und menge der eingebauten verunreinigungen," *Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft*, vol. 32, p. 229, 1955.
- [8] Y. M. Tairov and V. F. Tsvetkov, "Investigation of growth processes of ingots of silicon carbide single crystals," *Journal of Crystal Growth*, vol. 43, pp. 209-212, 1978.
- [9] C. H. a. Milestones. <http://www.cree.com/About-Cree/History-and-Milestones/Milestones>.
- [10] M. S. LLC, "Commercial brochure: <https://www.msosupplies.com/products/6-inch-diameter-silicon-carbide-6h-sic-or-4h-sic-crystal-substrates-and-wafers-n-type-or-semi-insulating>," 2017.
- [11] K. Murata, N. Fujioka, Y. Chinone, and S. Nishino, "Production of 8-inch SiC wafer by hybridization of single and polycrystalline SiC wafers," in *Silicon Carbide and Related Materials - 2002*. vol. 433-4, P. Bergman and E. Janzen, Eds., ed Zurich-Uetikon: Trans Tech Publications Ltd, 2002, pp. 241-244.
- [12] W. R. L. Lambrecht, S. Limpijumng, S. N. Rashkeev, and S. B., "Electronic Band Structure of SiC Polytypes : A discussion of Theory and Experiment," *Phys. Stat. Sol. B*, vol. 202, pp. 5-33, 1997.
- [13] J. Camassel and S. Contreras, "Matériaux semiconducteurs à grand gap : le carbure de silicium (SiC) V2," *Techniques de l'ingénieur Technologies des dispositifs actifs*, vol. base documentaire : TIB286DUO, 2012.
- [14] L. S. Ramsdell, "Studies on Silicon Carbide," *American Mineralogist*, vol. 32, pp. 64-82, 1947.
- [15] H. Iwata, K. M. Itoh, and G. Pensl, "Theory of the anisotropy of the electron Hall mobility in n-type 4H- and 6H-SiC," *Journal of Applied Physics*, vol. 88, pp. 1956-1961, Aug 2000.
- [16] T. Kinoshita, K. M. Itoh, J. Muto, M. Schadt, G. Pensl, and K. Takeda, "Calculation of the anisotropy of the hall mobility in n-type 4H- and 6H-SiC," in *Silicon Carbide, Iii-Nitrides and Related Materials, Pts 1 and 2*. vol. 264-268, G. Pensl, H. Morkoc, B. Monemar, and E. Janzen, Eds., ed Zurich-Uetikon: Transtec Publications Ltd, 1998, pp. 295-298.
- [17] D. Dompont, "Etude de la transition 3C-6H au sein de monocristaux de 3C-SiC : approche par diffusion diffuse des rayons X," Thèse de doctorat Procédés Céramiques et Traitements de Surface, Université de Limoges 2012.
- [18] O. Kim-Hak, "Étude de la nucléation du SiC cubique sur substrats de SiC hexagonaux à partir d'une phase liquide Si-Ge," Thèse de doctorat Science des Matériaux, Université Claude Bernard Lyon 1, 2009.
- [19] W. F. Knippenberg, "Growth Phenomena in Silicon Carbide," *Philips Research Reports 18*, pp. 161-274, 1963.

- [20] M. Syväjärvi, R. Yakimova, and E. Janzen, "Interfacial properties in liquid phase growth of SiC," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 146, pp. 1565-1569, Apr 1999.
- [21] J. A. Costello and R. E. Tressler, "Oxidation kinetics of silicon carbide crystals and ceramics: 1, in dry oxygen," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 69, pp. 674-681, Sep 1986.
- [22] R. C. A. Harris, "Oxidation of 6H- α Silicon Carbide Platelets," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 58, pp. 7-9, 1975.
- [23] T. Kimoto and H. Matsunami, "NUCLEATION AND STEP MOTION IN CHEMICAL-VAPOR-DEPOSITION OF SiC ON 6H-SiC(0001) FACES," *Journal of Applied Physics*, vol. 76, pp. 7322-7327, Dec 1994.
- [24] U. Forsberg, O. Danielsson, A. Henry, M. K. Linnarsson, and E. Janzen, "Aluminum doping of epitaxial silicon carbide grown by hot-wall CVD : Effect of process parameters," in *Silicon Carbide and Related Materials 2001, Pts 1 and 2, Proceedings*. vol. 389-393, S. Yoshida, S. Nishino, H. Harima, and T. Kimoto, Eds., ed Zurich-Uetikon: Trans Tech Publications Ltd, 2002, pp. 203-206.
- [25] U. Forsberg, O. Danielsson, A. Henry, M. K. Linnarsson, and E. Janzen, "Aluminum doping of epitaxial silicon carbide," *Journal of Crystal Growth*, vol. 253, pp. 340-350, Jun 2003.
- [26] K. Kojima, H. Okumura, S. Kuroda, and K. Arai, "Homoepitaxial growth of 4H-SiC on on-axis (0001(-)) C-face substrates by chemical vapor depositon," *Journal of Crystal Growth*, vol. 269, pp. 367-376, Sep 2004.
- [27] S. Nishino, H. Matsunami, and T. Tanaka, "Growth and morphology of 6H-SiC epitaxial layers by CVD," *Journal of Crystal Growth*, vol. 45, pp. 144-149, 1978.
- [28] C. L. Neslen, *Chemical Mechanical Polishing Optimization for 4H-SiC*: BiblioScholar, 2012.
- [29] H. Nitta, A. Isobe, P. J. Hong, and T. Hirao, "Research on Reaction Method of High Removal Rate Chemical Mechanical Polishing Slurry for 4H-SiC Substrate," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 50, p. 5, 2011.
- [30] M. Zielinski, C. Moisson, S. Monnoye, H. Mank, T. Chassagne, S. Roy, *et al.*, "Recent advances in surface preparation of silicon carbide and other wide band gap materials," in *Silicon Carbide and Related Materials 2009, Pts 1 and 2*. vol. 645-648, A. J. Bauer, P. Friedrichs, M. Krieger, G. Pensl, R. Rupp, and T. Seyller, Eds., ed Durnten-Zurich: Trans Tech Publications Ltd, 2010, pp. 753-+.
- [31] R. C. Glass, D. Henshall, V. F. Tsvetkov, and C. H. Carter, "SiC-Seeded Crystal Growth," *MRS Bulletin*, vol. 22, pp. 30-35, 1997.
- [32] H. Nowotny, E. Parthé, R. Kieffer, and F. Benesovsky, "Das Dreistoffsystem: Molybdän—Silizium—Kohlenstoff," *Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften*, vol. 85, pp. 255-272, 1954.
- [33] Y. M. Tairov and V. Tsvetkov, *Semiconductor Compounds Aiv Biv. Handbook on Electrotechnical Materials* vol. 3: Yu V Koritskii et al (Leningrad: Energomashizdat), 1988.
- [34] D. Chaussende, P. J. Wellmann, and M. Pons, "Status of SiC bulk growth processes," *Journal of Physics D-Applied Physics*, vol. 40, pp. 6150-6158, Oct 2007.
- [35] CREE, www.cree.com.
- [36] Dow Corning, www.dowcorning.com.
- [37] SiCrystal, www.sicrystal.de.
- [38] II-VI, www.ii-vi.com.
- [39] TANKEBLUE, www.tankeblue.com.
- [40] NORSTEL, www.norstel.com.
- [41] M. A. Fraga, M. Bosi, and M. Negri, *Silicon Carbide in Microsystem Technology — Thin Film Versus Bulk Material*, 2015.
- [42] W. K. Burton, N. Cabrera, and F. C. Frank, "The growth of crystals and the equilibrium structure of their surfaces," *Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series a-Mathematical and Physical Sciences*, vol. 243, pp. 299-358, 1951.

