



**HAL**  
open science

# Étude de la structuration de surface du 4H-SiC monocristallin pour des composants MOS avancés

Yann Jousseaume

► **To cite this version:**

Yann Jousseaume. Étude de la structuration de surface du 4H-SiC monocristallin pour des composants MOS avancés. Matériaux. Université Claude Bernard - Lyon I, 2023. Français. NNT : 2023LYO10064 . tel-04557854

**HAL Id: tel-04557854**

**<https://theses.hal.science/tel-04557854>**

Submitted on 24 Apr 2024

**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.



# THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1

**Ecole Doctorale N°34  
Matériaux de Lyon**

**Discipline** : Matériaux

Soutenue publiquement le 28/04/2023, par :  
**Yann Jousseume**

---

## Étude de la structuration de surface du 4H-SiC monocristallin pour des composants MOS avancés

---

Devant le jury composé de :

Jérôme ROGER	Maître de Conférences, Université de Bordeaux	Rapporteur
Marcin ZIELINSKI	Ingénieur, NOVASIC	Rapporteur
Rosine COQ GERMANICUS	Maître de Conférences, Université Caen Normandie	Examinatrice
Catherine JOURNET-GAUTIER	Professeure, Université Lyon 1	Présidente
Bruno MASENELLI	Professeur, INSA Lyon	Examineur
Gabriel FERRO	Directeur de Recherche, CNRS Lyon	Directeur de thèse
Didier CHAUSSENDE	Directeur de Recherche, CNRS	Invité



## Résumé

Les transistors MOSFET à base de 4H-SiC font partie des composants électroniques de puissance les plus prometteurs pour de nombreuses applications. Leurs performances restent cependant encore optimisables, en raison de la faible mobilité des porteurs de charge au niveau du canal d'inversion, attribuée à la présence de pièges électroniques à l'interface 4H-SiC/SiO<sub>2</sub>. Des études récentes suggèrent que ces pièges seraient localisés en majorité sur les bords de marche à la surface du 4H-SiC. La densité de ces pièges et leur influence pourraient être modulées en structurant la surface en macro-marches régulières et parallèles.

Cette étude, réalisée dans le cadre du projet ANR "RiseMOS", porte sur l'utilisation d'une configuration "sandwich" SiC/Si<sub>(liq)</sub>/SiC pour structurer la surface de substrats 4H-SiC monocristallins (4°off, face Si) en macro-marches. Les traitements thermiques ont été réalisés dans un réacteur CVD, entre 1500 °C et 1600 °C sous H<sub>2</sub>. De telles conditions entraînent systématiquement la reconstruction en macro-marches des deux substrats de SiC de l'empilement mais ces marches sont très souvent irrégulières et peu homogènes. Le moteur de cette structuration a été identifié comme étant le gradient thermique dans l'empilement qui génère un transport de SiC du bas (chaud = dissolution) vers le haut (froid = croissance). L'exploration de différentes conditions expérimentales a mis en évidence l'influence délétère de certains paramètres tels qu'une épaisseur de Si liquide trop importante (engendrement de convection électromagnétique dans le liquide) ou l'emploi de gaz vecteur Ar (piégeage de gaz, gradient thermique). En optimisant les conditions de structuration, nous avons obtenu des surfaces homogènement reconstruites en macro-marches parallèles et régulières avec des terrasses de 4-5 μm de largeur. Des caractérisations électriques préliminaires réalisées sur ces surfaces structurées ont permis d'estimer l'influence possible de ces macro-marches sur les dispositifs électroniques de type MOSFET ou diode Schottky.

**Mots-clés :** carbure de silicium, structuration de surface, interaction liquide-solide, step-bunching, MOSFET

## Abstract

**English title : Study of monocrystalline 4H-SiC surface structuring for advanced MOS devices**

MOSFETs based on 4H-SiC are among the most promising power electronics devices for many applications. However, their performances are still optimizable due to the low mobility of charge carriers in the inversion channel, which is attributed to the presence of electron traps at the 4H-SiC/SiO<sub>2</sub> interface. Recent studies suggest that these traps are mostly located at the edges of the steps on the 4H-SiC surface. The density of these traps and their influence could be modulated by structuring the surface into regular and parallel macrosteps.

This study was carried out within the framework of the ANR project "RiseMOS" and deals with the use of a SiC/Si<sub>(liq)</sub>/SiC "sandwich" configuration to structure the surface of single crystalline 4H-SiC substrates (4° off, Si face) into macrosteps. The thermal treatments were performed in a CVD reactor, between 1500 °C and 1600 °C under H<sub>2</sub>. Such conditions systematically lead to the reconstruction of the two SiC wafers of the stack into macrosteps, but these steps are often irregular and not homogeneously distributed. The driving force of this structuring has been identified as the thermal gradient within the stack which generates a transport of SiC from the bottom (hot = dissolution) to the top (cold = growth). The exploration of different experimental conditions has highlighted the deleterious influence of some parameters such as a too high liquid Si thickness (electromagnetic convections generated in the liquid) or the use of Ar carrier gas (gas trapping, thermal gradient). By optimizing the structuring conditions, homogeneously reconstructed surfaces into parallel and regular macrosteps of 4-5 μm terraces width were obtained. Preliminary electrical characterizations were carried out on these structured surfaces and have allowed us to estimate the possible influence of these macrosteps on electronic devices such as MOSFETs or Schottky diodes.

**Keywords :** silicon carbide, surface structuring, liquid-solid interaction, step-bunching, MOSFET

## Remerciements

En premier lieu, je tiens à remercier les rapporteurs Jérôme Roger et Marcin Zielinski, les examinateur·rice·s Rosine Coq Germanicus, Catherine Journet-Gautier et Bruno Masenelli, ainsi que l'invité Didier Chaussende d'avoir accepté d'être membres du jury.

Ce travail a été financé par l'Agence nationale de la recherche et réalisé au Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces, dont je remercie le directeur Arnaud Brioude et la responsable administrative Patricia Combier de m'avoir accueilli dans leur unité.

J'adresse mes sincères remerciements à mon directeur de thèse Gabriel Ferro pour sa grande disponibilité, son expertise, mais aussi pour sa patience, son humour et sa bienveillance. Mes remerciements s'adressent également aux nombreuses personnes ayant collaboré à ce projet : Ulrike Grossner, Judith Woerle, Marianne Bathen, Piyush Kumar et Natalija Für à l'ETH Zürich, Philippe Godignon, Gemma Rius et Sofia Aslanidou au CNM de Barcelone, Rosine Coq Germanicus et Abdelhaq Boumaarouf au CRISMAT de Caen. Je remercie également Didier Chaussende et Xinming Xing au SIMaP de Grenoble pour les discussions et leur intérêt, ainsi que Sandrine Cottrino à MATEIS pour l'accès et son aide à l'utilisation du four résistif.

Au LMI, je remercie particulièrement François Cauwet pour maintenir le réacteur contre vents et marées malgré les pannes que j'ai pu causer, Bruno Gardiola pour les simulations thermiques et son aide à l'utilisation du four à arc, Catherine Marichy à celle du four tubulaire, Laurent Auvray pour son aide sur l'AFM et Yamina Benamra pour les calculs thermodynamiques. Au-delà de ces précieuses contributions au bon déroulement de ces travaux, je tiens à remercier chaleureusement l'ensemble des étudiants et personnels du laboratoire, qui ont fait de ces trois années une expérience très positive et enrichissante aussi bien scientifiquement qu'humainement, avec une mention particulière pour le bureau des étudiants de l'équipe COM pour avoir supporté ma présence au quotidien.

Du fond du cœur, merci à mes parents et à l'ensemble de ma famille, à mes amis et à mon amoureuse, Sophia.

# Table des matières

<b>Résumé</b> .....	<b>I</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>II</b>
<b>Remerciements</b> .....	<b>III</b>
<b>Chapitre I : Introduction</b> .....	<b>1</b>
I.1 L'adoption du carbure de silicium pour l'électronique de puissance.....	3
I.2 Propriétés physico-chimiques du SiC .....	6
I.2.1 Structure cristalline .....	6
I.2.2 Propriétés électroniques, physiques et thermodynamiques .....	9
I.3 Principales méthodes de croissance cristalline du SiC.....	10
I.3.1 Croissance de SiC par sublimation (PVT) .....	11
I.3.2 Croissance de SiC en solution (TSSG) .....	13
I.3.3 Croissance homo-épitaxiale de SiC par CVD .....	15
I.4 Impact de la morphologie de surface du 4H-SiC sur les performances des MOSFETs.....	18
I.4.1 Généralités sur les MOSFET à base de 4H-SiC.....	18
I.4.2 Impact de la morphologie de surface du 4H-SiC sur l'interface SiC/SiO <sub>2</sub> .....	20
I.5 Formation de macro-marches en surface du 4H-SiC .....	21
I.5.1 Formation de macro-marches par recuit haute température.....	22
I.5.2 Formation de macro-marches après croissance en phase vapeur .....	23
I.5.3 Formation de macro-marches en phase liquide.....	24
I.6 Conclusion et objectif de la thèse.....	26
<b>Chapitre II : Techniques expérimentales</b> .....	<b>29</b>
II.1 Description du réacteur .....	31
II.2 Procédures de croissance CVD avec ce réacteur .....	35
II.3 Conception des échantillons pour la structuration de surface du 4H-SiC.....	37
II.4 Techniques de caractérisation .....	40
II.4.1 Microscopie optique .....	40
II.4.2 Microscopie électronique à balayage (MEB) .....	42
II.4.3 Microscopie à force atomique (AFM) .....	43
II.4.4 Profilomètre mécanique .....	43
II.5 Aspects thermodynamiques et techniques pour l'utilisation d'alliages Al-Si.....	45
II.5.1 Considérations thermodynamiques .....	45

II.5.2 Mise en œuvre des expériences en configuration sandwich avec l'Al-Si .....	46
<b>Chapitre III : Structuration dans une configuration sandwich standard.....</b>	<b>51</b>
III.1 Choix de la température.....	54
III.2 Morphologie des surfaces reconstruites au contact du Si liquide.....	57
III.2.1 Effet de la température .....	57
III.2.2 Effet de la durée.....	59
III.2.3 Effet de l'épaisseur de Si liquide .....	60
III.2.4 Cartographie des surfaces par profilométrie mécanique .....	63
III.3 Cinétique d'attaque du SiC par H <sub>2</sub> .....	69
III.4 Discussion sur les phénomènes de transport de matière au sein du sandwich .....	72
III.5 Conclusion.....	77
<b>Chapitre IV : Structuration dans une configuration sandwich modifiée.....</b>	<b>79</b>
IV.1 Modification du gradient thermique dans l'empilement .....	81
IV.2 Modification de l'atmosphère du réacteur .....	84
IV.2.1 Ajout de C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> .....	84
IV.2.2 Remplacement d'H <sub>2</sub> par Ar.....	86
IV.3 Modulation du champ magnétique.....	91
IV.3.1 Utilisation d'un four résistif.....	91
IV.3.2 Blindage électromagnétique via insertion d'une feuille de tantale .....	94
IV.4 Utilisation d'une phase liquide Al-Si.....	96
IV.5 Conclusion.....	100
<b>Chapitre V : Structuration sur des surfaces initiales modifiées.....</b>	<b>101</b>
V.1 Structuration sur des couches épitaxiales patternées en creux .....	103
V.2 Impact du polissage initial sur la structuration .....	106
V.3 Structuration sur des couches épitaxiales simples .....	110
V.4 Structuration sur des couches épitaxiales patternées en mesa .....	116
V.5 Limites du procédé de structuration en marches parallèles .....	120
V.5.1 Stabilité de la reconstruction au-delà de 2h.....	121
V.5.2 Augmentation de la surface reconstruite .....	122
V.6 Modélisation des mécanismes de structuration .....	124
V.7 Conclusion.....	129
<b>Chapitre VI : Caractérisation électrique des surfaces structurées .....</b>	<b>131</b>
VI.1 Tests de composants électroniques fabriqués sur des surfaces structurées .....	133
VI.1.1 Diodes Schottky .....	135

VI.1.2 Condensateurs MOS.....	138
VI.2 Mesures SSRM sur une surface structurée.....	140
VI.3 Conclusion.....	142
<b>Conclusion générale et perspectives.....</b>	<b>143</b>
<b>Annexes .....</b>	<b>149</b>
Annexe A : Simulation thermique d'un empilement graphite/SiC/Si <sub>(liq)</sub> /SiC sous flux d'H <sub>2</sub> .....	149
Annexe B : Détails des calculs pour les caractérisations électriques .....	156
<b>Bibliographie.....</b>	<b>159</b>

## **Chapitre I : Introduction**



Cette thèse s'inscrit dans le cadre du projet ANR Franco-Suisse (PRCI) intitulé RiseMOS (19-CE24-0007), ayant débuté en janvier 2020 et se terminant en décembre 2023. Ce projet vise à étudier des voies d'amélioration de la conductivité des canaux d'inversion dans les transistors à effets de champs (MOSFET), en modifiant la morphologie d'interface entre le carbure de silicium (4H-SiC) et l'oxyde de grille ( $\text{SiO}_2$ ). Initialement, cette étude devait être conduite en partenariat avec l'Institut Paul Scherrer (PSI), l'ETH Zürich et l'Université de Basel. Elle prévoyait d'aller de l'étude matériau sur la structuration de la surface jusqu'aux tests électriques de MOSFETs élaborés sur ces surfaces, en passant par la simulation des interfaces SiC/ $\text{SiO}_2$ . Cependant, le retrait du partenaire principal PSI (le seul recevant un financement dans le cadre du projet) juste avant son démarrage a significativement modifié les interactions et collaborations avec les autres partenaires Suisses. Les objectifs purement matériaux ont toutefois été conservés et font l'objet de ce travail de thèse réalisé au sein du Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces (LMI). Plus explicitement, cette étude s'intéresse au développement d'un procédé reproductible permettant une structuration de surface de monocristaux 4H-SiC en grandes marches et terrasses parallèles et régulières.

Ce premier chapitre vise à introduire la problématique rencontrée par les fabricants de MOSFETs en 4H-SiC, et à poser les bases matériaux nécessaires à la compréhension de ce travail. Nous commencerons par présenter la place qu'occupe ce semi-conducteur dans différents domaines d'application en plein développement. Dans un second temps, nous introduirons le matériau 4H-SiC et ses propriétés particulières. Nous présenterons ensuite les MOSFETs fabriqués avec ce matériau en se focalisant sur les problèmes de défauts à l'interface 4H-SiC/ $\text{SiO}_2$ . Cela nous amènera à considérer l'effet de la morphologie de surface et des potentiels bénéfiques apportés par une structuration en macro-marches. En se basant sur une analyse de la bibliographie, nous définirons une stratégie à explorer pour élaborer cette structuration.

### **I.1 L'adoption du carbure de silicium pour l'électronique de puissance**

Découvert à l'état naturel par Henri Moissan en 1893 dans un échantillon de roche et synthétisé accidentellement pour la première fois par Edward G. Acheson en 1891 [1], le carbure de silicium (SiC), alors connu sous l'appellation moissanite (pour désigner le minéral naturel) ou carborundum, a été initialement massivement utilisé comme abrasif de par sa dureté et son module de Young très élevés, toutefois largement inférieurs à ceux du diamant (respectivement

autour de  $3500 \text{ kg mm}^{-2}$  et  $450 \text{ GPa}$  pour le SiC contre  $10000 \text{ kg mm}^{-2}$  et  $1200 \text{ GPa}$  pour le diamant [2],[3]).

Au fil des années, le SiC a pris une importance considérable dans le domaine de l'électronique de puissance. Le SiC fait en effet partie de la famille des semi-conducteurs dits à « grand gap » avec une largeur de bande interdite autour de  $3 \text{ eV}$  (dépendant du polytype, comme nous le verrons plus loin) contre environ trois fois moins pour celle du silicium (Si). Cette propriété permet notamment aux dispositifs constitués de SiC de fonctionner à une température ( $> 300 \text{ }^\circ\text{C}$ ) et sous une tension ( $> 10 \text{ kV}$ ) significativement plus hautes que le Si, et avec des fréquences de commutation plus importantes [4],[5]. La supériorité de certaines propriétés du SiC et d'autres semi-conducteurs à grand gap par rapport au Si pour l'électronique de puissance sera énoncée plus en détail en section I.2.2. Parmi les autres semi-conducteurs à grand gap dont les propriétés concurrencent celles du SiC, le nitrure de gallium (GaN) admet par exemple une meilleure mobilité des porteurs de charge [6]. Le SiC présente cependant une particularité qui a accéléré son adoption : il est le seul semi-conducteur à grand gap dont l'oxyde natif est  $\text{SiO}_2$ , pareillement au Si, ce qui a permis d'adapter le SiC à toute une gamme de dispositifs électroniques dont la couche d'oxyde  $\text{SiO}_2$  est une composante majeure [7]. De plus, par rapport au GaN, le matériau SiC est plus avancé en termes de qualité des cristaux obtenus et de taille des substrats disponibles, qui sont déjà largement commercialisés [6]. Le diamètre du substrat est un parfait indicateur de la maturité d'un matériau pour son utilisation en électronique : plus le substrat est large, plus il peut contenir de puces, ce qui permet d'accroître la productivité tout en réduisant les coûts. Dans l'industrie, le diamètre standard des substrats de SiC disponibles est aujourd'hui de  $150 \text{ mm}$ , et des substrats de  $200 \text{ mm}$  sont déjà en production (en comparaison, le diamètre standard pour le Si oscille entre  $200$  et  $300 \text{ mm}$ ) [8],[9].

De manière non exhaustive, les principaux dispositifs électroniques à base de SiC commercialisés sont : les diodes Schottky (SBD), les transistors bipolaires (BJT), les transistors à effet de champ à jonction (JFET) et les transistors à effet de champ métal-oxyde semi-conducteur (MOSFET). Ce sont des convertisseurs d'énergie, qui sont essentiels au bon fonctionnement d'une large variété d'équipements, notamment les infrastructures informatiques (serveurs, datacenters, etc.), les panneaux photovoltaïques ou les véhicules électriques. Ces dispositifs électroniques à base de SiC se différencient par leur structure et leur mode de fonctionnement, ils présentent chacun leurs avantages et leurs inconvénients et sont adoptés suivant différents critères pour une application donnée, notamment selon la puissance requise [10]–[12].

Les premiers à avoir été commercialisés sont les SBDs au début des années 2000 par la société Infineon. Dix ans plus tard, les MOSFETs à base de SiC ont été introduits sur le marché par la société Cree (aujourd'hui connue sous le nom de Wolfspeed, principal fabricant de dispositifs à base de SiC avec ST, Infineon, Microsemi, GeneSiC, Mitsubishi et Rohm) et sont désormais les dispositifs les plus populaires [13].

La structure et le principe de fonctionnement général du MOSFET à base de SiC sont décrits en section I.4.1. Pour prendre l'exemple de leur utilisation dans les véhicules électriques (la plus répandue actuellement [14]), l'intégration de MOSFETs à base de SiC dans les circuits à la place de transistors bipolaires à grille isolée (IGBT) à base de Si, permet d'augmenter l'efficacité de conversion du courant en accélérant les vitesses de commutation (passage de « on » à « off ») et en limitant les pertes d'énergie liées à cette commutation [15],[16]. Récemment et plus concrètement, en remplaçant les IGBTs à base de Si par des MOSFETs à base de SiC dans le système de chargement d'une batterie de véhicule électrique, les pertes énergétiques ont pu être réduites de 40% et la densité de puissance augmentée de 50% [17]. De plus, la diminution des pertes énergétiques permet de limiter la génération de chaleur, et limite donc la nécessité d'utiliser des systèmes de refroidissement. Les MOSFETs à base de SiC sont également plus compacts et plus légers [18]. Enfin, l'ensemble de ces facteurs permet de réduire drastiquement le coût du système. Il peut être noté que des IGBTs à base de SiC, qui pourraient s'avérer être encore plus performants, sont en développement mais ne sont pas encore commercialisés [19].

Le SiC a donc su s'imposer comme un candidat de plus en plus sérieux pour remplacer le Si dans le domaine de l'électronique et particulièrement dans l'électronique de puissance. Les prévisions d'évolution du marché pour le SiC dans ce domaine sont prometteuses. Le déploiement des MOSFETs à base de SiC fait cependant encore face à certaines limites : entre autres, ils restent très coûteux par rapport aux IGBTs à base de Si (trois fois plus [20]), et leur efficacité reste encore perfectible, notamment en raison de la mobilité des porteurs de charge au sein du dispositif, relativement faible par rapport au Si et qui reste un des principaux défis pour leur développement à plus grande échelle [21]. La problématique de l'amélioration de ce dernier paramètre est au cœur de l'étude présente.

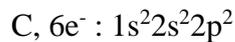
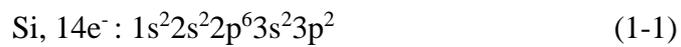
Différents aspects matériaux du SiC seront présentés dans la suite de ce chapitre introductif : ses propriétés physico-chimiques, sa cristallogénèse ainsi que le contrôle de sa morphologie de

surface. L'impact de cette morphologie sur les performances de composants MOS à base de SiC sera également discuté.

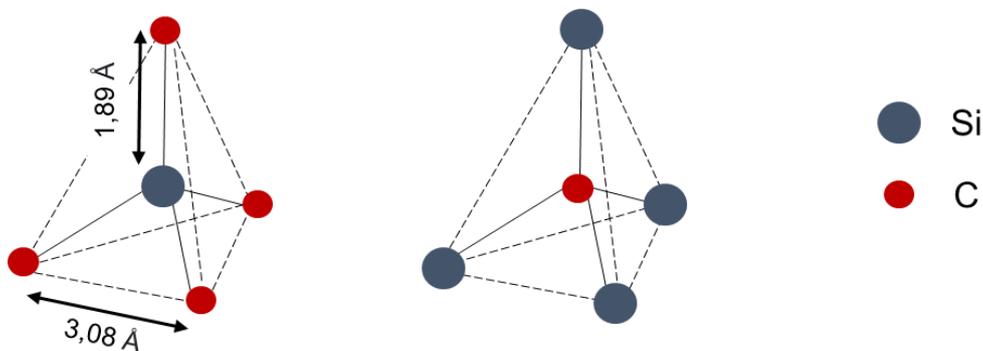
## I.2 Propriétés physico-chimiques du SiC

### I.2.1 Structure cristalline

Le SiC est composé à parts égales de silicium (Si) et de carbone (C), deux éléments du groupe 14 du tableau périodique. A l'état fondamental, les structures électroniques des atomes Si et C sont :



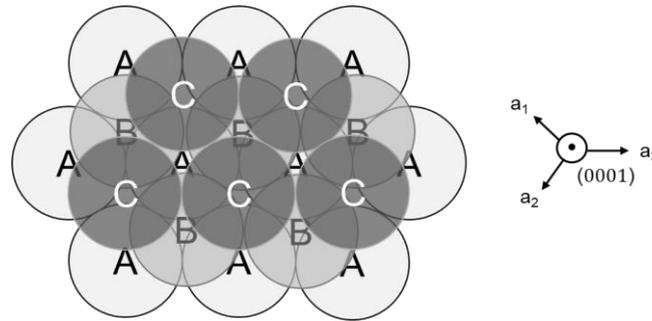
Le carbone et le silicium possèdent donc chacun 4 électrons de valence sur leurs couches externes. Ils se lient de manière tétraédrique : chaque atome de silicium est lié à 4 atomes de carbone, et inversement (**figure 1.1**). La liaison Si-C, d'hybridation  $sp^3$ , est presque covalente (88%), avec une contribution ionique de 12%. L'énergie de liaison Si-C est très élevée (4,6 eV, soit  $289 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) et la distance interatomique plutôt courte (0,189 nm). La distance entre 2 atomes voisins identiques (Si ou C) est d'environ 0,308 nm [22],[23].



**Figure 1.1** Représentation schématique de tétraèdres SiC.

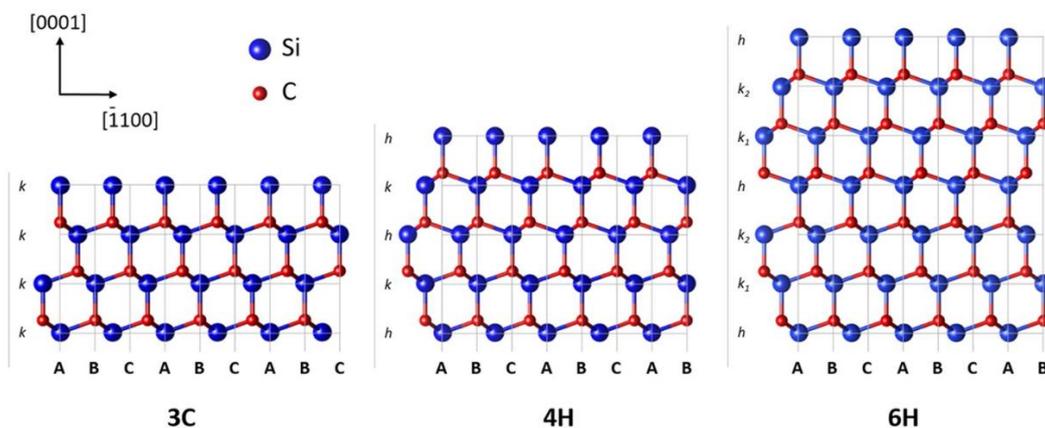
En cristallisant, le SiC peut adopter différentes conformations. Dénommées polytypes, ces structures présentent chacune la même composition chimique, mais se différencient par une variation de l'empilement tétraédrique selon l'axe c. Par exemple, dans le cas d'un système hexagonal (**figure 1.2**), les atomes correspondant aux sommets des tétraèdres (sommets par lesquels ces tétraèdres sont reliés) et formant des couches d'empilement bidimensionnelles selon les axes a et b, peuvent occuper trois sites différents (nommés A, B et C) dans le plan c.

Chacun de ces sites ne peut être occupé que par une seule couche d'atomes. Une première couche occupant les sites A ne peut être surmontée que par une couche localisée sur les sites B ou C uniquement, et ainsi de suite. Une infinité de répétition d'empilements différents, et donc de polytypes, est alors en principe possible. Pour la plupart des matériaux, il n'existe généralement qu'une seule séquence d'empilement qui soit véritablement stable. Dans le cas du SiC, plus de 200 polytypes ont été identifiés [24], et moins d'une dizaine d'entre eux ont jusqu'ici réellement pu être stabilisés.



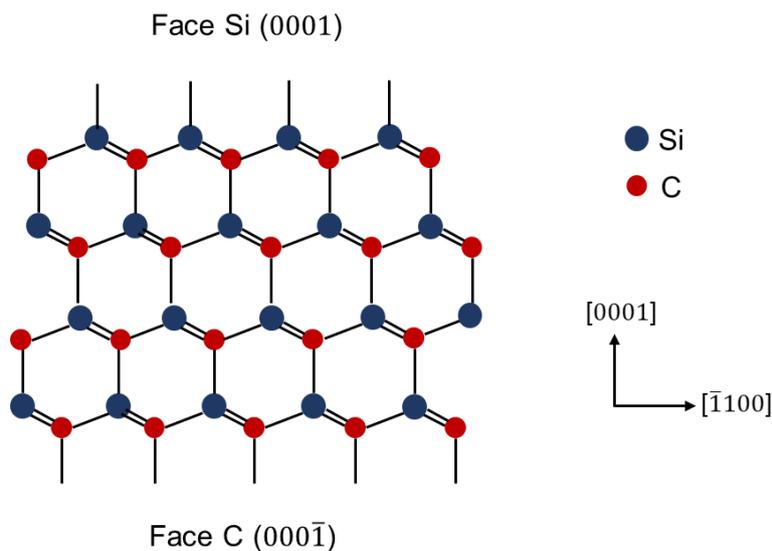
**Figure 1.2** Représentation de l'empilement des bicouches Si-C dans un système SiC hexagonal compact (adapté de [22]).

Selon la notation de Ramsdell [25], les différents polytypes du SiC sont classés en trois groupes : cubique (C), hexagonal (H) et rhomboédrique (R). Les polytypes les plus stables sont 3C-SiC, 4H-SiC et 6H-SiC (**figure 1.3**). Les chiffres correspondent au nombre de bicouches Si-C présentes dans une cellule unitaire. Dans la littérature, le polytype 3C-SiC est fréquemment désigné sous le terme  $\beta$ -SiC, par opposition aux autres polytypes dénommés  $\alpha$ -SiC.



**Figure 1.3** Représentations des structures cristallines des principaux polytypes de SiC (tiré de [26]).

Outre l'agencement des tétraèdres, la terminaison des cristaux de SiC est un aspect important. Selon l'axe  $c$  (ou  $[0001]$ ), deux faces de natures différentes sont exposées : l'une riche en silicium (face Si), l'autre riche en carbone (face C, **figure 1.4**). Par conséquent, un cristal de SiC est polaire perpendiculairement à l'axe  $c$ , quel que soit son polytype, ce qui induit des propriétés différentes en fonction de cette polarité. Par exemple, la face Si admet en moyenne une énergie de surface de  $1,76 \times 10^{-4} \text{ J cm}^{-2}$ , contre  $0,71 \times 10^{-4} \text{ J cm}^{-2}$  pour la face C [27]. Les réactivités chimiques de ces surfaces sont également différentes.



**Figure 1.4** Schéma illustrant les différentes terminaisons d'un cristal de SiC (adapté de [22]).

Pour des applications dans le domaine de l'électronique, le polytype 4H est notamment préféré au 6H car il présente une mobilité des porteurs de charge moins anisotrope dans les directions perpendiculaires à l'axe  $c$ , ce qui est requis pour le bon fonctionnement de différents composants électroniques [4]. De plus, le polytype 4H admet des énergies d'ionisation des dopants (un critère fondamental pour la fabrication des dispositifs) plus faibles en comparaison au 6H [28]. Concernant le choix de la polarité, la face Si (0001) du 4H-SiC est la plus communément utilisée, pour une raison qui est toujours valable malgré l'avancée des technologies et du savoir-faire : l'obtention d'un dopage résiduel de type  $n < 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  lors de l'épitaxie sur la face C est très compliquée, alors qu'elle est beaucoup plus aisée sur la face Si. Or, pour la plupart des composants fabriqués en SiC, il s'agit d'une étape incontournable. Ainsi, c'est la face Si qui est la mieux polie (ou prête à l'emploi) sur la plupart des substrats 4H-SiC commercialisés [29].

### I.2.2 Propriétés électroniques, physiques et thermodynamiques

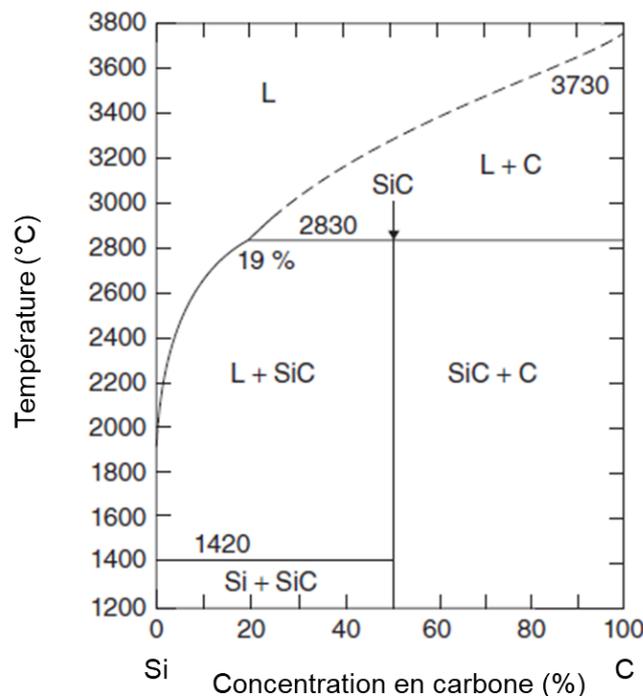
Les propriétés électroniques du 4H-SiC sont présentées dans le **tableau 1.1** et comparées à celles d'autres semiconducteurs couramment utilisés ou étudiés. Son grand gap ( $E_g = 3,26$  eV) lui permet un bon fonctionnement à la fois en haute tension et/ou à haute température (au-delà de 300 °C, sans que le SiC perde son caractère semi-conducteur, contrairement au Si qui devient conducteur par la génération de donneurs thermiques). Le SiC est également un matériau très dur et chimiquement inerte, donc très résistant aux contraintes physiques comme aux attaques chimiques [30]. A cela s'ajoute une combinaison de propriétés propices à des applications en électronique de puissance : haute vitesse de saturation électronique ( $v_{sat}$ , soit la vitesse maximale à laquelle les électrons peuvent se déplacer sous un potentiel donné), forte tension de claquage ( $E_B$ , soit la différence de potentiel maximale qui peut être appliquée à un matériau avant sa détérioration), et conductivité thermique élevée ( $\alpha_{therm}$ , soit l'aptitude d'un corps à conduire de la chaleur). Seul le diamant le surpasse dans toutes ces propriétés, mais sa technologie est encore loin d'être mature [31].

**Tableau 1.1** Comparaison de différentes propriétés physico-chimiques des principaux polytypes du SiC avec d'autres semi-conducteurs communs [32],[33].

Semi-conducteur	$E_g$ [eV]	$v_{sat}$ [ $10^7$ cm s <sup>-1</sup> ]	$E_B$ [ $10^6$ V s <sup>-1</sup> ]	$\alpha_{therm}$ [W cm K <sup>-1</sup> ]
Si	1,12	1,0	0,3	1,45
GaAs	1,43	2,0	0,4	0,46
3C-SiC	2,39	2,7	1,2	3-5
6H-SiC	3,08	2,0	2,4	3-5
4H-SiC	3,26	2,7	4,0	3-5
GaN	3,39	2,5	5,0	1,30
Diamant	5,45	2,7	10	1,50

La plupart de ces propriétés sont optimales lorsque le matériau est sous forme monocristalline. C'est pourquoi la quasi-majorité des composants électroniques sont fabriqués à partir de matériaux cristallins. Avant de s'intéresser aux méthodes de croissance cristalline du SiC, il est important de prendre connaissance du diagramme de phase Si-C (**figure 1.5**). Ce diagramme montre que le SiC est le seul composé stable à base de Si et de C. Le SiC se décompose en graphite et en une solution de Si contenant environ 19% de C au-dessus du point eutectique à 2830 °C. Des désaccords persistent, d'une part, sur l'exactitude de cette température, parfois

située plutôt autour de 2550 °C [34], et également sur les données concernant la solubilité du C dans le Si liquide [35]–[37]. Cela est dû à ces conditions de températures très élevées qui, d'une part, imposent l'utilisation d'un conteneur en C (dont la dégradation peut biaiser les résultats), et également à l'imprécision des mesures de température qui, dans ces gammes-là, ne peuvent être effectuées que par pyromètre optique. De plus, un dosage précis du C dans une matrice de Si n'est pas simple tout comme l'identification de sa provenance car les enceintes contiennent généralement du C. Dans les faits, le SiC commence à se sublimer à partir de 1800-2000 °C. Ce phénomène est exploité par la technique de croissance par sublimation. La dissolution du carbone dans le silicium est, quant à elle, un des principaux moteurs de la croissance en phase liquide. Ces techniques seront détaillées dans la section suivante.



**Figure 1.5** Diagramme de phase du Si-C à pression atmosphérique (adapté de [38]).

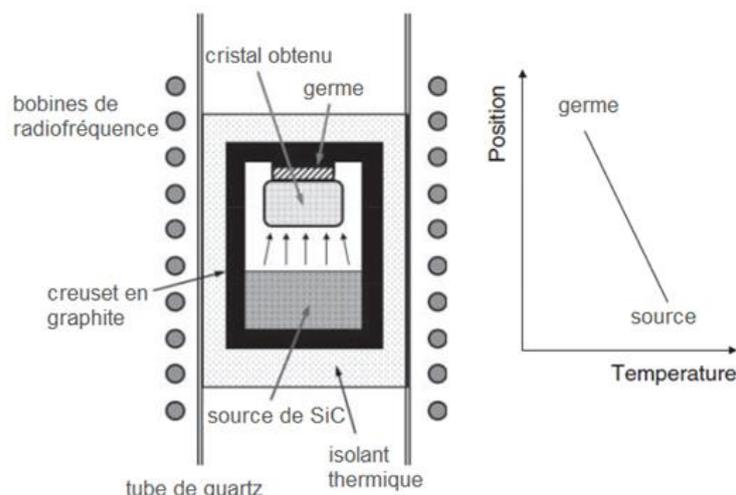
### I.3 Principales méthodes de croissance cristalline du SiC

Le SiC ne fondant pas de manière congruente à des températures raisonnables (il se sublime avant), il n'est pas possible de le faire croître par la méthode Czochralski, la plus utilisée pour l'élaboration de cristaux massifs de Si, GaAs et de nombreux autres composés [39]. Il a donc été nécessaire de mettre en place des méthodes moins conventionnelles pour élaborer des cristaux de SiC : la sublimation et la croissance en solution.

### I.3.1 Croissance de SiC par sublimation (PVT)

La croissance par sublimation, communément dénommée « physical vapor transport » (PVT), est actuellement la méthode la plus utilisée dans l'industrie pour la croissance de cristaux massifs de SiC [40]. Ce procédé peut être décomposé en trois étapes : la sublimation de la source de SiC dans la zone la plus chaude, le transfert de masse des espèces sublimées vers la zone la plus froide, puis la recristallisation de ces espèces sur le germe (localisé dans la zone plus froide). La première étape vers la croissance monocristalline de SiC par sublimation (en germination spontanée) a été proposée par Lely en 1955 [41]. Une variante décisive de ce procédé, mieux adaptée à l'échelle industrielle et encore massivement employée actuellement, a été développée par Tairov et Tsetkov en 1978, et consiste à introduire un germe monocristallin dans la zone froide [42].

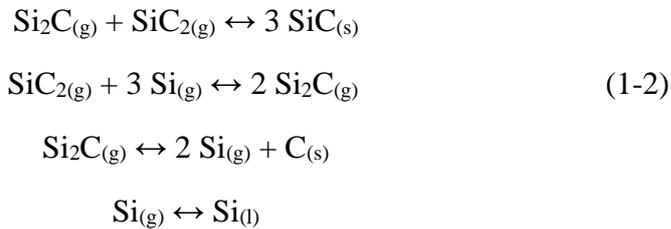
Plus précisément, cette méthode, illustrée en **figure 1.6**, consiste à placer une source de SiC, généralement sous forme de poudre, dans un creuset en graphite, ainsi qu'à fixer un germe cristallin de SiC sur le couvercle du creuset. Le creuset est ensuite chauffé par induction radiofréquence à 2300-2400 °C. La température du germe est fixée à quelques dizaines de degrés de moins que celle de la source, afin que la poudre de SiC sublimée puisse condenser et cristalliser sur le germe. Pour renforcer le transfert de masse de la source au germe, cette opération doit être réalisée à basse pression, typiquement sous 15 à 50 mbar d'Ar.



**Figure 1.6** Schéma illustrant le procédé de croissance de SiC par PVT développé par Tairov et Tsetkov (adapté de [22]).

## Chapitre I : Introduction

Au cours de la sublimation, la phase gazeuse est majoritairement composée de Si, SiC<sub>2</sub> et Si<sub>2</sub>C selon les réactions [43]:



Ces espèces se forment à des températures différentes créant ainsi une atmosphère dont la stœchiométrie en Si et C est difficilement contrôlable [44]. Dans les faits, la phase gazeuse en PVT est le plus souvent riche en Si, en raison de l'évaporation préférentielle de cet élément à partir de la source de SiC. La maîtrise de la graphitisation de la poudre de SiC est un des points difficiles pour le contrôle du procédé.

La force motrice de la PVT vient de la différence en pression partielle des espèces gazeuses entre la source de SiC, chaude, et le germe cristallin, plus froid. La vitesse de croissance cristalline est principalement fonction de la température entre la source et le germe, dont dépendent les pressions partielles des espèces présentes en phase gazeuse. Les vitesses de croissance communément observées en PVT se situent entre 200 et 1000  $\mu\text{m h}^{-1}$  [45].

Une des principales difficultés rencontrées lors de la croissance cristalline de SiC par PVT est le contrôle du polytype, en raison des faibles différences d'énergie de faute d'empilement entre les formes 4H, 6H et 15R [46]. Des changements de polytype incontrôlés en cours de croissance sont souvent rapportés, et conduisent à la formation d'inclusions de polytype, donc à la génération de défauts cristallins [47]. L'origine de ces instabilités polytypiques n'est pas totalement déterminée. Les effets de la variation de différents paramètres de croissance tels que la température, la pression, la sursaturation locale, le rapport stœchiométrique C/Si, la concentration en impuretés (la présence d'azote, par exemple) ou encore la polarité à la surface du germe, ont notamment été étudiés [48]. Cette méthode de croissance s'apparente à une boîte noire dans laquelle il est difficile de décorrélérer les paramètres et leurs effets. L'optimisation du procédé s'est fortement accélérée avec l'apport de la simulation numérique, mais également grâce à une recherche expérimentale très active. Ainsi, en 30 ans, le diamètre des wafers commerciaux est passé de 2,5 cm à 150 mm, et bientôt 200 mm.

