

## Introduction

Pendant plus d'un siècle, les utilisations industrielles du carbone de silicium (plus communément appelé carborundum) se sont limitées à l'exploitation de ses propriétés mécaniques exceptionnelles (dureté) pour la réalisation de poudres abrasives et à l'exploitation de sa résistance à la température et aux agents chimiques corrosifs pour la réalisation de céramiques de revêtement. Pendant ce temps, et en dépit de très fortes potentialités, son utilisation en tant que matériau semi-conducteur ne s'est jamais vraiment développée. La principale raison était la qualité extrêmement médiocre des matériaux obtenus, tant du point de vue structural que de celui de la pureté chimique résiduelle (< 99 %). Cette situation a perduré jusqu'au début des années 1960. C'est, en effet, à partir du milieu des années 1950 que, sous l'impulsion des groupes militaires et spatiaux, les recherches qui visaient à la mise au point d'une future filière électronique SiC (et qui pendant longtemps avaient été tenues pour purement académiques) se sont fortement accentuées. Elles avaient clairement pour objectif de répondre à une demande stratégique de nouveaux composants, pour la réalisation desquels les filières classiques « silicium » et

« arséniure de gallium » n'étaient pas utilisables. C'était (et c'est toujours) le cas dans le domaine des hautes températures ou des hautes fréquences lorsqu'il s'agit de délivrer de très fortes puissances et dans le domaine des composants destinés à fonctionner en milieu hostile (espace, environnement nucléaire, etc.). Bien que largement initiées dans l'ancienne URSS, le leadership des recherches est vite passé aux États-Unis sous l'impulsion, en particulier, de la NASA (National Aeronautics and Space Administration) et de gros laboratoires de recherche industriels comme le Centre de Recherche Westinghouse (et maintenant de Northrop Grumman Research and Technology Center). Ces efforts ont été rapidement relayés par les laboratoires universitaires (comme l'Université de Pittsburgh, l'Université de Caroline du Nord, etc.) et, à partir des années 1990, par des sociétés privées (comme Cree Research Inc.). Fin 1997-début 1998, le développement d'une filière « Électronique de puissance SiC » est en bonne voie. Un premier niveau de commercialisation a été atteint et on peut trouver, sur le marché des substrats, des couches épitaxiées et quelques composants élémentaires.

Pour briser ce monopole de fait américain, des efforts de recherche importants ont été consentis en Europe et au Japon. Ils ont souvent été impulsés soit par de grands groupes

industriels (comme Daimler-Benz, Toyota, Nippon Steel ou Matsushita) travaillant seuls, soit par des industriels travaillant en collaboration étroite avec une (ou plusieurs) université(s). C'est le cas de ABB avec l'Université de Linköping, en Suède, ou de Siemens avec l'Université de Erlangen-Nürnberg, en Allemagne. En France, l'activité SiC a longtemps été limitée. On citera néanmoins les efforts importants faits au LETI-CEA, à Grenoble, et l'intérêt manifesté par quelques grands groupes industriels (comme Thomson-LCR, SGS-Thomson, Schneider, Schlumberger et plus récemment Sextant Avionique). Enfin, dans le domaine public, outre le soutien accordé par les organismes et ministères à diverses actions en cours, on notera que le Groupement de Recherche du CNRS « Semi-conducteurs à large bande interdite » s'est donné pour objectif de coordonner l'activité des différentes équipes universitaires ou CNRS travaillant sur ce sujet.

En pratique, des progrès importants restent à faire. Ils concernent, à la fois, l'élaboration des substrats, les contacts (surtout pour les applications haute température), la passivation (en particulier pour les applications de redressement

très haute tension où il est nécessaire d'éviter la formation d'arcs électriques à l'extérieur de la jonction) et enfin, d'une façon générale, l'encapsulation (parce qu'il n'existe pas de boîtiers spécifiques adaptés aux conditions de fonctionnement visées). On sait, par contre, relativement bien contrôler la technologie des dépôts en couches minces (épitaxie) et les technologies de dopage sélectif (dopage in-situ ou dopage par implantation ionique). On peut contrôler, de façon reproductible, la concentration de porteurs dans plusieurs couches monocristallines successives et, ainsi, poursuivre le développement d'une filière autonome de réalisation de composants. La filière SiC apparaît comme le développement naturel des filières silicium et arséniure de gallium. C'est la solution idéale pour réaliser des capteurs ou des composants appelés à fonctionner à très haute température ainsi que des composants de puissance. Les enjeux économiques sont clairement identifiés et on estime que, dans les années à venir, le carbure de silicium devrait progressivement remplacer le silicium pour de nombreux composants de puissance devant fonctionner au-delà de 1 000 V.

## 1. Matériau SiC

La possibilité de synthétiser sous forme stoechiométrique le composé binaire SiC a été avancée, dès 1824, par Jöns Jakob Berzelius.

Cet auteur suggérait l'existence entre le silicium et le carbone, d'une liaison chimique stable, partiellement ionique, différente des liaisons covalentes rencontrées dans le silicium monocristallin et dans le diamant. Ce n'est cependant qu'à partir de 1891, qu'un procédé de fabrication industrielle de SiC a pu être mis au point par Eugène G. Acheson en Pennsylvanie. La méthode utilisée consistait à faire passer une décharge électrique dans un mélange de poudres de carbone et de silice. Elle est toujours utilisée pour la synthèse des poudres abrasives et donne un mélange de blocs (roches artificielles) de SiC de mauvaise pureté chimique, mais relativement monocristallines.

C'est en étudiant les cristaux directement produits par E. G. Acheson que B. W. Frazier découvrit, en 1893, qu'il existait, à la température ambiante, plusieurs formes stables de SiC (polytypes) dont chacune était caractérisée par une forme différente d'empilement atomique. Ce phénomène constitue toujours la grande originalité du SiC.

### 1.1 Le polytypisme de SiC

Le terme carbure de silicium (ou carborundum) est un terme générique qui recouvre toutes les formes stoechiométriques de carbone et silicium existant en phase solide. En pratique, il en existe plusieurs dizaines et on peut toutes les décrire en partant d'un empilement de  $N$  bicouches élémentaires SiC constituant chacune un plan hexagonal compact. Un **polytype** déterminé comprendra  $N$  bicouches (plans) et ne différera des autres polytypes que par le détail de la séquence d'empilement des  $N$  plans successifs (figure 1).

Dans chaque plan, les atomes de silicium (de carbone) se trouvent au centre d'un tétraèdre formé par leur partenaire intercouche et par trois atomes de carbone (de silicium) situés en position de premiers voisins dans la couche (inférieure ou supérieure) immédiatement adjacente. Seule la position relative des deuxièmes voisins, correspondant aux modes d'empilement de deux plans hexagonaux compacts successifs, peut changer. La symétrie totale du cristal dépendra donc, au travers de ces différences d'empilement, des  $N$  bicouches successives qui constituent la cellule unitaire. On utilise généralement pour la représenter la notation de Ramsdell «  $NX$  » (où  $N$  est le nombre de bicouches de la cellule et  $X = C, H$  ou  $R$  précise sa symétrie : cubique, hexagonale ou rhomboédrique). En fait, cette notation est très largement incomplète. En effet, puisque deux plans compacts peuvent se positionner selon

deux arrangements distincts (B ou C) par rapport au plan de référence (plan A), il est nécessaire de préciser le détail de la séquence d'empilement (AB/AB/... ou ABC/ABC/... ou autre...) pour connaître exactement la structure cristallographique propre à chacun des polytypes. Au total plus de 170 polytypes ont été identifiés et, parmi ceux ci, quatre ou cinq seulement présentent un intérêt pour les applications micro-électroniques. Ce sont ceux qui ont été le plus étudiés :

- 2H-SiC pour le polytype wurtzite (de symétrie identique à celle de GaN) ;
- 3C-SiC pour le polytype cubique ou *b*-SiC (de symétrie identique à celle de GaAs) ;
- 4H-SiC et 6H-SiC pour les deux matériaux à structure hexagonale les plus considérés, improprement appelés *a*-SiC.