- [43] D. Steigerwald, S. Rudaz, H. Liu, R. S. Kern, W. Gotz, and R. Fletcher, "III-V nitride semiconductors for high performance blue and green light-emitting devices," *Jom-Journal of the Minerals Metals & Materials Society*, vol. 49, pp. 18-23, Sep 1997.
- [44] P. Altuntas, F. Lecourt, A. Cutivet, N. Defrance, E. Okada, M. Lesecq, *et al.*, "Power Performance at 40 GHz of AlGaIn/GaN High-Electron Mobility Transistors Grown by Molecular Beam Epitaxy on Si(111) Substrate," *Ieee Electron Device Letters*, vol. 36, pp. 303-305, Apr 2015.
- [45] I. Grzegory, "High nitrogen pressure growth of GaN crystals and their applications for epitaxy of GaN - based structures," *Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology*, vol. 82, pp. 30-34, May 2001.
- [46] I. Grzegory, M. Bockowski, B. Lucznik, S. Krukowski, Z. Romanowski, M. Wroblewski, *et al.*, "Mechanisms of crystallization of bulk GaN from the solution under high N₂ pressure," *Journal of Crystal Growth*, vol. 246, pp. 177-186, Dec 2002.
- [47] H. Yamane, M. Shimada, T. Sekiguchi, and F. J. DiSalvo, "Morphology and characterization of GaN single crystals grown in a Na flux," *Journal of Crystal Growth*, vol. 186, pp. 8-12, Mar 1998.
- [48] S. Rennesson, "Développement de nouvelles hétérostructures HEMTs à base de nitrure de gallium pour des applications de puissance en gamme d'ondes millimétriques," Thèse de doctorat Physique, Université de Nice Sophia Antipolis, 2013.
- [49] D. Alquier, F. Cayrel, O. Menard, A. E. Bazin, A. Yvon, and E. Collard, "Recent Progresses in GaN Power Rectifier," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 51, p. 7, Jan 2012.
- [50] A. Tallaire, J. Achard, F. Silva, O. Brinza, and A. Gicquel, "Growth of large size diamond single crystals by plasma assisted chemical vapour deposition: Recent achievements and remaining challenges," *Comptes Rendus Physique*, vol. 14, pp. 169-184, Feb-Mar 2013.
- [51] J. Weng, L. W. Xiong, J. H. Wang, S. Y. Dai, W. D. Man, and F. Liu, "Investigation of depositing large area uniform diamond films in multi-mode MPCVD chamber," *Diamond and Related Materials*, vol. 30, pp. 15-19, Nov 2012.
- [52] J. Achard, F. Silva, R. Issaoui, O. Brinza, A. Tallaire, H. Schneider, *et al.*, "Thick boron doped diamond single crystals for high power electronics," *Diamond and Related Materials*, vol. 20, pp. 145-152, Feb 2011.
- [53] H. Kato, D. Takeuchi, N. Tokuda, H. Umezawa, S. Yamasaki, and H. Okushi, "Electrical activity of doped phosphorus atoms in (001) n-type diamond," *Physica Status Solidi a-Applications and Materials Science*, vol. 205, pp. 2195-2199, Sep 2008.
- [54] Yole-Developpement, "Electronique de Puissance, marchés, acteurs et technologies clés," Rapport Janvier 2013.
- [55] A. A. Lebedev, "Deep level centers in silicon carbide: A review," *Semiconductors*, vol. 33, pp. 107-130, Feb 1999.
- [56] T. Troffer, M. Schadt, T. Frank, H. Itoh, G. Pensl, J. Heindl, *et al.*, "Doping of SiC by implantation of boron and aluminum," *Physica Status Solidi a-Applied Research*, vol. 162, pp. 277-298, Jul 1997.
- [57] C. Raynaud, "Propriétés physiques et électroniques du carbure de silicium (SiC)," *Techniques de l'ingénieur Composants actifs en électronique de puissance*, vol. base documentaire : TIB245DUO, 2007.
- [58] A. Kubiak and J. Rogowski, "Boron and aluminum diffusion into 4H-SiC substrates," *Materials Science and Engineering B-Advanced Functional Solid-State Materials*, vol. 176, pp. 297-300, Mar 2011.
- [59] W. Shockley, "Forming semiconductive devices by ionic bombardment, US patent 2787564 A," 1957.
- [60] E. Chason, S. T. Picraux, J. M. Poate, J. O. Borland, M. I. Current, T. D. delaRubia, *et al.*, "Ion beams in silicon processing and characterization," *Journal of Applied Physics*, vol. 81, pp. 6513-6561, May 1997.

- [61] M. Xu, G. Regula, R. Daineche, E. Oliviero, B. Hakim, E. Ntsoenzok, *et al.*, "Effect of Si and He implantation in the formation of ultra shallow junctions in Si," *Thin Solid Films*, vol. 518, pp. 2354-2356, Feb 2010.
- [62] S. Sasaki, J. Suda, and T. Kimoto, "Lattice mismatch and crystallographic tilt induced by high-dose ion-implantation into 4H-SiC," *Journal of Applied Physics*, vol. 111, p. 103715, 2012.
- [63] E. Morvan, J. Monserrat, J. Rebollo, D. Flores, X. Jorda, M. L. Locatelli, *et al.*, "Stoichiometric disturbances in ion implanted silicon carbide," in *Silicon Carbide, Iii-Nitrides and Related Materials, Pts 1 and 2*. vol. 264-2, ed, 1998, pp. 737-740.
- [64] T. Kimoto, K. Kawahara, N. Kaji, H. Fujihara, and J. Suda, "Ion Implantation Technology in SiC for High-Voltage/High-Temperature Devices," *2016 16th International Workshop on Junction Technology (IWJT)*, pp. 54-58, 2016.
- [65] M. B. Lazar, "Etude du dopage par implantation ionique d'aluminium dans le carbure de silicium pour la réalisation de composants de puissance," Thèse de doctorat Génie électrique, INSA de Lyon, 2002.
- [66] V. Heera, D. Panknin, and W. Skorupa, "p-type doping of SiC by high dose Al implantation - Problems and progress," *Applied Surface Science*, vol. 184, pp. 307-316, Dec 2001.
- [67] T. Watanabe, S. Aya, R. Hattori, M. Imaizumi, and T. Oomori, "Effects of implantation temperature on sheet and contact resistance of heavily Al implanted 4H-SiC," in *Silicon Carbide and Related Materials 2009, Pts 1 and 2*. vol. 645-648, A. J. Bauer, P. Friedrichs, M. Krieger, G. Pensl, R. Rupp, and T. Seyller, Eds., ed Stafa-Zurich: Trans Tech Publications Ltd, 2010, pp. 705-708.
- [68] J. Pernot, J. Camassel, S. Contreras, J. L. Robert, J. M. Bluet, J. F. Michaud, *et al.*, "Control of Al-implantation doping in 4H-SiC," *Materials Science and Engineering: B*, vol. 80, pp. 362-365, 3/22/ 2001.
- [69] J. Pernot, S. Contreras, and J. Camassel, "Electrical transport properties of aluminum-implanted 4H-SiC," *Journal of Applied Physics*, vol. 98, p. 9, Jul 2005.
- [70] V. Heera, A. Mucklich, C. Dubois, M. Voelskow, and W. Skorupa, "Layer morphology and Al implant profiles after annealing of supersaturated, single-crystalline, amorphous, and nanocrystalline SiC," *Journal of Applied Physics*, vol. Vol. 96, pp. p. 2841-2852, Sep 1 2004.
- [71] K. A. Jones, K. Xie, D. W. Eckart, M. C. Wood, V. Talyansky, R. D. Vispute, *et al.*, "AlN as an encapsulate for annealing SiC," *Journal of Applied Physics*, vol. 83, pp. 8010-8015, Jun 1998.
- [72] L. B. Ruppalt, S. Stafford, D. Yuan, K. A. Jones, M. H. Ervin, K. W. Kirchner, *et al.*, "Using a PLD BN/AlN composite as an annealing cap for ion implanted SiC," *Solid-State Electronics*, vol. 47, pp. 253-257, Feb 2003.
- [73] X. Song, "Activation des dopants implantés dans le carbure de silicium (3C-SiC et 4H-SiC)," Thèse de doctorat Electronique, Université François Rabelais (Tours), 2012.
- [74] Y. Negoro, K. Katsumoto, T. Kimoto, and H. Matsunami, "Flat surface after high-temperature annealing for phosphorus-ion implanted 4H-SiC (0001) using graphite cap," in *Silicon Carbide and Related Materials 2003, Pts 1 and 2*. vol. 457-460, R. Madar and J. Camassel, Eds., ed Zurich-Uetikon: Trans Tech Publications Ltd, 2004, pp. 933-936.
- [75] E. Oliviero, M. Lazar, H. Vang, C. Dubois, P. Cremillieu, J. L. Leclercq, *et al.*, "Use of graphite cap to reduce unwanted post-implantation annealing effects in SiC," in *Silicon Carbide and Related Materials 2006*. vol. 556-557, N. Wright, C. M. Johnson, K. Vassilevski, I. Nikitina, and A. Horsfall, Eds., ed Durnten-Zurich: Trans Tech Publications Ltd, 2007, pp. 611-614.
- [76] S. E. Sadow, J. R. Williams, T. Isaacs-Smith, M. A. Capano, J. A. Cooper, M. S. Mazzola, *et al.*, "High Temperature Implant Activation in 4H and 6H-SiC in a Silane Ambient to Reduce Step Bunching " *Materials Science Forum*, vol. 338-342, pp. 901-904, 2000.
- [77] S. Torimi, S. Nogami, and T. Kaneko, "Development of a Novel Cap-Free Activation Annealing Technique of 4H-SiC by Si-Vapor Ambient Annealing Using TaC/Ta Composite Materials " *Materials Science Forum*, vol. 778-780, pp. 673-676 2013.