La densité de défauts cristallins en surface d'un cristal de SiC à l'issue d'une croissance par PVT dépasse généralement les  $10^3 \text{ cm}^{-2}$ . Ces défauts peuvent être de différentes natures, principalement dénommés dislocations dans le plan basal (basal plane dislocations, ou BPDs), dislocations vis (threading screw dislocations ou TSDs), dislocations coin (threading edge dislocations ou TEDs), fautes d'empilement (stacking faults) ou micropipes (MPs). Ces défauts affectent directement les différentes étapes de fabrication des composants électroniques (épitaxie, gravure, oxydation...) et donc les performances de ces composants [49].

Depuis de nombreuses années, les chercheurs ont exploré d'autres voies potentiellement plus faciles à maîtriser, que ce soit par l'emploi de plus basses températures ou via l'ouverture du système pour en contrôler certains paramètres. La HTCVD (high temperature chemical vapor deposition) est une variante haute température de la CVD classique (décrite plus loin). L'emploi de hautes températures ( $> 2000 \text{ °C}$ ) permet d'augmenter considérablement la vitesse de croissance, jusqu'à  $3 \text{ mm h}^{-1}$  (au lieu de quelques dizaine de  $\mu\text{m h}^{-1}$  en CVD standard) tout en réduisant la densité de défauts dans les cristaux [50]. Le procédé est cependant délicat et coûteux à mettre en œuvre, notamment en raison de la forte réactivité de différents éléments du réacteur CVD à ces hautes températures vis-à-vis du gaz vecteur  $\text{H}_2$ .

Une autre méthode de croissance très étudiée, et historiquement plus ancienne que la HTCVD, est la croissance en solution, également dénommée « top-seeded solution growth » (TSSG). La section suivante vise à la décrire plus en détails, car différents aspects de cette technique s'avèrent d'intérêt pour les travaux de cette thèse.

### I.3.2 Croissance de SiC en solution (TSSG)

Le principe général de la croissance de SiC par TSSG consiste à mettre un germe de SiC en contact avec une phase liquide contenant du Si (Si pur ou alliage métal-Si), elle-même contenue dans un creuset en graphite (qui agit comme source de C, **figure 1.7**). Comme pour la PVT, la force motrice de la croissance vient d'une différence de température entre le germe et le creuset (le germe étant légèrement plus froid), qui entraîne un gradient d'activité du C dans le liquide et induit donc son transport vers le germe. Là aussi, il est nécessaire que le milieu réactionnel soit placé sous atmosphère inerte. Afin d'homogénéiser et/ou d'accélérer la croissance, le creuset et le germe peuvent être soumis à une rotation, voire en alternance de rotation dans des directions opposées [51],[52].

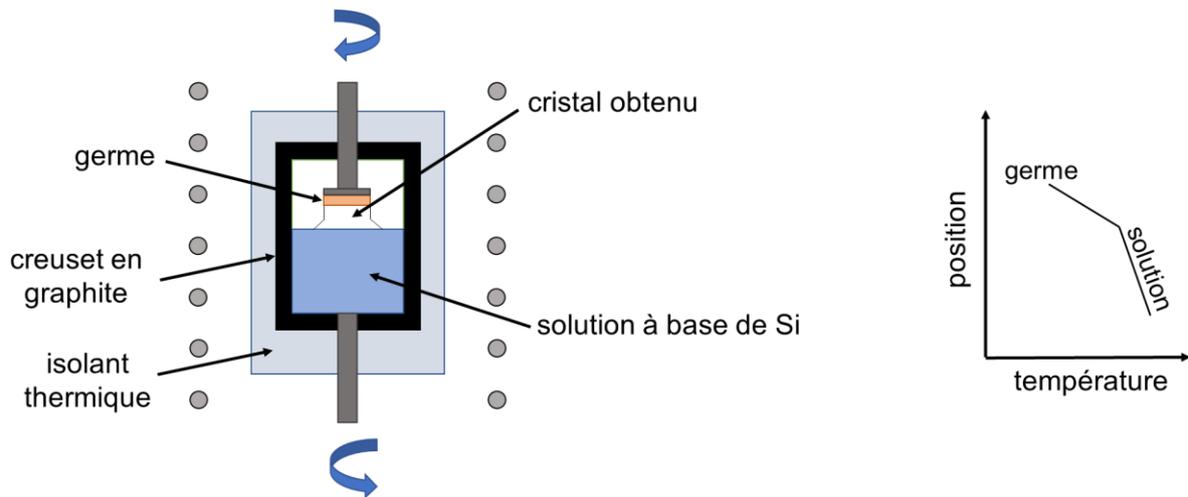


Figure 1.7 Schéma général illustrant le procédé de croissance de SiC par TSSG (adapté de [22]).

Outre la diminution de la densité de défauts de surface, les principaux avantages de la TSSG par rapport à la PVT sont un abaissement de la température de croissance (entre 1750 et 2100 °C pour la TSSG), ainsi que des conditions plus proches de l'équilibre thermodynamique au niveau de l'interface solide-liquide [53]. Cependant, d'autres phénomènes peuvent limiter l'efficacité de ce procédé. Par exemple, la formation incontrôlée de macro-marches, inhérente à ce type de croissance, génère une forte rugosité de la surface qui peut provoquer des inclusions de solvant au sein du cristal voire également la formation de polytypes indésirables [54]. Cette méthode est également limitée par le transport du carbone depuis sa source jusqu'au cristal dans un flux de convection souvent complexe [55].

Un aspect crucial à prendre en considération pour la croissance de SiC par TSSG est le choix du solvant. En effet, avec le Si pur, les vitesses de croissance sont très lentes (de l'ordre de 10  $\mu\text{m h}^{-1}$ ) en raison de la très faible solubilité du C dans le Si fondu [35]. La vitesse de croissance peut être sensiblement augmentée par l'ajout, dans le solvant, de métaux de transition tels que le titane (Ti), le chrome (Cr) ou le fer (Fe), dans lesquels le carbone montre une solubilité plus importante. L'utilisation d'un solvant de composition Si-Cr permet par exemple d'atteindre à 2000 °C des vitesses de croissance de 4H-SiC jusqu'à 2 mm  $\text{h}^{-1}$  [56], ce qui est du même ordre que pour l'HTCVD et donc bien supérieur au cas de la PVT.

Mais le réel apport de la TSSG est la qualité des cristaux de SiC obtenus, qui pour l'heure n'a pas d'égal avec celle des cristaux réalisés par les autres techniques [57]. Plusieurs limitations inhérentes à cette technique (prix de revient, longueur maximale des cristaux), et le fait que les

résultats prometteurs sont encore récents, font que la TSSG n'a cependant pas encore réussi à concurrencer la PVT qui reste pour l'heure la seule méthode utilisée pour la croissance de cristaux massifs de 4H-SiC à grande échelle.

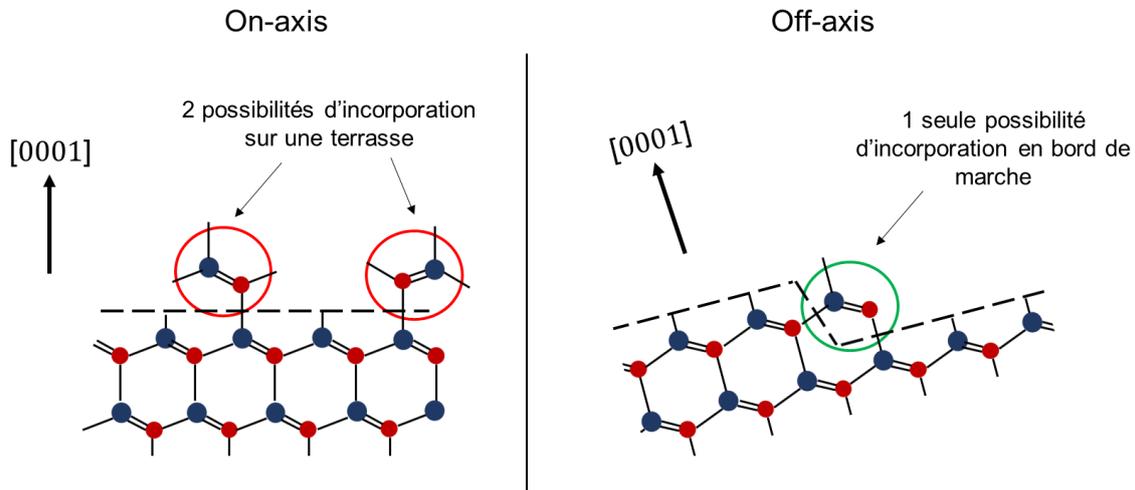
Un point important à souligner, et qui sera discuté plus loin dans ce manuscrit, est le dopage résiduel élevé par l'azote des cristaux de SiC élaborés à partir d'une phase liquide. Ainsi, avec la TSSG, il est extrêmement difficile d'obtenir des concentrations  $[N] < 1 \times 10^{18} \text{ at cm}^{-3}$  [58]. C'est également le cas des variantes de la TSSG, même si un dopage de l'ordre de  $6 \times 10^{16} \text{ at cm}^{-3}$  a été démontré en utilisant la technique très particulière dite VLS (vapeur-liquide-solide) [59]. L'azote résiduel présent dans le réacteur de croissance (adsorbé sur les parois du réacteur, dans les pores des éléments en graphite voire présent comme impureté dans la phase gazeuse Ar) semble s'incorporer très facilement dans le cristal de SiC au cours de la croissance en solution.

### **I.3.3 Croissance homo-épitaxiale de SiC par CVD**

Les cristaux massifs de 4H-SiC élaborés à partir des techniques précédemment décrites sont utilisés comme germe pour la croissance épitaxiale de films minces, de dopage et d'épaisseur contrôlés, qui servent de couches actives dans les composants électroniques [60]. La technique d'élaboration de ces couches épitaxiales la plus utilisée est sans conteste la « chemical vapor deposition » (CVD) [61]. Cette technique consiste à craquer des précurseurs gazeux au-dessus d'un substrat chauffé afin de déposer une couche mince sur ce substrat. Dans le cas du SiC, les précurseurs sont le plus souvent le silane ou ses dérivés chlorés ( $\text{SiH}_4$  ou  $\text{SiH}_{4-x}\text{Cl}_x$ ) et le propane ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ), respectivement pour les précurseurs du Si et du C, le tout dilué dans le gaz vecteur  $\text{H}_2$  [38],[62]. De l'HCl est parfois ajouté au système gazeux. Les températures varient de 1500 à 1650 °C pour des pressions de dépôt généralement inférieures à la pression atmosphérique. La croissance homo-épitaxiale de 4H-SiC par CVD est généralement précédée d'une étape d'attaque in situ du substrat autour de 1500-1600 °C, ordinairement sous  $\text{H}_2$  ou  $\text{HCl}/\text{H}_2$ , afin d'éliminer les défauts de surface résiduels (rayures, zone écrouie...) et de préparer au mieux cette surface à l'épitaxie [63]–[65]. Différents types de réacteurs (vertical ou horizontal, à murs chauds ou froids, mono- ou multi-plaques) peuvent être utilisés.

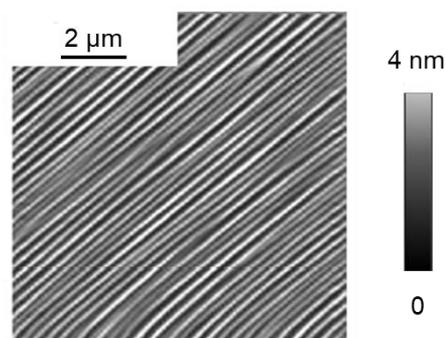
Les substrats de 4H-SiC communément employés sont orientés (0001) (face Si) avec une désorientation de  $4^\circ$  (« off-axis ») vers la direction  $[11\bar{2}0]$  (parfois vers la direction  $[1\bar{1}00]$ ). Comparé à l'utilisation de substrats non désorientés (« on-axis »), la désorientation permet une

meilleure réplique du polytype du substrat par incorporation des adatoms en bords de marche (**figure 1.8**), ce qui réduit donc la probabilité de formation d'inclusion de 3C-SiC mais contribue également au meilleur contrôle de la densité de dopants, ainsi qu'à l'abaissement de la température de croissance (qui serait  $> 1800\text{ °C}$  sans cette désorientation) [66],[67].



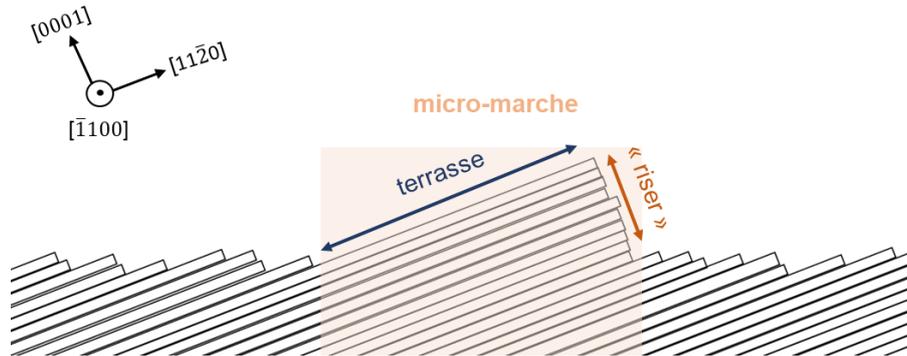
**Figure 1.8** Représentation schématique du principe de la croissance homo-épitaxiale de 4H-SiC sur un substrat désorienté (adapté de [22]).

Une des conséquences de l'emploi de substrats désorientés pour l'épitaxie de 4H-SiC est la génération d'une micro-rugosité après croissance. En effet, les surfaces brutes de croissance présentent une morphologie composée d'ondulations orientées perpendiculairement à la direction  $[11\bar{2}0]$  du substrat. Dans la littérature, ces structures sont communément désignées sous le terme de micro-marches. Leur hauteur peut varier de quelques bicouches de SiC, entre 0,2 et 0,5 nm [68], à plusieurs nanomètres [69],[70] (**figure 1.9**).



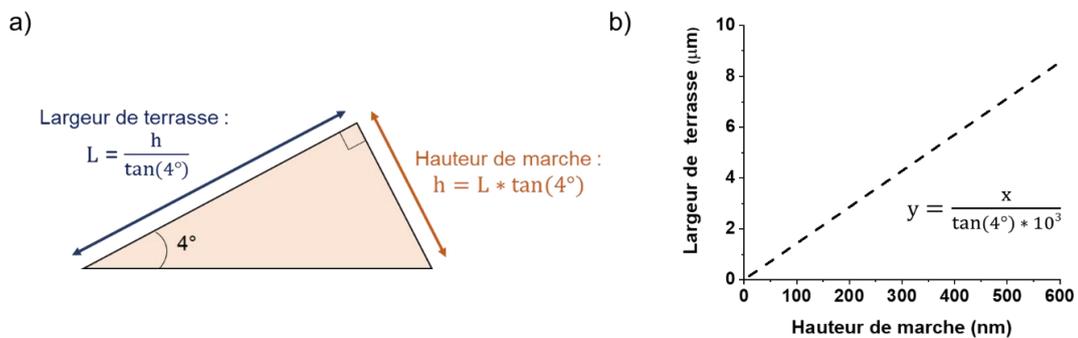
**Figure 1.9** Scan AFM ( $10 \times 10\ \mu\text{m}^2$ ) d'une couche épitaxiale de 4H-SiC obtenue par une croissance à  $1600\text{ °C}$  sur un substrat désorienté de  $4^\circ$  (adapté de [71]).

La formation de ces micro-marches est attribuée à un phénomène de regroupement des marches atomiques, dénommé « step-bunching », visant à diminuer l'énergie de surface [72]. Les micro-marches sont idéalement composées d'une terrasse atomiquement plane présentant le plan basal (0001) et d'un bord de marche (aussi appelé "riser") pouvant être lui-même facetté (c'est-à-dire être parallèle à un plan cristallin, cf. **figure 1.10**) [73],[74]. Malgré la désorientation du substrat, le riser n'est pas forcément facetté suivant le plan  $(11\bar{2}0)$ , donc perpendiculaire à la terrasse.



**Figure 1.10** Schéma illustrant la structure en marches et terrasses d'une surface de 4H-SiC épitaxiale désorientée (adapté de [75],[76]).

En première approximation, il sera considéré que cet angle est de  $90^\circ$  pour les micro- comme pour les macro-marches (les macro-marches étant également la résultante d'un step-bunching de plusieurs micro-marches). Ainsi, l'angle de désorientation de  $4^\circ$  induit une relation géométrique entre la hauteur du « riser », qui sera définie comme hauteur de marche, et la largeur de la terrasse (**figure 1.11**). Cette relation sera notamment utilisée dans ce manuscrit pour estimer la hauteur des macro-marches à partir des largeurs de terrasse mesurées sur des images de microscopie.



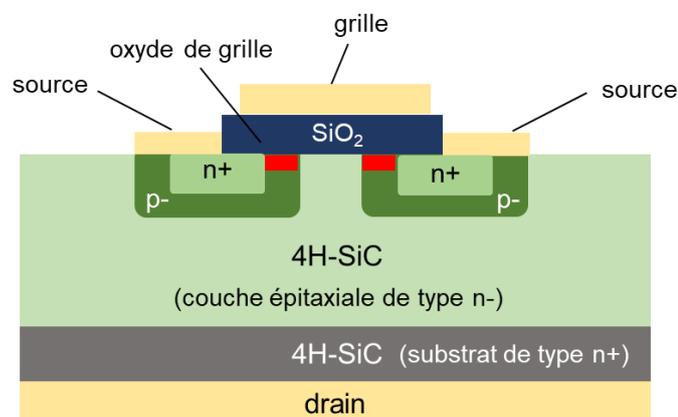
**Figure 1.11** a) Schéma illustrant la géométrie d'une micro/macro-marche avec un angle de  $90^\circ$  entre la terrasse et le bord de marche et b) relation théorique linéaire correspondante entre la largeur de terrasse et la hauteur de marche.

La morphologie de surface des couches épitaxiales est un aspect important de la qualité de l'épitanie, les fabricants de composants électroniques préférant idéalement travailler sur des surfaces les plus lisses possibles afin de limiter les effets potentiellement délétères d'une rugosité de surface sur le rendement de fabrication ou les performances de ces composants. La création de micro-marches en surface d'épitanie ne génère qu'une faible rugosité ( $RMS < 1 \text{ nm}$ ) dont l'impact est souvent négligé dans le cas des dispositifs à base de 4H-SiC. Cependant, dans le cas du MOSFET, cette micro-rugosité peut avoir une importance, qui sera discutée dans la section suivante.

### I.4 Impact de la morphologie de surface du 4H-SiC sur les performances des MOSFETs

#### I.4.1 Généralités sur les MOSFET à base de 4H-SiC

Comme énoncé en section I.1, les MOSFETs font partie des dispositifs électroniques à base de 4H-SiC les plus commercialisés. La structure générale d'un MOSFET vertical de couche active de type n, le plus utilisé, est représentée **figure 1.12**. Dans ce cas, le substrat et la couche épitaxiale sont respectivement de type n+ et n-, l'élément dopant étant communément l'azote (N), avec une concentration de l'ordre de quelques  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$  pour la couche n-, et pouvant atteindre les  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  pour le substrat n+. Les zones dopées p- et n+ sous l'oxyde de grille sont élaborées par implantation ionique localisée (à l'aide de masques) d'ions Al (dopant p) et N respectivement, le tout suivi d'un recuit d'activation des dopants à 1500-1700 °C [13]. La couche d'oxyde de grille est ensuite générée par oxydation thermique du SiC, typiquement entre 1000 °C et 1150 °C [77].



**Figure 1.12** Schéma général de la structure d'un MOSFET vertical à base de 4H-SiC (adapté de [78]).

Le fonctionnement général du MOSFET peut être décrit de la manière suivante : sous une tension constante entre la source et le drain, lorsque la différence de potentiel entre la grille et la source (tension  $V_{GS}$ ) est nulle, aucun courant ne peut passer et l'état du MOSFET est dit bloqué (« off-state »). Lorsque  $V_{GS}$  est suffisant (en négatif), la déplétion des porteurs p à l'interface  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  (zone d'inversion, encore appelée canal, en rouge sur la **figure 1.12**) permet aux électrons de passer et l'état est alors dit passant (« on-state »). En circulant dans le dispositif, le courant rencontre un certain nombre de résistances, entraînant des pertes de signal et un échauffement local. La résistance totale entre le drain et la source à l'état passant est désignée sous le terme de  $R_{DS(on)}$ . La résistance contribuant le plus significativement à la  $R_{DS(on)}$  est la  $R_D$ , localisée dans la couche épitaxiale (couche dite « de dérive »), mais la résistance de canal ( $R_{CH}$ ), rencontrée dans la zone d'inversion, joue également un rôle considérable dans la résistance totale [79],[80].

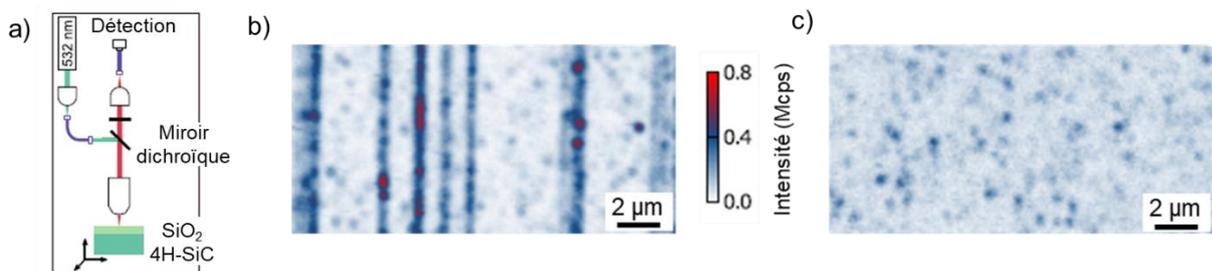
Cette forte résistance  $R_{CH}$  se traduit par une faible mobilité de canal dans les MOSFETs à base de 4H-SiC (de l'ordre de  $10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ). Une mobilité plus importante, d'au moins un ordre de grandeur, serait idéale pour limiter les pertes en lien avec  $R_{CH}$ . La faible mobilité de canal observée expérimentalement est essentiellement due à la forte densité de défauts électriquement actifs à l'interface  $\text{SiC}/\text{SiO}_2$ . Cette densité de défauts d'interface ( $D_{it}$ ) est typiquement de l'ordre de  $10^{12}$ - $10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$  pour l'interface 4H-SiC/ $\text{SiO}_2$  contre  $10^{10} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$  pour l'interface Si/ $\text{SiO}_2$  [81]–[84]. La diminution de cette densité de défauts est un paramètre clef pour l'amélioration de la mobilité de canal dans les MOSFETs, et donc pour leur efficacité. Ce point particulier fait l'objet de recherches intensives depuis plus d'une décennie, sans toutefois avoir permis de déterminer exactement l'origine de ces défauts.

Ces défauts sont souvent attribués à un excès de carbone à l'interface se formant lors de l'oxydation du SiC. Ces clusters de carbone peuvent à leur tour piéger les électrons circulant dans le canal [85]. Différentes procédures ont été développées de manière empirique pour réduire ces  $D_{it}$  comme l'emploi de recuits post-oxydation sous différentes atmosphères (Ar,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{POCl}_3$ ...), l'utilisation d'oxydes déposés et non thermiques ou encore d'oxydes autres que  $\text{SiO}_2$  [86]. Cependant, aucune solution n'a encore été définitivement trouvée. L'origine du problème pourrait se trouver ailleurs.

### I.4.2 Impact de la morphologie de surface du 4H-SiC sur l'interface SiC/SiO<sub>2</sub>

Les bords des micro-marches en surface des couches épitaxiales de 4H-SiC sont des sources potentielles de liaisons pendantes du carbone voire de zones non-stœchiométriques à proximité de l'interface SiC/SiO<sub>2</sub>. Ces deux éléments peuvent générer des défauts électriquement actifs affectant la mobilité de canal du MOSFET [87],[88]. De plus, le caractère très orienté de cette rugosité peut entraîner une anisotropie des propriétés électriques suivant la direction de circulation du courant [89]. Enfin, de manière plus globale et en considérant ces micro-marches comme une simple rugosité de surface, l'effet de cette rugosité sur les mobilités des porteurs est encore controversé. Certains travaux rapportent que la rugosité de surface affecte la diffusion des porteurs et donc réduit leur mobilité [90], tandis que d'autres études rapportent qu'une modification de la rugosité de l'interface 4H-SiC/SiO<sub>2</sub> seule n'a pas d'effet significatif sur la mobilité dans le canal [91]–[93]. A l'inverse, dans le cas où cette rugosité est intentionnellement augmentée via la génération de macro-marches (dont la largeur de terrasse est > 1 μm), la mobilité peut même augmenter [94],[95].

Enfin, de récentes études portant sur la caractérisation de l'interface 4H-SiC/SiO<sub>2</sub> sur des surfaces composées de macro-marches et conduites dans le cadre de la thèse de Judith Woerle à l'ETH Zürich [75],[76] ont permis de localiser une plus forte densité de défauts ( $D_{it} = 1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ ) sur la partie « riser » des macro-marches, via différentes techniques de résolution spatiale : spectroscopie des niveaux profonds (DLTS) et photoluminescence (PL, **figure 1.13**).

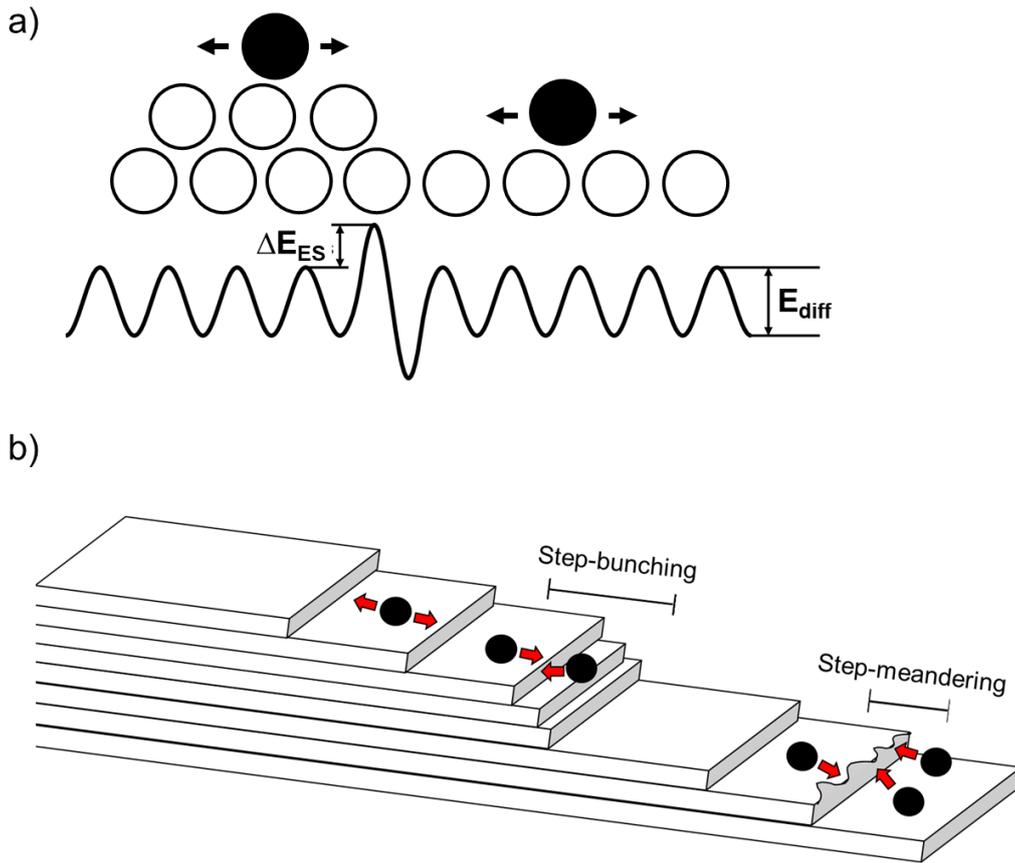


**Figure 1.13** a) Schéma du microscope confocal utilisé et cartographies PL : b) d'une surface épitaxiale structurée en macro-marches et c) d'une surface épitaxiale standard composée de micro-marches non visibles par cette technique (adapté de [75]).

Bien que la relation entre la morphologie de surface du 4H-SiC et la mobilité de canal dans les MOSFETs ne soit pas encore totalement élucidée, une tendance semble ressortir sur un potentiel bénéfique apporté par la présence de macro-marches en surface. Cependant, comme il sera discuté dans la section suivante, la génération de ces macro-marches de manière reproductible et contrôlée n'est pas évidente.

### I.5 Formation de macro-marches en surface du 4H-SiC

Quelle que soit la méthode de croissance épitaxiale employée, le mécanisme de formation d'une morphologie de surface en marches et terrasses peut être décrit par des phénomènes d'adsorption puis diffusion d'adatoms sur les terrasses, suivis de leur incorporation sur les bords de marche. Ce mécanisme est associé à la présence d'une barrière énergétique, désignée sous le terme de barrière Ehrlich-Schwoebel (ES), qui empêche la diffusion de l'adatome au-delà des bords de marche [96]. Les cinétiques d'attachement des adatoms sur l'un ou l'autre des bords de marche adjacents sont déterminantes pour la morphologie finale : lorsque les cinétiques de flux de diffusion des adatoms sont équilibrées entre les différentes terrasses, des marches parallèles et régulières, de faible hauteur, sont obtenues. La formation de macro-marches via l'agglomération de marches (« step-bunching ») peut donc résulter d'une asymétrie de ces cinétiques. Cette asymétrie peut également avoir lieu le long d'une même marche : dans ce cas, les bords de marche vont avoir tendance à onduler et à se recouvrir entre eux. Ce phénomène est généralement désigné sous le terme de « step-meandering » (**figure 1.14**). Ces instabilités dépendent de différents facteurs, notamment la présence d'impuretés ainsi que la vitesse ou la température de croissance [97],[98]. Pour mieux décrire les conditions de formation de macro-marches et aborder le contrôle de cette morphologie, les sections suivantes viseront à comparer différentes morphologies de surface de 4H-SiC observées après croissance épitaxiale (en phase vapeur ou liquide), recuit ou dissolution/attaque.

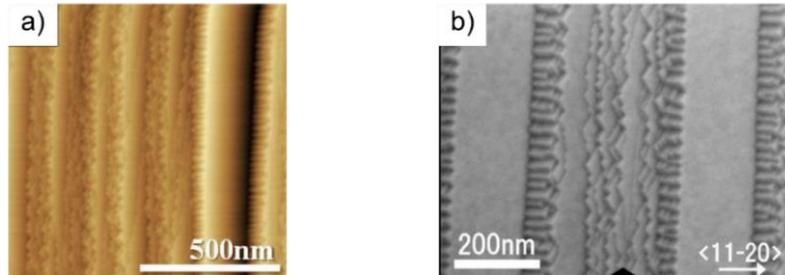


**Figure 1.14** Représentations schématiques : a) d'une marche monoatomique en vue latérale et des barrières de potentiel rencontrées par les atomes diffusant sur les différentes zones de la surface ( $\Delta E_{ES}$  étant la barrière Ehrlich-Schwoebel, soit la différence d'énergie par rapport à  $E_{diff}$  que l'atome devrait franchir pour diffuser sur la terrasse inférieure) et b) des différents phénomènes résultant de l'incorporation d'adatoms sur les bords de marche.

### I.5.1 Formation de macro-marches par recuit haute température

Le polissage fin des substrats de 4H-SiC est rendu difficile par l'extrême dureté du matériau. Il peut conduire à la génération de défauts de surface visibles (rayures) ou invisibles (zone écrouie). De telles imperfections ont un impact non négligeable sur la qualité cristalline des couches épitaxiales, il est donc important de les éliminer. Dans cette optique, des recuits à haute température (1800 °C) ont par exemple été testés en présence de Si en phase vapeur [99]. Dans ces travaux, les surfaces obtenues présentent un mix de macro-marches avec des terrasses atteignant 200 nm de largeur accompagnées de marches plus étroites avec des bords de marche ondulés (**figure 1.15**). Un regroupement des plus petites marches au cours du temps a notamment été observé, conduisant vers une plus forte densité des larges terrasses sans pour autant atteindre des largeurs plus importantes. Une étude ultérieure de la même équipe a montré

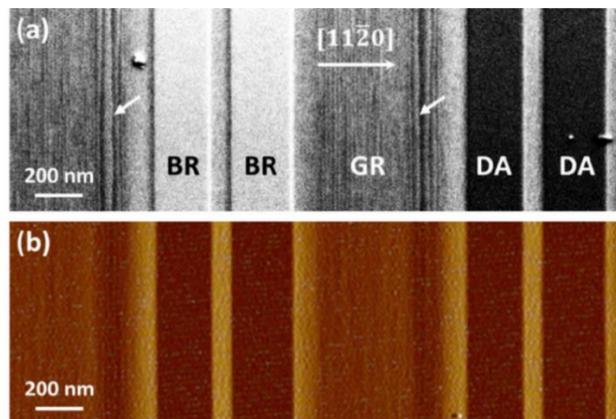
que les macro-marches générées par ces recuits haute température pouvaient être étroitement liées à la présence de défauts de surface sur le substrat initial [100]. Au vu des morphologies rapportées, cette approche a été jugée peu adaptée pour le développement d'un procédé stable et reproductible de fabrication de macro-marches sur substrat 4H-SiC(0001) 4°off.



**Figure 1.15** Morphologies de surface de substrats 4H-SiC 4°off face Si à la suite de recuits en présence de Si en phase vapeur à 1800 °C avec différentes durées observées a) à l'AFM avec  $t = 10$  min et b) au MEB avec  $t = 2$  h (adapté de [99]).

### I.5.2 Formation de macro-marches après croissance en phase vapeur

Comme énoncé en section I.3.3, la présence de micro-marches est communément observée sur les surfaces résultant d'une croissance épitaxiale par CVD sur substrat commercial de 4H-SiC (4° off, face Si). Des marches plus larges et isolées, se formant par paires, sont également observées sur ces surfaces, avec des largeurs de terrasse pouvant atteindre les 200 nm [101],[102]. Cependant, les marches formées ne sont pas suffisamment larges et le phénomène semble trop isolé pour qu'il soit intéressant à exploiter au regard de l'objectif visé (**figure 1.16**).



**Figure 1.16** Macro-marches sur des couches épitaxiales 4H-SiC 4°off face Si élaborées par CVD observées : a) en microscopie électronique (LE-ECC) et b) à l'AFM (tiré de [101]).

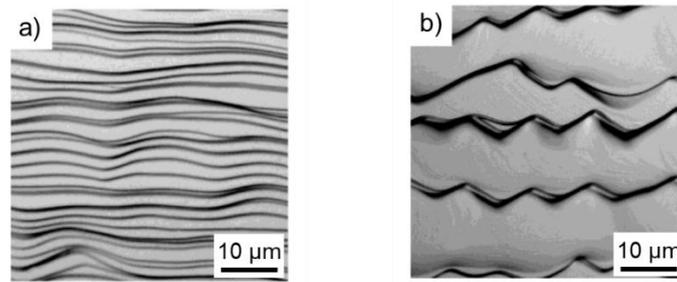
Du fait des très hautes températures employées, la croissance par PVT peut également conduire à la création de macro-marches en surface. Ainsi, dans certains travaux, des marches de quelques  $\mu\text{m}$  à quelques dizaines de  $\mu\text{m}$  de large ont été localement observées sur des surfaces de 4H-SiC [103],[104]. Cependant, ces études concernent généralement la croissance sur face C (et souvent on-axis), qui est connue pour permettre la stabilisation du polytype 4H lors de la sublimation. Il a donc été jugé peu pertinent d'en tirer des enseignements pour l'étude présente, qui cible quasi-exclusivement la face Si désorientée de  $4^\circ$ .

### I.5.3 Formation de macro-marches en phase liquide

Comme évoqué en section I.3.2, dans le cas de la croissance de SiC en solution, la formation de macro-marches est quasi-systématique. Si ce phénomène n'est pas contrôlé, cela peut nuire à la qualité du cristal en générant des phénomènes d'inclusion de solvant [105]. En revanche, si le step-bunching est contrôlé, les macro-marches peuvent aider à la suppression de certains défauts cristallins (principalement la conversion des TSDs) au cours de la croissance [106],[107]. Un paramètre important pour contrôler ce step-bunching est la maîtrise des mouvements relatifs du germe et de la solution grâce à un système complexe de rotation de l'échantillon et du creuset [55],[108],[109]. La température de croissance et le gradient thermique ont également un effet non négligeable sur la morphologie des marches ou la largeur des terrasses [110],[111].

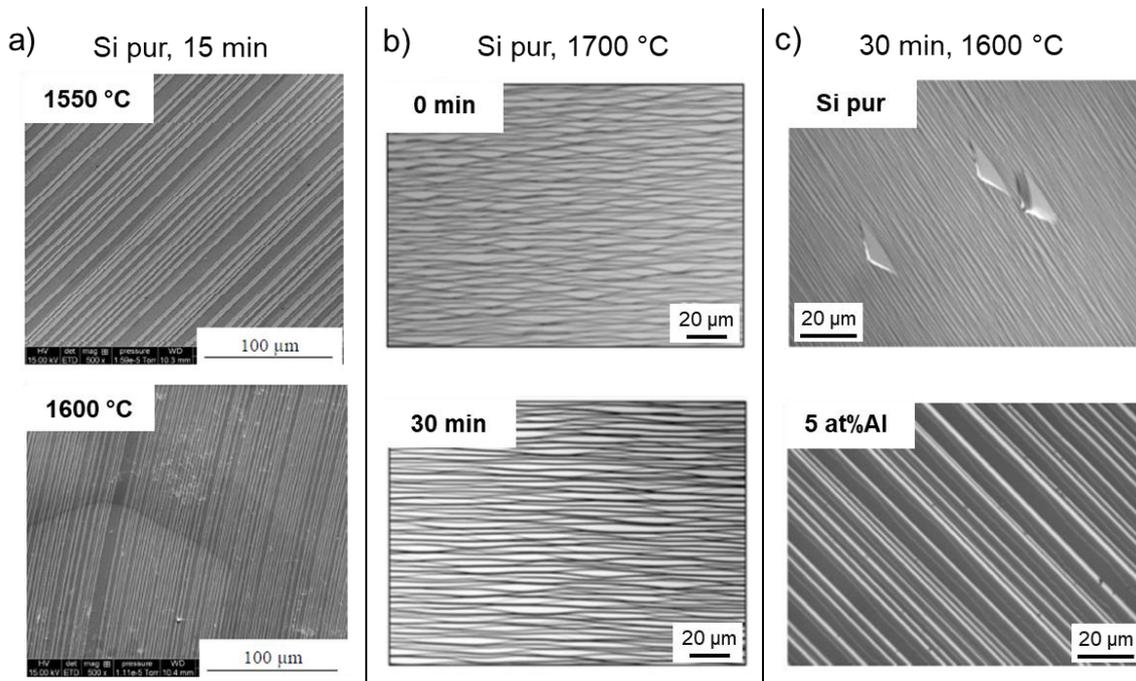
Endo et al. ont par ailleurs rapporté des effets considérables de la polarité et du gradient thermique sur la morphologie des macro-marches après croissance en solution, mettant notamment en avant une plus forte propension de la face Si à présenter du step-meandering par rapport à la face C en raison d'une plus haute barrière ES [111].

La composition du liquide utilisé pour la TSSG a un effet très prononcé sur la morphologie de surface résultante. Komatsu et al. ont par exemple rapporté que l'addition de 5 at% d'Al, de B, de Sn ou de V dans le Si liquide a tendance à réduire la hauteur moyenne des macro-marches par rapport à l'utilisation de Si pur [112]. Cette même tendance a été observée dans le cas d'une addition de Al dans un solvant Si-Cr [54],[113]. A l'inverse, Harada et al. ont rapporté que l'addition de 5 mol%Al dans le Si liquide favorise le step-bunching et conduit à la formation de terrasses jusqu'à près de 10  $\mu\text{m}$  de largeur contre 1-2  $\mu\text{m}$  dans Si pur, avec toutefois des bords de marche très ondulés [114] (**figure 1.17**).



**Figure 1.17** Morphologies de surfaces de 4H-SiC  $4^\circ$  off face Si observées en microscopie optique à l'issue de croissances par TSSG avec : a) Si pur et b) un solvant Si-Al 5 mol% (adapté de [114]).