## 1.2 Propriétés physiques

### 1.2.1 Caractéristiques communes

Bien que de structure cristallographique différente, tous les polytypes connus de SiC présentent des propriétés physiques communes.

Elles proviennent de la spécificité de la liaison chimique Si-C qui, microscopiquement, régit la plupart des propriétés mécaniques et thermiques ainsi que la forte résistance aux agents corrosifs. Par exemple, la dureté bien connue du carborundum (c'est-à-dire en gros et de façon indifférenciée de toutes les formes communes de carbure de silicium, quel que soit le détail de la constitution de leur cellule unitaire), provient directement de la faible valeur des distances interatomiques dans la liaison Si-C ( $\gg 0,194$  nm), à comparer avec 0,234 nm pour silicium et 0,154 nm pour le diamant. Pour la même raison, la conductivité thermique de SiC est très largement supérieure à celle du silicium ou de l'arséniure de gallium. En pratique, elle est de l'ordre de grandeur de celle du cuivre.

### 1.2.2 Propriétés électroniques

Contrairement aux propriétés mécaniques qui sont surtout fonction de l'énergie de cohésion du matériau, on observe d'un polytype à l'autre, des différences notables de propriétés électroniques. En particulier, la largeur de bande interdite varie de 2,3 à 3,3 eV, en passant de la forme cubique 3C-SiC à la forme wurtzite 2H-SiC. On définit donc, souvent, une loi d'échelle dans laquelle la largeur de bande interdite est directement proportionnelle au pourcentage d'hexagonalité (c'est-à-dire en fait au pourcentage de successions de bicouches non alternées ABA, BAB, ACA, etc. dans la cellule unitaire (figure 1)). Dans ce schéma, plus la structure cristalline s'éloigne de la structure cubique pour se rapprocher de la structure hexagonale 2H-SiC (où n'existent que des empilements ABA, c'est-à-dire 100 % d'hexagonalité) plus la largeur de bande interdite augmente. Dans le tableau 2, nous rappelons quelques caractéristiques importantes des différents matériaux SiC avec, à titre de comparaison, celles de silicium, de GaAs, de GaN et du diamant. À la lecture de ce tableau, on notera particulièrement la valeur élevée du champ de claquage. C'est cette particularité qui, conjuguée avec une bonne conductivité thermique, fait de SiC un excellent candidat pour la réalisation de composants de puissance [1].

Cette aptitude générale de SiC à dissiper de grandes puissances électriques se retrouve directement si on considère le facteur de mérite de Johnson [2] (JFM) (Johnson Figure Merit). Normalisé par rapport à la valeur du silicium, il est de » 5 pour GaAs et 500 pour SiC.

**Tableau 1 – Notation de Ramsdell utilisée pour les principaux polytypes de carbure de silicium et séquences d'empilement correspondantes**

| Notation de Ramsdell | Polytypes              | Séquences d'empilement |
|----------------------|------------------------|------------------------|
| 2H                   | Wurtzite               | AB/AB/...              |
| 3C                   | $\beta$ -SiC ou blende | ABC/ABC/...            |
| 4H                   | $\alpha$ -SiC          | ABAC/ABAC/...          |
| 6H                   | $\alpha$ -SiC          | ABCACB/ABC...          |
| 15R                  | $\alpha$ -SiC          | ABCBACABACBCACB/AB...  |

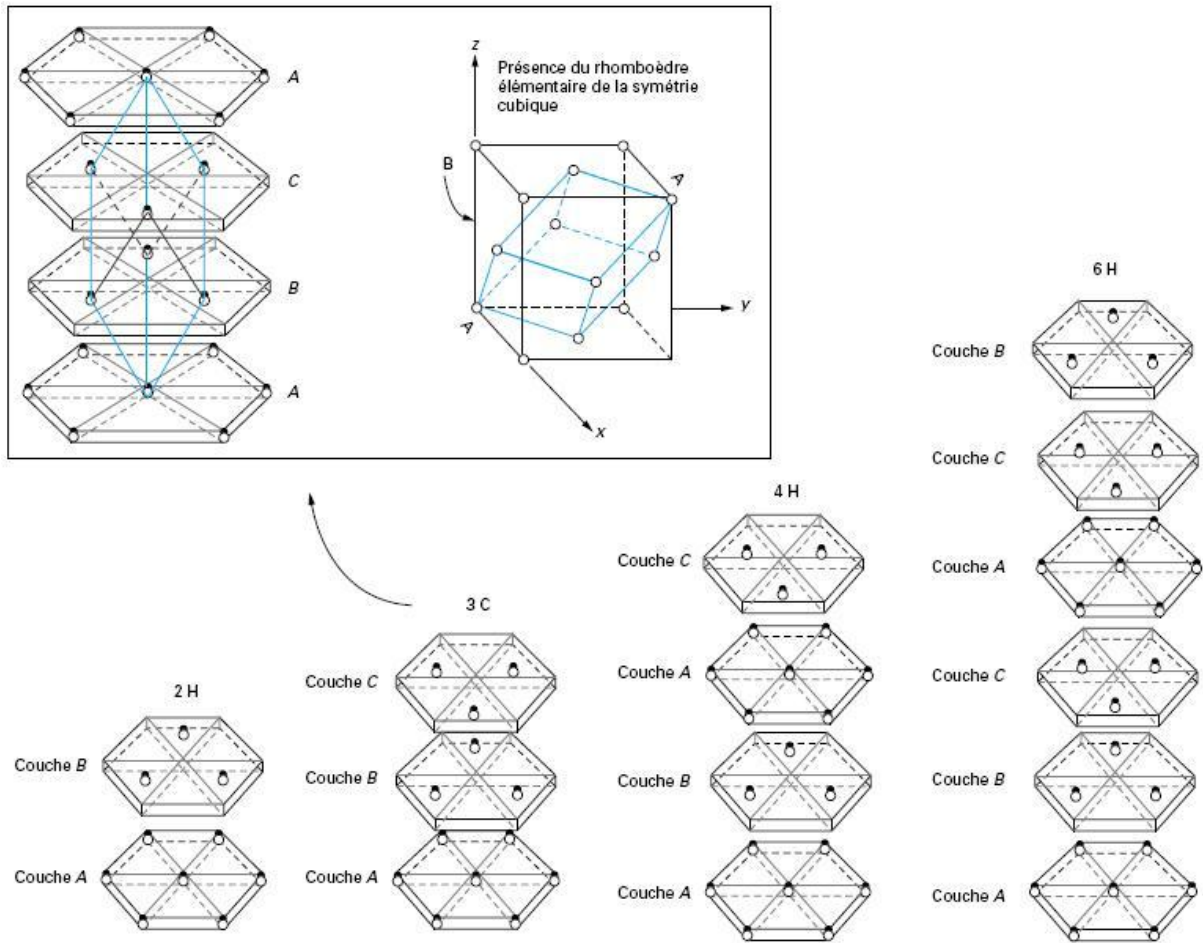


Figure II-1 : Différents types d'empilement des N plans successifs

Le **facteur de mérite de Johnson** (JFM) évalue les performances ultimes qu'il est possible de réaliser, en utilisant un matériau déterminé, en termes de temps de transit des électrons et de tenue en tension. En aucun cas, il ne prend en compte l'état de la technologie.