- [78] W. Shouguo and Z. Jian, "Design of nitrogen ion-implantation layer on 4H silicon carbide p-type epilayer," in *11th International Workshop on Junction Technology (IWJT)*, 2011, pp. 84-87.
- [79] T. Kimoto, N. Miyamoto, A. Schoner, A. Saitoh, H. Matsunami, K. Asano, *et al.*, "High-energy (MeV) Al and B ion implantations into 4H-SiC and fabrication of pin diodes," *Journal of Applied Physics*, vol. 91, pp. 4242-4248, Apr 2002.
- [80] H. Matsunami and T. Kimoto, "Step-controlled epitaxy of SiC : high-quality homoepitaxial growth (CVD reviewed)," *Diamond and Related Materials*, vol. 7, pp. 342-347, Feb 1998.
- [81] O. Danielsson, U. Forsberg, and E. Janzen, "Predicted nitrogen doping concentrations in silicon carbide epitaxial layers grown by hot-wall chemical vapor deposition," *Journal of Crystal Growth*, vol. 250, pp. 471-478, Apr 2003.
- [82] U. Forsberg, O. Danielsson, A. Henry, M. K. Linnarsson, and E. Janzen, "Nitrogen doping of epitaxial silicon carbide," *Journal of Crystal Growth*, vol. 236, pp. 101-112, Mar 2002.
- [83] C. Sartel, V. Souliere, M. Zielinski, Y. Monteil, J. Camassel, L. Smith, *et al.*, "Control of Al-doping in 4H-SiC homo-epitaxial layers grown with a HMDS/TMA/P mixture," *Physica Status Solidi a-Applications and Materials Science*, vol. 202, pp. 550-554, Mar 2005.
- [84] T. Kimoto, "Bulk and epitaxial growth of silicon carbide," *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, vol. 62, pp. 329-351, 2016.
- [85] A. A. Burk, "Development of multiwafer warm-wall planetary VPE reactors for SiC device production," *Chemical Vapor Deposition*, vol. 12, pp. 465-473, Aug 2006.
- [86] A. Henry, J. ul Hassan, J. P. Bergman, C. Hallin, and E. Janzen, "Thick silicon carbide homoepitaxial layers grown by CVD techniques," *Chemical Vapor Deposition*, vol. 12, pp. 475-482, Aug 2006.
- [87] Y. Chen, T. Kimoto, Y. Takeuchi, and H. Matsunami, "Selective homoepitaxy of 4H-SiC on (0001) and (1 1 (2)over-bar 0) masked substrates," *Journal of Crystal Growth*, vol. 237, pp. 1224-1229, Apr 2002.
- [88] Y. Khlebnikov, I. Khlebnikov, M. Parker, and T. S. Sudarshan, "Local epitaxy and lateral epitaxial overgrowth of SiC," *Journal of Crystal Growth*, vol. 233, pp. 112-120, Nov 2001.
- [89] C. Li, P. Losee, J. Seiler, I. Bhat, and T. P. Chow, "Fabrication and characterization of 4H-SiC p-n junction diodes by selective-epitaxial growth using TaC as the mask," *Journal of Electronic Materials*, vol. 34, pp. 450-456, Apr 2005.
- [90] C. H. Li, I. Bhat, and T. P. Chow, "Studies on selective growth and in-situ etching of 4H-SiC using a TaC mask," in *Silicon Carbide and Related Materials 2005, Pts 1 and 2*. vol. 527-529, ed, 2006, pp. 259-262.
- [91] T. Hjort, A. Schöner, A. Zhang, M. Bakowski, J.-K. Lim, and W. Kaplan, "High Temperature capable SiC Schottky diodes, based on buried grid design," *Additional Conferences (Device Packaging, HiTEC, HiTEN, & CICMT)*, vol. 2014, pp. 000058-000060, 2014.
- [92] S. A. Reshanov, A. Schoner, W. Kaplan, A. Zhang, J. K. Lim, and M. Bakowski, "Full epitaxial trench type buried grid SiC JBS diodes," in *Gallium Nitride and Silicon Carbide Power Technologies 4*. vol. 64, K. Shenai, M. Dudley, M. Bakowski, and N. Ohtani, Eds., ed Pennington: Electrochemical Soc Inc, 2014, pp. 289-293.
- [93] R. S. Wagner and W. C. Ellis, "Vapor-Liquid-Solid mechanism of single crystal growth," *Applied Physics Letters*, vol. 4, pp. 89-&, 1964.
- [94] D. Elwell, "Mechanisms of Crystal growth from high-temperature solutions," *Journal of Metals*, vol. 39, pp. A14-A14, Oct 1987.
- [95] G. A. Bootsma, G. Verspui, and Knippenb.Wf, "Growth of SiC whiskers in system SiO₂-C-H₂ nucleated by iron," *Journal of Crystal Growth*, vol. 11, pp. 297-&, 1971.
- [96] G. Ferro, D. Chaussende, and C. Jacquier, "VLS growth of SiC epilayers," in *Wide band gap materials and new developments*, ed: Research signpost, 2006, pp. 91-116.
- [97] F. Abdou, C. Jacquier, G. Ferro, F. Cauwet, and Y. Monteil, "Comparison of different metal additives to Si for the homoepitaxial growth of 4H-SiC layers by Vapour-Liquid-Solid

- mechanism," in *Silicon Carbide and Related Materials 2003, Prts 1 and 2*. vol. 457-460, ed, 2004, pp. 245-248.
- [98] G. Ferro and C. Jacquier, "Growth by a vapour-liquid-solid mechanism: a new approach for silicon carbide epitaxy," *New Journal of Chemistry*, vol. 28, pp. 889-896, 2004.
- [99] C. Jacquier, G. Ferro, C. Balloud, M. Zielinski, J. Camassel, E. Polychroniadis, *et al.*, "Growth and characterisation of heavily Al-doped 4H-SiC layers grown by VLS in an Al-Si melt," in *Silicon Carbide and Related Materials 2003, Prts 1 and 2*. vol. 457-460, ed, 2004, pp. 735-738.
- [100] X. Li, G. Q. Zhang, R. Tronstad, and O. Ostrovski, "Synthesis of SiC whiskers by VLS and VS process," *Ceramics International*, vol. 42, pp. 5668-5676, Apr 2016.
- [101] M. Soueidan, G. Ferro, O. Kim-Hak, F. Cauwet, and B. Nsouli, "Vapor-liquid-solid growth of 3C-SiC on alpha-SiC substrates. 1. Growth mechanism," *Crystal Growth & Design*, vol. 8, pp. 1044-1050, 2008.
- [102] M. Soueidan, G. Ferro, O. Kim-Hak, N. Habka, V. Souliere, and B. Nsouli, "Vapor-liquid-solid growth of 3C-SiC on alpha-SiC substrates. 2. Growth kinetics," *Crystal Growth & Design*, vol. 8, pp. 1051-1054, 2008.
- [103] O. Kim-Hak, G. Ferro, J. Dazard, M. Marinova, J. Lorenzi, E. Polychroniadis, *et al.*, "Study of the 3C-SiC nucleation from a liquid phase on a C face 6H-SiC substrate," *Journal of Crystal Growth*, vol. 311, pp. 2385-2390, 2009.
- [104] A. Jaud, L. Auvray, A. Kahouli, T. Abi-Tannous, F. Cauwet, G. Ferro, *et al.*, "Highly Mg-doped GaN dots and films grown by VLS transport at low temperature," *physica status solidi (a)*, 2016.
- [105] A. Jaud, L. Auvray, A. Kahouli, T. Abi-Tannous, S. Linas, G. Ferro, *et al.*, "Low temperature homoepitaxy of GaN structures by Vapor Liquid Solid transport," *Journal of Crystal Growth*, vol. 467, pp. 18-28, Jun 2017.
- [106] S. J. Anderson, B. Almesfer, and L. V. Munukutla, "Conduction and switching characteristics of III-V Schottky rectifiers for low loss switching," in *Applied Power Electronics Conference and Exposition, 1992. APEC '92. Conference Proceedings 1992., Seventh Annual, 1992*, pp. 433-438.
- [107] B. J. Baliga, "Gallium nitride devices for power electronic applications," *Semiconductor Science and Technology*, vol. 28, p. 8, Jul 2013.
- [108] K. J. Schoen, J. M. Woodall, J. A. Cooper, and M. R. Melloch, "Design considerations and experimental analysis of high-voltage SiC Schottky barrier rectifiers," *Ieee Transactions on Electron Devices*, vol. 45, pp. 1595-1604, Jul 1998.
- [109] A. O. Konstantinov, Q. Wahab, N. Nordell, and U. Lindefelt, "Study of avalanche breakdown and impact ionization in 4H silicon carbide," *Journal of Electronic Materials*, vol. 27, pp. 335-341, 1998.
- [110] D. Risaletto, "Caractérisation électrique en commutation de diodes haute tension en carbure de silicium," Thèse de Doctorat Electronique, INSA de Lyon, 2007.
- [111] M. D. Miller, "Differences between platinum- and gold-doped silicon power devices," *Ieee Transactions on Electron Devices*, vol. 23, pp. 1279-1283, 1976.
- [112] T. Kimoto, J. Suda, G. Feng, H. Miyake, K. Kawahara, H. Niwa, *et al.*, "Defect Electronics in SiC and Fabrication of Ultrahigh-Voltage Bipolar Devices," in *Gallium Nitride and Silicon Carbide Power Technologies 2*. vol. 50, K. Shenai, M. Dudley, N. Ohtani, M. Bakowski, and R. Garg, Eds., ed Pennington: Electrochemical Soc Inc, 2012, pp. 25-35.
- [113] T. Hiyoshi and T. Kimoto, "Reduction of Deep Levels and Improvement of Carrier Lifetime in n-Type 4H-SiC by Thermal Oxidation," *Applied Physics Express*, vol. 2, p. 3, Apr 2009.
- [114] T. Miyazawa and H. Tsuchida, "Point defect reduction and carrier lifetime improvement of Si- and C-face 4H-SiC epilayers," *Journal of Applied Physics*, vol. 113, p. 6, Feb 2013.
- [115] "ROHM's Articles Silicon Carbide Schottky Barrier Diodes, Available: <https://www.eeweb.com/company-blog/rohm/silicon-carbide-schottky-barrier-diodes>," ed, 2013.