Il est également possible de générer des macro-marches à partir d'une phase liquide sans nécessairement procéder à de la croissance de SiC. En effet, ces macro-marches peuvent aussi se former par simple dissolution d'un germe de 4H-SiC dans une phase liquide à base de Si. Par exemple, en utilisant une configuration assez simple dite de "goutte posée" (sessile), la réaction de dissolution du SiC dans le Si liquide provoque la reconstruction de la surface du germe de 4H-SiC en macro-marches [115]–[117]. Suivant les travaux, et donc les conditions expérimentales, ces marches peuvent être très parallèles ou présenter un important « meandering » (**figure 1.18**). Un point commun à tous ces travaux est que la reconstruction de surface obtenue est fortement dépendante des paramètres expérimentaux tels que la température, la durée mais également la polarité et l'orientation cristalline du germe. Les phénomènes de transport de matière au sein de la goutte (diffusion et/ou convection) ont un effet important sur la morphologie, notamment sous l'effet de paramètres aussi difficiles à maîtriser que le gradient thermique ou le champ magnétique (lié au chauffage par induction) dans le liquide. Des conditions opératoires très particulières doivent être employées pour annuler ces effets et obtenir une interaction  $\text{Si}_{(\text{liq})}/\text{SiC}$  idéale à l'équilibre thermodynamique [116]. Enfin, il a également été rapporté que l'ajout de 5 at% d'Al dans le liquide peut avoir un effet marqué sur cette reconstruction de surface en configuration goutte posée, avec un élargissement des terrasses et une plus grande régularité des bords de marche [118].



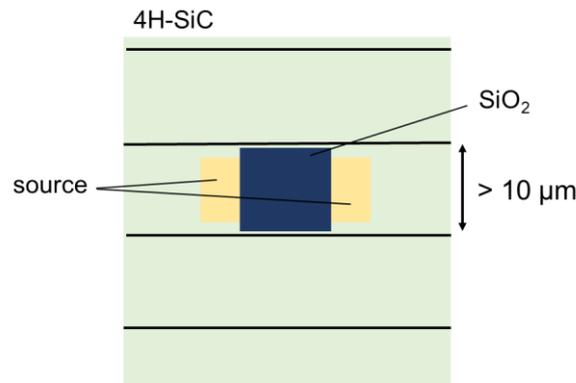
**Figure 1.18** Morphologies de surface 4H-SiC 4°off face Si observées par microscopie après structuration en goutte posée avec différents paramètres (adaptés de a) [115], b) [117] et c) [118]).

Il est important de considérer que les surfaces reconstruites par la technique de la goutte posée sont de petites dimensions, typiquement de l'ordre du  $\text{cm}^2$ . Ces expériences ont été réalisées dans l'optique de répondre à des questions académiques et non pour satisfaire une éventuelle demande industrielle. L'extrapolation de cette approche à des dimensions réalistes pour l'industrie (100 à 150 mm de diamètre) serait difficilement envisageable du simple fait de l'augmentation inconsidérée de la taille de goutte qui serait alors nécessaire.

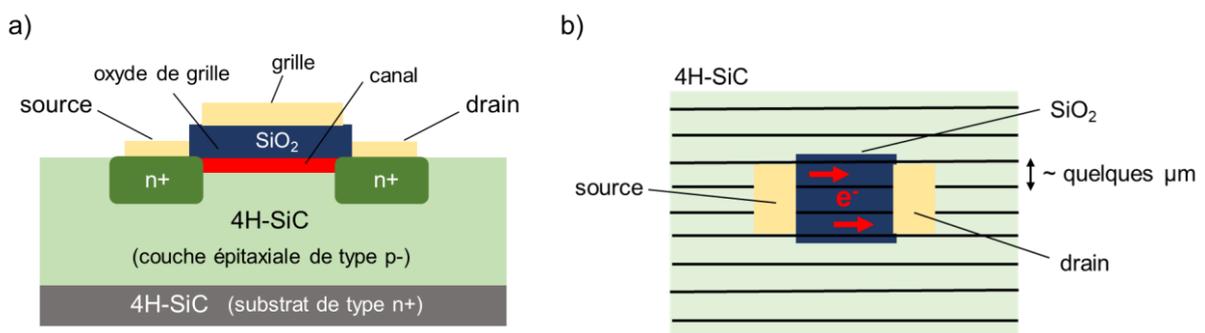
## I.6 Conclusion et objectif de la thèse

Dans ce chapitre, nous avons introduit que l'un des composants phares de la technologie 4H-SiC pour l'électronique de puissance, le MOSFET vertical, est limité en performances en raison de la faible mobilité des électrons dans le canal à l'interface  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$ . Malgré une recherche abondante depuis plus d'une décennie, les défauts localisés à cette interface n'ont toujours pas été clairement identifiés ni même éliminés (ou du moins suffisamment réduits). La caractérisation de surfaces structurées en macro-marches a permis de localiser ces défauts préférentiellement sur les bords de marche (« risers »), et de supposer ainsi un gain potentiel de mobilité localisé sur les terrasses. Afin d'approfondir cette voie de recherche et d'estimer le

bénéfice potentiel d'amélioration des MOSFETs par la présence de macro-marches, il est nécessaire de développer un procédé permettant de générer une surface structurée en macro-marches parallèles avec des terrasses les plus larges possibles. Un tel procédé pourrait idéalement permettre de fabriquer un MOSFET vertical sur une seule terrasse, dans le cas où cette terrasse serait suffisamment large (quelques dizaines de  $\mu\text{m}$  pour un démonstrateur, **figure 1.19**). Si de telles dimensions de terrasses ne sont pas réalisables, il serait également envisageable de modifier la structure du MOSFET pour utiliser au mieux cette surface particulière. On peut ainsi imaginer la fabrication d'un MOSFET latéral dont les contacts seraient judicieusement orientés pour profiter de la conduction des électrons parallèlement aux bords de marche, le long des terrasses (**figure 1.20**).



**Figure 1.19** Représentation schématique d'une possibilité de configuration de fabrication de composants MOS verticaux sur des surfaces de 4H-SiC, dans le cas idéal d'une terrasse suffisamment large pour accueillir la totalité des contacts.



**Figure 1.20.** Représentations schématiques d'un MOSFET latéral a) en vue transverse et b) en vue plane; même si la largeur de terrasse n'est pas suffisante, il serait possible d'orienter les contacts de manière à générer une conduction des électrons parallèle aux bords de marche.

Deux aspects doivent en premier lieu être démontrés : d'une part, s'il est possible de structurer une surface de 4H-SiC(0001)  $4^\circ\text{off}$  en macro-marches parallèles, avec des largeurs de terrasse

## Chapitre I : Introduction

supérieures à quelques  $\mu\text{m}$ , et d'autre part si un tel procédé est suffisamment reproductible, simple et extrapolable vers des grandes surfaces (100 à 150 mm de diamètre) pour être envisageable en milieu industriel. Idéalement, le procédé sélectionné ne devrait pas impacter le dopage en surface, afin que la structure MOS puisse être fabriquée directement sur les macro-marches générées.

La bibliographie présentée dans ce chapitre suggère que la création de macro-marches parallèles est possible en utilisant un procédé mettant en œuvre une phase liquide. Les techniques de croissance cristalline (TSSG ou VLS) ont été écartées, car la création de macro-marches observée avec ces techniques s'accompagne systématiquement d'une croissance épitaxiale dont le dopage est peu maîtrisable. En revanche, l'emploi d'une interaction  $\text{Si}_{(\text{liq})}/\text{SiC}$  paraît plus envisageable, étant donné qu'elle implique une dissolution du SiC et donc un retrait de matière plutôt qu'une addition. Le dopage en surface pourrait donc ainsi rester inchangé par rapport à celui du germe initial. Cependant, la configuration en goutte posée, telle qu'utilisée dans les travaux précédents, n'est pas envisageable car non adaptée à une transposition à de grandes surfaces. Il est donc nécessaire de modifier l'approche en gardant la possibilité d'induire l'interaction  $\text{Si}_{(\text{liq})}/\text{SiC}$  sur de grandes surfaces.

Dans cette thèse, nous avons choisi d'explorer une configuration sandwich  $\text{SiC}/\text{Si}_{(\text{liq})}/\text{SiC}$  en visant les objectifs suivants :

- La création d'une surface structurée en macro-marches parallèles et régulières
- Une taille moyenne des terrasses la plus large possible (quelques  $\mu\text{m}$  au minimum)
- L'homogénéité de la surface reconstruite
- Eviter toute croissance épitaxiale pour conserver le contrôle du dopage en surface
- L'extrapolation du procédé à de grandes surfaces

A partir de ces choix initiaux, les résultats obtenus au cours de cette thèse seront présentés dans les prochains chapitres. Les aspects techniques de ces travaux seront détaillés en chapitre II. Les chapitres III, IV et V seront dédiés à la présentation et à l'interprétation des résultats expérimentaux. Enfin, quelques caractérisations électriques préliminaires des surfaces structurées, essentiellement effectuées par des collaborateurs, seront présentées en chapitre VI.

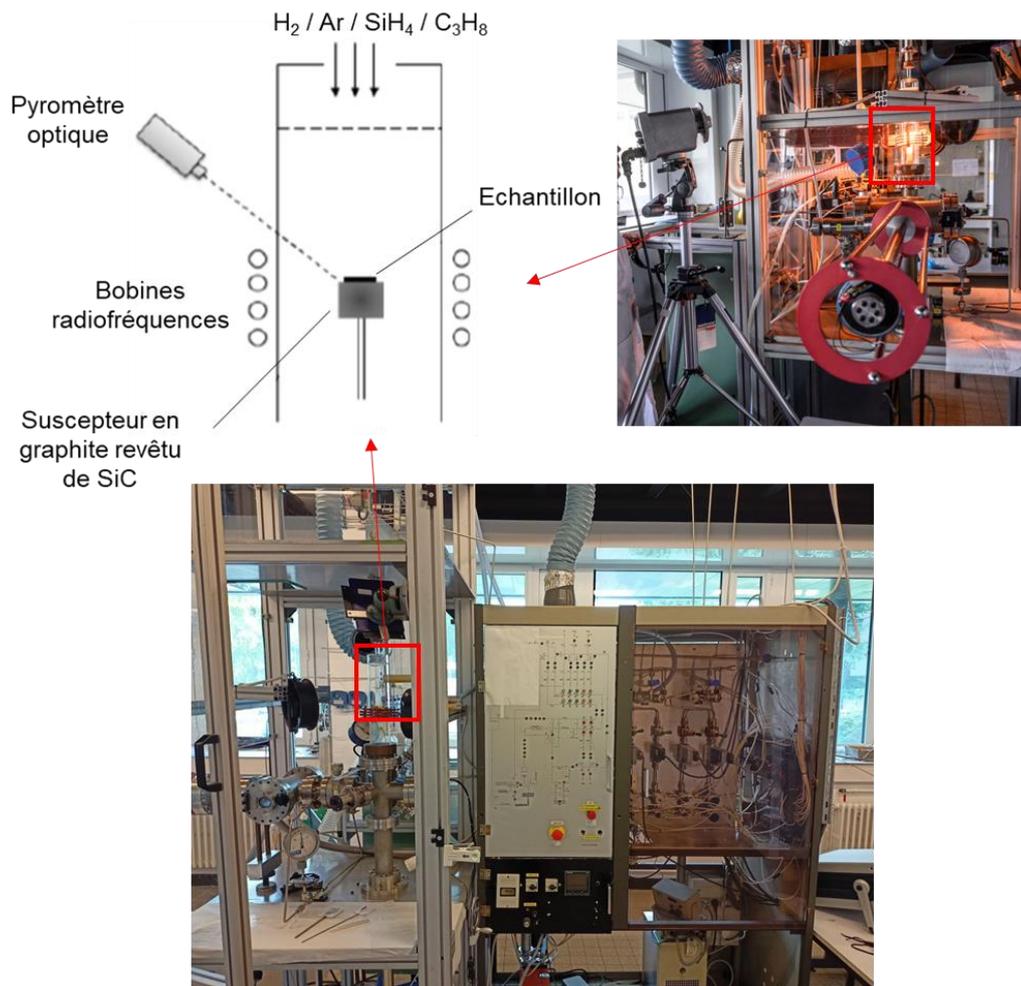
## **Chapitre II : Techniques expérimentales**



Ce chapitre vise à présenter les techniques expérimentales employées au cours de cette thèse. Dans un premier temps, le réacteur et les conditions générales dans lesquelles les expériences de structuration de surface du 4H-SiC ont été conduites seront détaillés. Les différentes méthodes utilisées pour caractériser les surfaces reconstruites seront ensuite brièvement présentées. Enfin, les procédures de préparation d'alliages Al-Si pour la conception de certains des échantillons présentés dans les prochains chapitres seront décrites.

### II.1 Description du réacteur

Sauf précisé différemment, tous les échantillons de cette thèse ont été élaborés à l'aide du même réacteur CVD vertical à murs froids en quartz, de fabrication interne au LMI et fonctionnant à pression atmosphérique. Un schéma de ce réacteur et des photographies de l'appareillage sont présentés en **figure 2.1**.



**Figure 2.1** Schéma et photographies du réacteur et du bâti CVD.

## Chapitre II : Techniques expérimentales

Ce réacteur est originellement conçu pour le dépôt de couches minces de SiC ultrapures. Les gaz sont introduits via quatre lignes différentes : H<sub>2</sub>, Ar, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> (5% dilué dans H<sub>2</sub>) et SiH<sub>4</sub> (1% dilué dans H<sub>2</sub>), dont la distribution au sein du bâti est gérée par un jeu de vannes pneumatiques et manuelles. Les caractéristiques techniques de chaque gaz sont détaillées dans le **tableau 2.1**. Les flux sont contrôlés par des régulateurs de débit massique (Brooks 5850E et 5850TR) calibrés pour chacun des gaz. Les bouteilles de gaz sont localisées à l'extérieur du bâtiment. L'H<sub>2</sub> et l'Ar sont de qualité Alphagaz 1 (5 ppm d'oxygène), et sont filtrés en ligne via des purificateurs (NuPure Omni) afin de diminuer le taux d'oxygène et d'azote à l'échelle du ppb. Enfin, en sortie de réacteur, les gaz sont traités dans un bulleur d'hydroxyde de sodium (NaOH) avant d'être évacués, notamment afin de neutraliser le SiH<sub>4</sub>, compte tenu de sa toxicité et de son caractère inflammable.

**Tableau 2.1** Flux et pureté des gaz utilisés dans ces travaux.

Gaz	Gamme de débit	Flux classiquement utilisé	Pureté
H <sub>2</sub>	0-20 slm	12 slm	Purifié en ligne (qualité électronique)
Ar	10 slm	-	Purifié en ligne (qualité électronique)
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0-5 sccm	1,5 sccm	N35
SiH <sub>4</sub>	0-5 sccm	1 sccm	Qualité électronique (> 6,0)

Les pièces chauffées à l'intérieur du réacteur (le suscepteur et son support) sont conçues en graphite de haute pureté. Les suscepteurs utilisés, achetés auprès de la société Mersen, sont des cylindres en graphite de haute pureté de 40 mm de diamètre revêtus d'une couche de SiC en surface de 250 µm d'épaisseur. Les échantillons sont placés sur le suscepteur et l'ensemble est introduit dans le sas de transfert sous flux d'Ar (3 slm). Après pompage sous vide primaire durant 10 minutes, le sas est de nouveau mis sous flux d'Ar puis le suscepteur soutenant l'échantillon est transféré dans le réacteur (à l'aide de cannes translatables horizontalement et verticalement) qui est quant à lui sous un flux d'H<sub>2</sub> équivalent (3 slm). Le réacteur n'est ainsi à aucun moment exposé à l'air, ce qui assure une bonne pureté en son sein. La canne de transfert horizontale est ensuite retirée et le réacteur est isolé du sas.

Le flux d' $H_2$  dans le réacteur est alors fixé à 12 slm et le reste jusqu'en fin d'expérience. Le suscepteur en graphite est chauffé par induction radiofréquences via une bobine située à l'extérieur du réacteur et connectée à un générateur (Celes – 50 kW, fonctionnant à 15 kHz). La température est contrôlée par un régulateur Eurotherm (modèle 2404) et lue par un pyromètre optique (IRCON Infrared Mirage) ciblant la paroi verticale du suscepteur. La gamme de fonctionnement de ce pyromètre est de 720 °C à 2000 °C environ. En considérant les températures élevées utilisées dans ces travaux (jusqu'à 1600 °C), un important système de refroidissement est requis. Ce système comprend une circulation d'eau située à la base du réacteur, ainsi que deux ventilateurs placés de part et d'autre du réacteur. Une soufflerie, plus puissante et placée à l'arrière du réacteur, est activée lorsque la température utilisée dépasse les 1400 °C.

Le tableau synoptique du bâti et l'agencement des lignes de gaz est représenté **figure 2.2**. L'étanchéité du réacteur et des lignes de gaz est vérifiée après chaque démontage/remontage du réacteur ou de toute autre pièce constitutive du bâti, en utilisant un détecteur de fuite à l'hélium. Ces parties qui ont été exposées à l'air sont ensuite dégazées sous vide à l'aide d'un pistolet à air chaud. Un recuit du suscepteur est régulièrement réalisé, à 1500 °C pendant 30 minutes (sous 12 slm d' $H_2$  et 5 sccm de  $C_3H_8$ ). Ce recuit joue également le rôle de dégazage supplémentaire des parois du réacteur dans le cas où celui-ci a été démonté auparavant. Le recuit permet aussi d'éliminer l'excès de Si sur le suscepteur qui pourrait s'accumuler du fait de la réalisation répétée d'expériences mettant en œuvre du Si liquide.

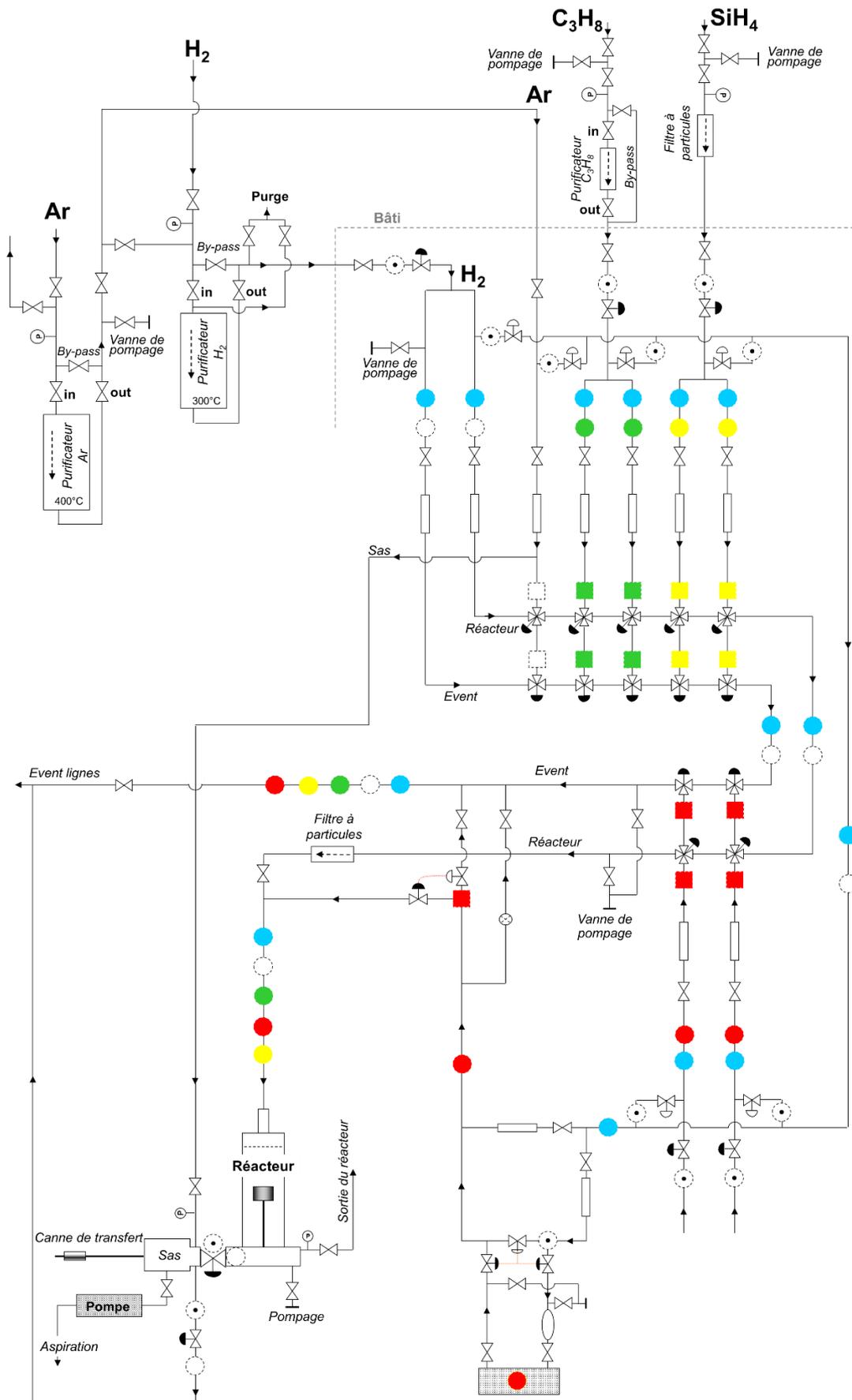
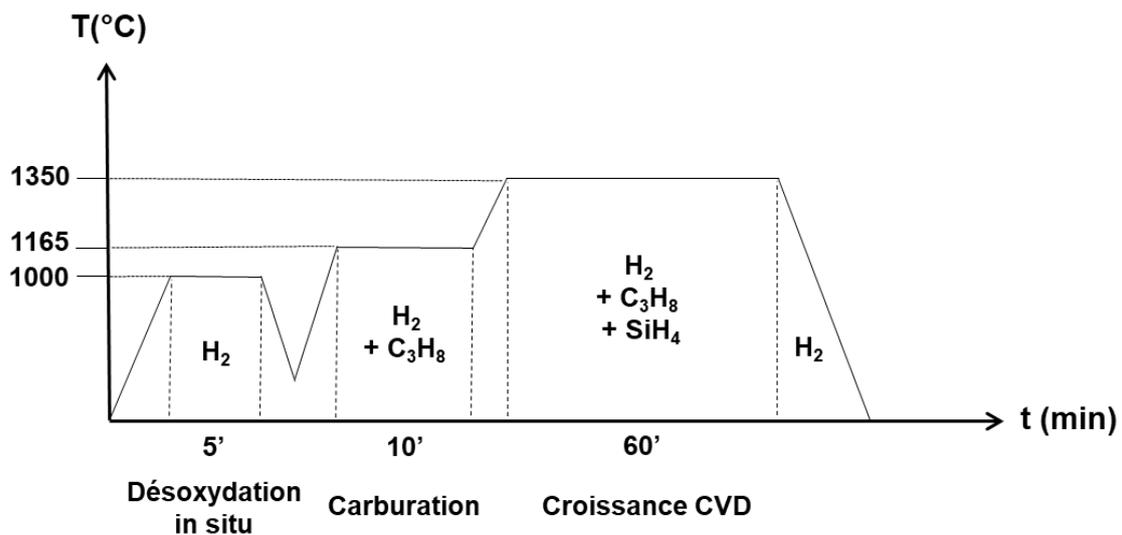


Figure 2.2 Schéma détaillé des lignes du réacteur CVD.

## II.2 Procédures de croissance CVD avec ce réacteur

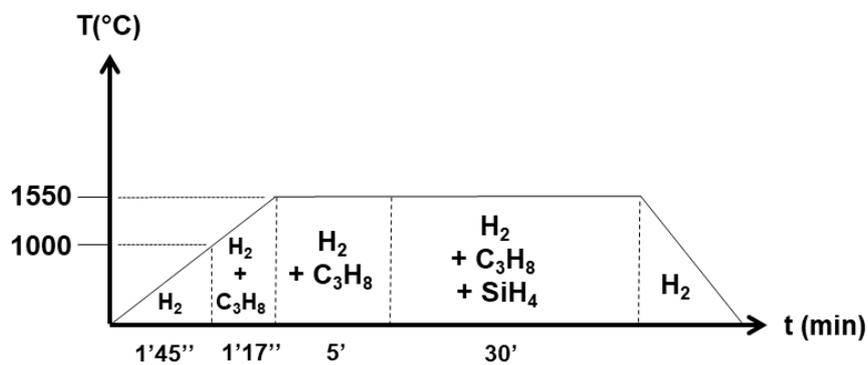
Régulièrement, une croissance test de 3C-SiC sur un substrat de Si(100) est réalisée car son bon déroulement est très sensible à la présence d'impuretés, aux flux des précurseurs ou à des variations de température. Ce test est notamment effectué après la remise à l'air d'une partie du bâti (pour nettoyage ou réparation) ou à l'issue d'une durée prolongée de non-utilisation. L'obtention d'un dépôt de 3C-SiC de morphologie standard et d'épaisseur attendue est ainsi le témoin du bon fonctionnement du réacteur. La procédure en deux étapes, les conditions de croissance et les morphologies ont été optimisées depuis de nombreuses années (cf. par exemple ref [119] pour plus de détails) et sont bien maîtrisées. Brièvement, après désoxydation sous  $H_2$ , la surface du substrat de Si(100) est convertie en SiC(100) sous un flux de  $C_3H_8$  (carburation), puis la croissance CVD de SiC proprement dite a lieu à plus haute température sous un mélange  $SiH_4+C_3H_8$  (figure 2.3).



**Figure 2.3** Procédure de croissance hétéro-épitaxiale (test) de 3C-SiC sur substrat de silicium.

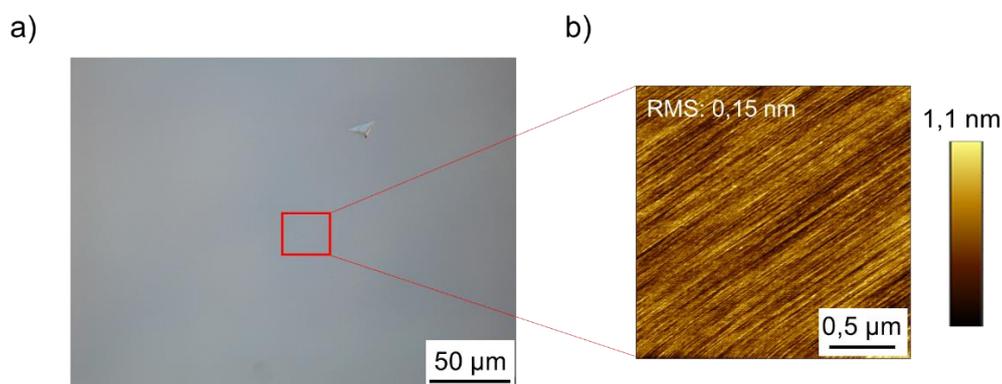
Outre ces croissances tests, certaines des expériences de structuration de surface présentées dans le chapitre V ont nécessité l'utilisation de couches homoépitaxiales de 4H-SiC, déposées sur des substrats 4H-SiC (0001) 4°off face Si commerciaux. La croissance de ces couches épitaxiales dans ce même réacteur CVD ont été effectuées à 1550 °C pendant 30 min sous atmosphère  $H_2$  avec  $D_{H_2} = 12$  slm et un ratio C/Si dans la phase gazeuse de 4,5 (soit  $D_{C_3H_8} =$

1,5 sccm et  $D_{\text{SiH}_4} = 1$  sccm). Les détails de la procédure utilisée sont représentés en **figure 2.4**. Typiquement, la croissance épitaxiale à 1550 °C est précédée d'une étape de préparation de la surface sous  $\text{C}_3\text{H}_8$  uniquement (au cours de la montée en température à une vitesse d'environ  $7\text{ °C s}^{-1}$  et lors des 5 premières minutes du plateau à 1550 °C). Cette étape permet notamment d'éliminer l'oxyde natif ainsi que d'éventuelles contaminations ou défauts de surface. Les vitesses de croissance sont d'environ  $3\text{ }\mu\text{m h}^{-1}$  donnant lieu à une épaisseur de couche épitaxiale d'environ  $1,5\text{ }\mu\text{m}$  à l'issue d'un dépôt standard de 30 min.



**Figure 2.4** Procédure de croissance de couches homo-épitaxiales de 4H-SiC utilisées dans cette thèse.

La morphologie de surface obtenue est très lisse, avec une faible densité de défauts "triangle" ou "carotte" assez classique pour ce type de dépôts (**figure 2.5**). Les images d'AFM révèlent que la morphologie d'apparence lisse en microscopie optique est constituée d'une succession de micro-marches allongées. Le dopage de ces couches homo-épitaxiales n'a pas été contrôlé.

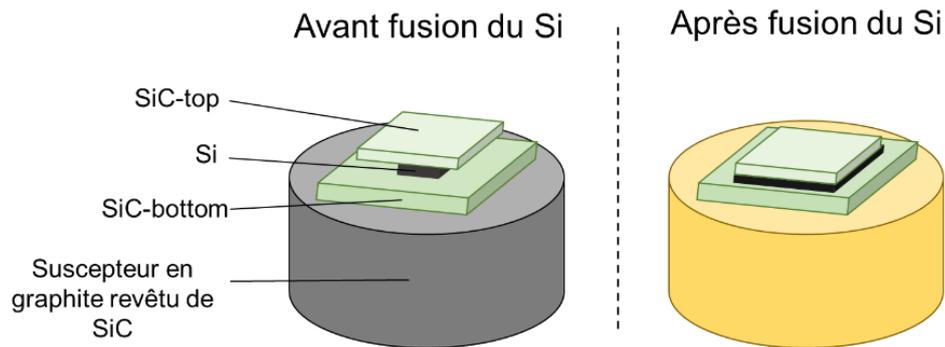


**Figure 2.5** Morphologie de surface d'une couche homo-épitaxiale de 4H-SiC observée a) en microscopie optique et b) en AFM ( $2 \times 2\text{ }\mu\text{m}^2$ ).

### II.3 Conception des échantillons pour la structuration de surface du 4H-SiC

Comme énoncé en section I.6, l'approche expérimentale choisie pour procéder à la structuration de surface du 4H-SiC en interaction avec du Si liquide est une configuration sandwich. Ce type de configuration n'a été que peu rapporté dans la littérature, et exclusivement dans le cadre d'une croissance de SiC en phase liquide, avec ou sans gradient thermique. Dans ces études antérieures, des phases liquide à base de Si (Si pur [120], Sc-Si [121]) ou Cr pur [122] ont été utilisées. Les deux plaques de SiC du sandwich n'étaient pas toujours de même nature : la source de SiC (en zone chaude dans le sandwich) était parfois polycristalline. De plus, les détails techniques décrits dans ces publications sont souvent incomplets, omettant parfois certains paramètres qui auraient pu s'avérer utiles pour l'étude présente. Dans ce contexte, il a été décidé de développer une nouvelle configuration.

La configuration sandwich utilisée dans cette thèse consiste à empiler manuellement un morceau de substrat de Si entre deux morceaux de substrats de SiC (**figure 2.6**). Les morceaux de substrats de Si ont été découpés manuellement (clivés) à partir de substrats monocristallins commerciaux, orientés (100) et dopés au phosphore (type n), avec des épaisseurs allant de 100 à 400  $\mu\text{m}$ . Les substrats de 4H-SiC (provenant principalement des sociétés SK Siltron CSS et Biotain Crystal) sont de polarité Si (donc (0001) et désorientés de  $4^\circ$  vers la direction  $[11\bar{2}0]$ ). Leur épaisseur est d'environ 250  $\mu\text{m}$  et leur dopage  $n^+$  (azote) de l'ordre de quelques  $10^{18}$  à  $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Les deux substrats de l'empilement sandwich sont différenciés par les termes SiC-bottom et SiC-top, respectivement pour le substrat du bas et celui du haut. Il a été observé expérimentalement que, dans le cas d'un débordement du Si liquide en dehors du SiC-bottom et donc entrant ainsi en contact avec le suscepteur, l'échantillon est retrouvé scellé sur le suscepteur après refroidissement et solidification du Si. Afin d'empêcher ce phénomène, les dimensions du substrat SiC-bottom ont été choisies systématiquement plus grandes que celles du SiC-top. Dans la plupart des cas, la dimension du SiC-bottom correspond à un carré de  $2,5 \times 2,5 \text{ cm}^2$  et le SiC-top à un carré de  $1,2 \times 1,2 \text{ cm}^2$ .



**Figure 2.6** Schéma de la configuration sandwich utilisée dans cette thèse avant et après fusion du Si.

Après dégraissage dans du méthanol sous ultrasons, les substrats de SiC et Si sont empilés directement sur le suscepteur. Après insertion de l'ensemble dans le réacteur, le suscepteur est chauffé par induction. Les températures étudiées vont de 1500 °C à 1600 °C. Le chauffage initial se fait en mode manuel en fixant la puissance du générateur à 30%. Lorsque la température atteint environ 720 °C (qui correspond à la température de début de pyrométrie), le chauffage est basculé en mode automatique avec une régulation de la puissance via l'Eurotherm. La rampe en température est programmée à 180 secondes pour atteindre la température finale à partir de ce basculement. La vitesse de montée en température est donc assez rapide, de l'ordre de 400 °C min<sup>-1</sup>.

La paroi du réacteur étant transparente, il est possible de regarder l'échantillon pendant toute la durée de l'expérience et notamment au moment de la fusion du Si. Il a ainsi pu être remarqué qu'au cours de la fusion, le liquide s'étale systématiquement de manière uniforme sous toute la surface couverte par le substrat SiC-top. L'étalement a lieu en quelques secondes et est maintenu pendant toute la durée du plateau de température (programmé de 15 à 180 min). Aucune perte notable de Si liquide du fait de son évaporation n'a été remarquée, et cela même pour les temps d'expérience les plus longs. Cette faible évaporation peut être attribuée à la combinaison de la relativement faible pression de vapeur du Si à ces températures ( $8 \times 10^{-6}$  atm à 1600°C [123]) et de la protection induite par le substrat SiC-top qui restreint cette évaporation à ses extrémités. Ainsi, il sera considéré que la quantité de Si évaporé en cours d'expérience est négligeable et que l'épaisseur de Si liquide sous le substrat SiC-top est constante, de la fusion jusqu'au refroidissement.

En approximant la surface occupée par le Si liquide à celle du SiC-top, l'épaisseur de ce liquide peut être estimée indirectement en utilisant la formule suivante :

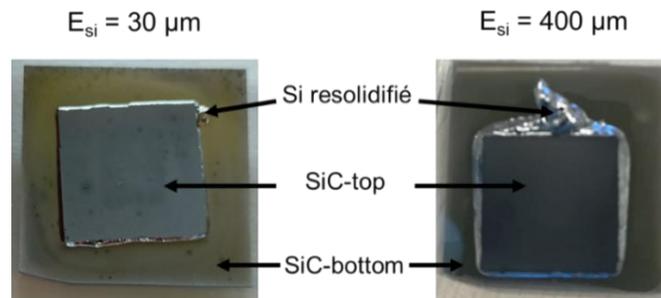
$$E_{Si(\mu m)} = \frac{m_{Si}}{d_{Si} \times S} \times 10^4 \quad (2-1)$$

avec  $m_{Si}$  la masse du morceau de Si initiale (en g),  $d_{Si}$  la densité du Si (en  $\text{g cm}^{-3}$ ), et  $S$  l'aire du substrat SiC-top (généralement  $1,44 \text{ cm}^2$ ).

Il est ainsi possible de connaître l'épaisseur du Si liquide en mesurant simplement la masse du morceau de Si initial placé dans l'empilement. Nous verrons dans les autres chapitres que ce paramètre épaisseur de liquide joue un rôle important dans le processus de structuration de surface. Typiquement, les épaisseurs de liquide visées vont de 30 à 400  $\mu\text{m}$ .

A la fin du plateau de température, le Si liquide se solidifie très rapidement (en quelques secondes) en raison du refroidissement extrêmement rapide du système sous le fort flux d' $\text{H}_2$ . Une quinzaine de minutes sont cependant nécessaires pour refroidir suffisamment le suscepteur et pouvoir le manipuler (avec des gants), afin de récupérer l'échantillon. Trois observations générales peuvent être faites sur les échantillons bruts de sortie du réacteur :

- Aucun échantillon n'a présenté de substrat de SiC cassé ou fêlé dans l'empilement à l'issue du traitement. Les sources potentielles de contrainte (refroidissement, solidification) ne soumettent visiblement pas les substrats de 4H-SiC à un stress trop important.
- Le Si resolidifié scelle systématiquement les deux substrats de SiC entre eux. Le seul moyen de les décoller est d'attaquer chimiquement et sélectivement le Si (ce qui sera détaillé plus loin).
- Cette solidification induit un "débordement" du Si au-delà des dimensions du SiC-top, d'autant plus marqué que l'épaisseur de liquide est importante (**figure 2.7**). Ce débordement n'est pas observé in situ dans le réacteur au cours du traitement à haute température, lorsque le Si est en phase liquide. Cette solidification semble se dérouler en repoussant latéralement une partie du liquide, probablement sous l'effet du poids du SiC-top.



**Figure 2.7** Photographies d'empilements SiC/Si/SiC après refroidissement et sortie du réacteur, avec différentes épaisseurs de Si.

Afin de séparer les deux substrats de SiC et de caractériser les surfaces reconstruites, le Si est attaqué chimiquement à température ambiante dans une solution  $\text{HF}:\text{HNO}_3 = 1:3$ , dans laquelle il est maintenu pendant plusieurs heures/jours selon la quantité de Si présente. Ce type d'attaque n'affecte pas le SiC du fait de sa forte résistance chimique. Lorsque les deux substrats SiC sont séparés, le Si est considéré comme entièrement consommé. Ces deux substrats sont ensuite abondamment rincés à l'eau distillée avant d'être séchés. Sauf échantillon particulier, les deux morceaux de SiC présentent systématiquement à l'œil nu une surface modifiée dans la zone ayant été en contact avec le Si liquide. Ces surfaces ont été caractérisées en routine par différentes techniques, décrites dans la section suivante.

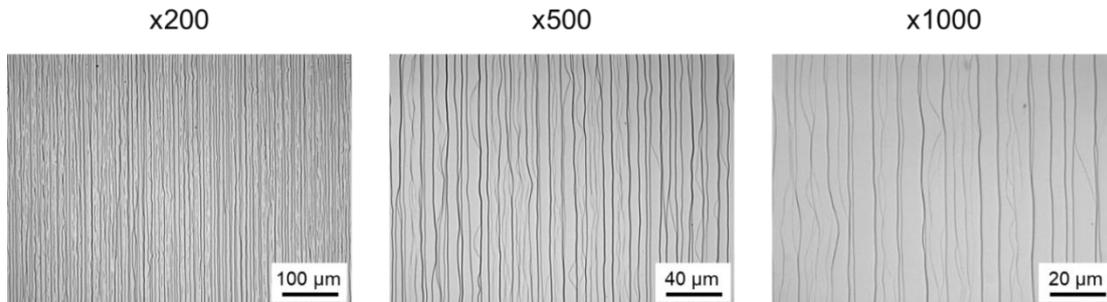
### II.4 Techniques de caractérisation

Les morphologies des zones reconstruites sur les deux substrats SiC ont été examinées aux microscopes optique (MO) et électronique à balayage (MEB) ainsi qu'en microscopie à force atomique (AFM). Les cartographies des surfaces reconstruites ont été réalisées à l'aide d'un profilomètre mécanique. Chacune de ces techniques sera brièvement décrite.

#### II.4.1 Microscopie optique

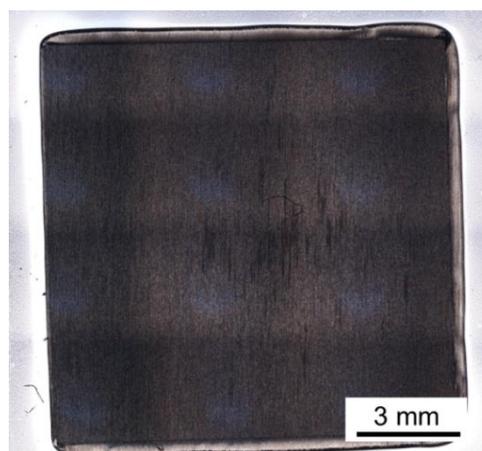
Le microscope optique disponible au laboratoire est un Olympus BX60 équipé d'un système de contraste interférentiel différentiel Nomarski. Il est muni de 6 objectifs permettant d'observer des surfaces avec des grossissements de x25, x50, x100, x200, x500 et x1000. Cette caractérisation a constitué l'examen de base de chaque échantillon, car elle permet une évaluation globale de la morphologie sur l'ensemble de la zone traitée. Les macro-marches formées sur les substrats 4H-SiC sont facilement discernables grâce au contraste interférentiel

(**figure 2.8**), ce qui permet d'avoir une bonne estimation de la qualité de cette reconstruction de surface au regard des différents critères fixés : parallélisme des bords de marche, largeur des terrasses, présence de défauts de surface et homogénéité de la structuration sur l'ensemble de la zone traitée.



**Figure 2.8** Morphologie de surface d'un substrat 4H-SiC structuré en macro-marches observé en microscopie optique avec différents grossissements.

Pour certains échantillons, cette homogénéité a été qualitativement estimée en utilisant la fonction Multiple Image Alignment (MIA) dans le logiciel Olympus Stream. Cette fonction consiste à capturer plusieurs images, en déplaçant latéralement (en XY) la plateforme supportant l'échantillon, puis à les combiner avec le logiciel pour obtenir une seule image panoramique de la zone étudiée. Le nombre d'images initiales acquises pour chaque cartographie (systématiquement avec un grossissement x25) varie entre 20 et 40 selon la taille de l'échantillon. Un exemple d'une telle cartographie par MIA est représenté en **figure 2.9**.