Appelons  $L$  la distance qu'aura à parcourir un électron dans la zone de champ électrique. Le temps de transit minimal sera défini par :

$$t_{\min} = L / v_{\text{sat}}$$

où  $v_{\text{sat}}$  est la vitesse maximale de transport des électrons. La tension maximale  $V_{\text{max}}$ , qu'il est possible de supporter dans la même zone de champ, est définie par :

$$V_{\text{max}} = E_{\text{c}}L$$

où  $E_{\text{c}}$  est le champ de claquage du matériau. Les performances ultimes que permettront le matériau considéré, en terme de produit « tenue en tension x fréquence », seront donc proportionnelles au produit :

$$E_{\text{c}}v_{\text{sat}}/2p$$



Une expression similaire est obtenue facilement pour le produit « courant x fréquence » de telle façon que le produit de la puissance maximale délivrée par la « fréquence carrée » apparaît comme proportionnel à  $(E_{c_{vsat}})^2$ . C'est un facteur qui ne dépend que des propriétés fondamentales du matériau.

**Tableau 2 – Caractéristiques importantes des différents matériaux SiC avec, à titre de comparaison, celles du silicium, de GaAs, de GaN et du diamant**

| Matériaux | $E_g$ (eV) | $\mu_n$ ( $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) | $\mu_p$ ( $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) | $v_{sat}$ ( $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ ) | $E_c$ ( $\text{V} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) | $\lambda$ ( $\text{W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) | $\epsilon_r$ |
|-----------|------------|---|---|---|---|---|--------------|
| Si        | 1,12       | 1 400   | 600   | $10^7$  | $3,7 \cdot 10^6$                          | 1,35  | 11,8         |
| GaAs      | 1,4        | 8 500   | 400   | $2 \cdot 10^7$                                | $4 \cdot 10^6$                            | 0,45  | 12,8         |
| 3C-SiC    | 2,2        | 900   | 40  | $2,5 \cdot 10^7$                              | $1,5 \cdot 10^6$                          | 3 à 5   | 9,66         |
| 6H-SiC    | 2,9        | 370   | 90  | $2 \cdot 10^7$                                | $2,2 \cdot 10^6$                          | 5 à 7   | 9,7          |
| 4H-SiC    | 3,26       | 700   | 115   | $2 \cdot 10^7$                                | $2 \cdot 10^6$                            | 5 à 7   | 10           |
| GaN       | 3,3        | 400   |   | $2 \cdot 10^7$                                | $1,4 \cdot 10^6$                          | 1   | 9,5          |
| C         | 5,6        |   |   | $3 \cdot 10^7$                                | $7,5 \cdot 10^6$                          | 14  | 5,7          |

$E_g$  : bande interdite ;  
 $\mu_n, \mu_p$  : mobilité des électrons et des trous à 300 K ;  
 $v_{sat}$  : vitesse limite des électrons ;  
 $E_c$  : champ électrique de claquage ;  
 $\lambda$  : conductivité thermique ;  
 $\epsilon_r$  : permittivité relative.

### 1.3. Technologie de mise en œuvre :

#### 1.3.1 Substrats

Le besoin de réaliser, de façon industrielle, des composants à base de SiC a conduit très rapidement de nombreux utilisateurs potentiels à intensifier leurs efforts pour essayer de produire (en interne) des substrats de qualité « électronique ». Dans ce cadre, le but minimal à atteindre est un diamètre de 50 mm ( $\gg 2^2$ ) et une densité moyenne de macrodéfauts (micropipes) inférieure à 0,1 par  $\text{cm}^2$ .

Outre les groupes précédemment cités (par exemple, Northrop Grumman et Cree Research Inc. aux États-Unis, Toyota et Nippon Steel au Japon, Siemens en Allemagne), on trouve dans ce domaine, Epitronics aux États-Unis, Okmetic en Finlande et, plus récemment, SiCrystal en Allemagne. En fait, le plus souvent, la production n'est pas disponible. C'est le cas par exemple de Westinghouse ou Siemens où elle est totalement utilisée en interne, aucune plaquette n'étant mise sur le marché. Seul, depuis 1991, Cree Research Inc. a été en mesure de fournir commercialement des substrats. Bien que très imparfaits, ils ont permis de réaliser l'essentiel des démonstrateurs nécessaires au développement de la filière.

##### 1.3.1.1 Cristallogenèse

Historiquement, c'est J. A. Lely qui, en 1955, a proposé la première méthode de fabrication de monocristaux de SiC de pureté électronique. De la poudre de SiC est chauffée à  $\gg 2\ 300\ ^\circ\text{C}$

dans un réacteur en graphite. Elle se sublime et donne un mélange de vapeurs de Si, de C, de Si<sub>2</sub>C et SiC<sub>2</sub>. Ces vapeurs se condensent spontanément sur les parois du réacteur où elles cristallisent sous forme de cristaux de SiC (relativement purs et, essentiellement, de variété 6H). C'est cette découverte qui a été à l'origine de l'activité de recherche intense développée en Union Soviétique à partir des années 1960. Le manque de reproductibilité du procédé, la petite taille (quelques cm<sup>2</sup>) des cristaux obtenus et l'impossibilité de contrôler efficacement le dopage résiduel (N<sup>+</sup>) ont cependant très fortement limité les possibilités d'applications. Ce n'est qu'à partir de 1978 que des progrès vraiment significatifs ont pu être réalisés. L'idée initiale est simple, et le mérite de sa mise

en oeuvre en revient à Yu. M. Tairov et V. F. Tsetkov [3]. Ces auteurs ont simplement introduit un germe dans le procédé Lely. Ils ont ainsi pu faire croître de larges boules, ne contenant qu'un seul polytype dont la nature était définie par le germe. En utilisant cette méthode, dite méthode de Lely modifiée (MLM), il est devenu possible de faire croître de véritables monocristaux, de façon contrôlée. Une authentique industrie des substrats était née. Début 1998, quel que soit le fabricant, tous les lingots (commercialisés ou non) sont produits de cette façon. De plus, l'objectif d'un diamètre commercial de 75 mm est pratiquement atteint. En effet, non seulement Cree Research Inc. a commencé à mettre sur le marché des substrats de 50 mm de polytype 4H et 6H mais, sous la pression des utilisateurs, la même société vient d'annoncer la fabrication de substrats prototypes de 75 mm de diamètre.

La **méthode de Lely modifiée** (MLM) permet de contourner la difficulté pratique de réalisation d'un bain fondu stoechiométrique de silicium et de carbone en utilisant des conditions accessibles de température et de pression. En effet, pour réaliser un tel bain, il faudrait typiquement, » 105 atmosphères et 3 200 °C. Bien que des conditions de croissance de ce type soient comparables à celles mises en oeuvre pour effectuer la synthèse du diamant, leur application industrielle à la réalisation de lingots de 50 à 100 mm de diamètre est difficilement envisageable. La méthode de Lely modifiée permet de pallier cette difficulté. C'est une méthode de transport en phase vapeur dans laquelle une poudre de SiC (matériau source) est sublimée à une température de l'ordre de 2 300 °C. Les vapeurs formées se transportent à l'intérieur du réacteur et se condensent sur le germe, maintenu à une température de 2 200 °C environ. Les vitesses, de croissance obtenues sont de l'ordre de quelques millimètres par heure ; les diamètres sont compris entre 25 et 75 mm. Le schéma de principe d'un bâti de croissance MLM est illustré sur la figure 2.