- [116] O. Kordina, J. P. Bergman, A. Henry, E. Janzen, S. Savage, J. Andre, *et al.*, "A 4.5 kV 6H silicon carbide rectifier " *Applied Physics Letters*, vol. 67, pp. 1561-1563, Sep 1995.
- [117] H. Niwa, G. Feng, J. Suda, T. Kimoto, and Ieee, "Breakdown Characteristics of 12-20 kV-class 4H-SiC PiN Diodes with Improved Junction Termination Structures," in *2012 24th International Symposium on Power Semiconductor Devices and Ics*, ed New York: Ieee, 2012, pp. 381-384.
- [118] Y. Sugawara, D. Takayama, K. Asano, R. Singh, J. Palmour, T. Hayashi, *et al.*, *12-19kV 4H-SiC pin diodes with low power loss*. Tokyo: Inst Electr Engineers Japan, 2001.
- [119] N. Kaji, H. Niwa, J. Suda, and T. Kimoto, "Ultrahigh-Voltage (> 20 kV) SiC PiN Diodes with a Space-Modulated JTE and Lifetime Enhancement Process via Thermal Oxidation," in *Silicon Carbide and Related Materials 2013, Pts 1 and 2*. vol. 778-780, H. Okumura, H. Harima, T. Kimoto, M. Yoshimoto, H. Watanabe, T. Hatayama, *et al.*, Eds., ed Stafa-Zurich: Trans Tech Publications Ltd, 2014, pp. 832-835.
- [120] N. Kaji, H. Niwa, J. Suda, and T. Kimoto, "Ultrahigh-Voltage SiC p-i-n Diodes With Improved Forward Characteristics," *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 62, pp. 374-381, 2015.
- [121] J. J. Sumakeris, P. Bergman, M. K. Das, C. Hallin, B. A. Hull, E. Janzén, *et al.*, "Techniques for Minimizing the Basal Plane Dislocation Density in SiC Epilayers to Reduce Vf Drift in SiC Bipolar Power Devices " *Materials Science Forum*, vol. 527-529, pp. 141-146 2006.
- [122] J. P. Bergman, H. Lendenmann, P. A. Nilsson, U. Lindefelt, and P. Skytt, "Crystal defects as source of anomalous forward voltage increase of 4H-SiC diodes," in *Silicon Carbide and Related Materials, Ecscrm2000*. vol. 353-356, G. Pensl, D. Stephani, and M. Hundhausen, Eds., ed Stafa-Zurich: Trans Tech Publications Ltd, 2001, pp. 299-302.
- [123] N. Thierry-Jebali, J. Hassan, M. Lazar, D. Planson, E. Bano, A. Henry, *et al.*, "Observation of the generation of stacking faults and active degradation measurements on off-axis and on-axis 4H-SiC PiN diodes," *Applied Physics Letters*, vol. 101, p. 4, Nov 2012.
- [124] D. Nakamura, "Ultrahigh-quality single crystals of silicon carbide by alternate repetition of growth perpendicular to c-axis," *Microelectronic Engineering*, vol. 83, pp. 139-141, Jan 2006.
- [125] D. Nakamura, I. Gunjishima, S. Yamaguchi, T. Ito, A. Okamoto, H. Kondo, *et al.*, "Ultrahigh-quality silicon carbide single crystals," *Nature*, vol. 430, pp. 1009-1012, Aug 2004.
- [126] J. J. Sumakeris, J. R. Jenny, and A. R. Powell, "Bulk crystal growth, epitaxy, and defect reduction in silicon carbide materials for microwave and power devices," *Mrs Bulletin*, vol. 30, pp. 280-286, Apr 2005.
- [127] B. J. Baliga, "The Pinch Rectifier: A Low-Forward-Drop High-Speed Power Diode," *Ieee Electron Device Letters*, vol. 5, pp. 194-196, 1984.
- [128] R. Singh, S. H. Ryu, J. W. Palmour, A. R. Hefner, and J. S. Lai, "1500 V, 4 amp 4H-SiC JBS diodes," in *12th International Symposium on Power Semiconductor Devices & Ics - Proceedings*, 2000, pp. 101-104.
- [129] P. Brosselard, "Conception, réalisation et caractérisation d'interrupteurs (thyristors et JFETs) haute tension (5kV) en carbure de silicium," Thèse de doctorat Génie électrique, INSA de Lyon, 2004.
- [130] G. Civrac, F. Laariedh, N. Thierry-jebali, M. Lazar, D. Planson, P. Brosselard, *et al.*, "600 V PiN diodes fabricated using on-axis 4H silicon carbide," in *Silicon Carbide and Related Materials 2011, Pts 1 and 2*. vol. 717-720, ed, 2012, pp. 969-972.
- [131] V. A. K. Temple and W. Tantraporn, "Junction termination extension for near-ideal breakdown voltage in p-n junctions," *Ieee Transactions on Electron Devices*, vol. 33, pp. 1601-1608, Oct 1986.
- [132] T. Yamamoto, J. Kojima, T. Endo, E. Okuno, T. Sakakibara, and S. Onda, "1200-V JBS Diodes with Low Threshold Voltage and Low Leakage Current," in *Silicon Carbide and Related Materials 2007, Pts 1 and 2*. vol. 600-603, ed Stafa-Zurich, 2009, pp. 939-942.
- [133] V. Veliadis, T. McNutt, M. McCoy, H. Hearne, G. DeSalvo, C. Clarke, *et al.*, "1200-V, 50-A, Silicon Carbide Vertical Junction Field Effect Transistors for Power Switching Applications," in

- Silicon Carbide and Related Materials 2007, Pts 1 and 2*. vol. 600-603, ed, 2009, pp. 1047-1050.
- [134] P. Brosselard, V. Zorngiebel, D. Planson, S. Scharnholz, J. P. Chante, E. Spahn, *et al.*, "Influence of different peripheral protections on the breakover voltage of a 4H-SiC GTO thyristor," in *Silicon Carbide and Related Materials 2003, Pts 1 and 2*. vol. 457-460, ed, 2004, pp. 1129-1132.
- [135] A. Leycuras, "Growth of CVD Thin Films and Thick LPE 3C SiC in a Specially Designed Reactor," in *Silicon Carbide and Related Materials 2000*, pp. 241-244
- [136] André Leycuras, Olivier Tottereau, Patrice Vicente, L. A. Falkovsky, P. Girard, and Jean Camassel, "Full Si Wafer Conversion into Bulk 3C-SiC," in *Silicon Carbide and Related Materials* vol. 389-393, ed, 2002, pp. 147-150
- [137] A. Tanaka, N. Shiozaki, and H. Katsuno, "Synthesis and growth of 3C-SiC crystals from solution at 950°C," *Journal of Crystal Growth*, vol. 237-239, Part 2, pp. 1202-1205, 2002.
- [138] A. Tanaka, T. Ataka, E. Ohkura, and H. Katsuno, "Epitaxial growth of SiC from Al-Si solution reacting with propane gas," *Journal of Crystal Growth*, vol. 269, pp. 413-418, 2004.
- [139] D. Chaussende, "Techniques alternatives de cristallogénèse du carbure de silicium," Thèse de doctorat Science des Matériaux, Université Claude Bernard Lyon 1, 2000.
- [140] C. Jacquier, "Nouvelles approches de la croissance épitaxiale de SiC : transport Chimique en Phase Vapeur (CVT) et techniques à partir d'une phase liquide Al-Si," Thèse de doctorat Science des Matériaux, Université Claude Bernard Lyon 1, 2003.
- [141] M. Soueidan, "Croissance hétéroépitaxiale du SiC-3C sur substrats SiC hexagonaux : analyses par faisceaux d'ions accélérés des impuretés incorporées," Thèse de doctorat Science des Matériaux, Université Claude Bernard Lyon 1, 2006.
- [142] J. C. Da Conceicao Lorenzini, "Growth and doping of heteroepitaxial 3C-SiC layers on α -SiC substrates using Vapour-Liquid-Solid mechanism," Thèse de doctorat Science des Matériaux, Université Claude Bernard Lyon 1, 2010.
- [143] A. Vo-Ha, "Croissance localisée par transport VLS de carbure de silicium sur substrats SiC et diamant pour des applications en électronique de puissance," Thèse de doctorat Science des Matériaux, Université Claude Bernard Lyon 1, 2014.
- [144] L. L. Oden and R. A. McCune, "Phase equilibria in the Al-Si-C system," *Metallurgical Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science*, vol. 18, pp. 2005-2014, 1987.
- [145] J. C. Viala, P. Fortier, and J. Bouix, "Stable and metastable phase equilibria in the chemical interaction between aluminium and silicon carbide " *Journal of Materials Science*, vol. 25, pp. 1842-1850, 1990.
- [146] M. Soueidan, G. Ferro, J. Dazord, Y. Monteil, and G. Younes, "Surface preparation of α -SiC for the epitaxial growth of 3C-SiC," *Journal of Crystal Growth*, vol. 275, pp. e1011-e1016, 2005.
- [147] M. Soueidan, G. Ferro, O. Kim-Hak, F. Robaut, O. Dezellus, J. Dazord, *et al.*, "Nucleation of 3C-SiC on 6H-SiC from a liquid phase," *Acta Materialia*, vol. 55, pp. 6873-6880, 2007.
- [148] O. Kim-Hak, G. Ferro, J. Lorenzini, D. Carole, J. Dazord, P. Chaudouët, *et al.*, "Evolution of 3C-SiC islands nucleated from a liquid phase on Si face α -SiC substrates," *Thin Solid Films*, vol. 518, pp. 4234-4241, 2010.
- [149] J. Lorenzini, N. Jegenyés, M. Lazar, D. Tournier, F. Cauwet, D. Carole, *et al.*, "Investigation of 3C-SiC lateral growth on 4H-SiC mesas," in *Silicon Carbide and Related Materials 2010*. vol. 679-680, E. V. Monakhov, T. Hornos, and B. G. Svensson, Eds., ed, 2011, pp. 111-114.
- [150] J. Lorenzini, V. Soulière, D. Carole, N. Jegenyés, O. Kim-Hak, F. Cauwet, *et al.*, "Effect of nitrogen impurity on the stabilization of 3C-SiC polytype during heteroepitaxial growth by vapor-liquid-solid mechanism on 6H-SiC substrates," *Diamond and Related Materials*, vol. 20, pp. 808-813, 2011.
- [151] J. Lorenzini, G. Ferro, F. Cauwet, V. Soulière, and D. Carole, "Growing 3C-SiC heteroepitaxial layers on α -SiC substrate by vapour-liquid-solid mechanism from the Al-Ge-Si ternary system," *Journal of Crystal Growth*, vol. 318, pp. 397-400, 2011.