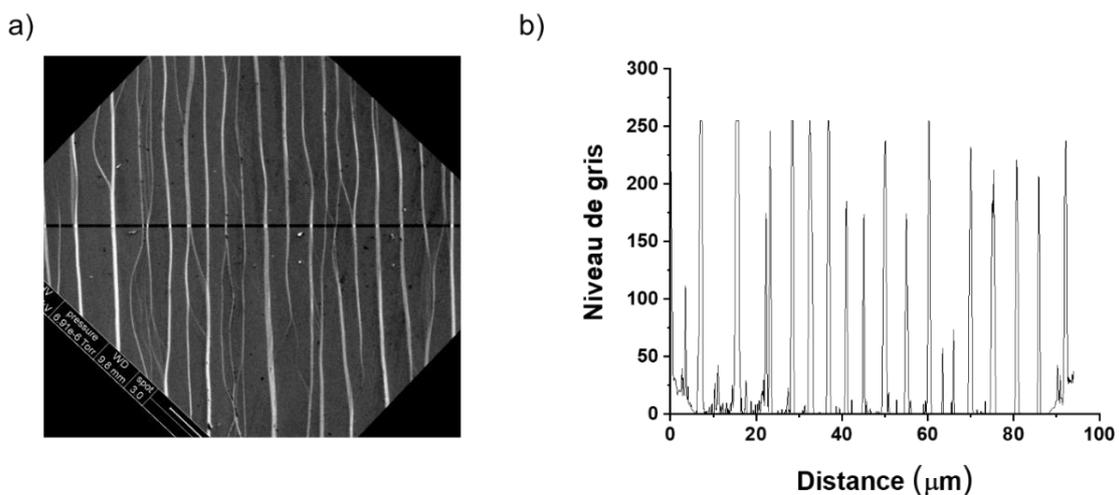
**Figure 2.9** MIA de la zone d'intérêt sur un substrat SiC-bottom après un traitement de structuration.

Ce premier examen par microscopie optique a été généralement suivi par d'autres observations plus locales de la morphologie, au MEB et à l'AFM.

### II.4.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les images de MEB ont été acquises au Centre Technologique des Microstructures (CT $\mu$ ) de l'Université de Lyon. L'appareil utilisé est un MEB FEI Quanta 250 FEG, en mode haut vide ( $1 \times 10^{-5}$  Torr) et un détecteur de type ETD. La tension d'accélération était communément de 5kV pour une distance de travail autour de 10 mm et des grossissements entre x1500 et x3000. Compte tenu de la taille importante des macro-marches générées en surface des échantillons, ces grossissements ont été jugés suffisants pour observer avec une plus grande précision ces marches ainsi que celles plus petites et invisibles en MO, en jouant notamment sur les contrastes et l'inclinaison de l'échantillon.

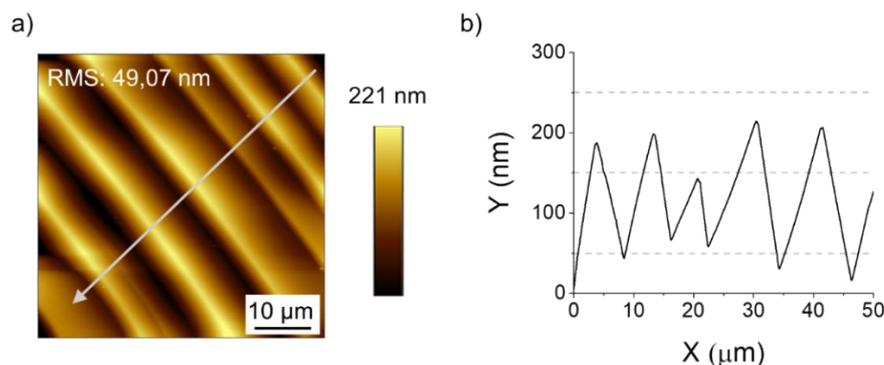
Cette meilleure définition des marches et de leur dimension a permis de réaliser des statistiques sur les largeurs de terrasse. Pour ce faire, les distances entre les marches ont été mesurées sur 4 images MEB différentes pour un même échantillon (typiquement avec un grossissement x1600), ce qui correspond généralement à une centaine de terrasses au total. Le logiciel ImageJ a été utilisé pour traiter les images. Après augmentation des contrastes, des profils du niveau de gris le long d'une section horizontale perpendiculaire aux marches ont été extraits. Chaque pic dans ces profils est supposé correspondre à la position d'un bord de marche (**figure 2.10**). Les distributions statistiques des distances entre chaque pic ont ensuite été extraites à l'aide du logiciel Origin. Les hauteurs de marche théoriques, en prenant l'hypothèse que chaque distance entre deux pics correspond à une seule terrasse, ont été calculées à partir de la formule explicitée en section I.3.3 (cf. **figure 1.11**).



**Figure 2.10** a) Image MEB d'une surface structurée en macro-marches traitée sur ImageJ et b) profil du niveau de gris sur une section horizontale de la même image.

### II.4.3 Microscopie à force atomique (AFM)

L'appareil AFM employé, disponible au laboratoire, est le modèle Nano-Observer de la société CSI. Le mode résonant (tapping) a été utilisé avec des pointes de modèles ACT et FORT de la société ScienTec, qui présentent des rayons de courbure de 6 nm et des fréquences de résonance de 190 et 61 kHz, respectivement. La taille des scans réalisés va de  $50 \times 50 \mu\text{m}^2$  à  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ , avec une vitesse de 0,75 ln/s. L'amplitude de travail (set point) a généralement été fixée autour de 2,5 V. Les scans AFM ont permis de mieux appréhender la morphologie de surface et de quantifier certains aspects de cette surface, notamment la rugosité moyenne (RMS) sur la zone scannée. En réalisant des profils transversaux d'altitude, il a été possible de mesurer de manière précise les hauteurs de marche réelles présentes sur les échantillons (**figure 2.11**).



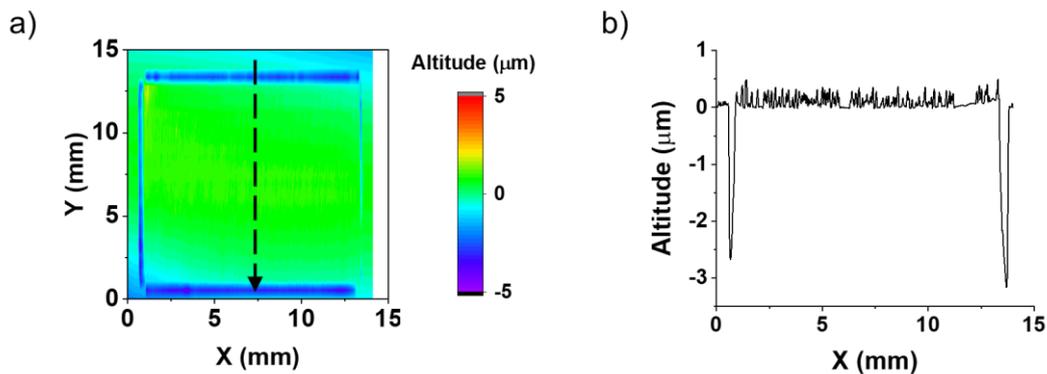
**Figure 2.11** a) Scan AFM ( $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ ) d'une surface structurée en macro-marches et b) profil transversal mesuré le long de la flèche blanche en a).

### II.4.4 Profilomètre mécanique

L'AFM ne permettant un sondage de la surface que de manière très locale, un profilomètre mécanique, de modèle Veeco Dektak 150, a également été utilisé pour analyser de manière quantitative des surfaces aussi grandes que l'ensemble de la zone reconstruite. Ce profilomètre était initialement disponible au LMI puis, en raison de problèmes techniques, un autre appareillage de même modèle a été utilisé en salle blanche du laboratoire INL. La pointe de cet appareil, d'un rayon de courbure de  $12,5 \mu\text{m}$ , parcourt la surface avec une force d'appui de 3 mg. Les variations d'altitude sont enregistrées pour reconstruire une cartographie de la zone sondée.

Les cartographies brutes obtenues sont rarement horizontales, même sur des surfaces très planes. Il est systématiquement nécessaire de définir une ligne de base d'altitude 0 à partir de

deux points de la surface. Dans le cas de nos échantillons, nous avons utilisé la surface du substrat SiC-bottom en dehors de la zone traitée pour définir cette ligne de base. Cependant, cela ne fonctionne que pour les substrats SiC-bottom qui présentent des zones extérieures au Si liquide. Ainsi, les acquisitions sur ces substrats ont scanné des surfaces de  $15 \times 15 \text{ mm}^2$  afin de démarrer et finir au-delà de la zone de réaction (de  $12 \times 12 \text{ mm}^2$ ) et d'avoir ainsi une ligne de base acceptable en prenant suffisamment de points en dehors de cette zone. Pour cartographier une surface de  $15 \times 15 \text{ mm}^2$ , 30 lignes sont enregistrées, soit une ligne tous les  $500 \text{ }\mu\text{m}$ . Sur chaque ligne, les résolutions verticales et latérales sont d'environ  $1 \text{ nm}$  et  $2 \text{ }\mu\text{m}$  respectivement. Les données des profils 3D ont été extraites à partir du logiciel Vision, intégré au logiciel Dektak du profilomètre. Elles ont ensuite été traitées sur le logiciel Origin de manière à uniformiser les échelles de chaque échantillon pour pouvoir comparer leurs cartographies. Un exemple d'une telle cartographie est représenté en **figure 2.12**.



**Figure 2.12** a) Cartographie d'altitude d'un substrat SiC-bottom, obtenue par profilométrie mécanique et b) profil 2D tracé selon la flèche noire sur la cartographie en a).

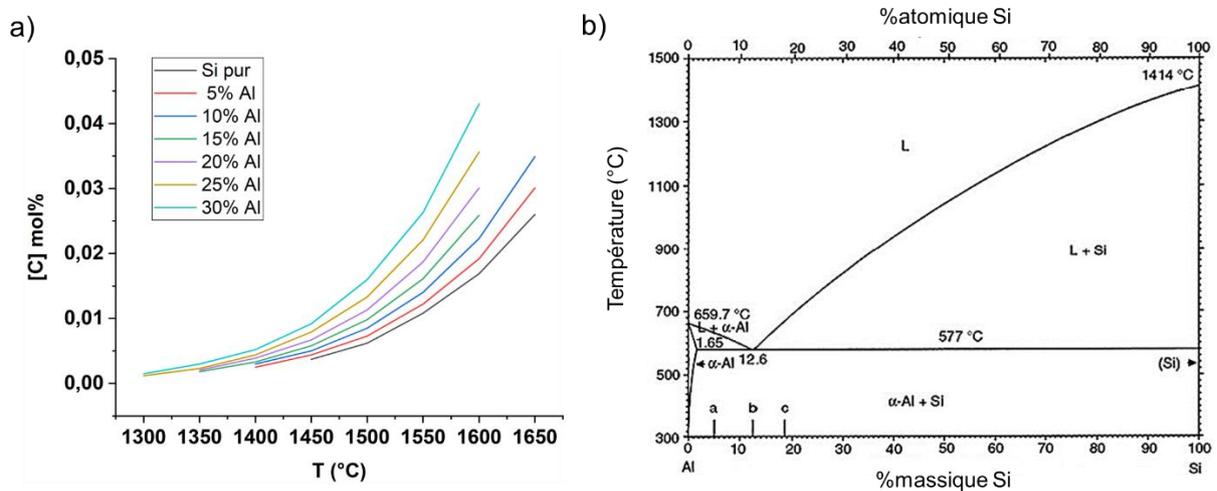
Idéalement, la profilométrie mécanique pourrait également permettre de mettre en évidence une éventuelle courbure des substrats suite au traitement de structuration, une telle courbure pouvant résulter de contraintes au refroidissement du fait de la différence de dilatation thermique entre Si et SiC. Cependant, dans les faits, différents facteurs peuvent générer une courbure artificielle des profils mesurés, notamment la formation d'un dépôt non uniforme en face arrière. C'est le cas de nos échantillons puisque la couche de SiC recouvrant le susceptible a tendance à être transportée vers la face arrière du SiC-bottom (l'atmosphère  $\text{H}_2$  jouant le rôle d'agent de transport). Ce gain de matière en face arrière est peu contrôlé et n'est pas forcément homogène, ce qui rend délicates l'interprétation des éventuelles courbures observées sur les cartographies.

## II.5 Aspects thermodynamiques et techniques pour l'utilisation d'alliages Al-Si

Comme énoncé en section I.5.2, l'ajout d'Al dans la phase liquide à base de Si en TSSG impacte significativement le step-bunching et les morphologies obtenues, en termes de largeur des terrasses et de forme des bords de marche [54],[114],[118]. Nous avons voulu explorer cette possibilité avec la configuration sandwich. Ces expériences sont décrites en chapitre IV. Dans un premier temps, nous présenterons les modifications potentiellement apportées au système par l'ajout d'Al dans le Si liquide suggérées par la littérature, puis nous décrirons la mise en œuvre de ces expériences spécifiques.

### II.5.1 Considérations thermodynamiques

L'Al liquide est connu pour présenter une plus grande solubilité en C que le Si liquide [124]. Des calculs effectués au LMI à l'aide du logiciel Thermo-Calc confirment cette tendance. Ces résultats sont résumés en **figure 2.13 a)**, qui montre que la solubilité en C dans la phase liquide à base de Si augmente avec l'augmentation de la teneur en Al. Ces courbes montrent également que l'ajout d'Al permet de former une phase liquide à plus basse température que le point de fusion du Si, en accord avec le diagramme de phase binaire Al-Si (**figure 2.13 b)**).



**Figure 2.13** a) Solubilité du C dans Si pur et Al-Si pour différentes teneurs en Al entre 1300 °C et 1650 °C et b) diagramme de phase du système binaire Al-Si (adapté de [125]).

Le diagramme de phase ternaire du système ternaire Si-Al-C, calculé pour une température de 1500 °C (proche de nos températures de travail), montre que la seule phase solide en équilibre avec une phase liquide Al-Si majoritaire en Si est SiC (**figure 2.14**). Si la teneur en Al choisie

reste relativement basse, il est donc peu probable de former une autre phase parasite telle que  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  et encore moins  $\text{Al}_4\text{C}_3$ .

Enfin, la littérature suggère que l'Al liquide s'évapore plus facilement que le Si liquide à température équivalente. Ainsi, des valeurs de pression de vapeur d'environ  $1,8 \times 10^{-4}$  atm à 1600 °C pour l'Al sont rapportées [126], contre  $8 \times 10^{-6}$  atm pour le Si. L'Al étant connu pour avoir un effet mémoire dans les réacteurs CVD de SiC [127], il n'est pas anodin de considérer ce paramètre pour les expériences à réaliser dans notre réacteur originellement dédié à la croissance de SiC de haute pureté.

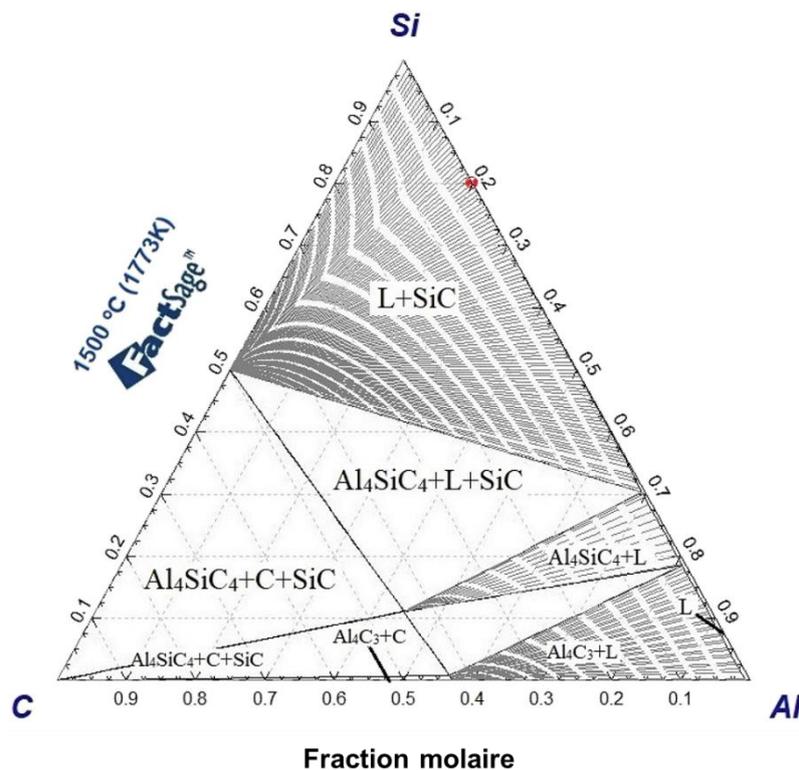


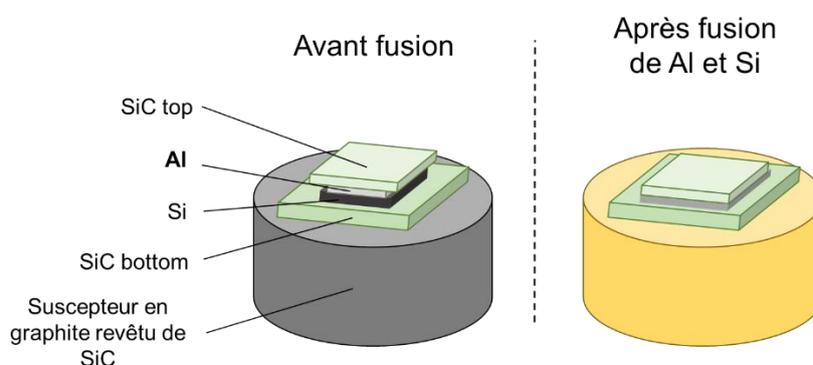
Figure 2.14 Diagramme de phase calculé pour le système ternaire Si-Al-C à 1500 °C [128].

### II.5.2 Mise en œuvre des expériences en configuration sandwich avec l'Al-Si

Compte tenu des faibles épaisseurs envisagées pour la phase liquide dans le sandwich (entre 30 et 400  $\mu\text{m}$ ), la mise en œuvre contrôlée de cette phase liquide n'est déjà pas aisée pour le Si pur et devient encore plus compliquée pour des alliages Al-Si de composition contrôlée. Deux approches ont été testées dans ce travail de thèse pour essayer de préparer au mieux ces échantillons, en visant des teneurs en Al allant de 5 à 30 at%.

### II.5.2.a Insertion d'une feuille d'aluminium

Au vu de la faible quantité de matière constituant la phase liquide, l'insertion de quelques at% d'Al nécessite de manier de très faibles masses. Les feuilles d'Al sont bien adaptées pour une telle procédure, car elles sont faciles à manipuler et à mettre en œuvre. Les feuilles utilisées dans ce travail (Alfa Aesar, pureté de 99,45%) ont une épaisseur de 25  $\mu\text{m}$ . Après découpe et pesée du morceau de feuille d'Al, celui-ci est placé au-dessus du morceau de Si, entre les deux substrats SiC. La fusion de cet empilement est supposée générer in situ l'alliage de composition voulue. Un schéma de l'empilement avant et après fusion est représenté en **figure 2.15**. Après refroidissement et sortie du réacteur, les attaques chimiques visant à éliminer l'alliage Al-Si ont été réalisées dans une solution  $\text{HF}:\text{HCl}:\text{HNO}_3 = 1:2:3$ , plus adaptée pour l'élimination d'Al.



**Figure 2.15** Schéma de l'empilement mettant en œuvre une feuille d'Al pour la génération d'un sandwich SiC/Al-Si/SiC (avant et après fusion).

### II.5.2.b Utilisation de pré-alliages fondus

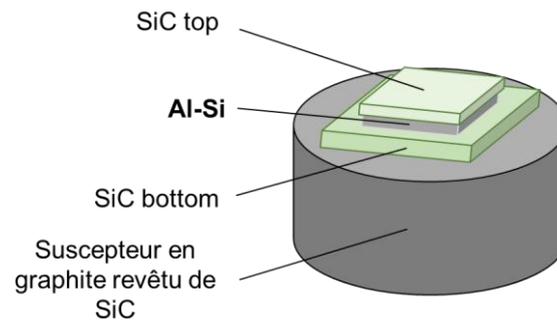
Nous verrons dans le chapitre IV que l'approche mettant en œuvre une feuille d'Al pose des problèmes d'homogénéité de la reconstruction de surface des échantillons, possiblement en lien avec des variations locales de composition en Al de la phase liquide. Dans l'optique d'améliorer l'homogénéité de la composition du liquide dans l'ensemble de la zone fondue, nous avons opté pour une deuxième approche consistant à travailler avec des pré-alliages fondus de composition contrôlée. L'objectif était de fabriquer par fusion à l'arc un morceau massif (lingot) de l'alliage Al-Si visé puis de le découper en tranches suffisamment fines pour pouvoir les intégrer telles quelles dans l'empilement.

Pour ce faire, des morceaux massifs de Si (lumps, pureté  $\geq 97,5\%$ , Sigma-Aldrich) et d'Al (morceaux de lingot d'Al, pureté de 99,999%, Alfa Aesar) ont été empilés dans le creuset d'un four à arc (disponible au LMI). Après une série de pompage et remplissage à l'Ar de la chambre, l'empilement a été exposé manuellement à un arc électrique d'une intensité comprise entre 50 et 75 A pendant une durée suffisante pour faire fondre l'ensemble des morceaux (typiquement 10 à 20 secondes). L'opération a été répétée plusieurs fois afin de s'assurer de l'homogénéité de la composition des lingots Al-Si obtenus. Les masses respectives des morceaux de Si et Al ont été choisies de manière à générer des lingots d'1 à 2 cm de diamètre (pour correspondre aux dimensions de l'empilement) et avec une teneur choisie en Al (10, 20 et 30 at%Al).

Pour chacun des cas, les lingots refroidis ont présenté des formes ovoïdes avec des diamètres d'environ  $\sim 1,5$  cm après fusion (**figure 2.16 a**). Nous avons vérifié que les masses de ces lingots Al-Si étaient systématiquement identiques à celles des morceaux Al et Si initiaux, ce qui a permis d'exclure toute évaporation exagérée d'un des éléments. Ces lingots ont ensuite été découpés à l'aide d'une scie à fil diamanté, d'abord en deux morceaux au niveau du cœur du lingot pour vérifier visuellement l'homogénéité apparente de la composition (**figure 2.16 b**)), puis sous forme de tranches (**figure 2.16 c**)). Les faces de ces tranches ont enfin été soumises à un polissage prolongé à l'aide d'une suspension diamantée, jusqu'à l'obtention de la dimension et de la masse souhaitées (pour une épaisseur de liquide ciblée). Les tranches ainsi élaborées ont ensuite été directement insérées dans l'empilement entre les deux substrats de SiC (**figure 2.17**).



**Figure 2.16** Photographies d'un lingot Al-Si après a) fusion au four à arc, b) découpe en deux à la scie à fil et c) polissage d'une tranche (ici avec 20 %atAl). Les zones claires allongées dans l'alliage, visibles en c), correspondent aux micro-cristaux de Si typiquement formés lors du refroidissement d'un liquide Al-Si homogène.



**Figure 2.17** Schéma de l'empilement avant fusion pour le traitement des surfaces avec un « pré-alliage » Al-Si.

Cette approche est adaptée pour obtenir des épaisseurs de liquide importantes (quelques centaines de  $\mu\text{m}$ ). En revanche, pour viser une épaisseur de liquide inférieure à la centaine de micromètres, l'élaboration et la manipulation de ces tranches devient très délicate. Elles deviennent alors fragiles et ont tendance à se casser ou à s'émietter facilement. De plus, il est extrêmement difficile de créer une tranche aussi fine ayant deux faces parallèles. Par conséquent, les épaisseurs de liquide les plus fines étudiées avec les pré-alliages Al-Si ont été de 80  $\mu\text{m}$ .



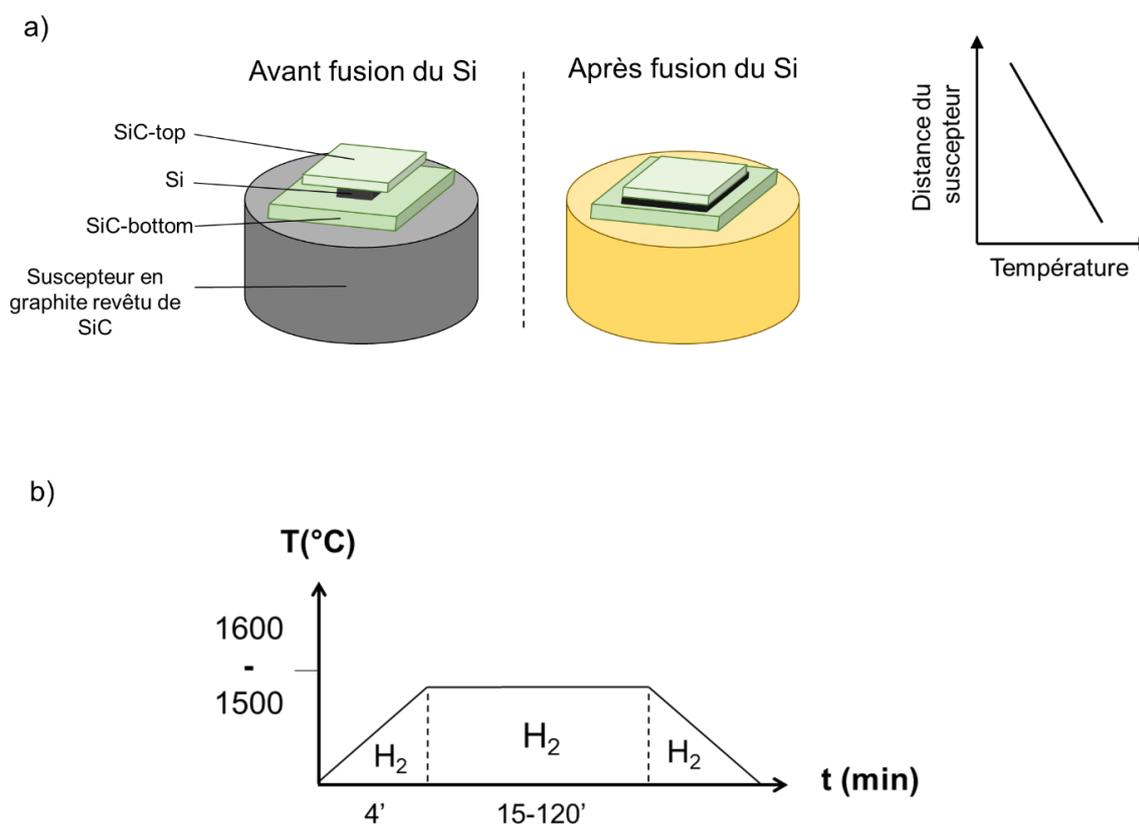
## **Chapitre III : Structuration dans une configuration sandwich standard**



Les expériences de structuration de surface du 4H-SiC dans une configuration sandwich « standard » (**figure 3.1**) ont été réalisées sous flux d' $H_2$  (12 slm). Les substrats de SiC utilisés ici sont des substrats commerciaux, avec une épaisseur d'environ  $250 \mu m$  et une dimension latérale de  $2 \times 2 \text{ cm}^2$  et  $1,2 \times 1,2 \text{ cm}^2$ , respectivement en SiC-bottom et SiC-top.

Les effets de la variation des paramètres suivants sur la morphologie des substrats de SiC (top et bottom) après traitement thermique ont été étudiés :

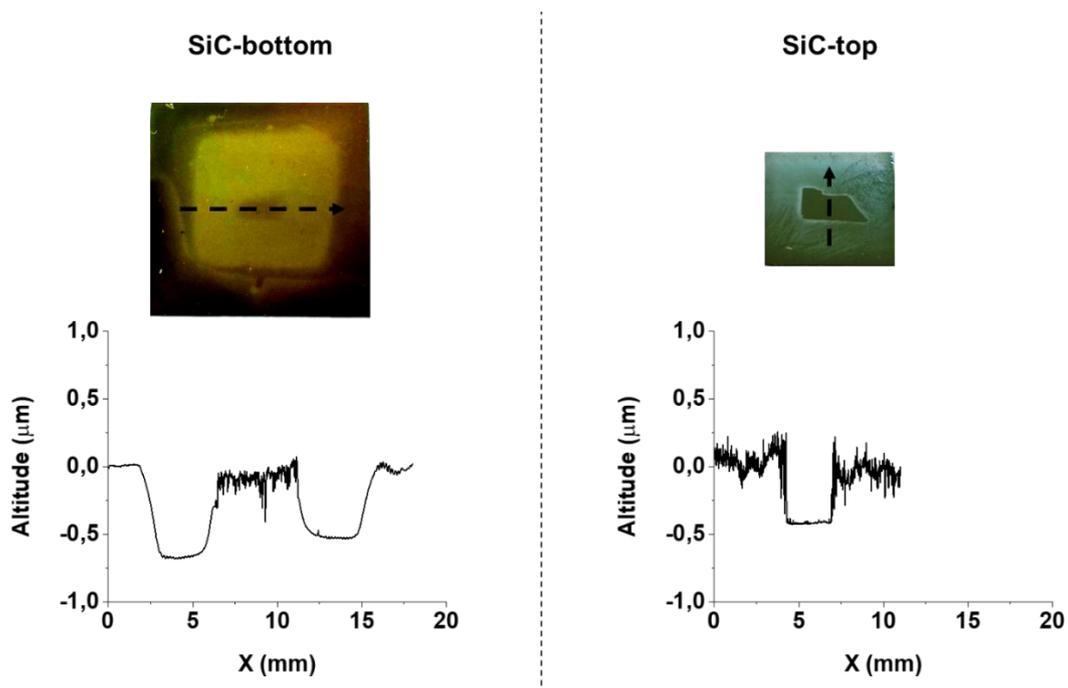
- La température du suscepteur : de  $1500 \text{ }^\circ\text{C}$  à  $1600 \text{ }^\circ\text{C}$
- La durée de l'interaction entre le SiC et le Si liquide : de 15 min à 120 min
- L'épaisseur de Si liquide : de 30 à  $400 \mu m$
- La position du SiC dans l'empilement : top ou bottom.



**Figure 3.1** a) Rappel du schéma de la configuration sandwich « standard » avant et après fusion du Si et représentation du gradient thermique au sein de l'empilement et b) profil thermique de la procédure générale.

### III.1 Choix de la température

La température de fusion du Si est 1414 °C, ce qui nécessite de travailler à des températures plus élevées, notamment du fait que le morceau de Si à fondre n'est pas en contact direct avec le suscepteur. Le SiC-bottom sur lequel il est posé, bien qu'ayant une excellente conductivité thermique, génère un abaissement de la température atteignant le morceau de Si. A titre d'illustration, en fixant le palier de température du suscepteur à 1500 °C et avec une rampe de 400 °C min<sup>-1</sup>, la fusion du Si n'est pas observée, même après un plateau de 60 min à cette température. Après refroidissement et sortie du réacteur, l'empilement paraît inchangé : les trois éléments sont facilement séparables, et le morceau de Si a gardé sa forme initiale. Aucune zone structurée en marches-terrasses n'est visible sur chacun des substrats de SiC, qui présentent toutefois une surface altérée par rapport à leur aspect initial (**figure 3.2**). Sur les deux substrats, on peut tout d'abord remarquer une trace correspondant à l'emplacement du morceau de Si au cours de l'expérience et de même forme que celui-ci. Le SiC-bottom présente également une trace carrée plus large dont le contour correspond au SiC-top. Après attaque acide pendant plusieurs heures dans un mélange HF/HNO<sub>3</sub>, ces traces restent inchangées, ce qui exclut qu'un excès de Si serait à l'origine de ces traces.



**Figure 3.2** Photographies et profils mécaniques des substrats SiC-bottom et SiC-top d'un échantillon traité à 1500 °C pendant 60 min. Les flèches sur les photographies correspondent aux directions de l'acquisition des profils. La trace au centre des substrats correspond à l'emplacement du morceau de Si (qui n'a pas fondu) au cours l'expérience.

Afin de mieux comprendre les phénomènes mis en jeu, des profils mécaniques ont été effectués sur ces deux surfaces (**figure 3.2**). Dans les deux cas, une différence de hauteur d'environ 500 nm entre la zone correspondant à la trace du Si et la surface environnante peut être observée, formant une bosse dans le cas du SiC-bottom et un creux dans le cas du SiC-top. La trace carrée sur le SiC-bottom (autour de celle du Si) correspond à un creusement d'environ 500 nm du substrat par rapport à la zone non couverte par le SiC-top.

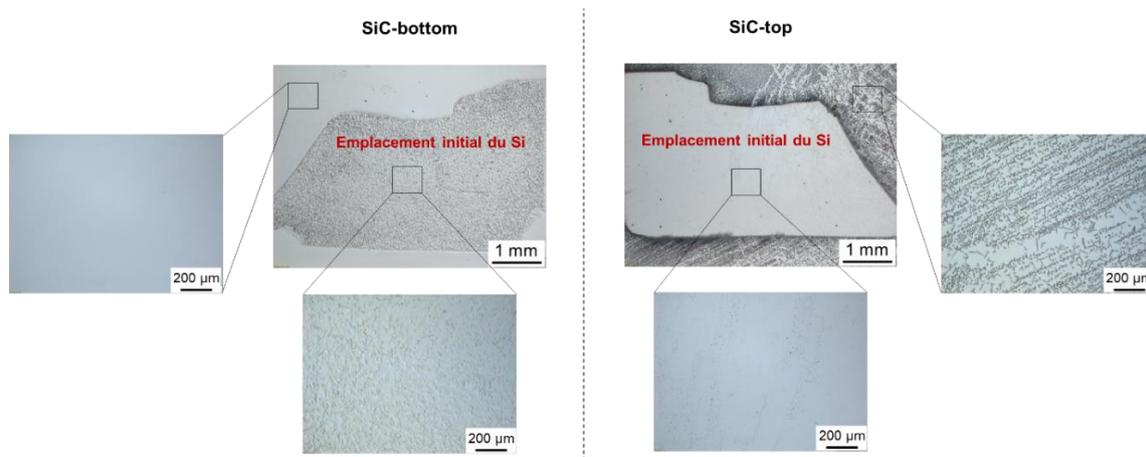
Ces observations suggèrent la présence d'un transport de matière au sein du sandwich à cette température et sans fusion du Si. En prenant l'hypothèse que le morceau de Si solide bloque localement ce transport de matière, il y aurait donc un creusement du SiC-bottom et un gain en matière sur le SiC-top (autour du Si solide) d'ampleur similaire. Ce transport serait ainsi dirigé dans le sens décroissant du gradient thermique, du chaud vers le froid, en considérant que le SiC-top est raisonnablement plus froid que le SiC-bottom. La température durant l'expérience est trop basse pour supposer une quelconque sublimation du SiC, ce phénomène ne commençant à se produire qu'au-delà d'environ 1800 °C [129]. Il reste cependant possible que ce transport soit assisté par H<sub>2</sub>, celui-ci n'étant pas inerte vis-à-vis du SiC. En effet, la gravure thermique du SiC sous H<sub>2</sub> est un procédé très utilisé pour préparer la surface des substrats in situ avant de procéder à une croissance épitaxiale [63],[130]. Les réactions chimiques mises en jeu produisent principalement des hydrocarbures et du Si<sub>(l)</sub> (car généralement effectué au-dessus du point de fusion du Si) selon la réaction générale simplifiée suivante :



Il peut être attendu qu'une telle attaque conduise à la formation de gouttelettes de Si liquide en surface, comme parfois mentionné dans la littérature [131]. Dans notre cas, aucun excès de Si n'a été observé (l'attaque acide ne semble pas avoir modifié la morphologie de surface) malgré l'atmosphère hydrogénée du réacteur. En considérant le gain de matière en SiC-top, une hypothèse raisonnable serait que le Si en excès, généré par attaque du SiC-bottom, se volatilise et vienne se redéposer sous forme de SiC par épitaxie à la surface du SiC-top, en réagissant avec les hydrocarbures générés par cette même attaque. La réaction inverse de (3-1) interviendrait alors en surface du SiC-top. Dans l'ensemble, le phénomène mis en jeu serait un équivalent de transport chimique de proximité en phase vapeur assisté par H<sub>2</sub>, du SiC-bottom au SiC-top.

Comme mentionné précédemment, les photographies de la **figure 3.2** montrent des contrastes liés à la position des différents morceaux de l'empilement et corrélés avec des différences

d'altitude dans les profils mécaniques. Cependant, ces contrastes ne sont pas nécessairement attribuables à des différences d'altitude mais plus probablement à une différence de morphologie locale, comme en témoigne l'observation en microscopie optique qui révèle des morphologies distinctes entre l'intérieur et l'extérieur du contour de la zone occupée par le morceau de Si (**figure 3.3**). Sur le SiC-bottom, la zone correspondant à l'emplacement initial du Si est plus rugueuse (contraste sombre) que le reste de l'échantillon, et l'inverse est observé pour le SiC-top. Ces phénomènes de rugosification sont difficilement corrélables au mécanisme de transport de matière proposé précédemment, notamment pour le cas de la zone couverte par le Si, supposée protectrice du SiC-bottom pour l'attaque par  $H_2$ . Il semblerait que cette zone du SiC-bottom couverte par le Si soit sujette à un autre phénomène conduisant à sa rugosification.



**Figure 3.3** Clichés de microscopie optique du SiC-bottom et SiC-top, centrés sur la trace correspondant à l'emplacement du Si au cours du traitement de 60 min à 1500 °C.

Il peut être également noté que les zones du SiC-bottom attaquées par  $H_2$  (en dehors de la marque du Si) restent relativement lisses, tandis que les surfaces en regard sur le SiC-top, qui sont le siège d'une épitaxie, sont plutôt rugueuses. Cette rugosité n'est pas surprenante compte tenu des conditions expérimentales, peu propices à l'obtention d'une homo-épitaxie optimisée sur 4H-SiC, étant donné que ni la vitesse de croissance, ni le rapport C/Si dans la phase gazeuse ne sont contrôlés. De plus, la température de surface du SiC-top ne peut ici qu'être inférieure à la température de fusion du Si, ce qui correspond à une température d'épitaxie trop basse pour permettre une épitaxie de bonne de qualité.

Au vu de ces résultats, il semble évident que les objectifs initiaux de reconstruction de surfaces en macro-marches régulières sont difficilement atteignables en travaillant à une température inférieure au point de fusion du Si. Expérimentalement, la fusion du morceau de Si a été

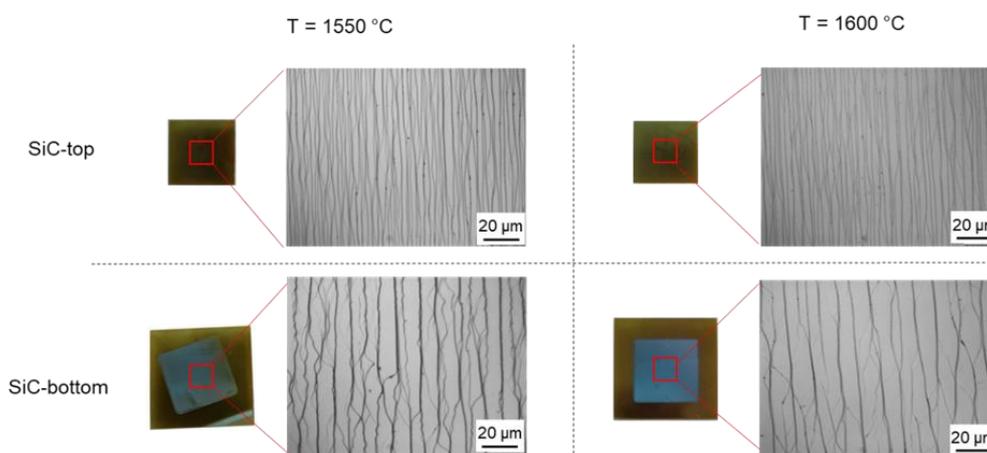
observée, à l'œil nu, autour de 1530 °C, au cours de rampes en température atteignant des paliers plus élevés, et ceci de manière reproductible. Ainsi, il a été choisi d'explorer plus en détail l'utilisation des températures de palier de 1550 °C et 1600 °C, pour lesquelles la fusion du Si a été systématiquement obtenue.

## III.2 Morphologie des surfaces reconstruites au contact du Si liquide

Bien que l'épaisseur de Si liquide soit un paramètre important du système (comme cela sera exposé plus loin), cette épaisseur sera dans un premier temps fixée à 30 µm afin d'étudier plus en détail l'effet d'autres paramètres tels que la température, le temps ou la position du SiC dans l'empilement (top ou bottom).

### III.2.1 Effet de la température

Les morphologies obtenues en fixant le temps de palier à 30 min et en faisant varier la température de 1550 °C à 1600 °C sont montrées en **figure 3.4**.