La croissance des lingots de SiC par MLM s'accompagne toujours de la création de nombreux défauts. Les plus gênants sont les **micropipes** (ou microtubes qui, tout simplement, traversent le lingot de part en part). Un exemple type de ce défaut de croissance est donné figure 3. Au centre de la figure, on observe un trou de forme hexagonale qui traverse tout le cristal. C'est le coeur vide d'une super-dislocation vis. Ce trou d'épingle (pinhole) a un diamètre de 1,5 mm et il est entouré de 24 spirales de croissance ayant chacune une hauteur de marche égale à 0,75 nm.

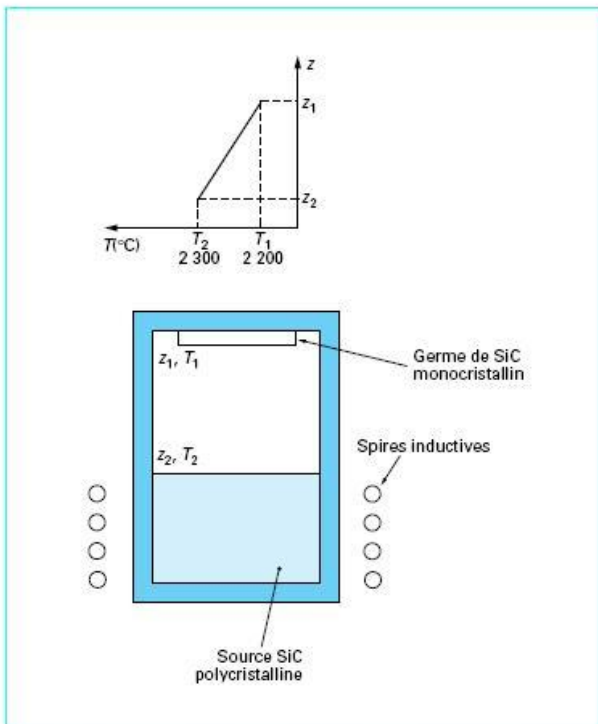


Figure 2 - Schéma de principe d'un bâti de croissance MLM

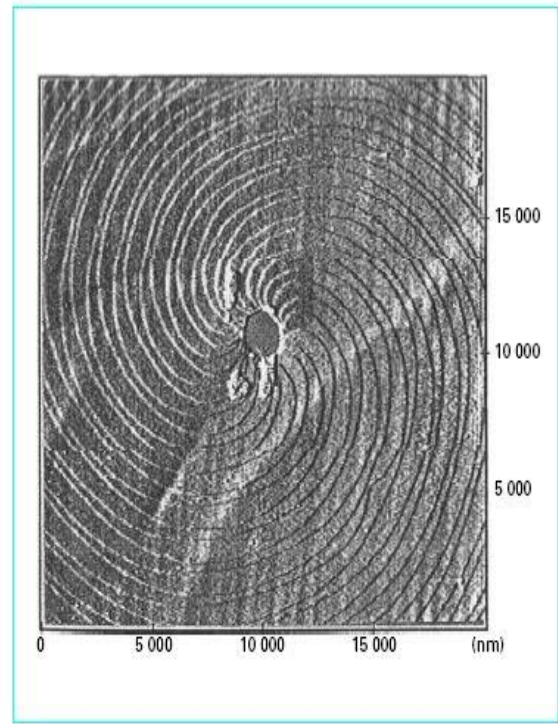


Figure 3 - Observation d'une micropipe au microscope à force

### 1.3.1.2 Réduction des défauts

Indépendamment de l'augmentation de taille, la croissance des lingots s'accompagne toujours de la création de nombreux défauts. Dans le cas de SiC, les plus gênants sont les micropipes (ou microtubes qui, tout simplement, traversent le lingot de part en part). On

ne les observe pas dans les cristaux produits par la méthode Lely mais on les trouve en assez grand nombre dans les cristaux obtenus par la méthode Lely modifiée. Il est donc évident qu'ils trouvent leur origine à la surface du germe. Fin 1997-début 1998, pour des cristaux standard, après 25 min d'attaque dans la potasse à 650 °C, on en révèle typiquement 102 à 103 par cm<sup>2</sup>. Le processus physique de formation des micropipes est encore très mal connu.

Leur densité semble dépendre, à la fois, de la qualité du germe et des paramètres de croissance (comme la température et la pression). Fin 1997-début 1998, les meilleurs résultats connus sont ceux annoncés par Cree Research Inc. qui a produit des substrats de 4H-SiC de 35 mm de diamètre, avec une densité de micropipes n'excédant pas  $0,8 \text{ cm}^{-2}$ , de larges surfaces sans micropipes étant disponibles. Indépendamment de ce premier type de (macro) défaut, on trouve également des dislocations. Celles-ci apparaissent en nombre assez élevé ( $10^4$  à  $10^5 \text{ cm}^{-2}$ ) et, comme les micropipes, participent au claquage des dispositifs de puissance. Elles sont d'autre part très inégalement distribuées, des parties de plaquettes pouvant avoir un taux de dislocations ne dépassant pas  $10^3 \text{ cm}^{-2}$ . D'une façon générale, on estime que, dans les prochaines années, il sera possible d'abaisser régulièrement (et très sensiblement) la valeur moyenne du taux de défauts résiduels (micropipes et dislocations). Un tel effort est coûteux, mais indispensable. C'est le seul moyen pour assurer le développement industriel de la filière SiC. **Nota** : jusqu'à présent, seuls les polytypes hexagonaux 4H-SiC et 6H-SiC ont été mis sur le marché, avec des normes minimales de qualité cristalline. Il n'existe, à notre connaissance, aucun résultat significatif concernant la croissance de substrats de 2H-SiC et de 3CSiC.

#### 1.3.1.3 Dopage

Les lingots non intentionnellement dopés sont généralement de type N et, dans ce cas, le dopage résiduel provient de la présence d'azote dans le réacteur. Pour obtenir des substrats P, on compense les donneurs résiduels en ajoutant de l'aluminium dans le matériau source. Pour obtenir des substrats semi-isolants, on utilise du vanadium. Le vanadium  $V^{4+}(3d^1)$  joue le rôle d'un donneur profond ( $\approx 1,48 \text{ eV}$ ) qui, lui-même, compense les accepteurs résiduels [4]. Ce type de matériau semi-isolant est particulièrement recherché pour la fabrication des composants HF. Fin 1997-début 1998, sur des substrats de 6H-SiC de 35 mm de diamètre, développés en interne par Westinghouse, des MESFET (Metal Semiconductor Field Effect Transistors) de 0,5 mm de largeur de grille et de 2 mm de long délivrent 3,5 W à 6 GHz. Ceci correspond à une puissance de 1,75 W/mm qui est, typiquement, 3 fois la puissance délivrée par un MESFET GaAs [5].