- [152] J. Lorenzzi, G. Zoulis, M. Marinova, O. Kim-Hak, J. W. Sun, N. Jegenyes, *et al.*, "Incorporation of group III, IV and V elements in 3C-SiC(1 1 1) layers grown by the vapour-liquid-solid mechanism," *Journal of Crystal Growth*, vol. 312, pp. 3443-3450, 2010.
- [153] A. Vo-Ha, D. Carole, M. Lazar, D. Tournier, F. Cauwet, V. Soulière, *et al.*, "Selective growth of p-doped SiC on diamond substrate by vapor-liquid-solid mechanism from Al-Si liquid phase," *Diamond and Related Materials*, vol. 35, pp. 24-28, 2013.
- [154] C. Jacquier, G. Ferro, F. Cauwet, J. C. Viala, and Y. Monteil, "Is Al-Si a good melt for the low-temperature LPE of 4H-SiC?," in *Silicon Carbide and Related Materials - 2002*. vol. 433-4, P. Bergman and E. Janzen, Eds., ed, 2002, pp. 181-184.
- [155] C. Jacquier, G. Ferro, F. Cauwet, J. C. Viala, G. Younes, and Y. Monteil, "On the growth of 4H-SiC by low-temperature liquid phase epitaxy in Al rich Al-Si melts," *Journal of Crystal Growth*, vol. 254, pp. 123-130, 2003.
- [156] C. Jacquier, G. Ferro, P. Godignon, J. Montserrat, O. Dezellus, and Y. Monteil, "Vapour-Liquid-Solid induced localised growth of heavily Al doped 4H-SiC on patterned substrate," in *Silicon Carbide and Related Materials 2003, Prts 1 and 2*. vol. 457-460, R. Madar and J. Camassel, Eds., ed, 2004, pp. 241-244.
- [157] M. Soueidan, G. Ferro, C. Jacquier, P. Godignon, J. Pezoldt, M. Lazar, *et al.*, "Improvement of 4H-SiC selective epitaxial growth by VLS mechanism using Al and Ge-based melts," *Diamond and Related Materials*, vol. 16, pp. 37-45, 2007.
- [158] D. Carole, A. Vo-Ha, M. Lazar, N. Thierry-Jebali, D. Tournier, P. Brosselard, *et al.*, "Growth mechanism during selective epitaxy of p-doped SiC using VLS transport," *MRS Online Proceedings Library Archive*, vol. Vol. 1433, 2012.
- [159] S. Nishizawa and M. Pons, "Growth and doping modeling of SiC-CVD in a horizontal hot-wall reactor," *Chemical Vapor Deposition*, vol. 12, pp. 516-522, Aug 2006.
- [160] D. Carole, A. Vo-Ha, A. Thomas, M. Lazar, N. Thierry-Jebali, D. Tournier, *et al.*, "Study of the Nucleation of p-doped SiC in Selective Epitaxial Growth using VLS Transport," in *Silicon Carbide and Related Materials* vol. 740-742, ed, 2013, pp. 177-180.
- [161] N. Thierry-Jebali, M. Lazar, A. Vo-Ha, D. Carole, V. Soulière, F. Laariedh, *et al.*, "Electrical Characterization of PiN Diodes with p(+) layer Selectively Grown by VLS Transport," *Mater. Sci. Forum*, vol. Vols. 740-742, pp. p. 911-914, 2013.
- [162] M. Lazar, H. Vang, P. Brosselard, C. Raynaud, P. Cremillieu, J. L. Leclercq, *et al.*, "Deep SiC etching with RIE," *Superlattices and Microstructures*, vol. 40, pp. 388-392, 10// 2006.
- [163] M. Lazar, F. Enoch, F. Laariedh, D. Planson, and P. Brosselard, "Influence of the masking material and geometry on the 4H-SiC RIE etched surface state," in *Silicon Carbide and Related Materials 2010*. vol. 679-680, E. V. Monakhov, T. Hornos, and B. G. Svensson, Eds., ed Durnten-Zurich: Trans Tech Publications Ltd, 2011, pp. 477-+.
- [164] H. Cho, K. P. Lee, P. Leerungnawarat, S. N. G. Chu, F. Ren, S. J. Pearton, *et al.*, "High density plasma via hole etching in SiC," *Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films*, vol. 19, pp. 1878-1881, Jul-Aug 2001.
- [165] F. Simescu, D. Coiffard, M. Lazar, P. Brosselard, and D. Planson, "Study of trenching formation during SF6/O-2 reactive ion etching of 4H-SiC," *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, vol. 12, pp. 766-769, Mar 2010.
- [166] H. Koketsu, T. Hatayama, K. Amishima, H. Yano, and T. Fuyuki, "Control of Inclined Sidewall Angles of 4H-SiC Mesa and Trench Structures," in *Silicon Carbide and Related Materials 2010*. vol. 679-680, E. V. Monakhov, T. Hornos, and B. G. Svensson, Eds., ed Stafa-Zurich: Trans Tech Publications Ltd, 2011, pp. 485-488.
- [167] F. Laariedh, "Technologie d'intégration monolithique des JFET latéraux," Thèse de doctorat Génie électrique, INSA de Lyon, 2013.
- [168] H. Vang, S. Scharnhof, C. Raynaud, M. Lazar, G. Paques, and D. Planson, "Impact of RIE Etching on the Breakdown Voltage of 4H-SiC Mesa Diodes," in *Silicon Carbide and Related Materials 2007, Pts 1 and 2*. vol. 600-603, A. Suzuki, H. Okumura, T. Kimoto, T. Fuyuki, K.