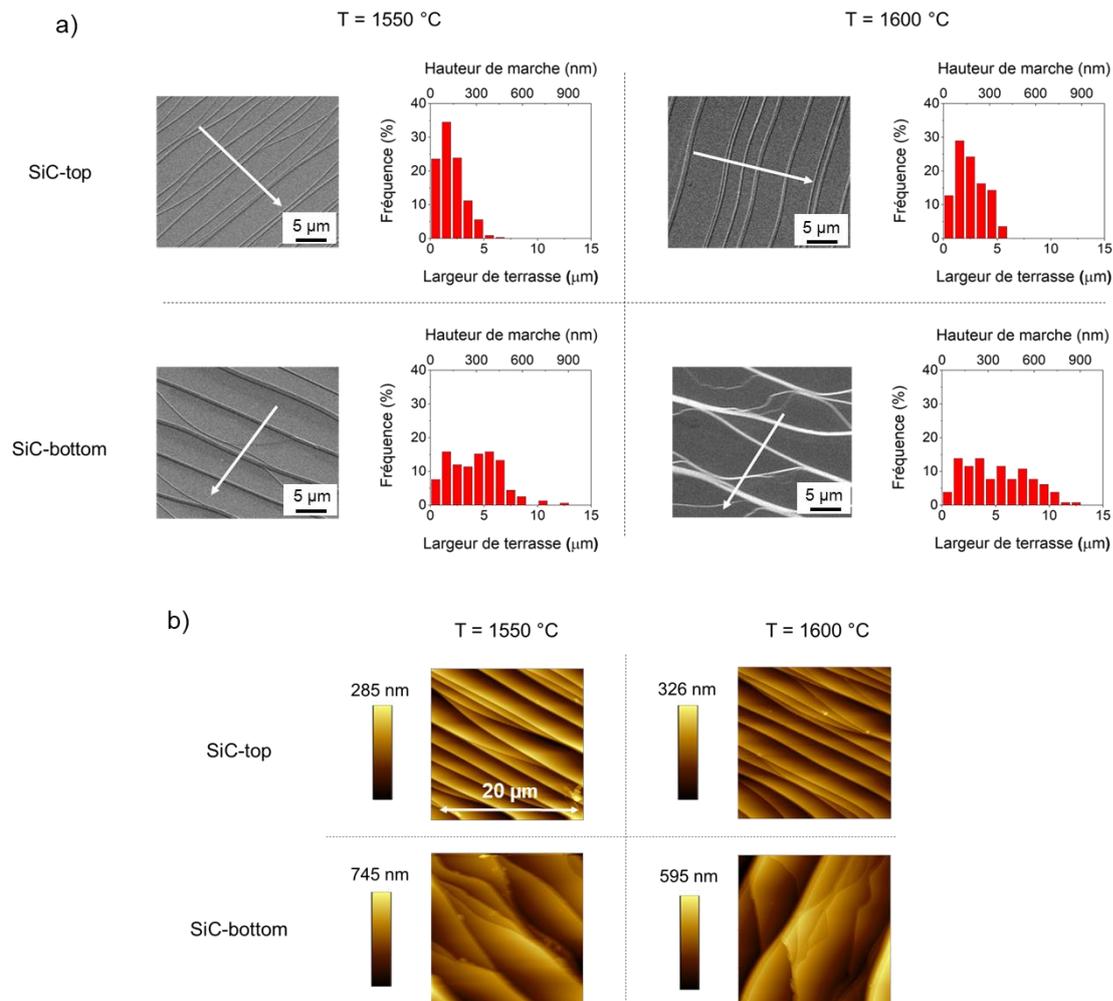


**Figure 3.4** Photographies des échantillons et clichés de microscopie optique de surfaces traitées avec 30 µm de Si liquide pendant 30 min, à 1550 °C et 1600 °C.

En premier lieu, une grande différence en termes de reconstruction des surfaces par rapport aux morphologies obtenues sans fusion du Si peut être remarquée : les surfaces présentent désormais des macro-marches très allongées, avec des largeurs de terrasse de l'ordre de quelques micromètres, facilement identifiables par simple observation en microscopie optique. Une autre remarque importante est que cette structuration est effective sur l'ensemble des zones

### Chapitre III : Structuration dans une configuration sandwich standard

ayant été en contact avec le Si liquide, et que la morphologie est assez homogène sur l'ensemble de ces zones. Cependant, les bords de marche très ondulés et ramifiés ne permettent pas une mesure précise de la largeur des terrasses. On remarque que les terrasses sont en moyenne plus larges en SiC-bottom (jusqu'à plus de 10  $\mu\text{m}$ ), mais qu'elles présentent une morphologie plus désordonnée qu'en SiC-top, avec des marches qui se recouvrent fréquemment entre elles. Des examens au MEB et en AFM permettent de mieux visualiser ces macro-marches (**figure 3.5**).



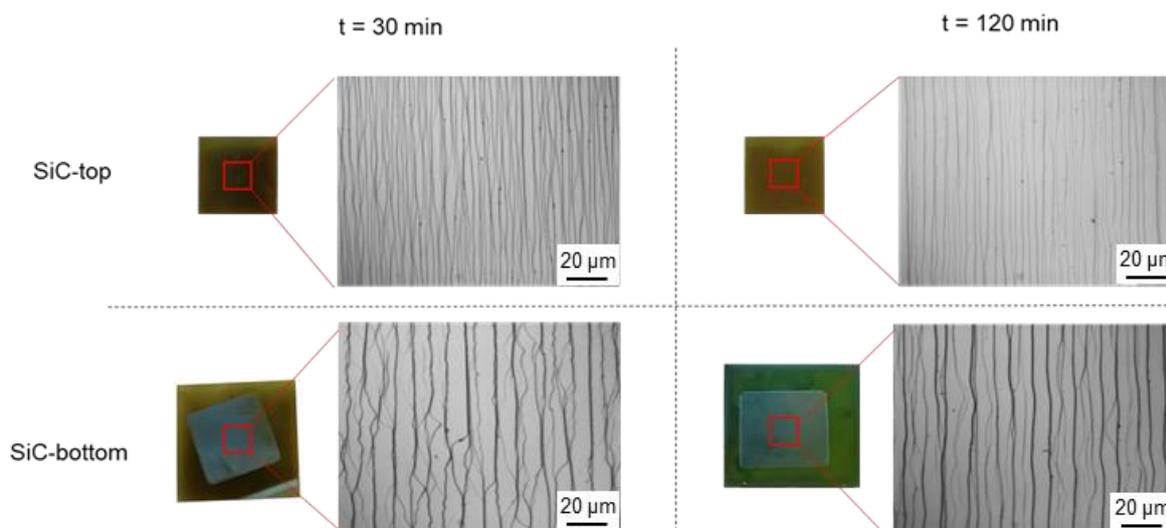
**Figure 3.5** Morphologies de surfaces traitées à 1550 °C et 1600 °C pendant 30 min, avec 30  $\mu\text{m}$  de Si liquide, et observées a) au MEB et b) à l'AFM (20x20  $\mu\text{m}^2$ ). Les flèches blanches sur les clichés MEB indiquent la direction [11 $\bar{2}$ 0]. Les histogrammes représentent la distribution des largeurs de terrasse mesurées sur plusieurs images MEB.

Une statistique par analyse d'images, dont la procédure est détaillée en section II.4.2, permet de quantifier certaines observations faites précédemment. Il en ressort que la distribution de la largeur de terrasse est plus étendue pour le SiC-bottom comparativement au SiC-top pour lequel la distribution est centrée autour de 2-3  $\mu\text{m}$  pour les deux températures étudiées, avec toutefois

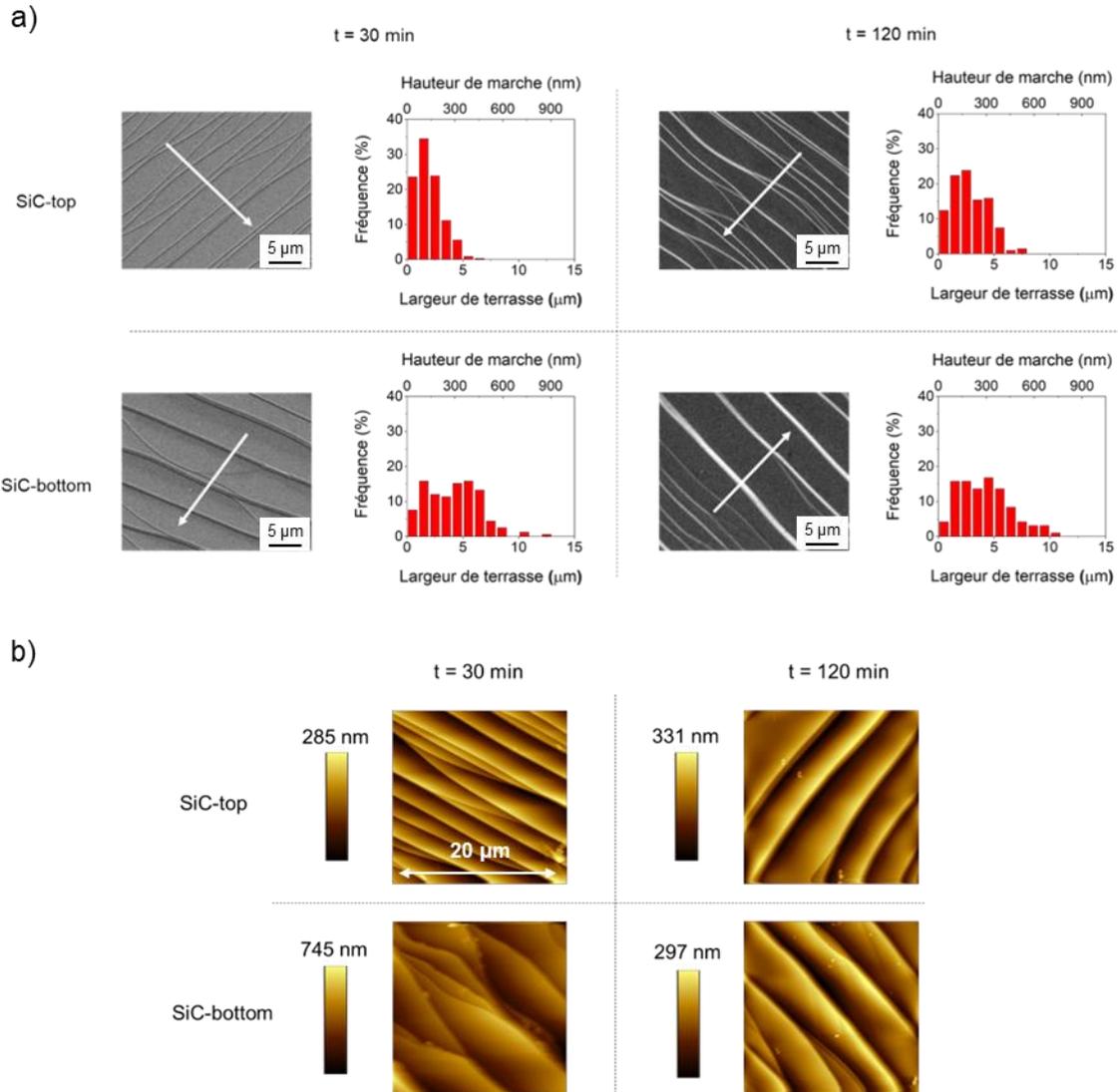
une légère augmentation des valeurs de largeur des terrasses à 1600 °C aussi bien en SiC-bottom qu'en SiC-top.

#### III.2.2 Effet de la durée

L'effet d'une variation de la durée du traitement de 30 min à 120 min a également été étudié, en conservant l'épaisseur de Si liquide à 30  $\mu\text{m}$  et en fixant la température à 1550 °C. Les résultats obtenus sont montrés en **figures 3.6 et 3.7**. On notera tout d'abord que l'augmentation de la durée du traitement jusqu'à 120 min ne modifie pas drastiquement la reconstruction de surface des deux substrats de l'empilement. L'évolution observée est sensiblement la même que celle notée dans le cas d'une augmentation de la température, à savoir une légère augmentation des largeurs de terrasse après 120 min aussi bien en SiC-bottom qu'en SiC-top. Cependant, l'effet principal de l'augmentation du temps se manifeste sur la forme des terrasses qui sont mieux définies et séparées. Leur recouvrement par de plus petites marches, observé après 30 min de traitement, n'est quasiment plus visible après 120 min. La disparition des plus petites marches au cours du temps peut être interprétée comme la résultante d'une fusion progressive des marches entre elles, ce qui suggère que le système tend vers un équilibre où les marches seraient toutes parallèles et régulières. Cette tendance se rapproche de la morphologie souhaitée, mais n'est pas encore suffisante pour l'application visée. Des temps de traitement plus longs pourraient s'avérer nécessaires, mais ces conditions n'ont cependant pas été explorées.



**Figure 3.6** Photographies et morphologies de surfaces d'échantillons traités avec 30  $\mu\text{m}$  de Si liquide à 1550 °C, pendant 30 min et 120 min observées par microscopie optique.

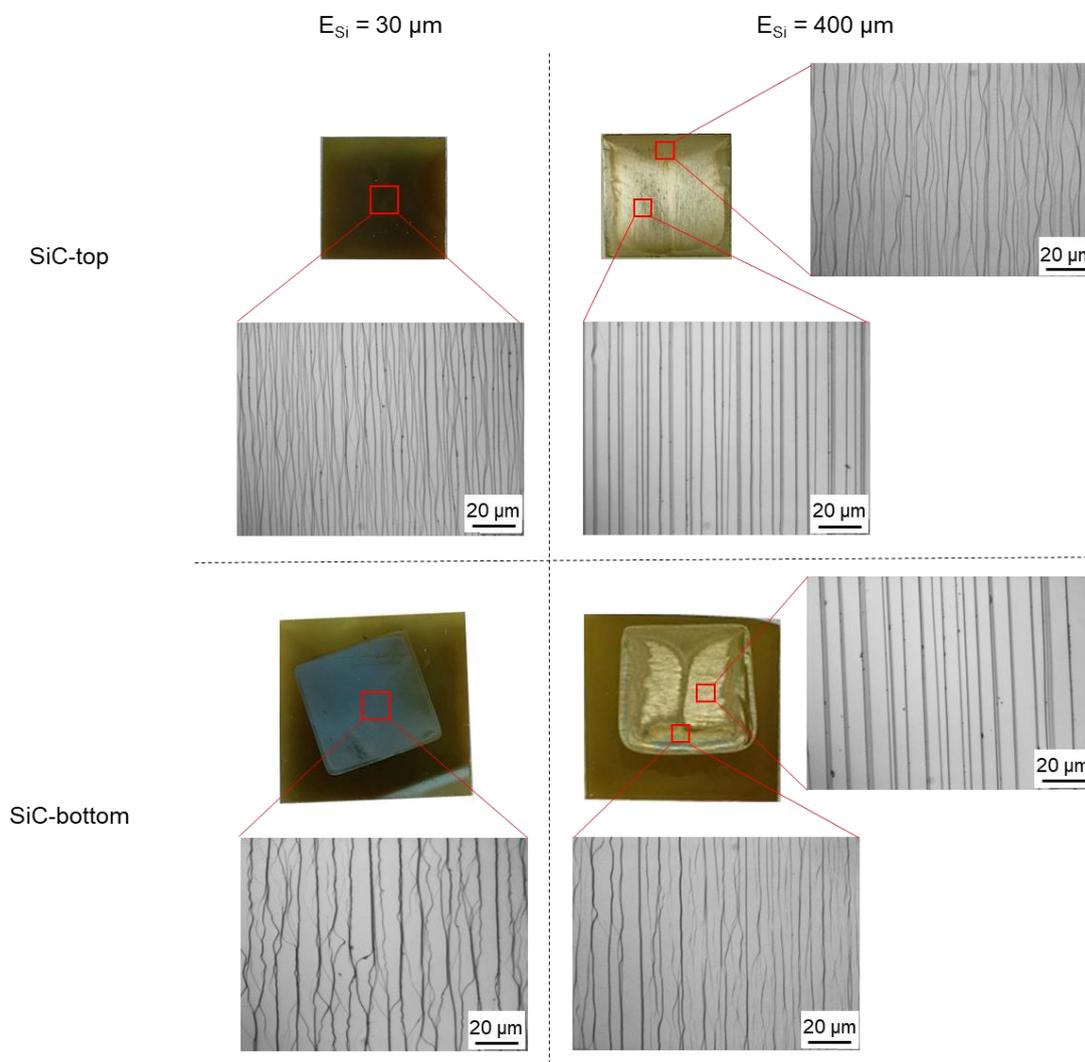


**Figure 3.7** Morphologies de surfaces d'échantillons traités avec 30  $\mu\text{m}$  de Si liquide à 1550  $^{\circ}\text{C}$ , pendant 30 min et 120 min observées a) au MEB et b) à l'AFM (scans 20x20  $\mu\text{m}^2$ ).

### III.2.3 Effet de l'épaisseur de Si liquide

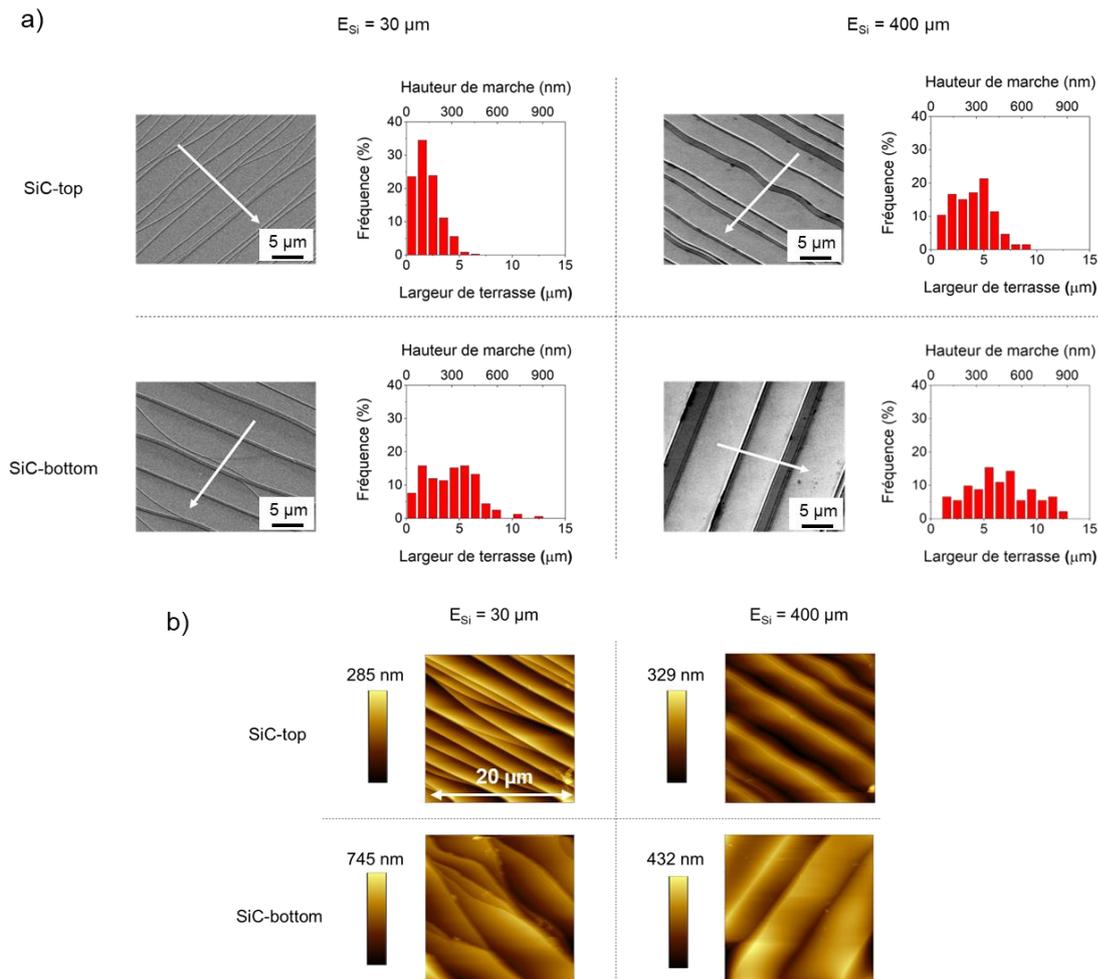
Afin d'étudier l'effet d'une augmentation de l'épaisseur de Si liquide de 30  $\mu\text{m}$  à 400  $\mu\text{m}$ , la température et la durée du traitement ont été respectivement fixées à 1550  $^{\circ}\text{C}$  et 30 min. Les surfaces de l'échantillon traité avec 400  $\mu\text{m}$  de Si liquide présentent désormais un aspect très inhomogène à l'œil nu dans les zones reconstruites (**figure 3.8**). Un motif peut être observé assez distinctement, pouvant être comparé à des « ailes de papillon », de manière prononcée sur le SiC-bottom et un peu plus atténuée sur le SiC-top. L'examen de la surface en microscopie optique révèle cette fois-ci une structuration constituée de marches droites et parallèles dans les motifs « papillons ». Les terrasses sont nettement délimitées, sans recouvrement par d'autres

marches, et leur largeur est désormais plus précisément mesurable. En dehors du motif papillon, la morphologie plus désorganisée observée avec 30  $\mu\text{m}$  de Si est retrouvée.



**Figure 3.8** Photographies et clichés de microscopie optique de surfaces d'échantillons traités pendant 30 min à 1550 °C avec une épaisseur de Si liquide de 30  $\mu\text{m}$  et de 400  $\mu\text{m}$ .

Ces observations sont confirmées par les images MEB et AFM (**figure 3.9**), qui montrent une morphologie beaucoup plus ordonnée et régulière dans les motifs papillons, avec des terrasses visiblement lisses et sensiblement plus larges. Aussi bien en SiC-top qu'en SiC-bottom, la distribution des valeurs de la largeur des terrasses reste étendue mais se décale vers des valeurs plus élevées, avec notamment la disparition des largeurs inférieures à 1  $\mu\text{m}$ .



**Figure 3.9** Morphologies de surfaces d'échantillons traités pendant 30 min à 1550 °C avec une épaisseur de Si liquide de 30  $\mu\text{m}$  et de 400  $\mu\text{m}$  observées a) au MEB et b) à l'AFM (scans 20x20  $\mu\text{m}^2$ ).

Pour résumer et mieux comparer la dimension quantifiable de ces différentes surfaces, les valeurs moyennes des largeurs de terrasse et des hauteurs de marche correspondantes, pour les différents paramètres étudiés jusqu'ici, sont compilées dans le **tableau 3.1**.

**Tableau 3.1** Comparaison de la moyenne et de l'écart-type de la largeur de terrasse et de la hauteur de marche des surfaces reconstruites de 4H-SiC obtenues avec les différents paramètres étudiés.

		T = 1550 °C t = 30 min $E_{Si} = 30 \mu\text{m}$	T = 1600 °C t = 30 min $E_{Si} = 30 \mu\text{m}$	T = 1550 °C t = 120 min $E_{Si} = 30 \mu\text{m}$	T = 1550 °C t = 30 min $E_{Si} = 400 \mu\text{m}$ (papillon)
<b>SiC-top</b>	<b>Largeur de terrasse (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>1,97±1,12</b>	<b>2,88±1,60</b>	<b>2,49±1,32</b>	<b>3,42±1,88</b>
	<b>Hauteur de marche (nm)</b>	137±78	202±112	174±92	239±131
<b>SiC-bottom</b>	<b>Largeur de terrasse (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>4,16±2,34</b>	<b>4,20±2,34</b>	<b>5,09±2,94</b>	<b>6,78±3,15</b>
	<b>Hauteur de marche (nm)</b>	290±164	294±164	356±206	474±220

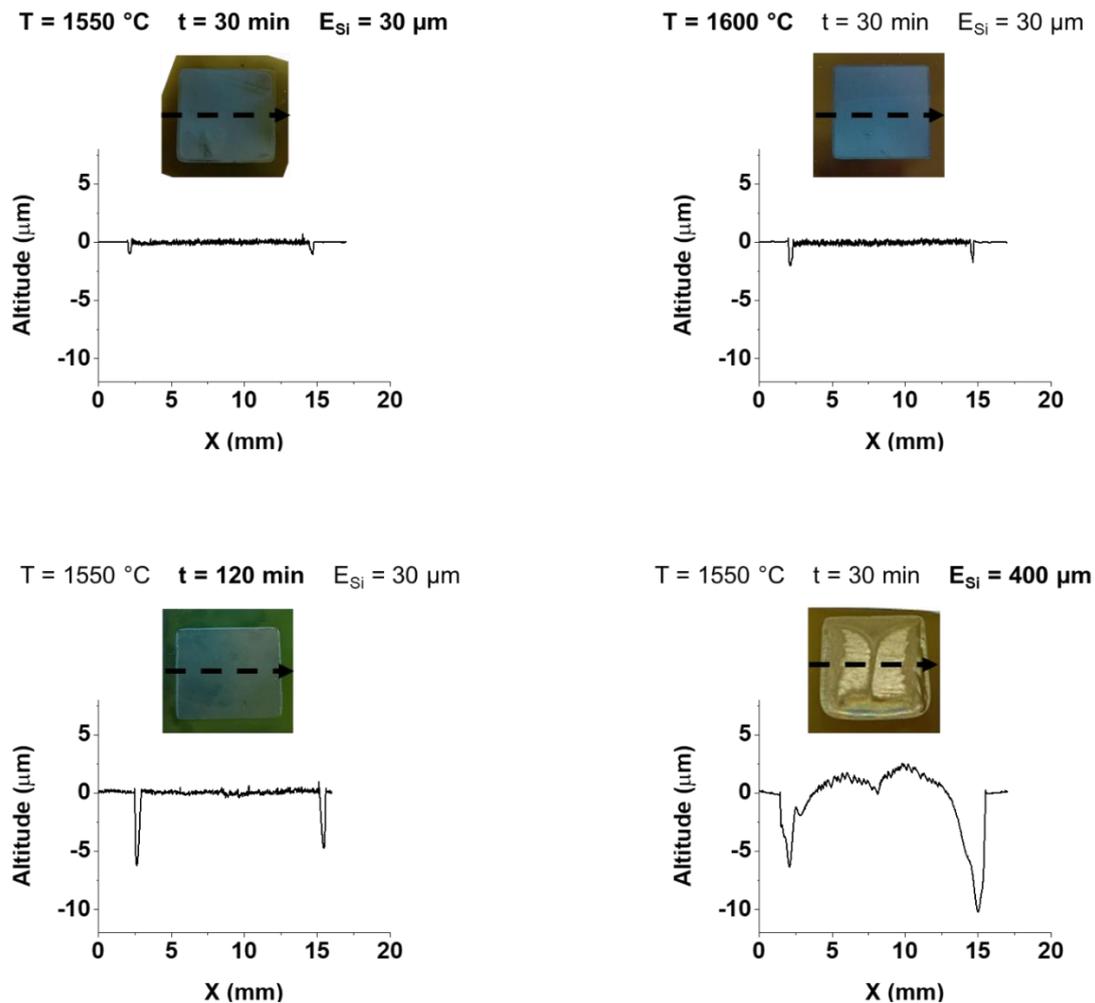
Ces valeurs reflètent les observations précédentes : dans tous les cas la largeur moyenne des terrasses est près de deux fois plus élevée en SiC-bottom qu'en SiC-top. Elle augmente légèrement en augmentant la température du traitement, de manière plus importante en augmentant la durée, et de façon encore plus significative en augmentant l'épaisseur de liquide.

Dans l'optique de mieux caractériser le motif papillon observé sur les surfaces obtenues avec 400  $\mu\text{m}$  de Si liquide et d'ainsi identifier son origine, ces surfaces ont été analysées par profilométrie mécanique.

#### III.2.4 Cartographie des surfaces par profilométrie mécanique

Dans un premier temps, seuls les profils mécaniques mesurés sur le SiC-bottom des échantillons précédents seront présentés. En effet, ce n'est que sur ces substrats qu'il est possible de comparer l'altitude relative de la zone de mouillage avec celle de l'extérieur de cette zone (c'est-à-dire en dehors du liquide). Cette comparaison n'est pas possible avec le SiC-top, l'entièreté de sa surface ayant été en contact avec le Si liquide. Les différents profils, obtenus selon une ligne indiquée sur chaque photographie, sont présentés en **figure 3.10**.

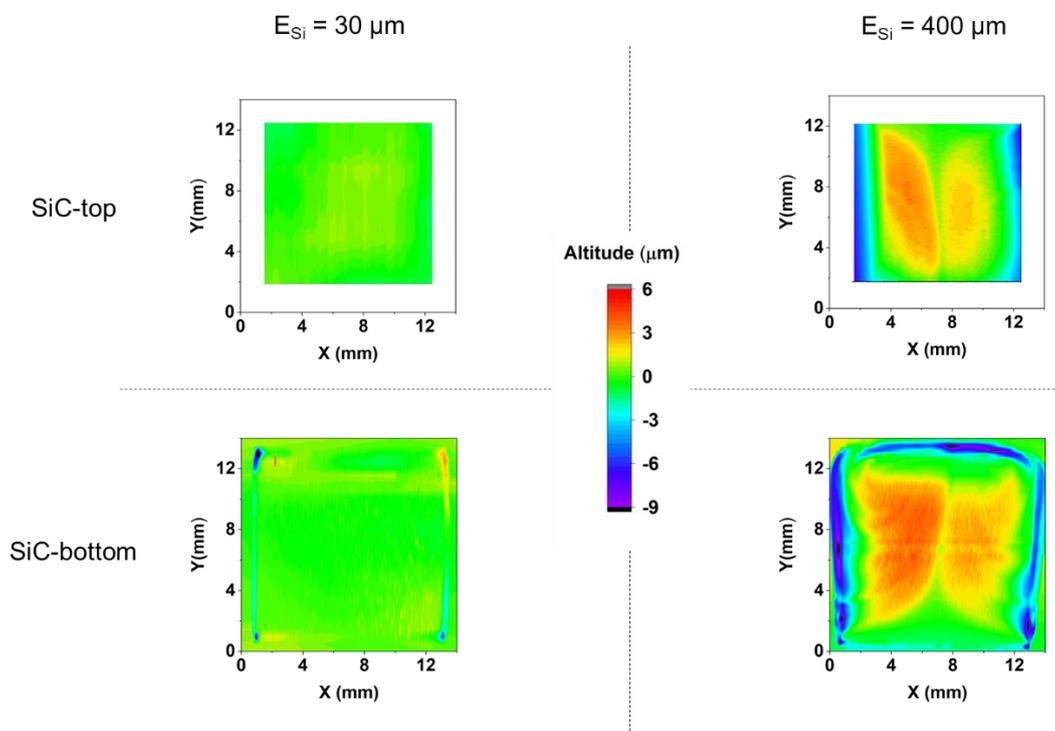
En première observation, on remarque que seule la surface de l'échantillon traité avec 400  $\mu\text{m}$  de Si présente une zone centrale ayant une altitude nettement supérieure à celle des bords du substrat. Les deux "ailes" du motif papillon sont clairement discernables, formant deux bosses avec une altitude positive. Pour chacun des échantillons traités avec 30  $\mu\text{m}$  de Si, l'altitude de la zone centrale est restée quasiment la même qu'à l'extérieur du liquide, bien que la rugosité ait visiblement augmenté. En second lieu, chaque profil présente des pics d'altitude négative à l'échelle micrométrique et positionnés en périphérie de la zone de mouillage, de part et d'autre de la surface couverte par le SiC-top. Ces dépressions sont observées quelle que soit la zone périphérique sondée ce qui suggère qu'elles entourent complètement la zone de mouillage. Bien que la profondeur et la largeur de ces creux varient d'un échantillon à l'autre, ils sont nettement plus profonds et larges pour l'échantillon traité avec 400  $\mu\text{m}$  de Si.



**Figure 3.10** Profils d'altitude mesurés par profilométrie mécanique sur des surfaces SiC-bottom reconstruites. Les flèches sur les photographies correspondantes représentent la ligne et la direction de l'acquisition de chaque profil.

Afin d'obtenir un aperçu plus global de ces variations de hauteur sur l'ensemble des surfaces, des cartographies 3D ont été enregistrées par profilométrie mécanique (selon la procédure décrite en section II.4.4) en comparant des échantillons traités avec 30 et 400  $\mu\text{m}$  de Si (**figure 3.11**). Ces cartographies confirment les observations faites précédemment. Avec 30  $\mu\text{m}$  de Si, les surfaces SiC-top et SiC-bottom sont relativement homogènes, avec quelques variations sur le contour de la zone de mouillage en SiC-bottom. Avec 400  $\mu\text{m}$  de Si, le creusement (jusqu'à moins de -6  $\mu\text{m}$ ), autour de la zone de mouillage en SiC-bottom, est bien visible. A l'intérieur de cette zone le motif en « ailes de papillons » est observable pour les deux substrats bottom et top. Ce motif se traduit par une variation significative de la hauteur du profil, avec un maximum d'environ 3  $\mu\text{m}$  localisé vers le centre des « ailes ». Il y a donc globalement une perte de matière sur les bords et un gain de matière dans la zone centrale. Ces résultats invitent à s'intéresser aux

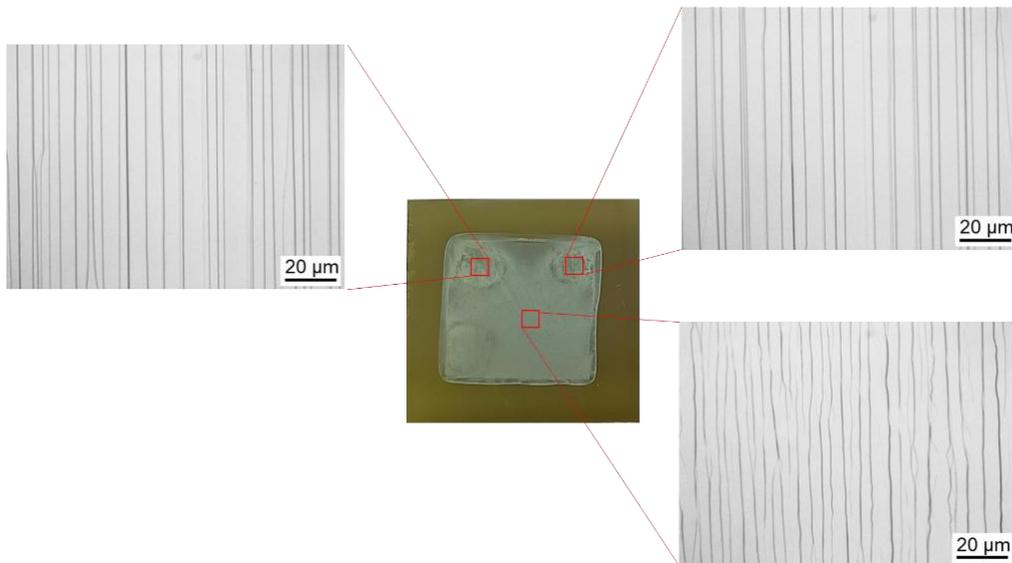
éventuels phénomènes de dissolution-croissance et de transport de matière pouvant avoir lieu au sein de la phase liquide de nos échantillons. Ce point sera discuté plus loin.



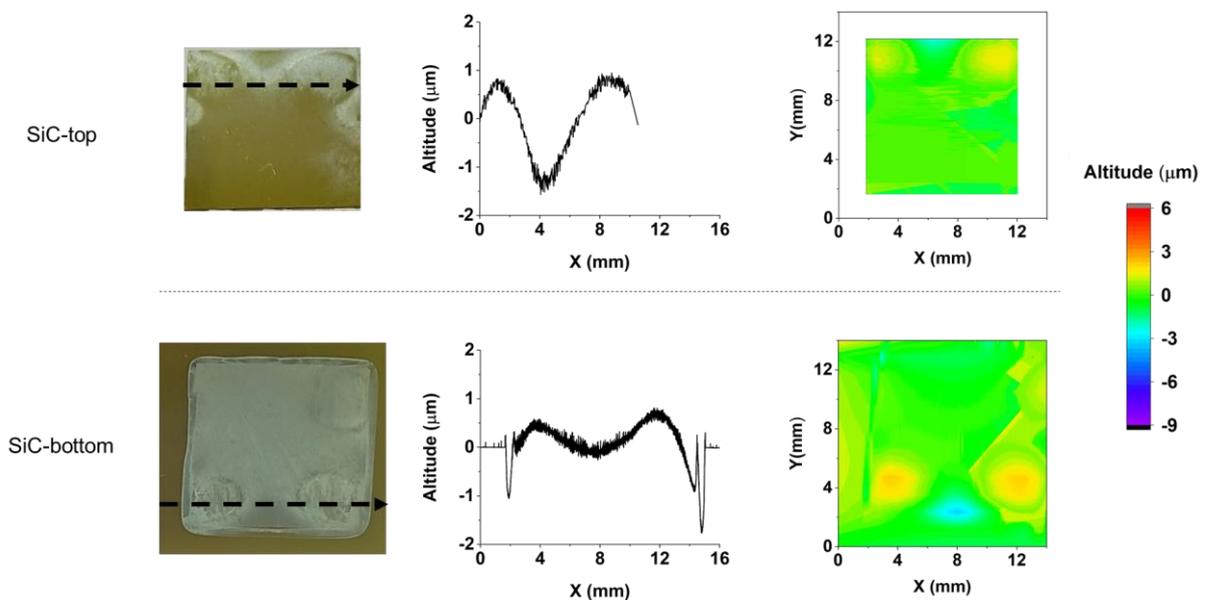
**Figure 3.11** Cartographies des profils d'altitude réalisées sur des surfaces d'échantillons traités à 1550 °C pendant 30 min avec 30  $\mu\text{m}$  et 400  $\mu\text{m}$  de Si liquide.

En s'intéressant maintenant à la relation morphologie-altitude, la comparaison avec la **figure 3.8** montre que les marches parallèles (obtenues avec 400  $\mu\text{m}$  de Si) se forment dans les zones de gain de matière (d'altitude positive). Afin d'affiner la compréhension de cette relation et plus globalement des phénomènes mis en jeu, une variation de l'épaisseur de Si liquide à des valeurs intermédiaires a été étudiée. En utilisant une épaisseur de Si de 150  $\mu\text{m}$ , les résultats obtenus diffèrent sensiblement (**figures 3.12 et 3.13**). A l'œil nu, il peut être remarqué que les deux substrats bottom et top ne sont pas homogènes, mais présentent un motif différent des ailes de papillon. Des formes circulaires se dessinent sur les coins de la zone de mouillage. L'analyse par microscopie optique révèle une morphologie désordonnée à l'extérieur de ces cercles, proche de celles observées sur les surfaces homogènes précédentes (obtenues avec 30  $\mu\text{m}$  de Si liquide). En revanche, l'intérieur des zones circulaires présente une structuration en marches parallèles, semblable à celle retrouvée sur les ailes des motifs papillons des surfaces traitées avec 400  $\mu\text{m}$  de Si. Ainsi, de la même manière que pour le cas de 400  $\mu\text{m}$  de Si, ces zones aux marches très régulières coïncident avec la présence d'excroissances locales. Les surfaces top et

bottom présentent également un effet miroir entre elles au niveau de leur topographie. Cependant, les tranchées en périphérie sont cette fois-ci peu marquées comparativement au cas de 400  $\mu\text{m}$  de Si, bien qu'un creusement se forme entre les deux excroissances. Ainsi, même si les motifs macroscopiques diffèrent en passant de 400 à 150  $\mu\text{m}$ , la même relation morphologie-altitude est constatée dans les deux cas : les marches parallèles et régulières se forment exclusivement dans les zones présentant une altitude positive.

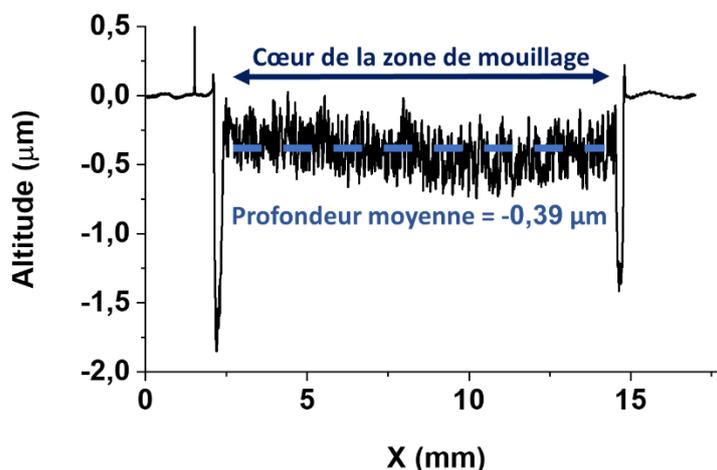


**Figure 3.12** Clichés de microscopie optique pris à différentes zones d'un substrat SiC-bottom traité à 1550 °C pendant 30 min avec 150  $\mu\text{m}$  de Si liquide.



**Figure 3.13** Profils d'altitude 2D et 3D des deux substrats d'un échantillon traité à 1550 °C pendant 30 min avec 150  $\mu\text{m}$  de Si liquide. Les flèches noires sur les photographies indiquent la ligne et le sens de mesure des profils 2D.