### 1.3.2 Épitaxie

La mise sur le marché de substrats (de 6H-SiC dans un premier temps puis, plus récemment, de 4H-SiC) a initié le développement rapide de toute une série de démonstrateurs. Des prototypes de composants électroniques, capteurs et détecteurs ont été réalisés et leurs performances ont été évaluées. Pour les améliorer, des progrès ont dû être accomplis dans les techniques de dépôt de couches actives. Ce processus interactif, qui a associé des laboratoires de recherche et des firmes industrielles, a débouché sur des progrès rapides dans la mise au point des méthodes d'épitaxie. Début 1998, on trouve couramment dans le commerce (Aixtron, Emcore, etc.) des bâtis industriels qui travaillent tous en phase vapeur, soit à la pression atmosphérique (AP-CVD Atmospheric Pressure - Chemical Vapor Deposition) soit sous pression réduite ( $\gg 0,1$  atmosphère). On parle alors de LP-CVD (Low Pressure - CVD).

Les gaz précurseurs les plus couramment utilisés sont le silane et le propane. En fonction du but recherché, les températures de déposition peuvent varier de 1 300 et 1 800 °C. En principe, à 1 350 °C, on réalisera surtout des dépôts de 3C-SiC sur silicium (hétéroépitaxie). À plus haute température, à partir de 1 500 °C, on réalisera des dépôts de 6H-SiC sur des substrats 6H-SiC ou de 4H-SiC sur des substrats 4HSiC. Dans ces deux derniers cas, on parlera d'homoépitaxie. Dans certains cas extrêmes, pour augmenter la vitesse de déposition, on pourra travailler au-dessus de 2 000 °C. On parlera alors de HT-CVD (High Temperature - CVD).

#### 1.3.2.1 Hétéroépitaxie de 3C-SiC/Si

Dans le cas du matériau 3C-SiC déposé sur silicium {001}, le principal problème a toujours été d'adapter la maille du substrat (silicium) et la maille du matériau 3C-SiC (cubique). La valeur nominale du désaccord de maille étant de  $\gg 20$  %, on doit systématiquement trouver, à l'interface SiC/Si, une liaison sur cinq non satisfaite et donc, un système périodique de défauts (dislocations) extrêmement dense ( $\gg 10^{11}$  cm<sup>-2</sup>). De fait, la plupart de ces dislocations restent confinées à l'intérieur d'une couche mince, réalisée par simple carburation du silicium. Cette couche tampon (buffer layer) porte le nom de **couche de carbonisation**. Toutes les dislocations ne restent cependant pas confinées à l'interface. Certaines se propagent jusqu'à la surface libre du matériau où, typiquement, on en retrouve de 108 à 109 par cm<sup>2</sup>. Ces problèmes intrinsèques sont encore aggravés par la différence des coefficients de dilatation thermique des deux matériaux (8 %) et par les températures de

croissance élevées ( $\gg 1\ 300\ ^\circ\text{C}$ ) qui sont généralement nécessaires. A priori, il semble donc difficile d'obtenir un matériau 3C-SiC/Si de bonne qualité, reproductible et déposé sur un substrat de grand diamètre (10 ou 15 cm) non déformé. De telles couches sont cependant extrêmement souhaitables pour usiner des capteurs « grand public », résistant aux hautes températures et aux agents corrosifs [6]. Ce type de produit est très recherché par l'industrie (automobile, par exemple, pour effectuer du contrôle de gaz de combustion).

Pour résoudre ce problème, des tentatives de réalisation de couches de 3C-SiC sont donc faites, en utilisant comme substrat un matériau plus malléable (compliant) constitué par une couche mince de silicium physiquement isolée du substrat par une couche d'oxyde. Dans ce type de substrat composite (connu sous le nom de Silicon On Insulator, SOI), les contraintes générées en cours de croissance sont partiellement absorbées par la silice, laissant la couche de silicium en surface jouer de façon plus élastique un rôle de germe pour la couche de carburation.

L'utilisation d'un film mince de silicium, physiquement isolé de la plaquette sous-jacente par une couche d'oxyde, pour réaliser la couche de carburation, présente deux avantages. Premièrement, dans ce type de matériau, plus communément appelé SOI (Silicium on Insulator), le film d'oxyde est facilement déformable. Il joue donc un rôle d'amortisseur plastique (amortisseur de déformations entre la couche de carbure de silicium et la plaquette de silicium monocristallin). Deuxièmement, le film d'oxyde est aussi un isolant naturel. Il joue alors un rôle d'isolation électrique entre la couche de carbure de silicium et le substrat. Il permet donc de mesurer les propriétés électriques intrinsèques de 3C-SiC jusqu'aux environs de  $500\ ^\circ\text{C}$ . La combinaison de ces deux propriétés permet d'envisager la fabrication de capteurs grand public, utilisables rapidement par l'industrie automobile. Un schéma type de l'empilement : 3C-SiC/Si/SiO<sub>2</sub>/ Si est donné sur la figure 4.

En pratique, il existe plusieurs types de matériau SOI (BESOI, Unibond, SIMOX, etc.) mais, dans tous les cas, le problème est de réaliser le dépôt épitaxial de 3C-SiC sans modifier les propriétés structurales, mécaniques et électriques du SOI utilisé comme substrat. Une solution intéressante pourrait être apportée par le collage direct (wafer bonding) d'un film mince de 4H ou 6H-SiC sur un substrat de silicium (figure 5). La technique correspondante (qui utilise le procédé « Smart-cut ® » pour découper le carbure de silicium sur une profondeur de 0,5 mm environ) est actuellement mise au point au LETI-CEA, à Grenoble.