- Fukuda, and S. Nishizawa, Eds., ed Stafa-Zurich: Trans Tech Publications Ltd, 2009, pp. 1011-1014.
- [169] M. R. Technology. (2017). *Commercial brochure of Photoresist series for UV lithography*, available from : <http://www.microresist.de/en/products/positive-photoresists/uv-lithography/ma-p-1200-0>.
- [170] A. Baudrant, F. Tardif, and C. Wyon, *Caractérisation et nettoyage du silicium : caractérisation physico-chimique et nettoyage par voie humide*, Hermes Science Publications 2003.
- [171] W. Kern and D. A. Puotinen, "Cleaning solution based on hydrogen peroxide for use in silicon semiconductor technology," *RCA Review*, vol. 31, p. 187, 1970.
- [172] K. Alassaad, F. Cauwet, D. Carole, V. Souliere, and G. Ferro, "Exploring SiC growth limitation of vapor-liquid-solid mechanism when using two different carbon precursors," in *Silicon Carbide and Related Materials 2012*. vol. 740-742, A. A. Lebedev, S. Y. Davydov, P. A. Ivanov, and M. E. Levinshtein, Eds., ed, 2013, pp. 323-326.
- [173] G. Nomarski, "Nouveau dispositif pour l'Observation en contraste de phase différentiel," *Journal De Physique Et Le Radium*, vol. 16, pp. S88-S88, 1955.
- [174] J. L. Martin and A. George, *Traité des matériaux. Volume 3, Caractérisation expérimentale des matériaux II : analyse par rayons X, électrons et neutrons*, 1998.
- [175] Veeco-Dektak-150. (2009). *Commercial brochure* : <http://ir.veeco.com/news-events/press-releases/press-release-details/2009/Veeco-Ships-500th-Dektak-150-Surface-Profiler/default.aspx>.
- [176] G. Binnig, C. F. Quate, and C. Gerber, "Atomic Force Microscopy," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 56, pp. 930-934, 1986.
- [177] J.-C. Rivoal and C. FRÉTIGNY, "Microscopie à force atomique (AFM)," *Techniques de l'ingénieur - Mesures tridimensionnelles et états de surface*, vol. base documentaire : TIB409DUO, 2005.
- [178] E. Darque-Ceretti, M. Aucouturier, and P. Lehuede, "Spectrométrie de masse d'ions secondaires : SIMS et ToF-SIMS Principes et appareillages," *Techniques de l'ingénieur Analyses de surface et de matériaux*, vol. base documentaire : TIB383DUO, 2014.
- [179] E. Darque-Ceretti, M. Aucouturier, and P. Lehuede, "Spectrométrie de masse d'ions secondaires : SIMS et ToF-SIMS Procédures d'analyse et performances," *Techniques de l'ingénieur Analyses de surface et de matériaux*, vol. base documentaire : TIB383DUO, 2015.
- [180] A. Vo-Ha, D. Carole, M. Lazar, D. Tournier, F. Cauwet, V. Soulière, *et al.*, "Understanding the growth of p-doped 4H-SiC layers using vapour-liquid-solid transport," *Thin Solid Films*, vol. Vol. 548, pp. p. 125-129, 2013.
- [181] S. Nishizawa and M. Pons, "Numerical modeling of SiC-CVD in a horizontal hot-wall reactor," *Microelectronic Engineering*, vol. 83, pp. 100-103, Jan 2006.
- [182] S. Sevil, M. Lazar, F. Cayrel, D. Carole, C. Brylinski, D. Planson, *et al.*, "Optimization of VLS Growth Process for 4H-SiC P/N Junctions " *Materials Science Forum*, vol. Vol. 858, pp. p. 205-208, 2016.
- [183] F. Mercier and S.-i. Nishizawa, "Solution growth of SiC from silicon melts: Influence of the alternative magnetic field on fluid dynamics," *Journal of Crystal Growth*, vol. 318, pp. 385-388, Mar 1 2011.
- [184] O. Chikova, K. V. Nikitin, and O. P. Moskovskikh, "Viscosity and electrical conductivity of liquid hypereutectic alloys Al-Si," *Acta Metallurgica Slovaca*, vol. 22, pp. 153-163, 2016.
- [185] S. Sevil, M. Lazar, D. Carole, C. Brylinski, D. Planson, G. Ferro, *et al.*, "Further optimization of VLS localized epitaxy for deeper 4H-SiC p-n junctions," *physica status solidi (a)*, p. 1600454, 2017.
- [186] F. Mercier, "Cubic silicon carbide crystal growth from high temperature solution," Thèse de doctorat Chimie des Matériaux Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG, 2009.
- [187] F. Durand and J. C. Duby, "Carbon solubility in solid and liquid silicon - A review with reference to eutectic equilibrium," *Journal of Phase Equilibria*, vol. 20, pp. 61-63, Feb 1999.

- [188] C. Hallin, F. Owman, P. Martensson, A. Ellison, A. Konstantinov, O. Kordina, *et al.*, "In situ substrate preparation for high-quality SiC chemical vapour deposition," *Journal of Crystal Growth*, vol. 181, pp. 241-253, Nov 1997.
- [189] F. Owman, C. Hallin, P. Martensson, and E. Janzen, "Removal of polishing-induced damage from 6H-SiC(0001) substrates by hydrogen etching," *Journal of Crystal Growth*, vol. 167, pp. 391-395, Sep 1996.
- [190] A. A. Burk and L. B. Rowland, "The role of excess silicon and in situ etching on 4H-SiC and 6H-SiC epitaxial layer morphology," *Journal of Crystal Growth*, vol. 167, pp. 586-595, Oct 1996.
- [191] S. Nakazawa, T. Kimoto, K. Hashimoto, and H. Matsunami, "High-purity 4H-SiC epitaxial growth by hot-wall chemical vapor deposition," *Journal of Crystal Growth*, vol. 237, pp. 1213-1218, Apr 2002.
- [192] C. Onneby and C. G. Pantano, "Silicon oxycarbide formation on SiC surfaces and at the SiC/SiO₂ interface," *Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films*, vol. 15, pp. 1597-1602, May-Jun 1997.
- [193] C. Jacquier, G. Ferro, M. Zielinski, E. K. Polychroniadis, A. Andreadou, J. Camassel, *et al.*, "Probing the effect of temperature on the incorporation of Al species in a SiC matrix," in *Physica Status Solidi C - Conferences and Critical Reviews, Vol 2, No 4*. vol. 2, M. Stutzmann, Ed., ed, 2005, pp. 1265-1268.
- [194] C. Jacquier, G. Ferro, M. Zielinski, E. K. Polychroniadis, A. Andreadou, J. Camassel, *et al.*, "Is the Al solubility limit in SiC temperature dependent or not?," in *Silicon Carbide and Related Materials 2004*. vol. 483, R. Nipoti, A. Poggi, and A. Scorzoni, Eds., ed, 2005, pp. 125-128.
- [195] J. H. Park and P. H. Holloway, "Effects of nickel and titanium thickness on nickel/titanium ohmic contacts to n-type silicon carbide," *Journal of Vacuum Science & Technology B*, vol. 23, pp. 486-494, Mar-Apr 2005.
- [196] F. Laariedh, M. Lazar, P. Cremillieu, J. L. Leclercq, and D. Planson, "Investigations on Ni-Ti-Al ohmic contacts obtained on p-type 4H-SiC," in *Heterosic & Wasmpe 2011*. vol. 711, D. Alquier, Ed., ed, 2012, pp. 169-173.
- [197] F. Laariedh, M. Lazar, P. Cremillieu, J. Penuelas, J. L. Leclercq, and D. Planson, "The role of nickel and titanium in the formation of ohmic contacts on p-type 4H-SiC," *Semiconductor Science and Technology*, vol. 28, p. 6, Apr 2013.
- [198] N. Thierry-Jebali, M. Lazar, A. Vo-Ha, D. Carole, V. Souliere, A. Henry, *et al.*, "Applications of Vapor-Liquid-Solid Selective Epitaxy of Highly p-type Doped 4H-SiC: PiN Diodes with Peripheral Protection and Improvement of Specific Contact Resistance of Ohmic Contacts," presented at the Materials Science Forum, 2014.
- [199] T. Marinova, A. KakanakovaGeorgieva, V. Krastev, R. Kakanakov, M. Neshev, L. Kassamakova, *et al.*, "Nickel based ohmic contacts on SiC," *Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology*, vol. 46, pp. 223-226, Apr 1997.
- [200] I. P. Nikitina, K. V. Vassilevski, N. G. Wright, A. B. Horsfall, A. G. O'Neill, and C. M. Johnson, "Formation and role of graphite and nickel silicide in nickel based ohmic contacts to n-type silicon carbide," *Journal of Applied Physics*, vol. 97, p. 7, Apr 2005.
- [201] L. M. Porter and R. F. Davis, "A CRITICAL-REVIEW OF OHMIC AND RECTIFYING CONTACTS FOR SILICON-CARBIDE," *Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology*, vol. 34, pp. 83-105, Nov 1995.
- [202] F. Roccaforte, A. Frazzetto, G. Greco, F. Giannazzo, P. Fiorenza, R. Lo Nigro, *et al.*, "Critical issues for interfaces to p-type SiC and GaN in power devices," *Applied Surface Science*, vol. 258, pp. 8324-8333, Aug 2012.
- [203] N. Thierry-Jebali, A. Vo-Ha, D. Carole, M. Lazar, G. Ferro, D. Planson, *et al.*, "Very low specific contact resistance measurements made on a highly p-type doped 4H-SiC layer selectively grown by vapor-liquid-solid transport," *Applied Physics Letters*, vol. Vol. 102, May 27 2013.
- [204] T. Abi-Tannous, M. Soueidan, G. Ferro, M. Lazar, B. Toury, M. F. Beaufort, *et al.*, "Parametric investigation of the formation of epitaxial Ti₃SiC₂ on 4H-SiC from Al-Ti annealing," *Applied Surface Science*, vol. 347, pp. 186-192, 20/04/2015 2015.

- [205] Roccaforte Fabrizio, LA VIA Francesco, and R. Vito, "Ohmic contacts to SiC," *International Journal of High Speed Electronics and Systems*, vol. 15, pp. 781-820, 2005.
- [206] J. Crofton, S. E. Mohny, J. R. Williams, and T. Isaacs-Smith, "Finding the optimum Al-Ti alloy composition for use as an ohmic contact to p-type SiC," *Solid-State Electronics*, vol. 46, pp. 109-113, Jan 2002.
- [207] B. J. Johnson and M. A. Capano, "Mechanism of ohmic behavior of Al/Ti contacts to p-type 4H-SiC after annealing," *Journal of Applied Physics*, vol. 95, pp. 5616-5620, May 2004.
- [208] N. Nordell, S. Savage, and A. Schoner, "Aluminium doped 6H SiC: CVD growth and formation of ohmic contacts," in *Silicon Carbide and Related Materials 1995*. vol. 142, S. Nakashima, H. Matsunami, S. Yoshida, and H. Harima, Eds., ed Bristol: IOP Publishing Ltd, 1996, pp. 573-576.
- [209] S. Sevil, L. Lalouat, M. Lazar, D. Carole, C. Brylinski, F. Jomard, *et al.*, "Very High Sustainable Forward Current Densities on 4H-SiC p-n Junctions formed by VLS localized epitaxy of heavily Al-doped p++ emitters," *Materials science forum* 2016.
- [210] J. r. m. Biscarrat, "Design, intégration technologique et caractérisation d'architectures de diodes JBS en carbure de silicium," Thèse de doctorat Électronique Université François Rabelais de Tours, 2015.