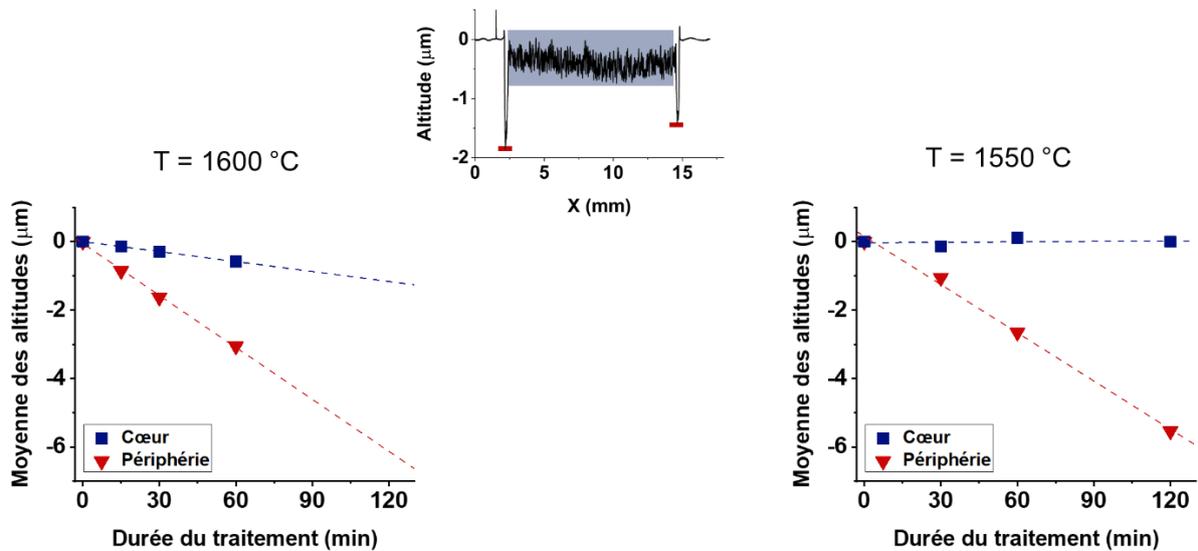
Afin de mieux appréhender l'interprétation de ces phénomènes, le cas *a priori* plus simple de 30  $\mu\text{m}$  de Si liquide, pour lequel seul le creusement du contour des zones de mouillage semble se produire, a été approfondi. Un agrandissement d'un profil mécanique de la **figure 3.10** (SiC-bottom traité à 1600 °C pendant 30 min) est représenté **figure 3.14**. Cet agrandissement permet notamment de mieux constater la forte augmentation de la rugosité dans la zone de mouillage, suite au step-bunching, entre les deux creusements de la périphérie. Cet agrandissement met également en lumière un creusement léger mais homogène, d'environ -0,4  $\mu\text{m}$ , de l'ensemble du cœur de la zone de mouillage par rapport à l'extérieur. Le SiC-bottom aurait donc été reconstruit tout en subissant une dissolution partielle, ces deux phénomènes étant probablement liés.



**Figure 3.14** Profil mécanique 2D d'un SiC-bottom traité à 1600 °C pendant 30 min avec 30  $\mu\text{m}$  de Si.

Si des phénomènes de dissolution interviennent au cœur et en périphérie, il est intéressant de déterminer leurs cinétiques. Une variation de la durée du traitement de 15 min à 120 min a donc été effectuée, à 1550 °C et 1600 °C tout en conservant l'épaisseur de Si liquide à 30  $\mu\text{m}$ . La **figure 3.15** résume les résultats obtenus par profilométrie mécanique sur ces échantillons, en séparant les valeurs correspondant aux creux périphériques de celles du reste de la zone de mouillage. Les évolutions observées sont globalement linéaires dans les deux cas. La périphérie de la zone de mouillage (en rouge) se creuse de manière constante à une vitesse d'environ 3  $\mu\text{m h}^{-1}$  (plus exactement 2,8  $\mu\text{m h}^{-1}$  et 3,1  $\mu\text{m h}^{-1}$  à 1550 °C et 1600 °C, respectivement). Au cœur des zones de mouillage (en bleu), les tendances diffèrent : la vitesse de dissolution est quasi

nulle à 1550 °C et elle atteint  $\sim 0,6 \mu\text{m h}^{-1}$  à 1600 °C. En d'autres termes, la dissolution sur les bords est environ 5 fois plus rapide qu'au centre. Cela suggère non seulement que les mécanismes sont différents au bord et au centre, mais également que le système subit une dissolution avec une cinétique assez constante dans le temps.

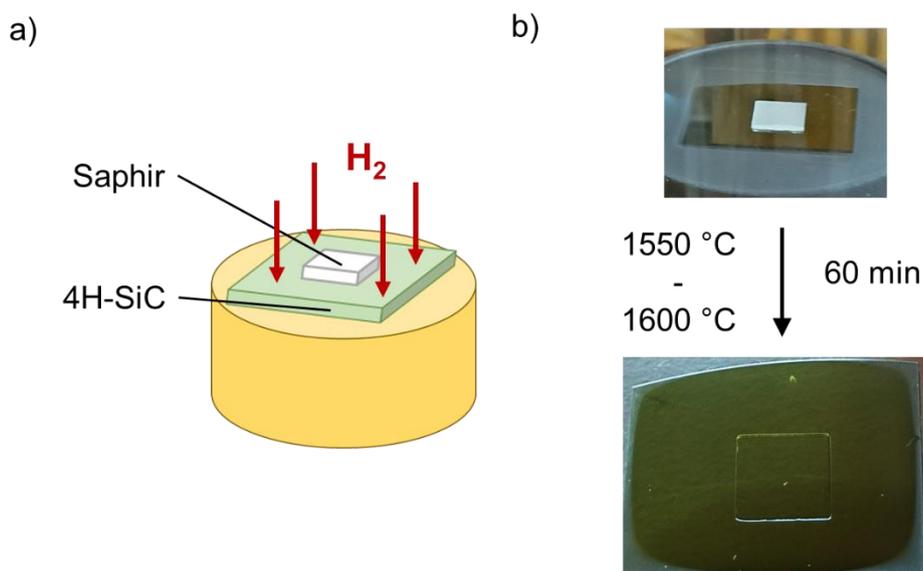


**Figure 3.15** Evolution en fonction du temps des altitudes moyennes mesurées sur les profils mécaniques au niveau du cœur (bleu) et de la périphérie (rouge) des zones de mouillage sur les SiC-bottom. Les échantillons ont été traités avec 30  $\mu\text{m}$  de Si liquide à 1600 °C et 1550 °C.

Les valeurs de vitesse de dissolution données précédemment ont été calculées en prenant comme référence les zones du SiC-bottom en dehors du liquide. Cependant, ces zones ne peuvent pas être considérées comme des références absolues car elles ne sont pas inertes vis-à-vis de  $\text{H}_2$  aux températures considérées, comme évoqué en section III.1. L'attaque de ces zones par  $\text{H}_2$  au cours des expériences devrait également conduire à l'amincissement du SiC en dehors du liquide. Le niveau des substrats SiC-bottom à l'extérieur des zones de mouillage après traitement ne correspond donc plus au niveau initial de la surface et devrait être corrigé de la valeur de l'épaisseur attaquée par  $\text{H}_2$ . Il est ainsi nécessaire de redéfinir le niveau de référence sur les profils d'altitude, afin d'estimer plus rigoureusement les cinétiques de dissolution mesurées précédemment. Pour ce faire, les vitesses d'attaque par  $\text{H}_2$  aux températures de travail ont été évaluées expérimentalement.

### III.3 Cinétique d'attaque du SiC par H<sub>2</sub>

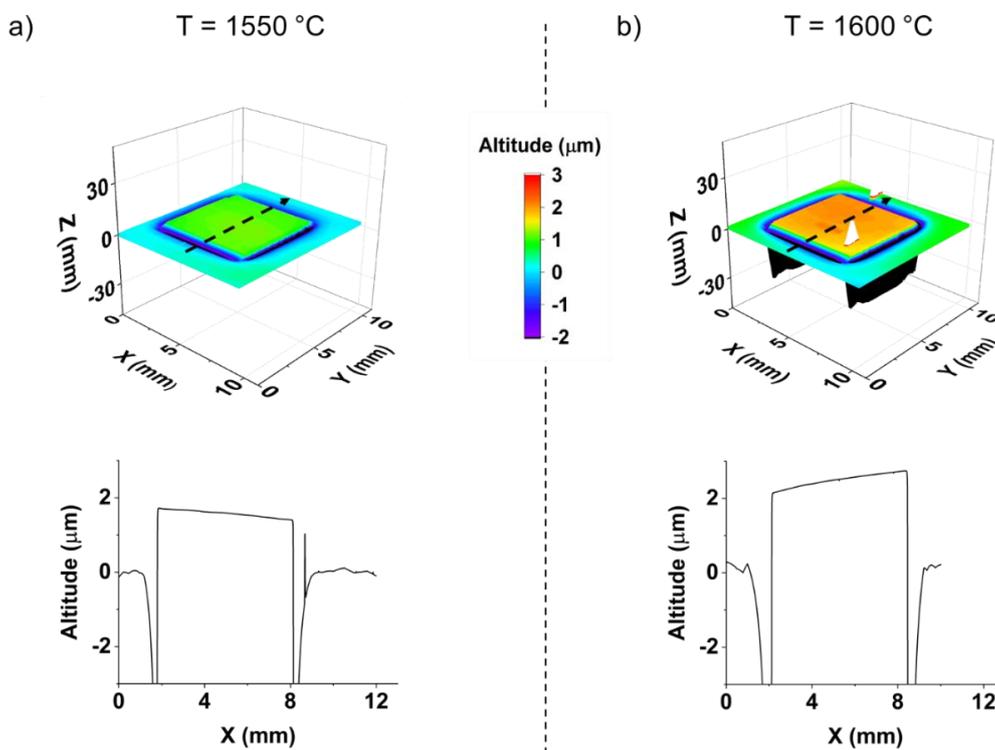
Les valeurs de vitesse d'attaque de SiC par H<sub>2</sub> rapportées dans la littérature sont de l'ordre  $1,7 \pm 0,4 \mu\text{m h}^{-1}$  à 1550 °C [63]. Bien que les conditions expérimentales décrites dans cet article (notamment la température et la pression atmosphérique) soient similaires aux conditions présentes, certaines différences plus subtiles telles que l'utilisation d'un réacteur horizontal à murs chauds ou d'un débit de H<sub>2</sub> différent peuvent affecter les valeurs d'attaque obtenues. De plus, cette attaque par H<sub>2</sub> est probablement dépendante de la température et devrait évoluer de 1550 °C à 1600 °C. Il a donc été jugé nécessaire de les déterminer dans le réacteur présentement utilisé, afin de pouvoir affiner les résultats aux deux températures de travail. Pour ce faire, une configuration assez simple a été choisie, consistant à protéger localement le SiC de l'attaque H<sub>2</sub> en le couvrant avec un morceau de saphir plus petit (5x5 mm<sup>2</sup>, **figure 3.16**). L'empilement a été traité sous H<sub>2</sub> pendant 60 min, en testant les deux températures de travail. Après traitement et sortie du réacteur, une trace dont le contour correspond à l'emplacement du saphir au cours de l'expérience, peut être observée sur le substrat de SiC.



**Figure 3.16** a) Schéma de principe et b) photographies de la configuration utilisée pour estimer la vitesse d'attaque du SiC par H<sub>2</sub> (en haut : avant traitement (dans le réacteur); en bas : après traitement et sans le morceau de saphir).

Ces échantillons ont ensuite été caractérisés par profilométrie mécanique, ce qui permet de visualiser une différence de hauteur effective entre la zone couverte par le saphir et la zone non couverte (**figure 3.17**). L'altitude de la zone sous le saphir est systématiquement plus élevée

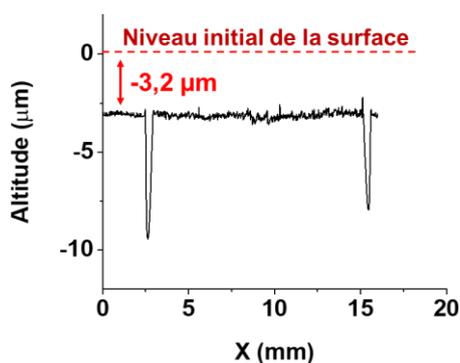
que celle du reste de l'échantillon, ce qui valide l'hypothèse initiale d'une protection au moins partielle du SiC par le saphir. La présence de profondes tranchées (jusqu'à  $-32 \mu\text{m}$ ) sur les substrats de SiC en périphérie de la zone occupée par le saphir est également observée. Cette sur-gravure pourrait être liée à une attaque locale du saphir par  $\text{H}_2$ , dont la vitesse est plutôt élevée à cette température ( $\sim 40 \mu\text{m h}^{-1}$ ), et qui est connue pour générer des espèces gazeuses contenant de l'oxygène telles que  $\text{H}_2\text{O}$  [132]. Localement, la formation de  $\text{H}_2\text{O}$  pourrait augmenter significativement la vitesse d'attaque du SiC et ainsi créer ces tranchées. Il sera supposé qu'à partir d'une certaine distance de ces zones de sur-gravure, l'attaque du SiC par  $\text{H}_2$  se fait de manière standard.



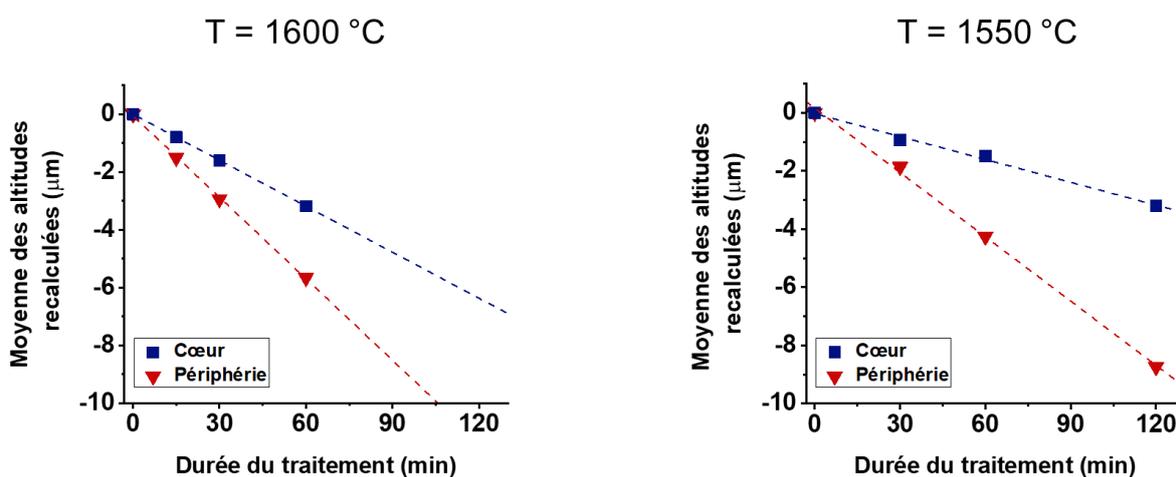
**Figure 3.17** Cartographies et profils d'altitude mesurés sur des surfaces de 4H-SiC partiellement couvertes par un morceau de saphir après un traitement de 60 min sous  $\text{H}_2$  à a)  $1550 \text{ }^\circ\text{C}$  et b)  $1600 \text{ }^\circ\text{C}$ . Les flèches noires sur la cartographie correspondent aux axes de mesure des profils. Les acquisitions ont été démarrées et terminées à environ 2 mm de la zone couverte par le saphir afin d'obtenir une référence d'altitude stable pour la surface du substrat.

En réalisant systématiquement plusieurs profils 2D pour chaque échantillon, la moyenne des différences de hauteur obtenues donne des valeurs de vitesse d'attaque de SiC par  $\text{H}_2$  de l'ordre de  $1,6 \pm 0,5 \mu\text{m h}^{-1}$  à  $1550 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $2,6 \pm 0,5 \mu\text{m h}^{-1}$  à  $1600 \text{ }^\circ\text{C}$ . Comme attendu, la vitesse d'attaque augmente sensiblement avec la température. Notons que la valeur de cette vitesse à  $1550 \text{ }^\circ\text{C}$  est

très proche de celle retrouvée dans la littérature ( $1,7 \mu\text{m h}^{-1}$ ) [63], ce qui peut nous conforter dans la validité de l'approche utilisée de simple protection du SiC par du saphir. Toutefois, une légère attaque du SiC par l' $\text{H}_2$  localisée sur la zone couverte par le saphir ne peut être exclue. Il est donc probable que les valeurs précédentes de vitesse d'attaque soient légèrement sous-estimées. Ces valeurs ont malgré tout été exploitées pour la réévaluation des altitudes du SiC en dehors du liquide dans les profils 2D discutés en section III.2.4. Un exemple de cette correction est illustré en **figure 3.18**. Les nouvelles tendances obtenues pour la dissolution des SiC-bottom précédents ainsi obtenues sont tracées en **figure 3.19**.



**Figure 3.18** Profil mécanique 2D d'une surface SiC-bottom traitée à  $1550 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant 120 min avec  $30 \mu\text{m}$  de Si liquide. En prenant en compte la vitesse d'attaque par  $\text{H}_2$  en dehors du liquide ( $1,6 \mu\text{m h}^{-1}$ ), le niveau de la surface du substrat SiC sur les bords devrait être relevé de  $3,2 \mu\text{m}$ .



**Figure 3.19** Evolution en fonction du temps des altitudes moyennes mesurées sur les profils mécaniques au niveau du cœur (bleu) et de la périphérie (rouge) des zones de mouillage sur les SiC-bottom. Ces valeurs ont été obtenues après corrections des profils en prenant en compte l'attaque du SiC par  $\text{H}_2$  en dehors du liquide.

Les courbes ainsi obtenues montrent que les vitesses de dissolution évaluées à partir de la **figure 3.15** étaient largement sous-estimées, à la fois pour la périphérie et le cœur de la zone de mouillage. Respectivement à 1550 °C et 1600 °C, les vitesses de dissolution sont désormais de 4,2  $\mu\text{m h}^{-1}$  et 5,6  $\mu\text{m h}^{-1}$  en périphérie et 1,5  $\mu\text{m h}^{-1}$  et 3,2  $\mu\text{m h}^{-1}$  au cœur. Les courbes mettent en évidence une dissolution du SiC au centre de la zone de mouillage, non seulement à 1600 °C mais désormais également à 1550 °C, tandis que sans la correction les profils bruts apparaissent plats à 1550 °C, sans variation de l'altitude entre l'intérieur et l'extérieur de la zone de mouillage.

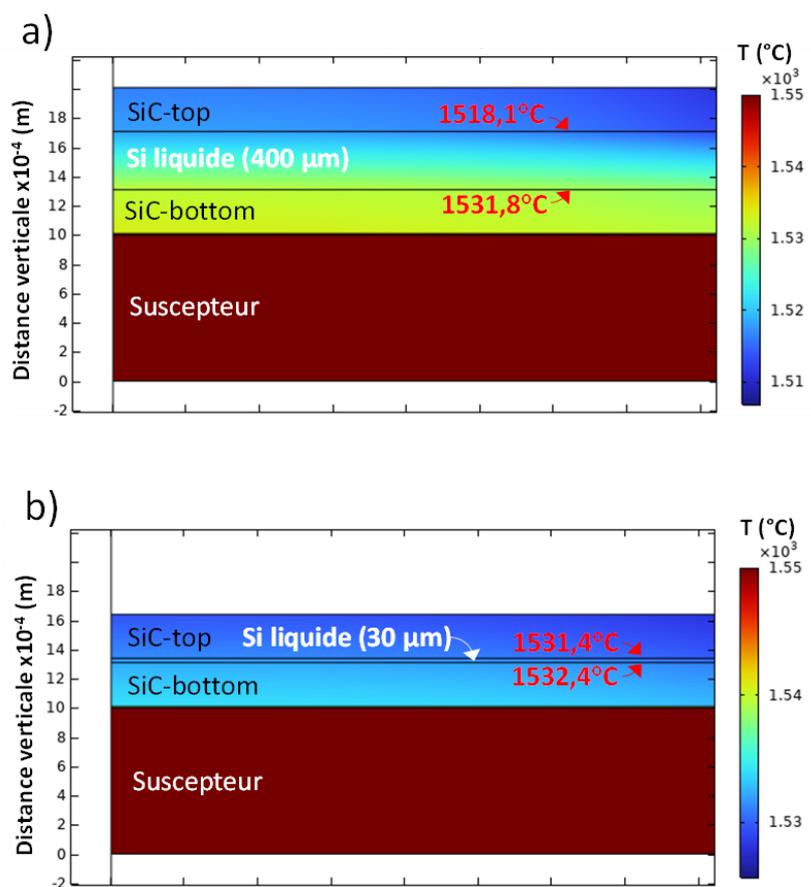
Malgré ces corrections, les résultats ne s'opposent pas aux observations générales exposées précédemment, suggérant que les mécanismes de dissolution intervenant localement au cœur et en périphérie de la zone de mouillage sont différents. La section suivante visera à élucider ce point en proposant des mécanismes réactionnels.

#### III.4 Discussion sur les phénomènes de transport de matière au sein du sandwich

Dans un premier temps, seul le cas des épaisseurs de liquide de 30  $\mu\text{m}$  sera considéré, ce cas étant visiblement le plus simple. En effet, les résultats précédents ont montré que le SiC-bottom au contact du Si liquide subissait uniquement une dissolution, relativement lente au cœur de la zone de mouillage et plus rapide en périphérie, sans transport de matière complexe apparent. En s'intéressant à la solubilité du C dans le Si liquide aux températures étudiées, les valeurs rapportées dans la littérature sont de l'ordre de 0,01 at% [35],[36]. Dans un état stationnaire, une quantité de Si de 30  $\mu\text{m}$  devrait alors conduire à la dissolution d'une épaisseur d'environ 3 nm de SiC pour atteindre sa saturation en carbone. Or, l'épaisseur moyenne de SiC dissoute dans le cas présent est de l'ordre du micromètre. La mise en évidence d'une dissolution dépendant du temps avec une vitesse constante ne laisse que peu de doute sur la formation d'un transport de matière du SiC-bottom vers le SiC-top, possiblement activé par le gradient thermique vertical naturel existant dans l'empilement. Comme observé dans des expériences classiques de croissance de SiC en phase liquide (cf. section I.3.2) ce gradient thermique générerait un gradient en concentration en C dans le liquide, orientant le transport du C du SiC-bottom (chaud) vers le SiC-top (froid).

Des simulations ont été réalisées au LMI via le logiciel COMSOL afin de confirmer l'existence du gradient thermique vertical dans les conditions de traitement thermique. Les détails de ces

calculs sont disponibles en annexe A. La **figure 3.20** présente les principaux résultats obtenus pour les deux cas extrêmes d'épaisseur de liquide (400 et 30  $\mu\text{m}$ ). Ces calculs confirment la présence d'un gradient thermique vertical au sein de l'empilement : le SiC-top est globalement plus froid que le SiC-bottom. Le Si liquide présente donc un gradient thermique sur son épaisseur. Les valeurs données dans le **tableau 3.2** ont été obtenues en considérant les valeurs de température en surface de chaque substrat de SiC au contact du Si liquide.



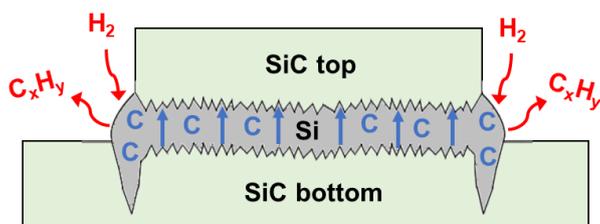
**Figure 3.20** Calculs de la répartition des températures au sein de l'empilement étudié, pour deux épaisseurs de liquide : a) 400  $\mu\text{m}$  et b) 30  $\mu\text{m}$ . La température du suscepteur a été fixée à 1550  $^{\circ}\text{C}$ .

**Tableau 3.2** Valeurs de température et du gradient thermique présents au sein du Si liquide dans l'empilement pour les deux épaisseurs de liquide étudiées.

Épaisseur de Si liquide ( $\mu\text{m}$ )	T en surface du SiC-bottom ( $^{\circ}\text{C}$ )	T en surface (bas) du SiC-top ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\Delta T$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	Gradient thermique ( $^{\circ}\text{C cm}^{-1}$ )
30	1532,4	1531,4	1	333,3
400	1531,8	1518,1	13,7	342,5

Ces résultats révèlent que le gradient thermique est assez proche pour les deux épaisseurs de Si liquide considérées, (de l'ordre de  $330\text{-}340\text{ °C cm}^{-1}$ ). Ces valeurs sont excessivement élevées en comparaison de celles habituellement utilisées pour la croissance en phase liquide du SiC par TSSG (entre  $1\text{ et }20\text{ °C cm}^{-1}$ ) [111],[133]. Au vu de ces résultats, un transport de matière ayant lieu du bas vers le haut de l'empilement par dissolution du SiC en bottom et croissance épitaxiale en top semble probable, malgré de faibles écarts de température. Ce phénomène pourrait notamment expliquer les différences de morphologie observées entre le SiC-bottom et le SiC-top. Idéalement, l'épaisseur de la couche épitaxiale en SiC-top serait proportionnelle à l'épaisseur de SiC-bottom dissoute au cœur de la zone de mouillage. Pour valider cette hypothèse, il faudrait pouvoir mesurer l'épaisseur de la couche épitaxiale sur le SiC-top. Ceci n'est pas forcément aisé dans le cas d'une homo-épitaxie car la couche et le substrat sont identiques. Des mesures indirectes de type réflectivité IR seraient alors nécessaires, en espérant avoir une différence d'indice suffisante entre la couche et le substrat. On aurait sans doute plus de chance d'observer cette épaisseur en utilisant un substrat SiC-top présentant une couche dopée p en surface, de manière à rendre l'épitaxie (naturellement dopée n) visible par observation MEB sur la tranche du SiC-top en raison de la différence de contraste générée par le type de dopage [134]. Une telle expérience n'a cependant pas été effectuée.

En s'intéressant maintenant à la périphérie des zones de mouillage, les vitesses de dissolution du SiC y sont nettement plus élevées qu'au cœur (près de trois fois plus à  $1550\text{ °C}$ , et proche d'un facteur deux à  $1600\text{ °C}$ ). Le seul transport sous gradient thermique peut donc paraître insuffisant pour expliquer le phénomène de dissolution. La principale différence entre ces deux zones réside dans leur contact avec l'atmosphère  $\text{H}_2$ . En effet, la périphérie de la zone de mouillage, où la dissolution accélérée est localisée, est plus directement exposée au  $\text{H}_2$  que le reste du SiC-bottom en contact avec le Si liquide. Le  $\text{H}_2$  pourrait donc réagir localement avec les atomes de C dissous dans le Si liquide, en formant des espèces hydrocarbonées volatiles ( $\text{C}_x\text{H}_y(\text{g})$ ). Ce mécanisme est assez proche de celui proposé par Alassaad et al. dans le cas de gouttes de Ge au contact de SiC à haute température et sous  $\text{H}_2$  [135]. Cette consommation locale en C agirait alors comme une « pompe à carbone », entraînant une dissolution continue et accélérée du SiC-bottom en périphérie de liquide. Un schéma illustrant ces différentes hypothèses est représenté **figure 3.21**. Il est à noter que la génération d'espèces  $\text{SiH}_x$  peut être négligée [136].

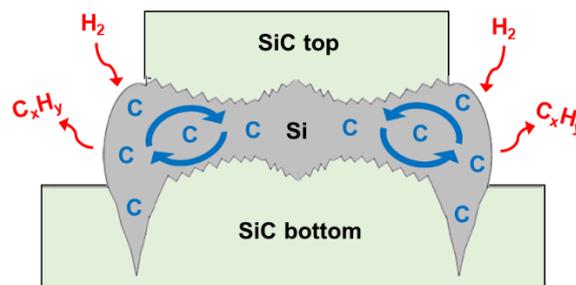


**Figure 3.21** Schéma illustrant les différents mécanismes hypothétiques générant la dissolution du SiC-bottom, dans le cas d'une épaisseur de Si liquide de 30 µm.

Ces mécanismes constituent une proposition d'explication des tendances extraites des profils mécaniques des substrats SiC-bottom pour 30 µm de Si liquide. En revanche, dans les cas d'épaisseurs de liquide plus importantes (150 µm et 400 µm), les phénomènes de transport de matière reflétés par les cartographies de surface semblent plus complexes et ne peuvent pas être raisonnablement décrits par ces seules hypothèses. Les mécanismes à proposer doivent considérer un transport de matière différent pour rendre compte de la formation des motifs en cercles ou en "ailes de papillon" observés sur les deux substrats de l'empilement et dont l'altitude est plus élevée de plusieurs µm par rapport à la référence du substrat (**figures 3.10 et 3.11**). Le seul point commun entre les échantillons traités avec 150 et 400 µm de Si et ceux traités à 30 µm est la présence des creusements en périphérie de la zone de mouillage, bien que ces creusements soient nettement plus prononcés en profondeur et en largeur dans le cas des épaisseurs de liquide les plus élevées. L'hypothèse de la « pompe à carbone » pourrait donc toujours s'appliquer dans ces cas, mais de manière amplifiée. Au centre, le transport de matière ne semble plus gouverné par le gradient thermique (du bottom vers le top), qui est cependant très important en comparaison à ceux rapportés dans la littérature (portant sur la croissance en phase liquide). Les profils mécaniques suggèrent plutôt la présence d'un transport de matière latéral, allant du bord au centre.

Une autre analogie avec les processus de croissance en phase liquide de SiC peut aider à interpréter ces résultats. Il est en effet connu que l'augmentation de l'épaisseur de Si liquide peut générer la formation de rouleaux de convection à l'intérieur du liquide au cours de cette croissance [137]. La valeur d'épaisseur considérée dans le cas présent (< 500 µm) est probablement trop faible pour permettre une convection naturelle. Cependant, un écoulement turbulent pourrait être activé par le fort champ électromagnétique présent à l'intérieur du réacteur [138],[139]. En effet, du fait de sa conductivité électrique élevée, le Si liquide peut être facilement soumis à des courants induits, responsables de la convection électromagnétique. En

combinant l'observation d'un creusement sur les bords et d'une croissance au centre des zones de mouillage, le mécanisme suivant, illustré en **figure 3.22**, est proposé. Les atomes de C libérés dans le liquide en périphérie, par la "pompe à carbone" (générée par l' $H_2$ ), seraient partiellement redirigés vers le centre via un rouleau de convection électromagnétique. La distance de transport et la sursaturation en C créée localement pourraient alors suffire à générer une précipitation de SiC, et donc une croissance épitaxiale de SiC loin des extrémités du liquide. Ce transport forcé de C pourrait entraîner une croissance sur les deux substrats de SiC. Le motif papillon observé pour 400  $\mu m$  de Si serait alors le reflet du schéma de convection forcée s'étant produit à l'intérieur du Si liquide. Avec 150  $\mu m$  de liquide, la convection semble avoir été différente, apparemment moins intense et plus localisée sur les angles.



**Figure 3.22** Schéma illustrant les mécanismes hypothétiques de transport de C dans le Si liquide pour des empilements comportant une épaisseur de Si liquide de 400  $\mu m$ . Les flèches circulaires bleues représentent la direction hypothétique des rouleaux de convection.

Enfin, l'apparition des phénomènes de convection étant liée à l'épaisseur de liquide [137], il semble cohérent que la signature de cette convection soit moins franche dans le cas d'une épaisseur de liquide plus faible, et qu'elle disparaisse dans le cas d'une épaisseur de 30  $\mu m$ . Il peut être précisé qu'expérimentalement, la signature de ces phénomènes de convection a été observée à partir d'une épaisseur de liquide d'environ 80  $\mu m$ . L'utilisation d'épaisseurs de liquide intermédiaires pourrait donc permettre de déterminer précisément l'épaisseur à partir de laquelle les premiers rouleaux se forment. Cet aspect n'a cependant pas été étudié dans cette thèse.

Bien que l'objectif visé soit l'obtention de macro-marches régulières et parallèles, les macro-marches produites avec des épaisseurs de liquide importantes ne sont toutefois pas forcément intéressantes pour l'application ciblée. Outre le caractère "incontrôlé" de cette convection et de la rugosité à grande échelle qu'elle génère, il est nécessaire de se préoccuper également du niveau de dopage du SiC en surface. En effet, comme énoncé dans le chapitre I, la zone active

du MOSFET (c'est-à-dire l'interface SiC/SiO<sub>2</sub>) doit présenter un dopage contrôlé, de type n- (quelques 10<sup>15</sup> à 10<sup>16</sup> cm<sup>-3</sup>). Or, le niveau de dopage du matériau épitaxié via la convection est loin d'être maîtrisé et pourrait être trop élevé (le dopage du 4H-SiC élaboré en phase liquide descend rarement en dessous de 1x10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup> [58]), rendant ainsi impossible la fabrication d'un MOSFET de bonne qualité. Il est donc nécessaire de limiter la survenance de tels rouleaux de convection électromagnétique pour que la configuration sandwich soit viable. Dans cette optique, la réduction de l'épaisseur de Si liquide à 30 µm semble efficace mais les macro-marches obtenues sont trop irrégulières, avec des bords de marche désordonnés et des terrasses trop étroites pour être exploitables. Des alternatives doivent donc être explorées.

#### III.5 Conclusion

Dans ce chapitre, les phénomènes ayant lieu au cours de la structuration de la surface de substrats 4H-SiC 4° off face Si au contact de Si liquide dans une configuration sandwich ont été étudiés. En raison d'un gradient thermique vertical inhérent au dispositif expérimental, la fusion du Si n'a lieu qu'à partir de 1530 °C. Lorsque la température est suffisante, la fusion du Si se produit de manière homogène en mouillant l'ensemble de la surface du substrat SiC-top. Les surfaces ainsi obtenues (après attaque chimique du Si) présentent systématiquement une reconstruction en macro-marches avec des terrasses de quelques µm de largeur. L'homogénéité et la régularité de cette reconstruction dépend essentiellement de l'épaisseur de Si entre les deux substrats. A partir d'une certaine épaisseur, le Si liquide est sujet à des rouleaux de convection, suspectés d'être d'origine électromagnétique et provoquant des phénomènes de transport de matière peu contrôlés, essentiellement des bords vers le centre de chaque substrat. La réduction de l'épaisseur de Si à 30 µm permet de s'affranchir de cette convection et d'aboutir à une configuration plus simple, pour laquelle seul le gradient thermique vertical fixe la direction du transport de matière du SiC-bottom (plus chaud) au SiC-top (plus froid). L'atmosphère H<sub>2</sub> utilisée lors des traitements thermiques semble avoir dans tous les cas un effet essentiellement périphérique, accélérant localement la dissolution du SiC, qui s'ajoute à l'effet d'attaque du SiC par H<sub>2</sub> en dehors du liquide.

Bien que les surfaces obtenues avec 30 µm de Si soient macroscopiquement très homogènes, elles ne présentent pas les macro-marches régulières et parallèles ciblées. Il convient donc de modifier le système ou d'explorer des configurations différentes afin de se rapprocher de l'objectif recherché. Cet aspect fera l'objet du chapitre suivant.



## **Chapitre IV : Structuration dans une configuration sandwich modifiée**



Bien que le système reste encore à optimiser, la configuration sandwich (fonte de Si entre deux surfaces de 4H-SiC) a montré une certaine efficacité vis-à-vis du contrôle de l'étalement du liquide et donc de la maîtrise de la zone reconstruite. La formation de macro-marches a, de plus, été systématiquement observée, ce qui encourage la poursuite de l'étude d'une telle configuration. Il est cependant nécessaire de réussir à mitiger les phénomènes de transport dans la phase liquide décrits dans le chapitre III, tout en générant une structuration en macro-marches parallèles, régulières et homogènes. Afin de se rapprocher de cet objectif, différentes voies de modification du système ont été explorées. Les approches décrites dans ce chapitre peuvent être divisées en quatre lignes directrices :

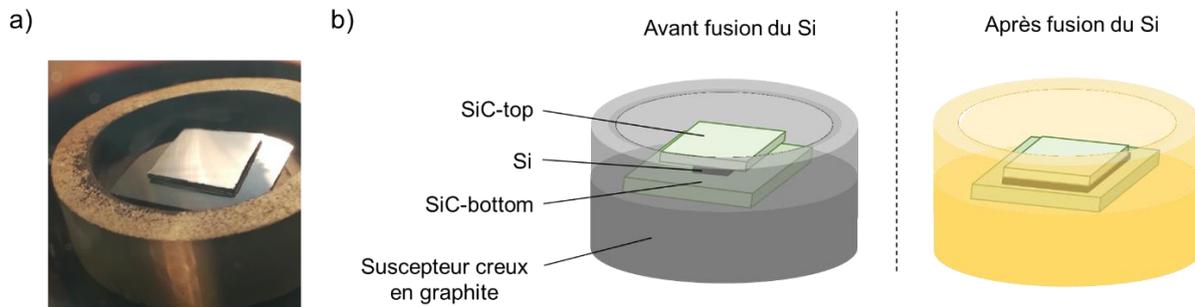
- La modification du gradient thermique dans l'empilement
- La modification de l'atmosphère du réacteur
- La limitation du champ électromagnétique
- La modification de la composition de la phase liquide

Nous verrons plus loin que ces différents aspects peuvent parfois s'interconnecter, et que leur étude séparée n'est pas aisée. Ce chapitre vise à aborder chacun de ces points à travers des expériences particulières, qui seront décrites en détail.

### IV.1 Modification du gradient thermique dans l'empilement

Dans le chapitre précédent, nous avons vu que le gradient thermique vertical au sein de l'empilement SiC/Si/SiC permettait de générer un transport contrôlé de matière du SiC-bottom (chaud) au SiC-top (froid), lorsque l'épaisseur de liquide est faible ( $\sim 30 \mu\text{m}$ ). Cependant, cette configuration ne conduit pas à l'obtention de macro-marches parallèles contrairement à l'emploi d'épaisseurs de liquide plus élevées. Dans ce dernier cas, le transport de matière turbulent observé a été attribué à la présence de convection électromagnétique dans le liquide. Il est cependant difficile de décorrélérer cette convection électromagnétique du gradient thermique puisque ces deux phénomènes sont toujours présents simultanément. Pour tenter d'influer uniquement sur le paramètre du gradient thermique, l'utilisation d'un suscepteur creux a été explorée. Dans cette configuration, le SiC-bottom est toujours le seul élément en contact direct avec le suscepteur, mais cette fois-ci l'intégralité de l'empilement est chauffée latéralement par les parois internes du suscepteur, comme représenté **figure 4.1**. Précisons que ce suscepteur

creux a été usiné au laboratoire, il est donc composé uniquement de graphite contrairement aux suscepteurs standards (plats) qui sont recouverts de SiC.

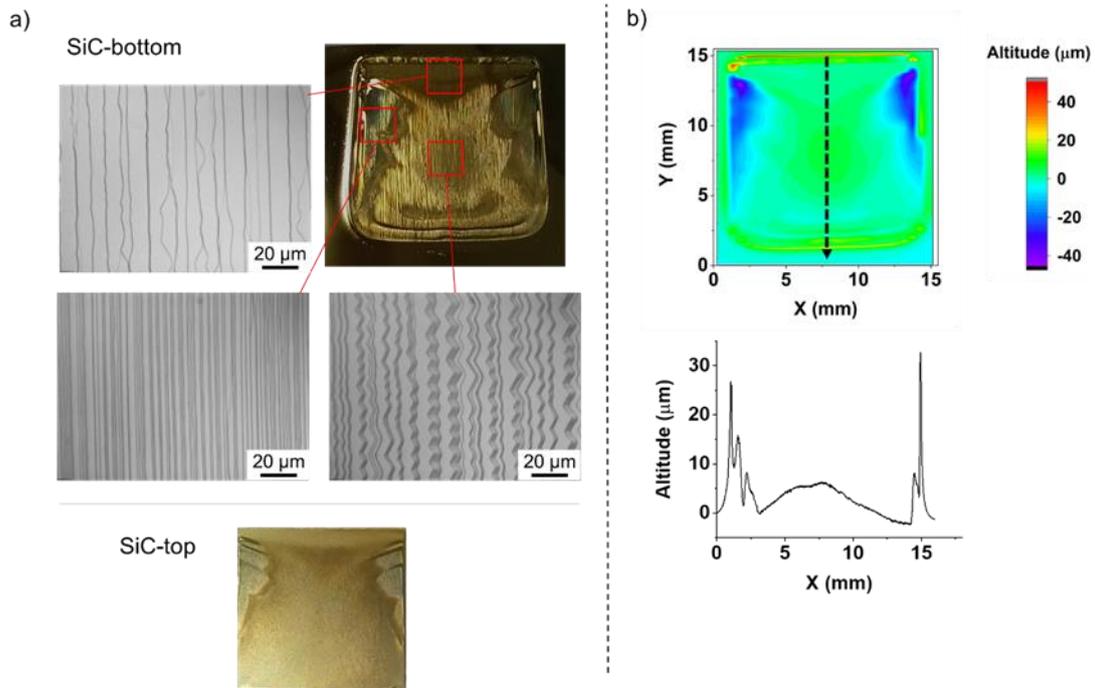


**Figure 4.1** a) Photographie et b) schéma de la configuration suscepteur creux utilisée pour le traitement des empilements SiC/Si/SiC.