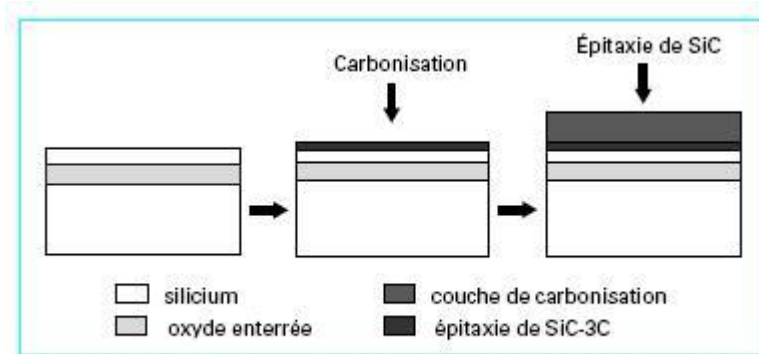


Figure 4 – Structure type d'un échantillon de SiC épitaxié sur SOI

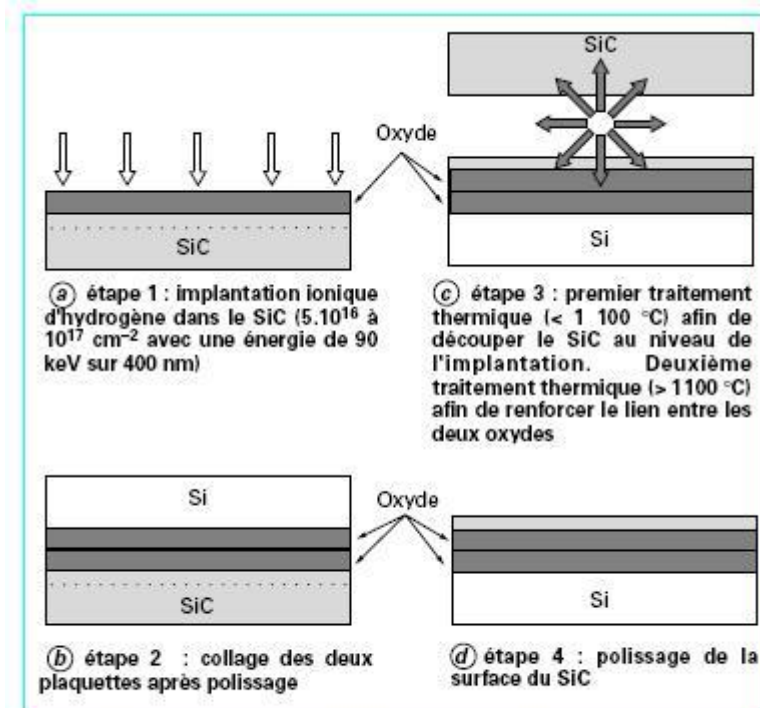


Figure 5 – Représentation des différentes étapes du transfert de SiC-6H sur Si

### 1.3.2.2 Homoépitaxie de 6H-SiC/6H-SiC et de 4H-SiC/4H-SiC

La plupart des couches homoépitaxiales de 6H-SiC et de 4H-SiC utilisées par l'industrie micro-électronique sont déposées à des températures comprises entre 1 500 et 1 800 °C sur des substrats (face Si) de pur polytype 6H et 4H. Les substrats sont orientés  $\langle 0001 \rangle$ , (surfaces vicinales). On assure ainsi un meilleur régime de marche et une reproduction correcte du polytype substrat [7]. En général, les gaz précurseurs sont, comme pour 3C-SiC/Si, le silane et le propane et les couches non intentionnellement dopées sont de type N (à cause de la présence résiduelle d'azote). L'ammoniaque (NH<sub>3</sub>) et tri-méthyl-aluminium (TMA) sont les gaz précurseurs les plus souvent utilisés pour effectuer le dopage N et P, respectivement.

Ainsi que nous l'avons déjà noté, une excellente maîtrise des techniques d'épitaxie est nécessaire pour pouvoir réaliser des composants performants. Considérons, en effet, le cas d'un redresseur de puissance à jonction P+-N-. Dans ce cas, les paramètres fondamentaux qui conditionnent la tenue en tension sont :

- le niveau de dopage résiduel,
- la profondeur de charge d'espace (c'est-à-dire l'épaisseur de la couche N-).

Le record de tension inverse est, en 1998, détenu par une jonction réalisée par épitaxie CVD sur une plaquette de 6H-SiC [8]. Plongée dans une atmosphère inerte de SF<sub>6</sub> pour prévenir les décharges parasites, elle a bloqué une tension inverse de 4,5 kV. Pour arriver à ce résultat, il a été nécessaire de déposer successivement, sur un substrat N+, 45 mm de SiC de type N (dopé à  $\approx 10^{15}$  cm<sup>-3</sup>) suivis par 2 mm de SiC de type P, très fortement dopés.

Une telle performance illustre, à la fois, les possibilités du matériau et la maîtrise actuelle des techniques d'épitaxie. Le très faible diamètre de la diode (160  $\mu$ m) qu'il a été nécessaire de réaliser pour observer une telle tenue en tension, rappelle l'impérieuse nécessité d'améliorer la qualité des substrats avant de pouvoir réellement commuter de très fortes puissances (c'est-à-dire, tenir à la fois, de très fortes tensions inverses et, passer, dans le sens direct, de très forts courants).

### 1.3.3 Implantation

Indépendamment du dopage in situ, le dopage de SiC peut se faire soit par implantation ionique, soit par diffusion. En pratique, à cause des très fortes températures qu'elle nécessite pour être efficace ( $> 2\ 000$  °C) et surtout du manque de couches d'encapsulation capables de les supporter, la diffusion classique n'a aucun intérêt. On utilise systématiquement (comme pour l'arséniure de gallium et les composés opto-électroniques III-V), une combinaison de dopage in situ (épitaxie) et d'implantation ionique sélective. La sélectivité est assurée par masquage (avant implantation) ou par gravure (après implantation) sous forme de dégagements « mesa ». Pour faciliter l'activation électrique des dopants, les implantations se font généralement à haute température ( $\approx 650$  à  $1\ 000$  °C). On

effectue ensuite un recuit post-implantation pendant quelques minutes, mais à une température relativement basse ( $1\ 300$  à  $1\ 600$  °C). Ceci permet de mieux éviter la formation de couches graphitées (carbonisation parasite de la surface du matériau) qui sont très préjudiciables et limitent la tenue en tension des dispositifs. Les dopants les plus



généralement utilisés sont l'azote et le phosphore pour le dopage N, l'aluminium, le bore ou le béryllium pour le dopage P. D'autre part, puisque l'azote se place en site carbone et le phosphore en site silicium, il est possible d'implanter simultanément (de co-implanter) les deux espèces chimiques. On peut ainsi diminuer (d'environ un facteur 2) la résistivité des couches, c'est-à-dire les pertes ohmiques dans les dispositifs de puissance. Enfin, en implantant du vanadium, il est possible de compenser efficacement les accepteurs et, donc, d'assurer une isolation efficace entre les différents composants d'un circuit intégré

### 1.3.4 Oxydation

Comme le silicium, le carbure de silicium s'oxyde facilement (entre 1 100 et 1 200 °C) pour former de la silice. En principe la réaction d'oxydation s'effectue par voie humide et l'excès de carbone s'élimine naturellement en cours de réaction. Toutefois, et justement à cause de la nécessité d'éliminer le carbone en excès, la cinétique d'oxydation est moins rapide que celle du silicium (typiquement un ordre de grandeur). Elle dépend aussi de la face considérée. En gros, elle est trois à quatre fois plus rapide pour une face C (pour laquelle le carbone est directement attaqué) que pour une face Si (pour laquelle une couche intermédiaire de liaisons Si-OC se forme à l'interface SiO<sub>2</sub>/SiC). En constituant un composé Si<sub>4</sub>O<sub>2</sub>C<sub>4-x</sub> (x < 2) qui fixe les atomes de carbone, on ralentit la réaction. n Dans la plupart des cas, on obtient une couche de silice homogène présentant une densité totale de charges de l'ordre de 10<sup>12</sup> cm<sup>-2</sup> et une densité de charges d'interface de l'ordre de 10<sup>11</sup> cm<sup>-2</sup>. De telles densités d'états sont suffisantes pour permettre le développement d'une technologie MOS mais des améliorations sont encore nécessaires. En pratique, ce n'est pas très facile. En effet, alors que dans le cas de l'interface SiO<sub>2</sub>/Si, l'hydrogène permet facilement d'opérer une passivation des liaisons pendantes et de tomber rapidement aux environs de 10<sup>10</sup> cm<sup>-2</sup>, dans le cas de SiO<sub>2</sub>/SiC, il n'en est rien. On préfère donc opérer en présence d'oxygène à 950 °C et effectuer une **re-oxydation de l'oxyde thermique initial**. Mais, même dans ce cas, on tombe difficilement en dessous de quelques 10<sup>11</sup> charges totales par cm<sup>2</sup>. n Une solution intéressante pourrait être l'**utilisation d'un oxyde** ou une **combinaison d'oxynitrures rapportés**. Dans ce cas, commun pour l'oxyde thermique naturel, on effectue un processus de re-oxydation standard à 950 °C. Il permet d'améliorer, à la fois, la densité, la stoechiométrie et la tenue en tension. Cependant, même si la structure de l'interface devient comparable à celle d'un oxyde thermique, la densité d'états d'interfaces n'est pas réduite. On

retrouve » 10<sup>11</sup> charges par cm<sup>2</sup> environ. Une troisième solution pourrait être l'**oxydation anodique**. Dans ce cas, le processus d'oxydation est extrêmement homogène et, environ 10 fois plus rapide que le processus standard d'oxydation thermique. Il permet de réaliser en quelques minutes, des épaisseurs de l'ordre de 0,5 à 1 mm dans lesquelles la densité totale de pièges est inférieure à 10<sup>12</sup> cm<sup>-2</sup>. La tenue en tension est très bonne (» 5 MV/cm) mais le processus demande encore à être optimisé. Enfin, une dernière solution pourrait être l'**épitaxie d'AlN sur SiC**. Le nitrure d'aluminium est un semi-conducteur à très large bande interdite cristallisant dans la structure wurtzite, comme 2H-SiC. Il y a une assez bonne compatibilité des systèmes cristallins qui fait, de cette option, une solution techniquement intéressante. Elle est cependant très difficile à mettre en oeuvre et, à l'heure actuelle, comme pour l'oxydation anodique, aucun progrès décisif n'a encore été effectué.