Conclusion générale

L'objectif applicatif de ces travaux de thèse s'inscrit dans un contexte de prise de conscience environnementale au niveau mondial, dont l'un des leviers d'action consiste en l'amélioration de l'efficacité énergétique des réseaux de distribution électrique. Pour parvenir à cet objectif, l'amélioration des briques technologiques intervenant dans la fabrication des composants SiC, qui sont au cœur des dernières générations de convertisseurs pour réseaux de distributions, est primordiale.

L'objet de cette thèse a été d'apporter une solution à l'un des verrous technologiques en développant une alternative innovante pour obtenir un dopage de type p localisé et profond du matériau 4H-SiC, sans avoir recours à la méthode classique par implantation ionique qui induit systématiquement une dégradation irréversible du matériau semiconducteur. La réponse proposée repose sur une méthode de dopage localisée non conventionnelle, basée sur un procédé original d'homoépitaxie de 4H-SiC dopée p par transport VLS. Pour cela, nous avons focalisé nos travaux de thèse sur l'obtention d'une épitaxie VLS localisée permettant la réalisation de jonctions p-n de haute qualité électrique en direct et en inverse, avec une profondeur de jonction de 1 μm et un niveau de dopage dans la gamme $[3 - 10] \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.

Au travers de ce manuscrit, nous avons débuté notre présentation en proposant un bref résumé des résultats antérieurs sur l'épitaxie de couches minces de SiC en configuration VLS, obtenus tout au long des presque 20 dernières années au LMI. Et plus spécifiquement, nous avons résumé les principales avancées acquises au cours des premières investigations de la croissance localisée de 4H-SiC dopé p par transport VLS. Partant, de ce bilan, notre démarche d'optimisation a procédé par étapes. Nous avons commencé par ce qui nous paraissait devoir être la première priorité, à savoir l'optimisation de la préparation des échantillons. Nous avons donc débuté notre étude en optimisant le processus de fabrication des échantillons préalables à l'épitaxie VLS, notamment au niveau de la gravure des cuvettes et du nettoyage de la surface avant croissance. Un travail important a été réalisé sur le développement d'un masque de gravure en résine, suivi de la mise au point d'une recette de gravure par ICP des caissons, avec un état de surface des fonds de gravure compatible, par la suite, avec une reprise d'épitaxie par transport VLS. Avec notre procédé de préparation optimisé, nous n'avons plus détecté de défauts attribuables à la préparation des échantillons avant croissance.

Une fois le procédé de fabrication des échantillons optimisé, nous nous sommes consacrés à l'étude de l'influence des paramètres expérimentaux sur les mécanismes de croissance VLS, et nous avons étudié leur corrélation afin d'en maîtriser la qualité et l'épaisseur des couches synthétisées.

Nos travaux ont permis d'apporter une progression de la connaissance significative par rapport à l'état de l'art antérieur de la croissance VLS de SiC de type p⁺⁺ à partir d'une phase liquide Al-Si. L'influence de plusieurs des multiples paramètres gouvernant la croissance a été étudiée en détail.

Dans les cas les plus favorables, il a été possible de démontrer le remplissage quasiment complet d'une cuvette de profondeur 1 μm avec une morphologie de surface optimale, caractéristique d'un régime de croissance cristalline régulier et homogène.

La dépendance des résultats de croissance avec la technique de dépôt du Silicium pour l'empilement Al-Si a été, dans l'ordre logique d'intervention des paramètres, une première surprise dans une étude qui n'en a pas manqué. Tous nos meilleurs résultats ont été obtenus avec du Silicium déposé par évaporation ou par CVD. L'origine des comportements observés reste encore à élucider.

La très forte influence de la position du suscepteur dans le solénoïde inducteur pour une même température de suscepteur mesurée, a constitué une seconde surprise. Elle a nécessité une optimisation spécifique. Elle a aussi commencé à laisser supposer une influence directe de l'induction radiofréquence dans la phase liquide métallique Al-Si au cours du processus VLS.

La troisième surprise concerne les différences considérables en épaisseur de SiC déposé pour les cuvettes de diamètres différents d'un même échantillon ayant subi une épitaxie VLS. Systématiquement, l'épaisseur déposée croît de manière monotone avec le diamètre de la cuvette.

Du fait du très fort rapport entre diamètre de cuvette et épaisseur de phase liquide, cette tendance s'explique très mal par des mécanismes classiques de formation de bourrelets liquides en bordure de cuvette. Nous n'avons pas trouvé d'explications autres que celles qui font intervenir un amincissement du film liquide sous l'effet de force centrifuges et/ou des mécanismes de convection ayant pour origine une induction radiofréquence dans la phase liquide Al-Si. Un tel amincissement peut différer selon la valeur du rapport surface/périphérie de la cuvette, donc en fonction du diamètre de celle-ci.

Le comportement de la variation des épaisseurs en fonction du diamètre de cuvette s'est révélé subir des évolutions extrêmement complexes en fonction des paramètres de pilotage de la croissance : température, composition de phase la gazeuse, volume et composition de la phase liquide. Aucune tendance simple ne s'est dégagée, et souvent les différences sont étagées, mais jamais selon une loi simple. Notons qu'au stade actuel, c'est sur les grandes cuvettes que le plus fort remplissage a été obtenu alors même que, dans l'objectif de réalisation de structures périphériques, les structures à remplir de manière prioritaire seraient des anneaux de garde de faible largeur, pour lesquels on imagine que le taux de remplissage s'approcherait plutôt de celui de très petites cuvettes. Nos résultats actuels seraient donc plus directement applicables à la réalisation de diodes p-n qu'à celles d'anneaux de garde pour redresseurs Schottky.

Alors que les meilleurs résultats antérieurs avaient été obtenus sous Argon, c'est sous Hydrogène que nous avons réalisé les meilleurs compromis entre épaisseur déposée et morphologie de surface optimale. Notons que, pour des raisons techniques, nous n'avons pas pu tester des croissances sous Argon à très faible flux de propane et qu'il s'agit là d'une voie encore à explorer. En effet, les défauts que nous avons observés sous Argon peuvent être dus aux trop fortes vitesses de croissance enregistrées. Notons également que, sous Argon, nous n'avons pas observé le phénomène de réattaque du SiC aux fortes durées de croissance. Cette différence de comportement tend à incriminer l'élément Hydrogène dans ce phénomène de réattaque.

Ce phénomène de réattaque a constitué la quatrième surprise majeure de notre étude. Cette réattaque semble se produire alors même que le Silicium de la phase liquide n'est pas épuisé. L'instant de basculement du régime de croissance vers le régime de réattaque dépend de tous les paramètres de pilotage déjà listés. Et cette dépendance ne répond, elle aussi, à aucune loi de tendance simple. En particulier, l'épaisseur déposée ne croît pas de manière monotone avec la quantité de Silicium disponible dans la phase liquide. Il y a une épaisseur optimale, à ne pas dépasser. L'impact de l' H_2 dans cette réattaque pourrait être limité soit en limitant son débit en fin de croissance, soit en ajoutant une proportion en Argon dans le mélange gazeux. Si on imagine une induction électromagnétique dans la phase liquide, on se rend compte rapidement qu'un très grand nombre de paramètres peuvent faire varier les caractéristiques physico-chimiques de cette phase liquide, en particulier sa conductivité électrique et sa viscosité. En ce qui concerne la morphologie de surface, nous considérons que nos travaux ont atteint les objectifs définis et que les systèmes de marches homogènes et réguliers obtenus de manière reproductibles dans une large gamme de paramètres sont une indication claire d'un processus de croissance épitaxiale VLS sain et stable.

Nos travaux, initialement menés dans une perspective d'optimisation finalisée de procédé d'épitaxie pour la réalisation de jonctions de haute qualité électrique ont en fait soulevé une masse considérable de questions fondamentales relevant à la fois de la croissance cristalline et aussi de la magnéto-hydrodynamique dans la phase liquide, questions dont l'étude dépasse très largement le cadre sur le plan théorique défini pour la thèse et les moyens disponibles pour tenter d'y apporter des réponses étayées. Il y a matière pour plusieurs thèses ultérieures pour qui chercherait à modéliser nos croissances et à en expliquer les résultats.

Pour une éventuelle suite à ces travaux, dans la perspective d'aboutir à un procédé générique, reproductible et pas trop dépendant de la géométrie du réacteur, il nous semble qu'il serait préférable d'essayer un système de chauffage sans radiofréquence. On s'attend alors à devoir travailler avec des films liquides plus épais certes, avec moins de convections, mais peut-être plus reproductibles et moins sensibles aux multiples variations paramétriques. Comme perspective d'étude, on peut mentionner l'étude de l'influence de la géométrie des flancs de gravure, en particulier leur inclinaison.