Le premier essai avec ce suscepteur creux a été réalisé en conservant les conditions conduisant à l’empreinte « papillon » comme discuté en chapitre III ( $T = 1550\text{ °C}$ ,  $t = 30\text{ min}$  et  $E_{\text{Si}} = 400\text{ }\mu\text{m}$ ). Un premier effet de l’utilisation d’un tel suscepteur a été constaté dès la montée en température, la fusion du Si ayant cette fois été expérimentalement observée à partir de  $1450\text{ °C}$ , soit près de  $100\text{ °C}$  de moins qu’avec l’utilisation d’un suscepteur standard, et donc plus près du point de fusion théorique du Si ( $1414\text{ °C}$ ). Cette première observation témoigne d’un chauffage plus efficace de l’ensemble de l’empilement, qui serait induit par le rayonnement des parois verticales. Cette configuration semi-enterrée peut également conduire à un refroidissement moins efficace du SiC-top par le flux vertical de gaz vecteur  $\text{H}_2$ , ce qui renforce l’hypothèse d’une réduction du gradient thermique vertical dans l’empilement.

La caractérisation de cet échantillon apporte des informations supplémentaires (**figure 4.2**). La photographie du SiC-bottom montre à nouveau une certaine inhomogénéité de la morphologie à grande échelle. Cette inhomogénéité se traduit à l’échelle microscopique par l’observation de macro-marches de morphologies différentes d’une zone à l’autre : elles sont soit bien parallèles, soit dentelées, soit ramifiées. Le motif apparent sur la photographie n’est pas un « papillon » mais s’en rapproche, avec notamment une certaine symétrie du motif de part et d’autre de l’axe vertical sur la photographie. La cartographie 3D reflète ces tendances, avec un gain de matière de quelques  $\mu\text{m}$  d’épaisseur observé au centre, c’est-à-dire du même ordre de grandeur qu’avec un suscepteur plat. Deux aspects de cette cartographie 3D montrée en **figure 4.2 b)** sont cependant remarquables : d’une part le très fort creusement de deux des bords, jusqu’à des

altitudes de  $-40\ \mu\text{m}$ , et d'autre part la présence de pics allant jusqu'à  $+30\ \mu\text{m}$  d'altitude localisés sur les deux autres bords.



**Figure 4.2** Caractérisations d'un échantillon traité dans un suscepteur creux ( $T = 1550\ \text{°C}$ ,  $t = 30\ \text{min}$ ,  $E_{\text{Si}} = 400\ \mu\text{m}$ ) : a) photographies des deux substrats de SiC de l'empilement et morphologies de différentes zones du SiC-bottom observées par microscopie optique, b) cartographie 3D et profil latéral (mesuré selon la flèche sur la cartographie) de la surface du SiC-bottom.

Une première conclusion évidente est que la diminution (supposée) du gradient thermique vertical dans l'empilement (via l'emploi d'un suscepteur creux) ne conduit pas à une atténuation significative des phénomènes turbulents de transport de matière dans le liquide au cours du traitement. L'effet induit par le fort champ électromagnétique semble donc prépondérant.

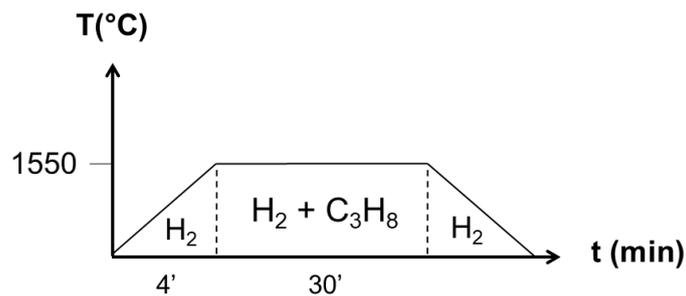
Concernant le gain de matière (jusqu'à  $+30\ \mu\text{m}$  d'épaisseur) sur certains bords de la zone de mouillage, il est jusqu'ici inédit et ne semble pas avoir de lien avec la convection électromagnétique dans le liquide. Sa localisation suggère plutôt une croissance de SiC alimentée par un apport en C extérieur à l'empilement. Le suscepteur creux en graphite n'étant pas revêtu d'une couche protectrice en SiC, il peut être soumis à une attaque par  $\text{H}_2$  libérant des espèces  $\text{C}_x\text{H}_y$  gazeuses. Ces molécules carbonées formées à partir des parois verticales pourraient ainsi alimenter localement le Si liquide et générer une croissance épitaxiale sur les

bords. Une manière de vérifier ce dernier point serait de modifier la phase gazeuse, soit en ajoutant intentionnellement du propane au flux principal d' $H_2$ , soit en remplaçant  $H_2$  par Ar comme gaz vecteur. Les résultats d'expériences mettant en œuvre de telles conditions seront présentés dans la section suivante.

### IV.2 Modification de l'atmosphère du réacteur

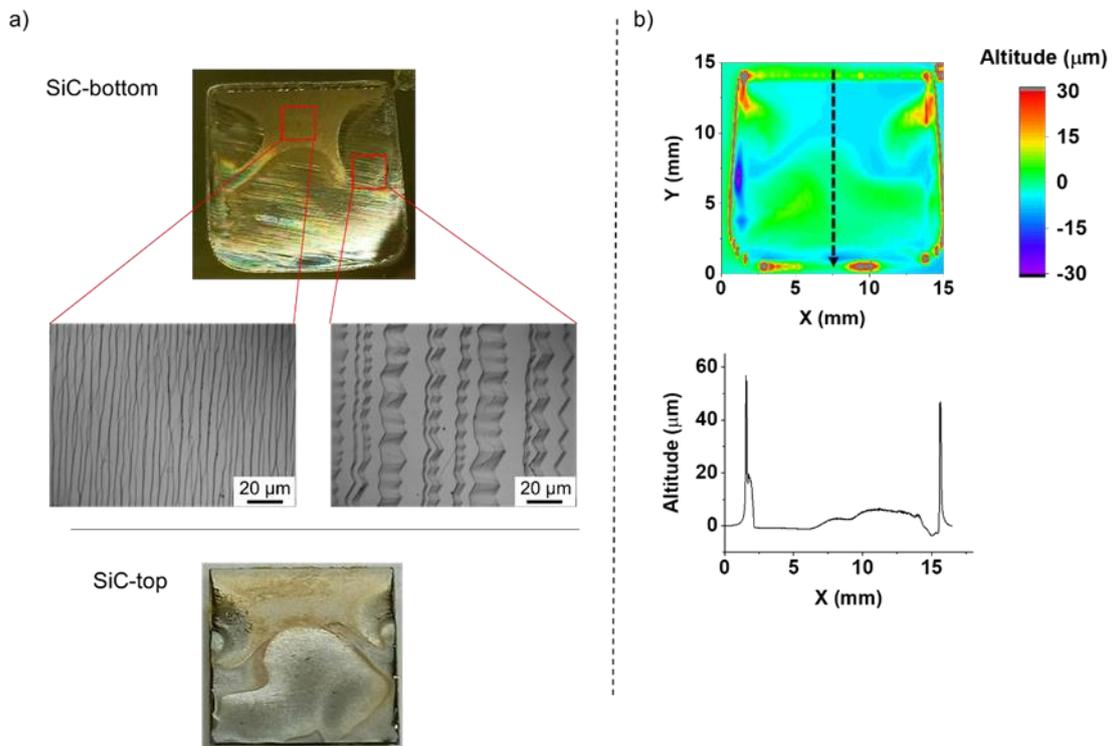
#### IV.2.1 Ajout de $C_3H_8$

Pour cette expérience, un suscepteur standard (plat, recouvert de SiC) a été utilisé afin de s'affranchir de toute source de C autre que la phase gazeuse injectée. Le nouvel échantillon a été traité dans des conditions identiques aux précédentes ( $T = 1550\text{ °C}$ ,  $t = 30\text{ min}$  et  $E_{Si} = 400\text{ }\mu\text{m}$ ), mais en ajoutant 5 sccm de  $C_3H_8$  aux 12 slm d' $H_2$  une fois arrivé à la température palier de  $1550\text{ °C}$  (**figure 4.3**). Les caractérisations effectuées sur cet échantillon sont rassemblées en **figure 4.4**.



**Figure 4.3** Procédure utilisée pour le traitement sous flux de  $H_2 + 5\text{ sccm}$  de  $C_3H_8$ .

Le premier résultat remarquable est la différence très significative observée sur chacune de ces caractérisations par rapport à un échantillon traité de manière identique mais sans  $C_3H_8$  (**figure 3.11** du chapitre III). En effet, outre l'absence du motif « papillon », les zones en périphérie du liquide ne présentent plus de creusements, mais des pics de croissance très marqués (jusqu'à  $+60\text{ }\mu\text{m}$ ). En ajoutant ces observations à la présence de larges zones montrant des marches dentelées, les caractéristiques de cet échantillon se rapprochent de celui obtenu avec le suscepteur creux (**figure 4.2**). Ces résultats confirment raisonnablement l'hypothèse d'un apport de C via l'attaque par  $H_2$  des parois en graphite du suscepteur creux, le  $C_3H_8$  intentionnellement ajouté à la phase gazeuse ayant un effet similaire.



**Figure 4.4** Caractérisations d'un échantillon traité sur un suscepteur standard et sous atmosphère  $H_2 + 5$  sccm de  $C_3H_8$  ( $T = 1550$  °C,  $t = 30$  min,  $E_{Si} = 400$   $\mu m$ ) : a) photographies des deux substrats de SiC de l'empilement et morphologies de différentes zones du SiC-bottom, b) cartographie 3D et profil latéral (mesuré selon la flèche sur la cartographie) de la surface du SiC-bottom.

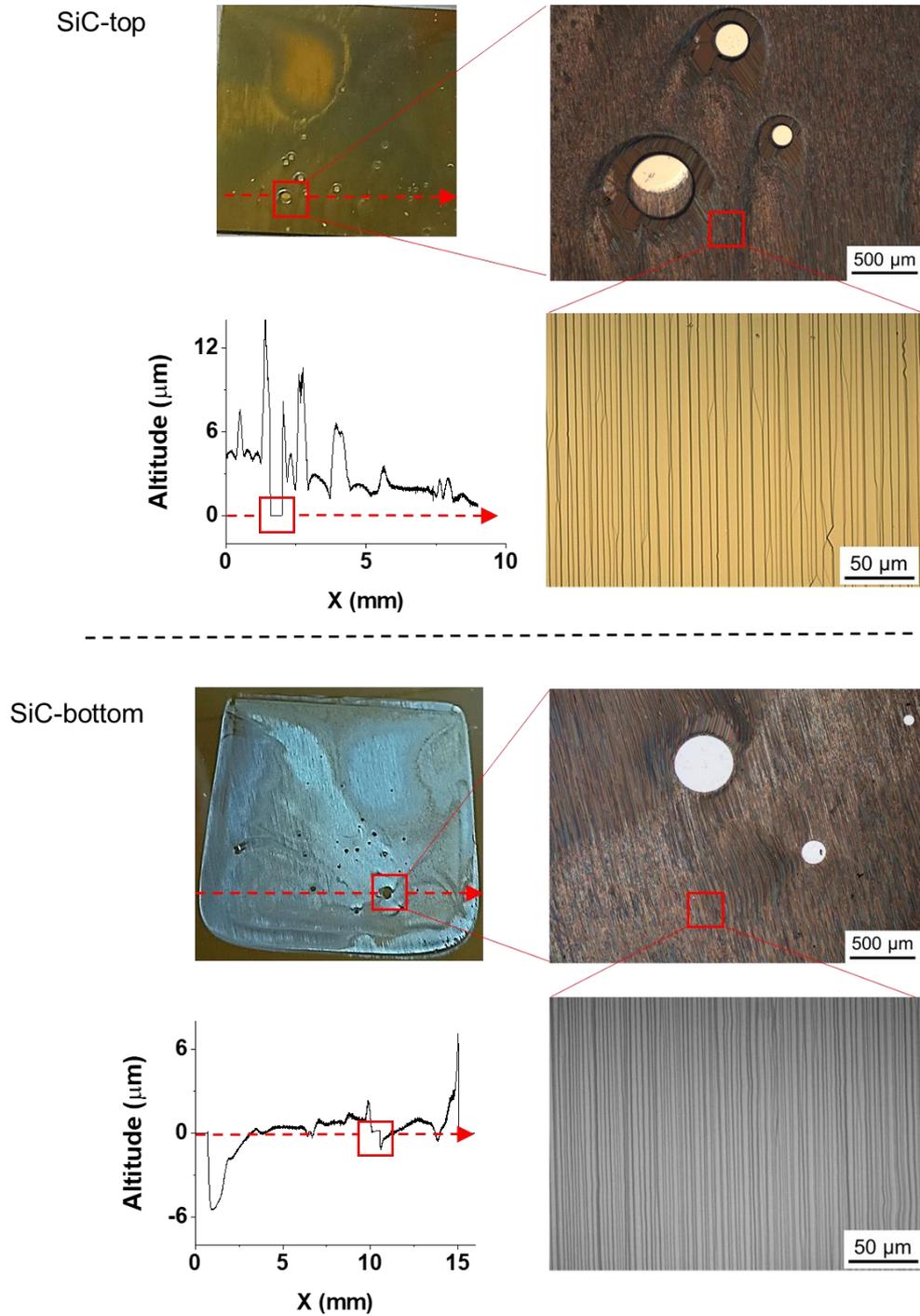
Une conséquence directe de la croissance de SiC en périphérie est le blocage du phénomène de pompe à carbone décrit dans le chapitre III. En effet, dans le cas présent, la saturation locale en C du liquide est alimentée par la phase gazeuse, via le craquage du  $C_3H_8$  puis dissolution du C libéré, et ne résulte plus d'une dissolution périphérique du SiC-bottom. Ce mécanisme a un effet à plus longue distance, les schémas de convection au sein du liquide (au centre) n'étant visiblement plus les mêmes. La convection n'a toutefois pas été éliminée, et le SiC-bottom reste le siège de phénomènes de croissance locale, conduisant à une surface inhomogène.

Compte tenu de ces résultats mitigés au regard d'une amélioration du procédé, l'exploration de débits de propane différents n'a pas été étudiée.

### IV.2.2 Remplacement d'H<sub>2</sub> par Ar

L'origine de la croissance en périphérie ayant été attribuée à l'utilisation du suscepteur creux, il est possible de s'en affranchir en remplaçant le gaz vecteur H<sub>2</sub> par un gaz inerte chimiquement, tel que l'Ar. Un échantillon a ainsi été traité avec un suscepteur creux, en maintenant les paramètres précédents ( $t = 30$  min,  $E_{Si} = 400$   $\mu\text{m}$ ) et en effectuant l'ensemble du traitement sous flux d'Ar seul (10 slm). La température de traitement a été déterminée en tenant compte des limites du réacteur, qui n'est pas conçu pour travailler à très haute température sous Ar. En effet, l'Ar étant largement moins caloporteur que l'H<sub>2</sub> (la capacité thermique massique de l'Ar étant de  $0,52$   $\text{J K}^{-1} \text{g}^{-1}$ , contre  $14,3$   $\text{J K}^{-1} \text{g}^{-1}$  pour H<sub>2</sub>), il ne participe que modérément au refroidissement des parois en silice, ce qui peut entraîner leur sur-échauffement, contrairement au cas de l'emploi d'H<sub>2</sub>. L'utilisation d'Ar peut donc conduire à un fluage de la silice et/ou à sa recristallisation au refroidissement, ce qui pourrait entraîner des conséquences très dangereuses pour l'expérimentateur. Il a donc été décidé de monter en température manuellement et progressivement jusqu'à observer la fusion du Si et ainsi fixer la température de palier à une valeur la plus basse possible. La fusion a été observée à  $1500$  °C, ce qui correspond à  $\sim 30$  °C de moins que sous H<sub>2</sub> avec un suscepteur plat. Les caractérisations des deux substrats SiC-bottom et SiC-top résultant sont présentées en **figure 4.5**.

Une première observation des clichés de microscopie optique permet de constater qu'à la différence de tous les échantillons précédents traités sous flux d'H<sub>2</sub>, les deux surfaces présentent ici des zones circulaires (de diamètre de quelques centaines de  $\mu\text{m}$ ) où la reconstruction en macro-marches semble ne pas avoir eu lieu. Certaines de ces zones sont identifiables macroscopiquement et sont indiquées par des carrés rouges sur les photographies. Les profils d'altitude (mesurés selon les flèches hachurées rouges) montrent que ces zones sont non seulement planes, mais également que dans le cas du SiC-bottom, leur altitude est quasiment la même qu'à l'extérieur de la zone de mouillage. Ces résultats suggèrent qu'il s'agit de zones où les substrats de SiC n'étaient pas en contact avec le Si liquide au cours du traitement. Ces zones de non-mouillage ayant été observées uniquement dans le cas d'un flux d'Ar, il est probable qu'elles soient la résultante de la formation de bulles d'Ar restées emprisonnées sous le liquide au cours de la fusion initiale du Si. Des défauts similaires ont déjà été rapportés dans la littérature, en corrélation avec l'emploi d'Ar [117],[140].



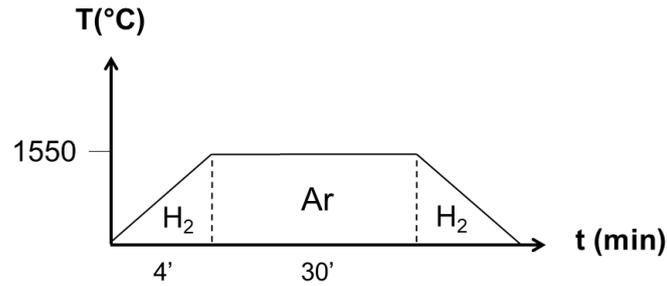
**Figure 4.5** Caractérisations des deux substrats de l'empilement SiC/Si/SiC traité dans un suscepteur creux et sous flux d'Ar ( $T = 1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 30\text{ min}$ ,  $E_{\text{Si}} = 400\text{ }\mu\text{m}$ ) : photographies des deux substrats, morphologies de différentes zones et profils mécaniques 2D (mesurés selon les flèches sur les photographies).

L'observation de la même altitude à l'intérieur de ces zones de non-mouillage qu'à l'extérieur du liquide (sur le SiC-bottom) indiquerait également que le SiC à l'extérieur n'a pas été significativement affecté, contrairement au cas de l'emploi d'H<sub>2</sub>. Ce constat peut être attendu de l'utilisation d'Ar, le SiC étant inerte chimiquement sous atmosphère neutre. La seule réaction possible dans cette gamme de température est un enrichissement en C de l'extrême surface du SiC par sublimation du Si, ce qui est par ailleurs une méthode classique de croissance de graphène sur substrat de SiC [141].

En s'intéressant désormais au SiC-top, qui n'a été jusqu'ici que peu analysé en profilométrie mécanique compte tenu de l'absence de niveau de référence en dehors de la zone de mouillage, la présence de zone de non-mouillage sur ce substrat pourrait ainsi servir de référence d'altitude. En prenant cette hypothèse, on constate que le niveau du reste de la surface reconstruite en macro-marches présente une altitude plus élevée de plusieurs  $\mu\text{m}$  par rapport à la zone de non-mouillage, ce qui semble confirmer que le SiC-top est également le siège d'une croissance épitaxiale.

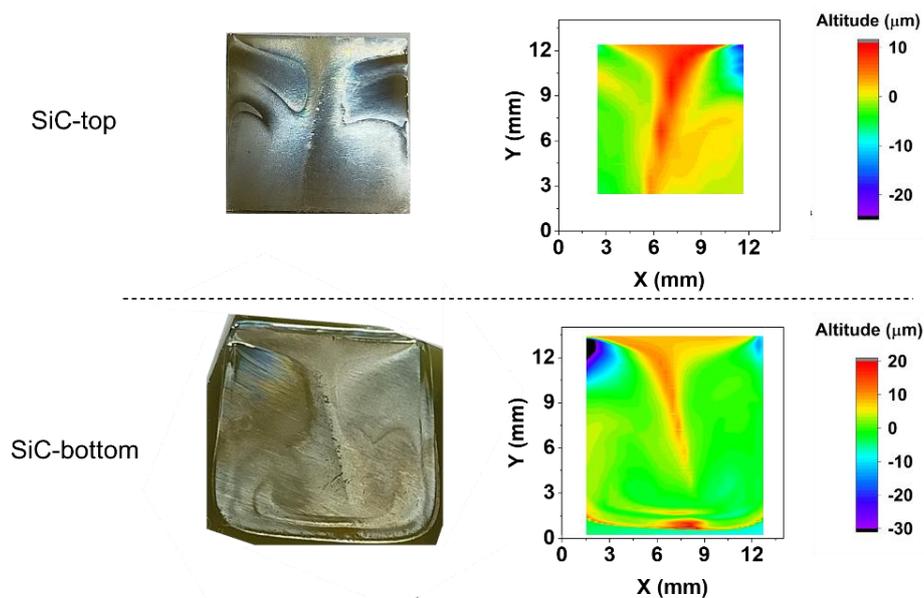
La présence de ces zones de non-mouillage pouvant significativement affecter les phénomènes de transport dans le liquide, il est difficile de commenter la morphologie des substrats top et bottom, autant au niveau macroscopique que microscopique. Les macro-marches présentent cependant un aspect assez régulier, ce qui peut être encourageant. La procédure de traitement a donc été modifiée dans l'optique d'éliminer les zones de non-mouillage.

La littérature suggère plusieurs solutions pour l'élimination du piégeage de l'Ar sous le liquide. Par exemple, Xing et al [117] effectuent la montée en température et donc la fusion du Si sous vide primaire, n'ajoutant l'Ar qu'une fois arrivé au plateau en température. Jacquier et al [140] recouvrent au préalable leur substrat de SiC d'une couche de Si déposée par CVD, ce qui permet de favoriser l'étalement du liquide et ainsi d'éliminer les zones de retard au mouillage. Dans le cas présent, il a été choisi de se baser sur l'expérience acquise avec les résultats précédents, et notamment sur l'absence systématique de piégeage de gaz en utilisant l'H<sub>2</sub>. La procédure employée implique une montée en température sous H<sub>2</sub> jusqu'à 1550 °C (automatisée et non plus manuelle) puis un basculement sous Ar une fois le palier en température atteint (voir **figure 4.6**). Le suscepteur creux en graphite a été utilisé, et les paramètres  $t = 30 \text{ min}$  et  $E_{\text{Si}} = 400 \mu\text{m}$  ont été maintenus.



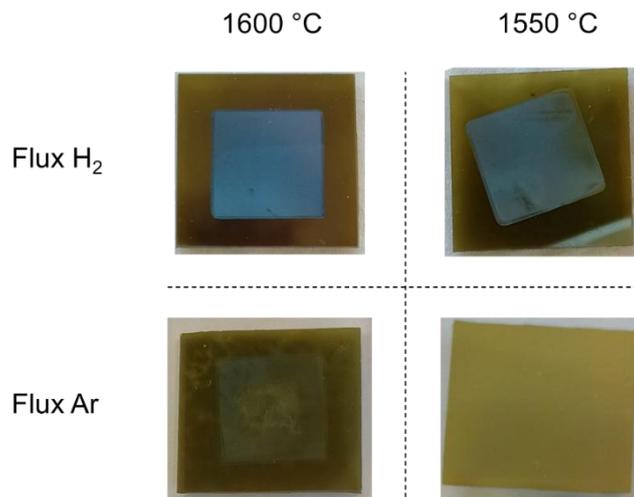
**Figure 4.6** Procédure utilisée pour l'élimination du piégeage de l'Ar dans le liquide (suscepteur creux).

Les caractérisations de cet échantillon (**figure 4.7**) montrent qu'aucune zone de non-mouillage n'est maintenant observable. Ceci valide donc la procédure choisie. Les deux surfaces restent cependant très inhomogènes, avec des disparités d'altitude de l'ordre de la dizaine de  $\mu\text{m}$ , ainsi que l'apparition d'une dorsale centrale et toujours un effet miroir de la topographie entre les deux substrats. La périphérie du SiC-bottom présente des signatures de croissance, malgré l'emploi de l'Ar pendant la durée du plateau à haute température. La présence d'H<sub>2</sub> uniquement au cours la rampe en température initiale a visiblement suffi à générer des espèces gazeuses carbonées pour alimenter une croissance sur les bords du liquide. Le suscepteur en graphite, qui admet une certaine porosité, aurait pu emmagasiner de l'H<sub>2</sub> pendant la montée en température puis le relarguer progressivement (sous forme C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>) après le passage sous Ar.



**Figure 4.7** Caractérisations des deux substrats de l'empilement SiC/Si/SiC traité dans un suscepteur creux et sous flux de H<sub>2</sub> (rampe) puis Ar (palier) (T = 1500 °C, t = 30 min, E<sub>Si</sub> = 400  $\mu\text{m}$ ) : photographies des deux substrats et leurs cartographies d'altitude.

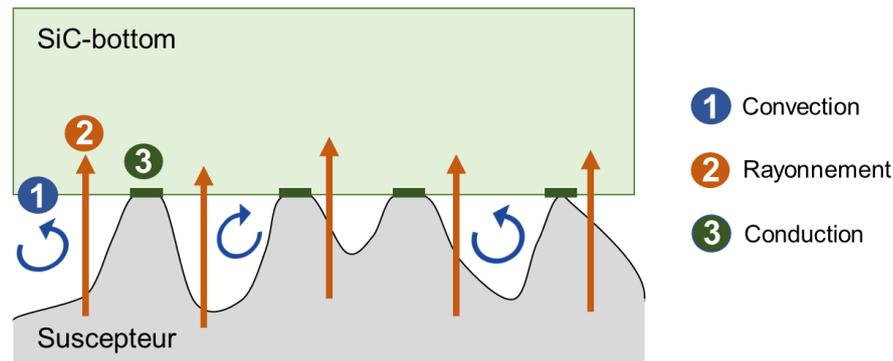
A la suite de ces échecs successifs, l'emploi du suscepteur creux a été délaissé au profit du suscepteur standard (plat et recouvert de SiC). L'expérience précédente (procédure de la **figure 4.6**) a ainsi été reproduite sur un suscepteur standard. Malheureusement, après fusion du Si (observée à l'œil nu) pendant la montée en température, le passage sous Ar a systématiquement entraîné la re-solidification du Si (également observable à l'œil nu), et ceci même en augmentant la température de palier jusqu'à 1600 °C. L'absence de contact prolongé entre les substrats de SiC avec du Si liquide est confirmée par la simple observation des surfaces après attaque chimique : en comparaison avec les échantillons traités sous flux de H<sub>2</sub>, ceux traités sous Ar ne présentent qu'une altération macroscopique superficielle à 1600 °C, et aucune à 1550 °C (**figure 4.8**).



**Figure 4.8** Comparaison des photographies de substrats SiC-bottom traités à 1600 °C et 1550 °C sous flux de H<sub>2</sub> ou de Ar (palier) sur suscepteur standard (t = 30 min, E<sub>Si</sub> = 30 μm).

Cette incapacité à maintenir le Si à l'état liquide dans l'empilement sur un suscepteur standard et sous flux d'Ar implique la présence d'un refroidissement significatif de l'empilement. Compte tenu de la plus faible conductivité thermique de l'Ar par rapport à H<sub>2</sub>, un refroidissement par le haut (évacuation accrue de la chaleur au contact du flux d'Ar) peut être exclu. L'autre possibilité est un refroidissement par le bas de l'empilement en lien avec le transfert de chaleur du suscepteur vers le SiC-bottom. Ce transfert de chaleur s'effectue principalement de trois manières : par rayonnement, conduction et convection. *A priori*, la nature du gaz ne doit pas affecter deux de ces paramètres : le rayonnement (dépendant du corps chaud émettant ce rayonnement) et la conduction (qui découle du contact physique entre les matériaux). La baisse du transfert de chaleur par convection semble donc être le seul facteur pouvant expliquer cette

baisse de température. Cela implique que le gaz localisé entre le suscepteur et le substrat SiC-bottom participe de manière non négligeable au transfert de chaleur de l'un à l'autre. Une baisse de la conductivité thermique de ce gaz (Ar au lieu d'H<sub>2</sub>) peut donc expliquer cette diminution de température en considérant une certaine rugosité interfaciale et la participation du gaz confiné entre les interfaces solides (**figure 4.9**).



**Figure 4.9** Schématisation des phénomènes participant au transfert de chaleur du suscepteur vers le SiC-bottom.

En excluant toute tentative de travailler au-delà de 1600 °C sous Ar dans le réacteur CVD utilisé jusqu'ici (comme discuté précédemment), l'emploi d'un gaz autre que H<sub>2</sub> ne peut s'envisager qu'en utilisant un autre réacteur. Il a donc été décidé d'essayer de traiter un de ces empilements dans un four résistif, ce qui sera décrit dans la section suivante.

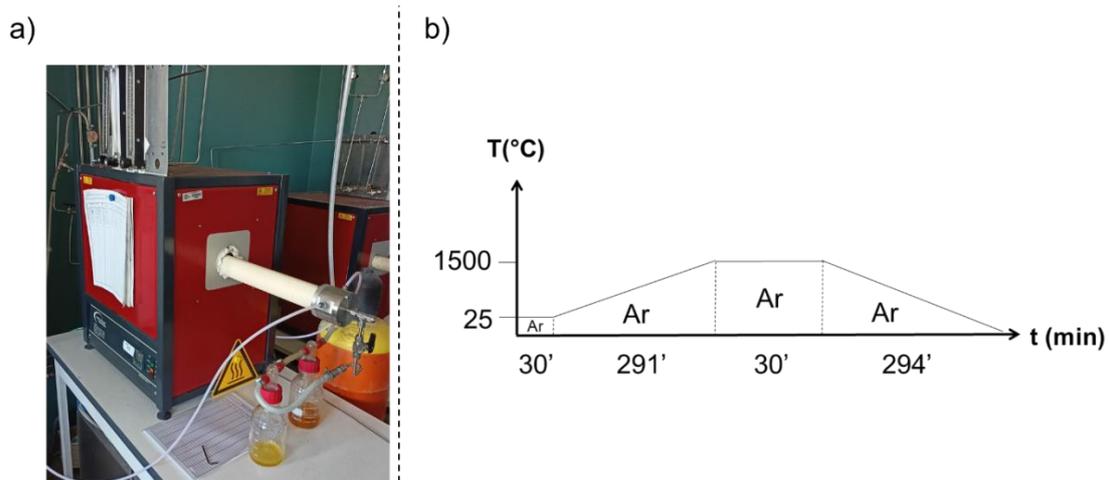
### IV.3 Modulation du champ magnétique

#### IV.3.1 Utilisation d'un four résistif

Le four résistif utilisé est un four tubulaire horizontal, de la société Vecstar (**figure 4.10 a**), disponible au LMI. Il permet virtuellement de travailler jusqu'à ~1600 °C sous une atmosphère Ar ou sous vide (mais pas sous H<sub>2</sub>). Outre la nature du gaz, l'emploi de ce type de four modifie également d'autres paramètres importants de la présente étude pour les deux raisons suivantes :

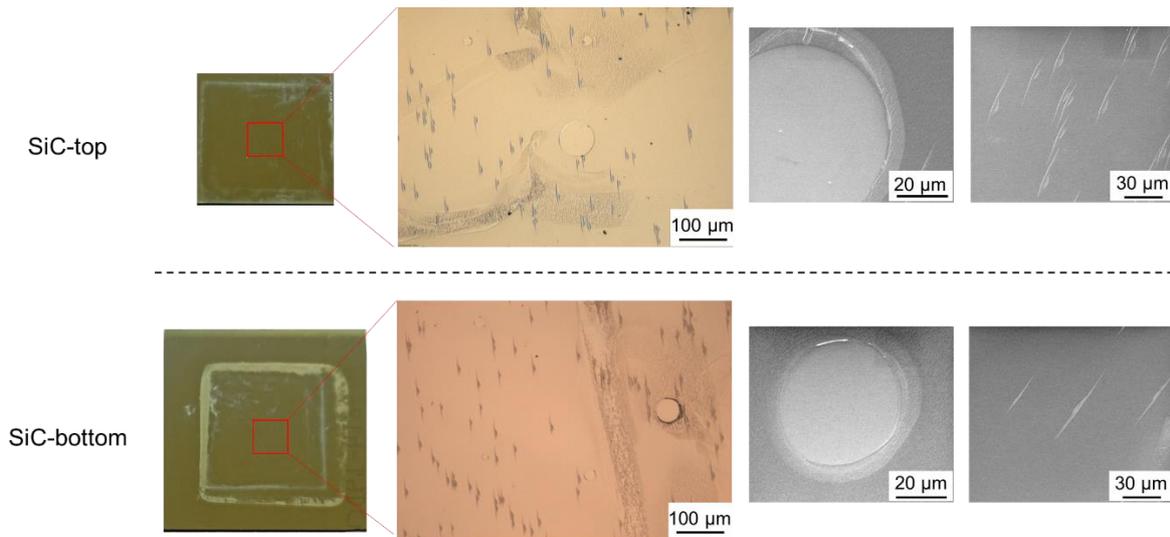
- L'absence de champ magnétique
- Une température isotherme dans l'ensemble de l'empilement

L'empilement SiC/Si/SiC ( $E_{Si} = 400 \mu\text{m}$ ) est placé dans un creuset en nitrure de bore usiné au laboratoire, puis le tout est introduit dans le tube en alumine du four. Après fermeture du tube, celui-ci est soumis à 3 cycles de pompage (vide primaire à  $10^{-2}$ - $10^{-3}$  Torr, 10 min) / remplissage à l'Ar. Un flux d'Ar de 0,1 à 0,2 sccm est ensuite conservé pendant toute la durée de l'expérience. Les paramètres du palier haute température sont  $T = 1500 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 30 \text{ min}$ . La procédure du traitement est représentée en **figure 4.10 b**). En raison du mode de chauffage et du type de four utilisé, les rampes de montée en température et de refroidissement ( $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ) sont considérablement plus lentes que pour les traitements en réacteur CVD. Le chauffage est précédé d'un palier de 30 min à température ambiante (sous Ar) pour assurer l'absence d'oxygène dans le four au cours du traitement.



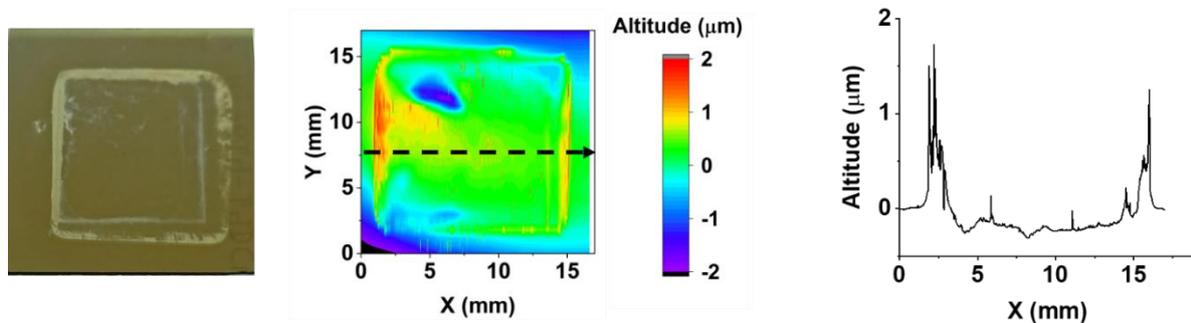
**Figure 4.10** a) Photographie du four résistif isotherme utilisé pour le traitement et b) procédure de traitement de l'échantillon dans cette configuration.

En sortie du four, l'échantillon présente les mêmes caractéristiques qu'après un traitement en réacteur CVD : les deux substrats de SiC sont scellés par le Si, dont l'aspect témoigne qu'une fusion a eu lieu au cours du traitement. Après attaque chimique et séparation des substrats, on remarque qu'aucune des deux surfaces ne présente de reconstruction évidente en macro-marches (**figure 4.11**). Leurs surfaces sont toutefois altérées, et présentent localement des marques circulaires qui s'apparentent à des zones de non-mouillage, de la même manière que pour l'échantillon traité précédemment uniquement sous flux d'Ar en réacteur CVD (cf. **figure 4.5**). Il semblerait donc qu'une interaction entre les deux substrats et le Si liquide a bien eu lieu dans cette configuration, mais avec un effet très peu marqué.



**Figure 4.11** Caractérisations des deux substrats de l'empilement SiC/Si/SiC traité sous Ar dans le four résistif ( $T = 1500\text{ °C}$ ,  $t = 30\text{ min}$ ,  $E_{Si} = 400\text{ μm}$ ) : photographies des deux substrats et leurs morphologies de surface observées par microcopies optique et électronique.

La cartographie d'altitude du SiC-bottom révèle une surface beaucoup plus homogène que celles observées à l'issue d'un traitement en réacteur CVD pour une même épaisseur de Si liquide, avec des différences d'altitude ne dépassant pas les 1 ou 2  $\mu\text{m}$  (**figure 4.12**). Des disparités sont encore essentiellement localisées en périphérie de la zone de mouillage, qui reste la partie du liquide la plus exposée à l'atmosphère du four. D'après le profil 2D, le centre semble légèrement en dépression par rapport à l'extérieur, bien que de manière peu marquée. Une éventuelle perte de matière (par dissolution) sur le SiC-bottom semble ici très hypothétique.



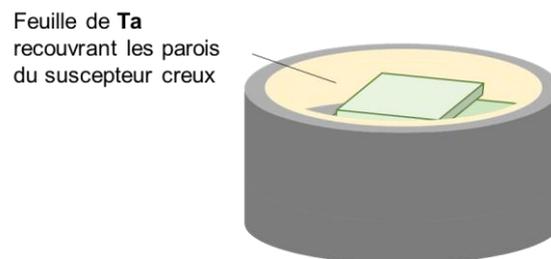
**Figure 4.12** Photographie et profils d'altitude (2D et 3D) du SiC-bottom d'un empilement traité sous flux de Ar dans un four résistif isotherme ( $T = 1500\text{ °C}$ ,  $t = 30\text{ min}$ ,  $E_{Si} = 400\text{ μm}$ ).

L'ensemble de ces observations (absence de structuration en macro-marches et dissolution du SiC quasi-inexistante) dans des conditions où le SiC a été en contact avec du Si liquide, nous conforte dans l'idée que la structuration en macro-marches, observée jusqu'ici, est le fruit soit d'une dissolution, soit d'une croissance de SiC en phase liquide. Dans le cas du four résistif, le paramètre limitant de cette structuration semble être l'absence du moteur induisant le phénomène de dissolution/croissance, c'est-à-dire l'absence de gradient thermique au sein de l'empilement. D'autre part, la relative homogénéité de surface du SiC-bottom témoigne de la quasi-absence de rouleaux de convection dans la phase liquide au cours du traitement en four résistif. Rétroactivement, ces résultats confirment l'hypothèse que les turbulences ayant lieu dans le liquide en utilisant le réacteur CVD sont d'origine électromagnétique.

Ainsi, l'utilisation d'un réacteur CVD semble indispensable pour l'étude présente, en raison du gradient thermique vertical qu'il génère. Cependant, le chauffage par induction limite fortement la hauteur de liquide utilisable. Dans l'optique de réduire les effets liés au champ magnétique, la mise en place d'un blindage autour de l'échantillon via l'insertion d'une feuille de tantale (Ta) a été explorée.

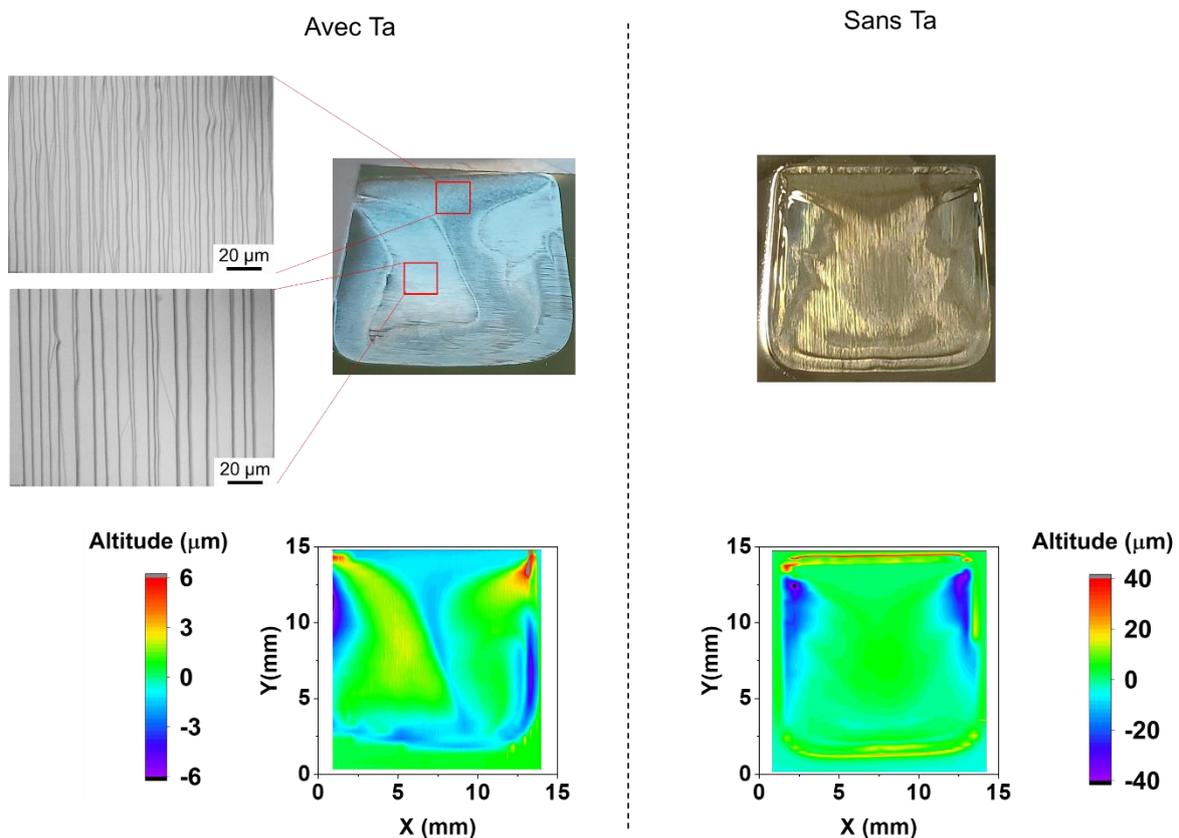
### IV.3.2 Blindage électromagnétique via insertion d'une feuille de tantale

Les possibilités de blindage électromagnétique de l'échantillon en utilisant une feuille de Ta, sans pour autant diminuer l'efficacité de chauffage par induction, sont limitées. Dans la même optique, Xing et al. rapportent l'utilisation d'un tube de Ta placé autour de l'échantillon [116],[117]. Nous avons opté pour l'utilisation d'un suscepteur creux, qui permet d'insérer verticalement une feuille de Ta en périphérie du creux du suscepteur. De cette manière, l'empilement SiC/Si/SiC se trouve au centre d'un pseudo-cylindre en Ta (**figure 4.13**).