#### 1.3.5 Gravure

Il n'y a aucune méthode commode (et connue) pour graver SiC par voie humide. En effet, à cause de la forte énergie de liaison Si-C, la température d'attaque doit être élevée et les cinétiques sont lentes (résistance aux agents corrosifs). Ceci pose de très nombreux problèmes pratiques et la technique standard de mise en forme des composants est la gravure sèche anisotrope. Elle s'effectue en utilisant un gaz fluoré (SF<sub>6</sub>, CF<sub>4</sub>, CHF<sub>3</sub>, NF<sub>3</sub>) ou une combinaison de plusieurs gaz, souvent en présence d'oxygène (10 à 50 %). Comme dans le cas d'un processus d'oxydation, les molécules d'oxygène O<sub>2</sub> ont pour but de permettre la formation de composés volatiles CO et CO<sub>2</sub>. On peut ainsi augmenter, très sensiblement, les vitesses de réaction.

La plupart des vitesses de gravures obtenues sont de l'ordre de 50 à 500 nm/min mais la valeur exacte dépend beaucoup des conditions expérimentales (température, pression des gaz, assistance d'un plasma ECR (Electron Cyclotron Resonance) ou d'un magnétron).

La sélectivité peut être obtenue en effectuant un masquage en résine photosensible ou en utilisant un masque en métal (nickel ou aluminium). Par rapport à l'aluminium, le nickel permet de diminuer sensiblement les effets de micro-masquage et d'obtenir directement un état de surface de la partie gravée équivalent à l'état de surface du matériau initial.

### 1.3.6 Contacts

Comme pour tous les semi-conducteurs à large bande interdite (GaN, GaP, composés II-VI tels que ZnS et ZnSe, etc.), il est extrêmement difficile de réaliser de « bons » contacts ohmiques sur SiC. C'est toujours vrai, quel que soit le polytype considéré, mais cela s'observe plus spécialement dans le cas de contacts ohmiques sur du matériau de type P peu dopé. Une contrainte supplémentaire est que souvent, en ce qui concerne SiC, on exige que les contacts soient à la fois ohmiques et peu sensibles à la température. Dans le cas de SiC de type N, il existe d'assez nombreuses possibilités. La plupart d'entre elles utilisent le nickel comme matériau de base, soit seul, soit en combinaison avec d'autres métaux comme Ni/W, Ni/Ti/W, Ni/Cr/W, etc. Dans tous les cas, il est nécessaire de recuire les contacts aux environs de 1 000 °C pendant 5 min pour assurer un minimum de diffusion du Ni dans SiC. On observe alors la formation d'un siliciure ( $\text{Ni}_2\text{Si}$ ) et, en pratique, c'est cette couche  $\text{Ni}_2\text{Si}$  qui assurera la bonne injection électrique. La valeur plus ou moins faible de la résistance de contact dépend souvent de la formation (plus ou moins bien évitée) d'une couche graphitée parasite, formée en même temps que la couche de  $\text{Ni}_2\text{Si}$ . Elle provient des atomes de carbone libérés par la formation du siliciure et, en général, augmente la résistance de contact. L'utilisation d'un métal formant simultanément un siliciure et un carbure permet de s'affranchir de ce problème. C'est en particulier le cas de W (qui forme simultanément  $\text{W}_5\text{Si}_3$  et  $\text{W}_2\text{C}$ ) et, probablement, de Mo. C'est aussi le cas des systèmes multicouches Ni/Ti/W et Ni/Cr/W. La dernière possibilité, enfin, est de ne former qu'un seul carbure. C'est le cas de Cr/W et de Cr/Mo/W pour lesquels on forme essentiellement le carbure  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ . Dans le cas des matériaux de type P, les contacts sont plus difficiles. Ils sont généralement réalisés en aluminium diffusé à 1 000 °C pendant 5 min sous atmosphère d'Argon et, pour éviter l'oxydation, on utilise des systèmes multicouches Al/Ti, Al/Ni, Al/Ni/W. Les résistances de contact ainsi obtenues sont typiquement de l'ordre de  $10^{-4} \text{ W} \cdot \text{cm}^2$ , à comparer avec  $10^{-5} \text{ W} \cdot \text{cm}^2$ , dans le cas des matériaux de type N.

## 2. Matériau InSb

### 2.1. Introduction

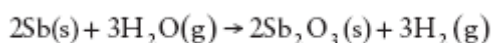
L'antimoine (Sb) est un semi-métal qui a un nombre atomique de 51 et une masse atomique de 121.760 g/mol. Il est situé dans le groupe 15 (V-A) et la période 5 dans la table périodique chimique.

L'antimoine est plein à la température ambiante et à l'état standard. Sous sa forme élémentaire il est solide cristallin fragile de couleur blanche argentée. C'est un faible conducteur de la chaleur et de l'électricité. Les données physiques pour l'antimoine sont récapitulées dans le tableau 7.1.

L'antimoine a été connu et employé depuis des périodes antiques. Le nom *antimoine* vient du mot grec *anti-monos*, signifiant *pas seul* parce qu'il est souvent trouvé en mélange avec le stibnite ou les valentines. L'origine du symbole Sb vient du mot latin *stibium*, signifiant « marque. » l'antimoine réagit avec l'oxygène pour former le de trioxyde d'antimoine,  $Sb_2O_3$  :

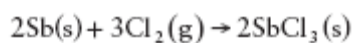
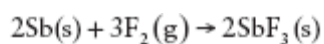


À haute température, l'antimoine réagit avec de l'eau pour former l'antimoine trioxyde,  $Sb_2O_3$ . L'antimoine réagit plus lentement aux températures ambiantes.