Enfin, nous avons terminé nos investigations en nous intéressant aux propriétés électriques des jonctions p-n élaborées par épitaxie VLS. Les résultats obtenus au cours de cette partie de l'étude représentent des avancées significatives en termes de caractéristiques électriques, ouvrant la voie à des améliorations potentielles au niveau des performances des composants SiC en électronique de puissance. À noter également qu'en termes de procédé technologique, ces résultats ont été obtenus avec une température de croissance aussi basse que $1100\text{ }^\circ\text{C}$, ce qui, au niveau industriel peut amener à une triple économie, à la fois sur le coût d'acquisition du réacteur utilisé pour le dopage, sur son coût de fonctionnement, et sur sa consommation énergétique.

Des dispositifs ont été caractérisés électriquement et les résultats obtenus ont été comparés aux résultats issus de précédents travaux sur la croissance VLS, ainsi qu'à ce qui se fait de façon analogue dans la littérature avec d'autres techniques de dopage, afin d'évaluer la progression amenée par les jonctions p-n à anodes p^+ réalisées par croissance VLS localisée.

Les diodes p-n confectionnées à partir des couches VLS optimisées illustrent les progrès réalisés dans la maîtrise du procédé VLS pour la synthèse de couches minces localisées et fortement dopées p de 4H-SiC. Ce qui permet à terme d'entrevoir de belles perspectives de progrès pour la filière SiC.

Annexe 1 : Justification de la tendance spontanée d'évolution centrifuge de la phase liquide sous l'effet des forces électromagnétiques induites

La situation de départ que nous considérons est celle d'un des disques de phase liquide dans lesquels s'effectue la croissance VLS, représenté par un disque mince de phase liquide électriquement conductrice exposé à un champ magnétique B_0 variable, dont nous supposons la variation temporelle sinusoïdale. Pour pouvoir effectuer des calculs estimatifs simples, et tenter d'en déduire des conclusions qualitatives, on supposera que ce champ initial B_0 est homogène dans l'espace. Ce champ magnétique variable B_0 induit un champ électrique E_θ orthogonal au champ magnétique local.

Dans un milieu conducteur, ce champ électrique induit des courants. Ce sont les Courants de Foucault. La loi de Lenz nous indique que ces courants génèrent un contre-champ magnétique qui intervient en rétroaction négative par rapport au champ B_0 . L'évolution spontanée de la phase liquide correspond à celle qui va minimiser l'énergie globale de l'ensemble du système. En l'occurrence, l'effet différentiel le plus important que peut avoir cette évolution est de minimiser l'énergie magnétique globale dont la densité locale Ξ est gouvernée par le champ local B par l'expression classique $\Xi = (1/2) \cdot (B^2/\mu)$, la perméabilité magnétique restant partout très proche de celle du vide dans le système que nous considérons.

Pour déterminer le sens de l'évolution prévisible, nous allons considérer le cas extrême où la phase liquide se regrouperait sous la forme d'un anneau de surface de section S , fortement localisé autour d'un cercle de rayon r , avec un volume de liquide $V \sim 2 \cdot \pi \cdot r \cdot S$ constant car le liquide est presque incompressible. Nous avons donc une dépendance du type $S = (1/2\pi) \cdot V \cdot r^{-1}$. Nous supposons aussi que les dimensions de la section sont très inférieures à r . Dans ce cas, la force électromotrice U générée dans l'anneau, $U = -d\Phi/dt$, sera proportionnelle à r^2 car la surface de cœur Σ dans laquelle est induit le champ magnétique est proche de $\pi \cdot r^2$, et que les autres facteurs intervenant dans le calcul du flux ne dépendent pas de r . L'amplitude du champ électrique orthoradial E_θ sera proche de $U/2\pi \cdot r$. Elle varie donc comme r^1 , de même que la densité de courant $j = \sigma \cdot E_\theta$.

Il est remarquable de constater qu'en première approximation, le courant de Foucault dans l'anneau, qui correspond au produit $j \times S$, va être indépendant de r . La question est maintenant d'évaluer la dépendance de l'énergie magnétique globale par rapport à r . Cette énergie sera d'autant plus faible que le champ magnétique rétroactif émis par la boucle de Courant de Foucault sera intense.

Pour ce qui concerne le champ lointain, émis, par la boucle à des distances très supérieures à r , il est proportionnel au moment magnétique \mathcal{M} de la boucle, dont la valeur est proche du produit $I \times \Sigma$, et il varie donc comme r^2 . En ce qui concerne le champ proche, il est connu que l'inductance d'une spire augmente avec son rayon, et donc le flux du champ émis pour une valeur donnée du courant qui circule dans la spire. Il est plausible que la contribution du champ proche à la réduction rétroactive du champ magnétique total va augmenter avec r , mais selon une loi de variation complexe, que seule une simulation permettrait d'établir.

Globalement, le champ magnétique rétroactif issu de la spire va donc être d'autant plus important que le rayon r de la spire est grand. Il en résulte donc une tendance qualitative pour la phase liquide à se regrouper sous la forme d'un anneau de grand diamètre plutôt qu'à rester sous sa forme initiale de disque mince de grande surface. Cette tendance va cependant être contrecarrée par la force de Lorentz centripète qui s'exerce sur l'anneau de courant. Pour une boucle où circule un courant I , cette force est proportionnelle au périmètre de la boucle. Elle varie donc comme r .

Pour une situation d'induction électromagnétique donnée (amplitude et fréquence du champ délivré par le solénoïde inducteur), c'est vraisemblablement l'équilibre de ces forces centrifuges et centripètes qui va déterminer le rayon d'équilibre de l'anneau. Aux petits rayons, la force centripète est faible et la force centrifuge varie asymptotiquement comme r^2 (champ lointain dominant). Aux forts rayons, c'est la force centrifuge qui varie lentement avec r alors que la force centripète est proportionnelle à r en tendance.

Il est frustrant de ne pas pouvoir aller au-delà de ces quelques considérations qualitatives sur un phénomène qui s'est révélé exercer une influence aussi majeure sur la croissance VLS, mais, d'un autre côté, il est facile d'imaginer qu'il faudrait un travail de thèse complet en complément de celui-ci pour modéliser le seul aspect de l'évolution de la forme de la phase liquide soumise aux forces électromagnétiques, et ce travail supplémentaire était totalement hors de portée des moyens disponibles sur ce sujet. Il aurait demandé la mobilisation de compétences spécialisées et entraînées, assistées par des logiciels lourds et des moyens de calculs importants.

La conclusion très pragmatique, que l'on peut énoncer sur les phénomènes d'induction dans la phase liquide qui ont affecté nos croissances, est que, pour toute exploitation ultérieure dans la perspective de la définition d'un procédé de croissance contrôlable, reproductible, et extensible en échelle spatiale, il paraît prudent d'éviter un chauffage par induction radiofréquence, ou tout au moins, si on garde ce type de chauffage pour des raisons pratiques, d'interposer un écran électromagnétique entre le solénoïde inducteur et les phases liquides.

Annexe 2 : Appareillage de caractérisation électrique

Pour étudier le comportement électrique de nos jonctions p-n élaborées par épitaxie VLS localisée, nous avons effectué des mesures Courant-Tension (I-V), sous pointes, en mode statique, à température ambiante. Ces mesures sont des caractérisations électriques qui permettent de déterminer les principales caractéristiques des composants comme : la tension de seuil en direct, la tension de claquage et le courant de fuite en polarisation inverse.

La caractérisation des composants a été réalisée au laboratoire AMPÈRE, avec la station sous pointes « Signatone S-1160 ». Les mesures (I-V) ont été effectuées à l'aide des unités de source et de mesure (SMU) Keithley 2636 et 2410. La SMU 2410 nous permet de polariser en inverse jusqu'à - 1100 V et jusqu'à 1 A en direct. La valeur minimale des courants de fuite mesurables en inverse est de l'ordre de 100 pA. La SMU 2636 est limitée à - 200 V en inverse, mais elle permet en revanche la mesure de courants de fuites de l'ordre de 1 pA, et en direct, nous pouvons mesurer une dizaine d'ampères. Tous les appareils sont pilotés par ordinateur grâce à un logiciel spécifique qui assure la récupération des résultats de mesures. Une photographie de la table sous pointe utilisée lors de nos caractérisations est présentée sur [Figure a](#) ci-dessous :



***Figure a : Photographie du banc de caractérisation électrique utilisé :
Station sous pointe Signatone S1160***

Dans la pratique, l'échantillon à caractériser est placé sur un porte échantillon conducteur relié à une pompe qui vient aspirer l'échantillon pour un meilleur contact avec le porte échantillon, et limite ainsi les causes de vibration durant les mesures. Cette station sous pointe permet également de réaliser des mesures en température. Le contact électrique sur la face avant de l'échantillon est assuré par des pointes métalliques en carbure de tungstène qui peuvent être déplacées avec précision à la surface de l'échantillon pour caractériser spécifiquement chaque diode. Pour les propriétés électriques en direct et en inverse, les diodes ont été principalement caractérisées avec une tension de polarisation variant de - 5 V à + 8 V.