Aussi il réagit dans des conditions contrôlées avec du fluor d'halogènes (le  $F_2$ ),

Le chlore ( $Cl_2$ ), le brome ( $Br_2$ ), et l'iode ( $I_2$ ) pour former respectivement l'antimoine de trihalides Fluorure III ( $SbF_3$ ), chlorure de l'antimoine ( $SbCl_3$ ), bromure de l'antimoine ( $SbBr_3$ ), et iodure de l'antimoine ( $SbI_3$ ) :



| Summary of Physical Data for Antimony |                        |   |
|---------------------------------------|------------------------|---|
|                                       | <i>Symbol</i>          | <i>Sb</i>   |
|                                       | Atomic number          | 51  |
|                                       | Atomic weight          | 121.760 amu   |
| Steric                                | Atomic radius          | 1.53Å   |
|                                       | Ionic radius           | 0.76Å   |
|                                       | Covalent radius        | 1.40Å   |
|                                       | Atomic volume          | 18.23 cm <sup>3</sup> /mol                            |
|                                       | Density (293K)         | 6.684 g/cm <sup>3</sup>                               |
|                                       | Crystal structure      | Rhombohedral  |
| Electronic                            | Shells                 | 2,8,18,18,5   |
|                                       | Orbitals               | [Kr] 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>3</sup> |
|                                       | Electronegativity      | 1.8, 1.9  |
|                                       | Oxidation states       | 5, 3, -3  |
|                                       | Electrical resistivity | 4×10 <sup>-7</sup> Ωm                                 |
| Thermal                               | Melting point          | 630.74°C  |
|                                       | Boiling point          | 1,587°C   |
|                                       | Specific heat          | 0.21 J/g K  |
|                                       | Heat of fusion         | 19.870 kJ/mol   |
|                                       | Heat of vaporization   | 77.140 kJ/mol   |
|                                       | Thermal conductivity   | 0.243 W/cm K  |

Tableau II-3 : Résumé de quelques caractéristiques de l'Antimoine

## 2.2. Alliages semi-conducteur III- Sb :

Quand l'antimoine est combiné avec le groupe III, il forme les composés binaires III-V comme InSb, GaSb, et AlSb. Le tableau 7.2 énumère les paramètres physiques fondamentaux de ces derniers III-Sb aussi bien que plusieurs autres tels que le GaAs, l'InAs, et l'INP à 300K. Les composés binaires servent de base aux composés ternaires ou quaternaires plus complexes.

Quand un élément additionnel est ajouté dans un composé binaire et distribué aléatoirement dans la maille du cristal, des alliages ternaires peuvent être formés

| Physical Properties of Some III-V Binary Compounds at 300K |             |             |             |             |             |            |
|--|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|------------|
|  | <i>InSb</i> | <i>GaSb</i> | <i>AlSb</i> | <i>InAs</i> | <i>GaAs</i> | <i>InP</i> |
| Lattice parameter (Å)                                      | 6.47937     | 6.09593     | 6.1335      | 6.0584      | 5.65321     | 5.86875    |
| Bandgap energy (eV)  | 0.17        | 0.73        | 1.58        | 0.36        | 1.424       | 1.35       |
| Refractive index   | 4.0         | 3.820       | 3.4         | 3.520       | 3.655       | 3.450      |
| Effective mass: ( $m_c/m_0$ )                              | 0.0145      | 0.044       | 0.39        | 0.022       | 0.065       | 0.078      |
| Effective mass: ( $m_v/m_0$ )                              | 0.44        | 0.33        | 0.5         | 0.41        | 0.45        | 0.8        |
| Effective mass: ( $m_p/m_0$ )                              | 0.016       | 0.056       | 0.11        | 0.025       | 0.082       | 0.012      |
| Dielectric constant ( $\epsilon/\epsilon_0$ )              | 17.7        | 15.7        | 14.4        | 14.6        | 13.1        | 0.012      |
| Electron affinity $\chi$ (eV)                              | 4.69        | 4.03        | 3.64        | 4.45        | 4.5         | 12.4       |

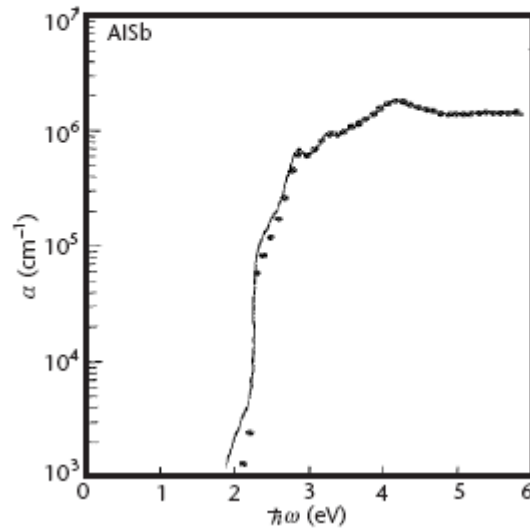
Tableau III-4 : Propriétés physiques de quelques composés III-V

### 2.3 InSb :

L'InSb est un semi-conducteur dont la bande interdite est petite et dont les propriétés ont été rapportées la première fois par H. Welker en 1952 [22]. On a très tôt découvert que l'InSb a la plus petite bande interdite parmi tous les semi-conducteurs connus à ce temps. L'énergie de bande interdite de 0.18 eV à la température ambiante cela indique qu'il aurait une limite de la longueur d'onde de 7  $\mu\text{m}$  et une fois refroidi avec de l'azote liquide la bande interdite passe de 0.18 eV jusqu'à 0.23 eV. La bande interdite expérimentale  $E_g$  et la concentration en porteur intrinsèque  $N_i$ , ont été mesurés en fonction de la température et l'expression suivante [24] a été établie pour être conforme aux données expérimentales :



$$E_0(T) = \left[ 0.235 - \frac{3.2 \times 10^{-4} T^2}{(220 + T)} \right] (\text{eV})$$



**Le schéma 6** variation du coefficient d'absorption  $\alpha$  en fonction de l'énergie pour l'InSb.

D'autres paramètres importants tels que la constante de maille, les masses des électrons et des trous, l'indice de réfraction, et le coefficient de dilatation thermique sont récapitulés dans le tableau 7.3 [35].

L'InSb a été utilisé dans plusieurs domaines dus aux propriétés décrites. En raison de la basse masse effective des électrons et de la grande mobilité des électrons résultante, l'InSb peut être employé pour les dispositifs électroniques à très grande vitesse.

Tableau II-5 : Propriétés physiques de l'InSb

| Physical Properties of InSb   |              |                      |
|---|--------------|----------------------|
|   | <i>T (K)</i> | <i>InSb</i>          |
| Crystal structure   |              | Cubic (ZnS)          |
| Lattice constant (Å)  | 300          | 6.47877              |
| Coefficient of thermal expansion<br>(10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> ) | 300          | 5.04                 |
|   | 80           | 6.50                 |
| Density $\gamma$ (g/cm <sup>3</sup> )                                   | 300          | 5.7751               |
| Melting point (K)   |              | 803                  |
| Energy gap (eV)   | 4.2          | 0.2357               |
|   | 80           | 0.228                |
|   | 300          | 0.180                |
| Thermal coefficient of $E_g$  | 100–300      | $-2.8 \times 10^4$   |
| $m_e^*/m_0$   | 4.2          | 0.0145               |
|   | 300          | 0.0116               |
| $m_{\text{av}}^*/m_0$   | 4.2          | 0.0149               |
| $m_{\text{hh}}^*/m_0$   | 4.2          | 0.41                 |
| Momentum matrix element P (cm <sup>2</sup> /V·s)                        |              | $9.4 \times 10^{-8}$ |
| Electron mobility (cm <sup>2</sup> /V·s)                                | 300          | $8 \times 10^4$      |
|   | 77           | $10^6$               |
| Hole mobility (cm <sup>2</sup> /V·s)                                    | 300          | 800                  |
|   | 77           | $10^4$               |
| Intrinsic carrier concentration (cm <sup>-3</sup> )                     | 77           | $2.6 \times 10^9$    |
|   | 200          | $9.1 \times 10^{14}$ |
|   | 300          | $1.9 \times 10^{14}$ |
| Refractive index  |              | 3.96                 |
| Static dielectric constant  |              | 17.9                 |
| Optical phonon (cm <sup>-1</sup> )                                      |              |                      |
|   | LO           | 193                  |
|   | TO           | 185                  |