**Figure 4.13** Schéma de la configuration sandwich dans un suscepteur creux à murs recouverts par une feuille de Ta.

Un échantillon a été élaboré dans cette configuration en reprenant les paramètres précédents :  $T = 1550\text{ °C}$ ,  $t = 30\text{ min}$ ,  $E_{Si} = 400\text{ }\mu\text{m}$  et  $D_{H_2} = 12\text{ slm}$ . Après traitement et sortie du réacteur, la feuille de Ta a tendance à s'effriter, et n'est pas réutilisable. Les caractérisations effectuées sur cet échantillon après attaque acide sont montrées en **figure 4.14**. Au vu de ces résultats, il semble évident que l'emploi de la feuille de Ta n'empêche pas la survenance de turbulences dans le liquide. Cependant, les variations d'altitudes sur la surface traitée sont considérablement réduites avec la feuille de Ta, quasiment d'un facteur 10. De plus, le Ta semble également bloquer l'apport en C venant des parois latérales, la croissance en périphérie n'étant plus observée. Le Ta pourrait ici jouer le rôle de getter à C en formant du carbure de tantale, mécaniquement plus fragile, ce qui pourrait expliquer son effritement en sortie de réacteur.



**Figure 4.14** Comparaison des surfaces de substrats SiC-bottom traités dans un suscepteur creux ( $T = 1550\text{ °C}$ ,  $t = 30\text{ min}$ ,  $E_{Si} = 400\text{ }\mu\text{m}$ ,  $D_{H_2} = 12\text{ slm}$ ) avec et sans blindage via la feuille de Ta. On notera les fortes différences des échelles de couleurs des deux cartographies 3D.

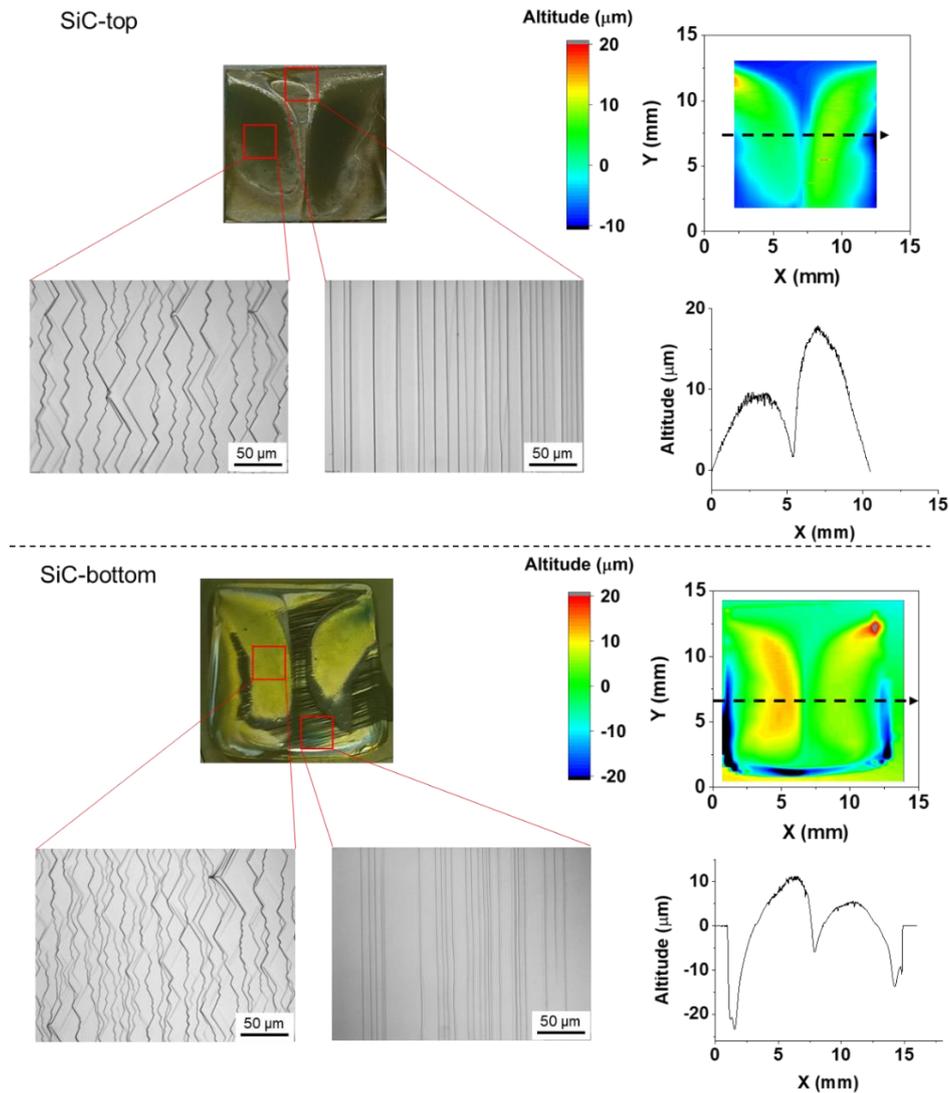
L'utilisation de la feuille de Ta dans une configuration enterrée apporte donc un double bénéfice en termes de turbulences électromagnétiques et d'apport en C des parois du suscepteur. Toutefois, avec ce procédé, la structuration de surface reste inhomogène avec des morphologies variant sensiblement d'un endroit à l'autre. En ajoutant le coût additionnel d'une telle configuration (une feuille de Ta est consommée à chaque expérience), l'exploration de cette approche, certes intéressante mais pas suffisamment prometteuse, a été abandonnée.

N'ayant jusqu'à présent pas réussi à suffisamment améliorer le procédé en jouant sur des paramètres extérieurs au liquide, nous avons choisi de modifier le cœur de l'empilement en modifiant la composition chimique du liquide. Les résultats ainsi obtenus seront décrits dans la section suivante.

### IV.4 Utilisation d'une phase liquide Al-Si

Le choix de l'ajout d'Al dans la phase liquide Si a été justifié en section II.5. Nous rappellerons ici qu'un effet direct de cet élément est d'abaisser sensiblement la température de fusion du Si. En considérant également que la tension de vapeur de l'Al est bien supérieure à celle du Si, il y a non seulement un risque de détritragage de l'alliage liquide à haute température, mais également un risque de pollution du réacteur avec l'Al, ce dernier étant connu pour avoir un effet mémoire dans les réacteurs CVD de SiC [127]. Il a donc été décidé d'abaisser la température de travail à 1500 °C, en conservant l'emploi d'un suscepteur plan et le gaz vecteur H<sub>2</sub>. Expérimentalement, en utilisant les alliages Al-Si, la fusion complète est systématiquement observée autour de 1450 °C, ce qui est ~80 °C en-dessous de la température de fusion observée avec Si pur.

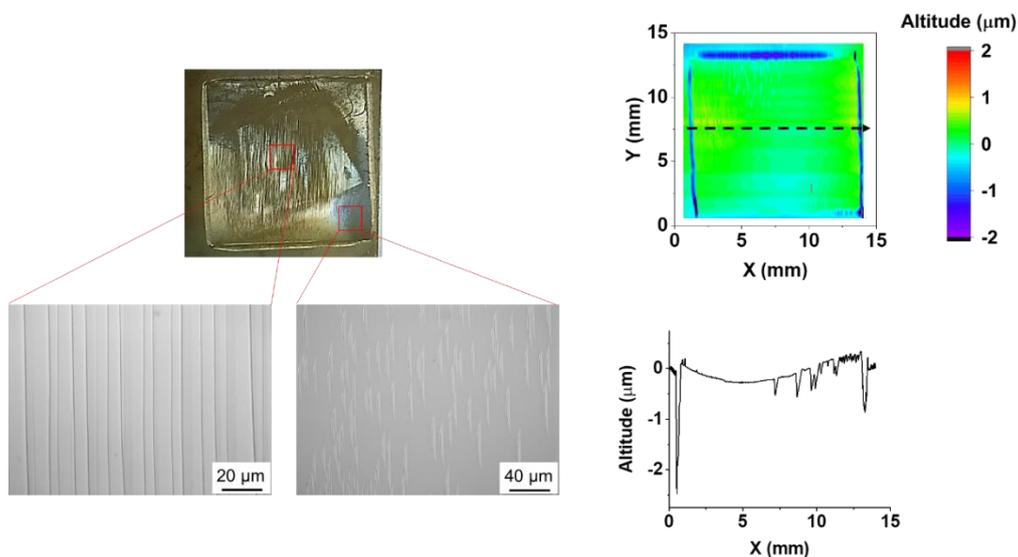
Les premiers essais ont été réalisés en ajoutant une feuille d'Al dans l'empilement (au contact du morceau de Si, entre les deux substrats de SiC), comme décrit en section II.5.2.a. Dans un premier temps, l'épaisseur de liquide de 400 μm a été conservée et la teneur en Al a été fixée à 20 at%. Les caractérisations faites sur cet échantillon sont montrées en **figure 4.15**. Visiblement, le motif « papillon », propre aux fortes épaisseurs de liquide, est toujours présent. L'observation la plus marquante au regard de l'objectif ciblé réside dans les morphologies microscopiques, montrant pour la première fois la présence de macro-marches parallèles avec des largeurs de terrasse de l'ordre la dizaine de micromètres, cette fois-ci localisées en dehors des motifs papillon (hors zones de croissance) sur les deux substrats de l'empilement. Pour rappel, avec du Si pur, ces marches parallèles n'ont été localisées qu'au sein des motifs papillon.



**Figure 4.15** Caractérisations d'un échantillon traité avec un alliage liquide contenant 20 at% Al ( $E_{liq}=400 \mu\text{m}$ ,  $T = 1500 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 60 \text{ min}$ , susceptrer plan et gaz vecteur  $\text{H}_2$ ).

En réalisant la même expérience mais en réduisant l'épaisseur totale de liquide à  $30 \mu\text{m}$ , on pourrait s'attendre à une modification de la morphologie des marches mais avec une surface plus homogène. Les résultats obtenus sur un tel échantillon sont montrés en **figure 4.16**. Les macro-marches observées au centre de la zone de mouillage sont effectivement très parallèles, contrairement au cas du Si pur, avec des largeurs de terrasse de l'ordre de la dizaine de micromètres. Cependant, la morphologie de surface apparaît globalement inhomogène, ce qui se traduit par des contrastes marqués sur la photographie. Sur l'échantillon coexistent des zones présentant un step-bunching marqué, et d'autres où les macro-marches ne sont pas visibles. Des

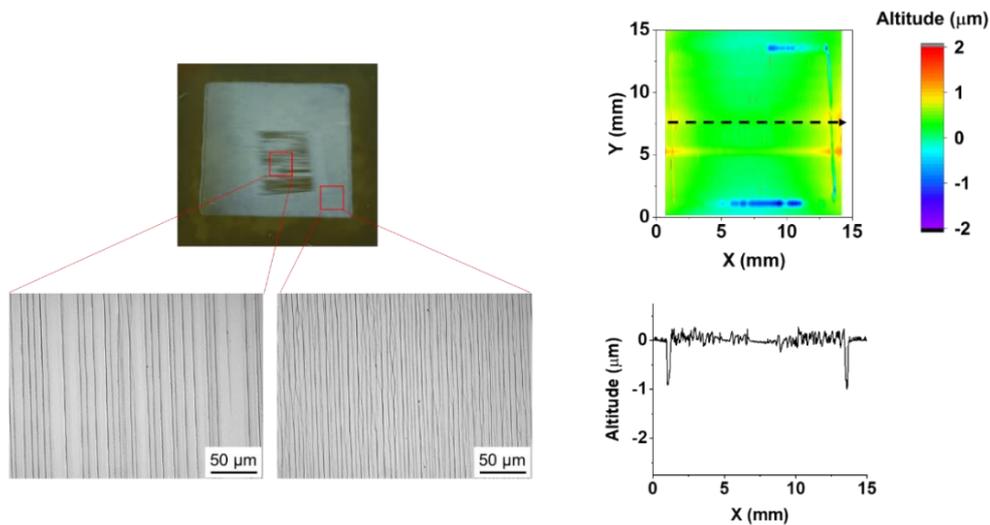
formes allongées de quelques dizaines de  $\mu\text{m}$  sont observées à la place, suggérant un stade très préliminaire de formation des macro-marches dans ces zones. Étonnamment, ces inhomogénéités morphologiques ne se retrouvent pas sur la cartographie 3D, qui montre très peu de variation d'altitude sur l'ensemble de la zone de mouillage (à l'exception des creusements en périphérie). En extrapolant les valeurs d'attaque du SiC par  $\text{H}_2$ , déterminées en section III.3 pour  $1550\text{ }^\circ\text{C}$  et  $1600\text{ }^\circ\text{C}$ , la vitesse d'attaque de SiC obtenue est de  $\sim 0,6\ \mu\text{m h}^{-1}$  à  $1500\text{ }^\circ\text{C}$ . La prise en compte de cette valeur situe la zone de mouillage à une altitude inférieure à celle du SiC extérieur. De ce fait, les morphologies observées sur cet échantillon peuvent être considérées comme résultant d'une dissolution du SiC-bottom, tout comme dans le cas du Si pur.



**Figure 4.16** Caractérisations d'une surface SiC-bottom traitée avec un alliage contenant 20 at% Al ( $E_{\text{liq}} = 30\ \mu\text{m}$ ,  $T = 1500\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 60\text{ min}$ , suscepteur plan et gaz vecteur  $\text{H}_2$ ).

Pour résumer, l'effet de l'ajout de 20 at% Al dans un liquide de  $30\ \mu\text{m}$  d'épaisseur apporte un bénéfice en termes de parallélisme des bords de marche obtenus, mais s'accompagne d'un inconvénient majeur en termes d'inhomogénéité de la morphologie. Il a donc été décidé de réduire la concentration en Al du liquide, à 5 at%, pour tenter de juguler l'inconvénient apporté par l'Al tout en conservant le bénéfice. Les résultats sont montrés en **figure 4.17**. Cette fois-ci, l'ensemble du SiC-bottom est structuré en macro-marches, ce qui se rapproche bien du cas de Si pur. Cependant, on peut remarquer sur la photographie la présence d'une zone centrale rectangulaire d'aspect différent et dont les contours correspondent à l'emplacement initial du morceau de feuille d'Al introduit dans l'empilement. En analysant plus finement la

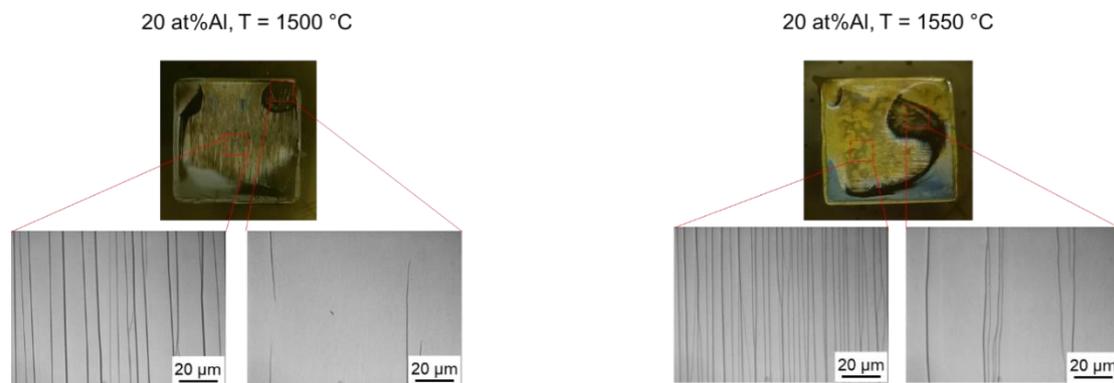
structuration, une différence de morphologie des macro-marches peut être notée : elles sont très parallèles dans la marque rectangulaire, et le sont beaucoup moins tout autour (où elles se recouvrent entre elles comme dans le cas du Si pur). Ces résultats suggèrent une différence de réactivité d'une zone à l'autre, qui pourrait être reliée à une variation de la concentration en Al du liquide (plus concentré en Al dans la zone rectangulaire). En effet, il n'est pas certain que la composition du liquide soit homogène à la suite de sa fusion et de son étalement.



**Figure 4.17** Caractérisations d'une surface SiC-bottom traitée avec un alliage contenant 5 at% Al ( $E_{liq} = 30 \mu\text{m}$ ,  $T = 1500 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 60 \text{ min}$ , suscepteur plan et gaz vecteur  $\text{H}_2$ ).

Une approche visant à contrôler la composition de l'alliage en tout point du liquide a été explorée via l'utilisation d'alliages pré-fondus, comme décrit en section II.5.2.b. Des lingots Al-Si de composition contrôlée ont été élaborés à l'aide d'un four à arc, puis découpés en fines tranches afin de remplacer l'empilement substrat Si + feuille Al dans les sandwichs. Pour des raisons techniques (fragilité des tranches d'alliage quand elles sont trop fines), des épaisseurs de liquide de  $30 \mu\text{m}$  n'ont pas pu être visées. Le plus fin ayant pu être réalisé est  $80 \mu\text{m}$  avec cette approche. Afin de pouvoir comparer les changements apportés par cette nouvelle approche, deux expériences ont été réalisées avec  $80 \mu\text{m}$  de liquide Al-Si : l'une avec l'alliage pré-fondu et l'autre avec l'empilement substrat de Si + feuille d'Al. Certains des résultats obtenus sont montrés en **figure 4.18**. On observe que l'emploi de pré-alliages ne résout pas le problème d'inhomogénéité des morphologies, car de larges zones n'ayant apparemment pas ou peu réagi sont toujours présentes, et ne peuvent cette fois-ci pas être attribuées à une inhomogénéité de la composition du liquide. L'origine de ce phénomène est, à ce stade, difficile à déterminer.

Compte tenu de cette succession de résultats peu prometteurs avec l'ajout d'Al dans la phase liquide, l'exploration de la modification de la composition du liquide n'a pas été poursuivie.



**Figure 4.18** Caractérisations de surfaces SiC-bottom traitées avec un pré-alliage Al-Si contenant 20 at% Al à 1500 °C et 1550 °C ( $E_{liq} = 80 \mu\text{m}$ ,  $t = 60 \text{ min}$ , suscepteur plan et gaz vecteur  $\text{H}_2$ ).

### IV.5 Conclusion

Dans ce chapitre, des tentatives d'amélioration du procédé de structuration de surface du 4H-SiC ont été explorées, en visant l'obtention de macro-marches parallèles avec une épaisseur de liquide importante (majoritairement de  $400 \mu\text{m}$ ). Différents paramètres ont été modifiés qualitativement et quantitativement : le gradient thermique vertical, la nature de la phase gazeuse, le champ magnétique et la composition de la phase liquide. Bien que les résultats obtenus soient globalement négatifs au vu de l'objectif ciblé, ces différents essais ne peuvent être considérés comme infructueux. En effet, ils ont permis de confirmer la présence et l'importance du gradient thermique vertical dans l'empilement dans le mécanisme de structuration de la surface en macro-marches. L'influence du champ magnétique sur le comportement du liquide a également été mis en évidence. Enfin, l'hypothèse de l'attaque par  $\text{H}_2$ , à l'origine du creusement en périphérie, a été consolidée par ces différentes expériences.

Cette meilleure compréhension des phénomènes délétères générés par l'emploi d'une forte épaisseur de liquide conforte dans l'idée d'approfondir l'étude initiée dans le chapitre III avec une faible épaisseur de liquide ( $30 \mu\text{m}$ ). Ces conditions permettent un meilleur contrôle, et donc une meilleure reproductibilité, bien qu'elles n'aient jusqu'ici pas permis l'obtention de macro-marches parallèles. Dans le chapitre suivant, il sera montré que cet objectif est réalisable en jouant sur un paramètre jusqu'alors non considéré : l'état de surface initial du substrat.

## **Chapitre V : Structuration sur des surfaces initiales modifiées**



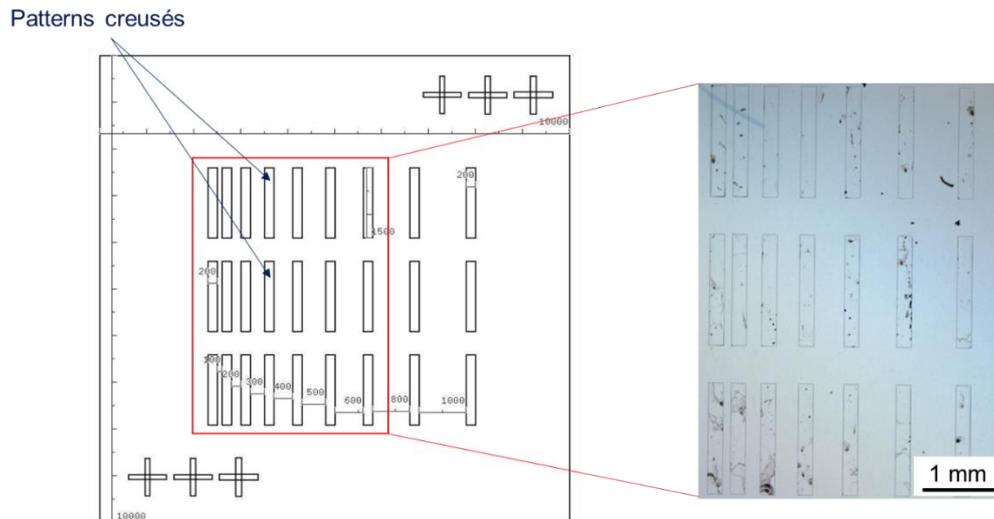
Les différentes tentatives d'optimisation de l'approche sandwich, décrites dans le chapitre IV, se sont avérées infructueuses. Cependant, elles ont permis une meilleure compréhension des phénomènes mis en jeu dans cette configuration. En comparaison avec les conditions explorées dans le chapitre IV, les conditions utilisées dans le chapitre III (réacteur CVD sous flux d'H<sub>2</sub> seul, suscepteur plan et liquide composé uniquement de Si) s'avèrent être plus efficaces en termes de reproductibilité et d'homogénéité de la zone reconstruite, notamment pour les épaisseurs de Si les plus faibles (30 µm). Le bémol reste que les bords de marche ainsi obtenus ne sont pas parallèles.

Ces conditions ont donc été conservées pour traiter des substrats de 4H-SiC préalablement patternés. Les résultats obtenus sur de telles surfaces se sont avérés très prometteurs, si bien qu'ils ont conduit à une réorientation des voies de recherches sur la dernière année de thèse. Dans un premier temps, ces premières expériences seront détaillées, avant d'expliquer comment les résultats issus de ces échantillons ont été mis à profit pour atteindre les objectifs initiaux de structuration de surface du 4H-SiC.

### V.1 Structuration sur des couches épitaxiales patternées en creux

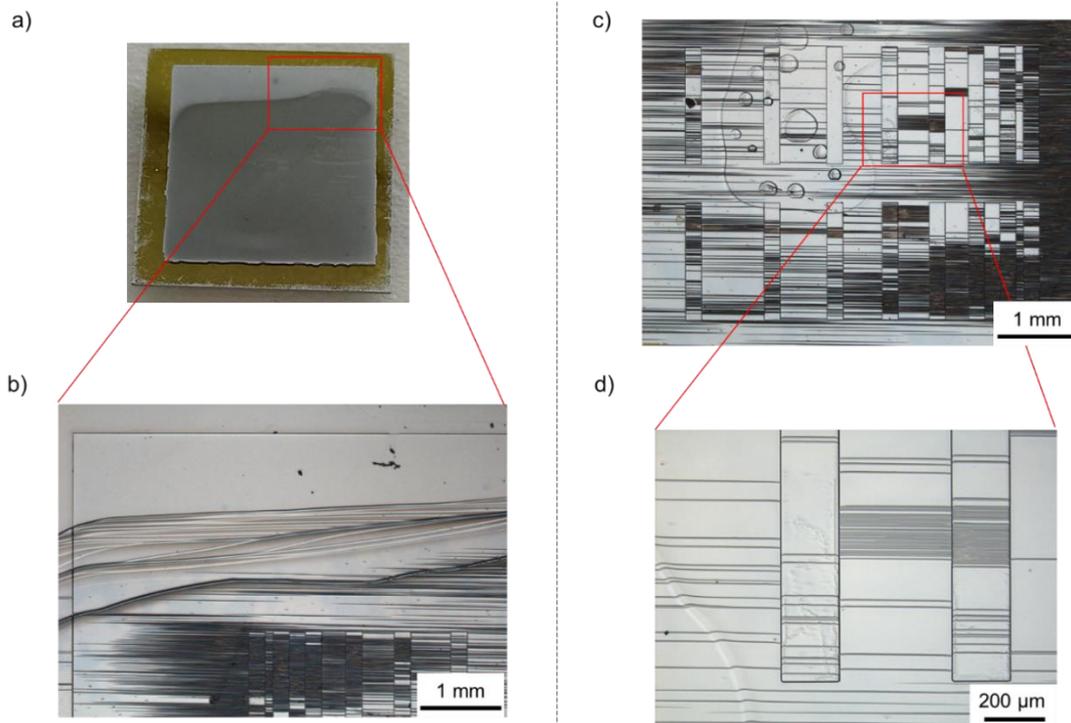
La motivation initiale pour l'utilisation d'une surface patternée était d'essayer de fractionner la zone à reconstruire en diminuant sa dimension latérale, dans l'optique de provoquer une modification du mécanisme local de dissolution et/ou de déterminer si une composante latérale de cette dissolution (le long des marches) pouvait intervenir. De plus, le patterning par lithographie étant une étape assez classique intervenant dans la fabrication de tous les composants électroniques, il nous a semblé intéressant d'étudier comment l'utilisation de surfaces patternées pouvait impacter le procédé sandwich étudié.

Pour la première série d'échantillons, les substrats de 4H-SiC ont été processés à l'Institut Paul Scherrer en Suisse, en suivant une procédure standard de photolithographie, avec une résine positive. Ce traitement a permis de graver des motifs rectangulaires creusés (tranchées) d'environ 200 µm de largeur et 1000 µm de longueur et de 2,5±0,1 µm de profondeur. Les substrats de 4H-SiC utilisés présentaient initialement une couche épitaxiale d'environ 10 µm d'épaisseur en surface, avec un dopage type n- ( $< 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ). L'objectif était également de pouvoir effectuer des mesures MOS "simples" sur ces échantillons macro-structurés. La **figure 5.1** présente le schéma du masque utilisé pour patterner une surface de 1x1 cm<sup>2</sup> ainsi qu'une photographie des motifs obtenus sur un échantillon.



**Figure 5.1** Schéma du premier masque utilisé pour la préparation de surfaces patternées et cliché de microscopie optique d'un échantillon ainsi patterné. On remarque la plus forte rugosité au fond des motifs suite à la gravure RIE (« reactive-ion etching »).

Les résultats obtenus sur un tel échantillon, utilisé en position SiC-bottom de l'empilement et en appliquant un traitement de structuration standard présenté dans le chapitre III ( $E_{liq} = 30 \mu\text{m}$ ,  $T = 1550 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 30 \text{ min}$ ), sont montrés en **figure 5.2**. Tout d'abord, une première conséquence de l'utilisation d'une telle surface a été observée à l'œil nu après fusion du Si : le Si liquide ne semble pas avoir mouillé l'ensemble de la surface équivalente au SiC-top (**figure 5.2 a**)), ce qui est une première parmi tous les échantillons réalisés jusqu'ici. Après séparation des deux substrats (à la suite de l'attaque chimique du Si), l'observation en microscopie optique du SiC-bottom confirme qu'une partie n'a pas été en contact avec le liquide, puisqu'aucune macro-marche n'est observable dans cette zone (**figure 5.2 b**)). Dans la zone ayant été en contact avec le liquide, des lignes très parallèles sont nettement visibles, entre les motifs rectangulaires et à l'intérieur de ceux-ci, avec une certaine discontinuité quand on passe de l'extérieur à l'intérieur d'un motif (**figure 5.2 c** et **d**)). Enfin, des formes circulaires rappelant les zones de non-mouillage observées lors des expériences effectuées sous flux d'Ar (en section IV.2.2) sont également présentes. Les tranchées pourraient donc provoquer le piégeage de bulles de  $\text{H}_2$  au cours de la fusion du Si, en obstruant le déplacement de ces bulles. De la même manière, ces tranchées pourraient limiter l'étalement total du liquide lors de la fusion, ce qui pourrait ainsi expliquer le mouillage partiel de la surface par le liquide.



**Figure 5.2.** Résultats obtenus en traitant un empilement comprenant la même surface patternée qu'en **figure 5.1** (en position SiC-bottom) dans les conditions suivantes :  $E_{liq} = 30 \mu\text{m}$ ,  $T = 1550 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 30 \text{ min}$ . a) Photographie de l'échantillon en sortie de réacteur et b-d) clichés de microscopie optique localisés sur différentes zones du SiC-bottom après attaque chimique du Si.

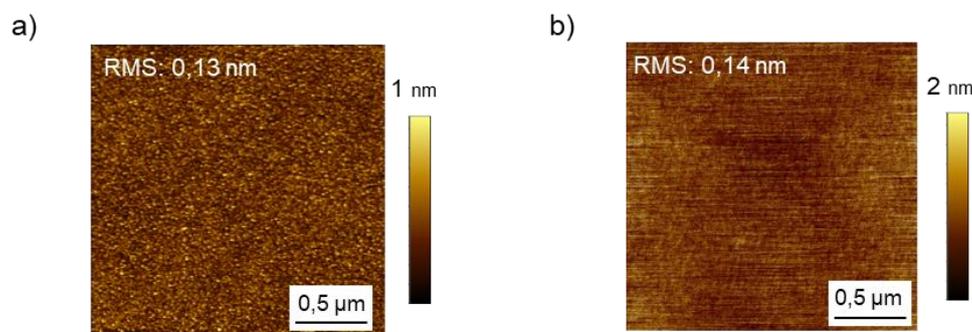
La présence de macro-marches parallèles sur l'ensemble de la zone mouillée est également inédite pour une épaisseur de Si liquide aussi fine ( $\sim 30 \mu\text{m}$ ). Autre point remarquable, les marches sont parallèles aussi bien à l'intérieur qu'à l'extérieur des tranchées. L'ensemble de la surface en contact avec le liquide n'a cependant pas réagi uniformément, puisque des zones de plusieurs dizaines à quelques centaines de micromètres de large ne présentent à l'évidence aucune macro-marche.

Afin de tester la reproductibilité de ces différentes observations voire de déterminer des conditions pouvant améliorer le procédé, plusieurs essais ont été réalisés sur des échantillons identiques. Les mêmes résultats encourageants ont été obtenus en termes de formation des macro-marches parallèles, mais aussi en termes de piégeage du gaz et d'inhomogénéité du mouillage. L'utilisation d'une surface patternée en tranchées ne semble donc pas adaptée pour envisager une amélioration suffisante du procédé de structuration. En revanche, l'obtention de macro-marches aussi bien à l'intérieur qu'à l'extérieur des tranchées soulève une question essentielle : comment des surfaces de morphologies initiales aussi différentes (fond de gravure RIE et épitaxie) peuvent-elles conduire à la formation macro-marches parallèles, alors que la

surface des substrats commerciaux ne le permet pas ? Afin de mieux comprendre le phénomène en jeu, l'influence de la morphologie de surface initiale sur la morphologie résultant du traitement de structuration a donc été étudiée. Pour ce faire, des substrats de 4H-SiC présentant différents états de surface, avec ou sans épitaxie, ont été testés. Ces différentes approches seront détaillées dans les sections suivantes.

### V.2 Impact du polissage initial sur la structuration

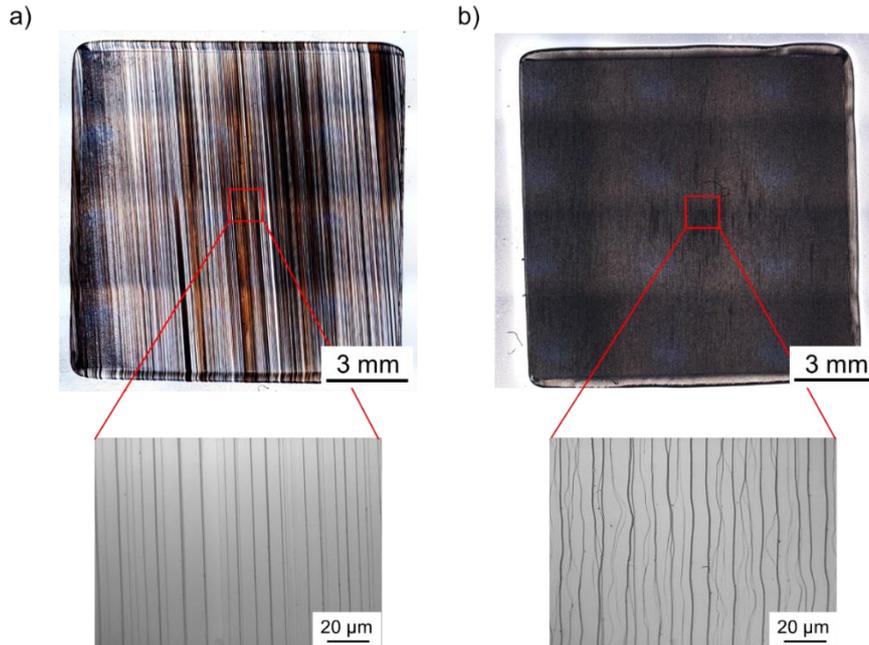
La **figure 5.3 a)** montre la morphologie de surface (caractérisée par AFM) typique des substrats "standards", c'est-à-dire ceux utilisés jusqu'à présent. La surface est très lisse, avec une RMS de seulement 0,13 nm pour un scan de  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ . Aucune microstructure particulière ne peut être distinguée. A titre de comparaison, la **figure 5.3 b)** montre la morphologie d'un autre substrat de 4H-SiC (de mêmes caractéristiques que les substrats utilisés jusqu'ici en termes de polarité, de désorientation et de dopage n+) fourni par un collaborateur (Philippe Godignon, du laboratoire CNM à Barcelone). On remarque que, bien que la RMS soit quasi-identique (0,14 nm), la microstructure est différente, avec de très légères ondulations parallèles s'apparentant à des micro-marches (décrites en section I.3.3).



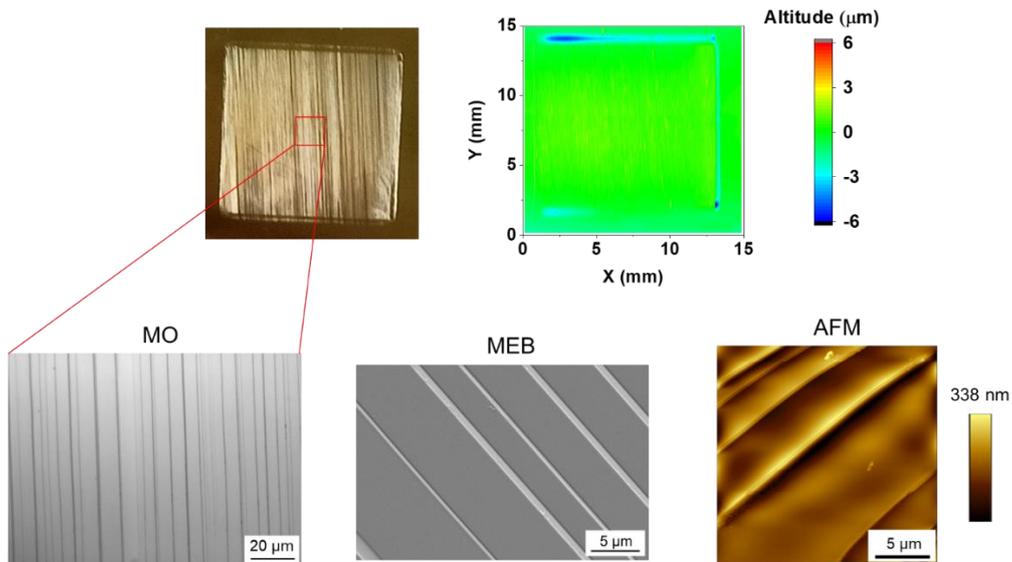
**Figure 5.3** Scans AFM ( $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ ) des surfaces initiales (avant traitement de structuration) sur a) un substrat « standard » et b) un substrat fourni par le partenaire CNM.

Les caractérisations par microscopie optique de ces deux échantillons traités avec des conditions de structuration identiques ( $E_{\text{liq}} = 30 \mu\text{m}$ ,  $T = 1550 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 120 \text{ min}$ ) sont montrées en **figure 5.4**. La différence de morphologie est flagrante : l'échantillon fourni par le CNM présente des macro-marches très parallèles et très longues (elles traversent toute la zone de réaction), tandis que sur le substrat « standard » les marches ont tendances à s'entrecroiser. Des

caractérisations plus poussées ont été réalisées sur l'échantillon fourni par le CNM afin de vérifier la validité de ces résultats (**figure 5.5**). Ainsi, la cartographie 3D correspond bien au résultat attendu pour un traitement à 1550°C avec 30 µm de Si liquide (cf. chapitre III). De plus, la morphologie est très homogène sur l'ensemble de la surface. Une erreur de manipulation comme origine de ces différences peut être raisonnablement écartée.

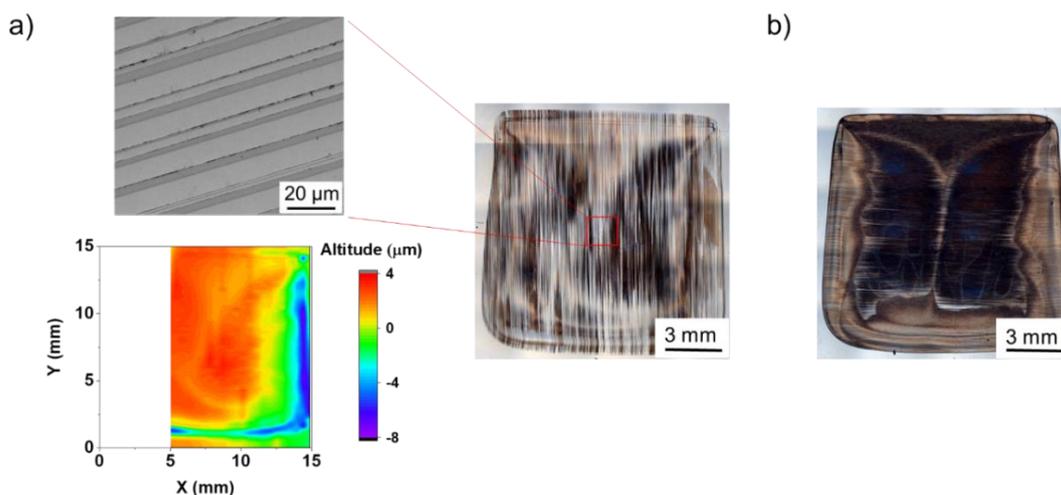


**Figure 5.4** MIA de surfaces SiC-bottom après un traitement de structuration identique ( $E_{liq} = 30 \mu\text{m}$ ,  $T = 1550 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 120 \text{ min}$ ) sur a) un substrat fourni par le CNM et b) un substrat « standard ».



**Figure 5.5** Caractérisations du SiC-bottom (fourni par le CNM) après traitement de structuration ( $E_{liq} = 30 \mu\text{m}$ ,  $T = 1550 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 120 \text{ min}$ ) : photographie, cartographie 3D, clichés de microscopie optique et électronique et scan AFM ( $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ ).

Un traitement de structuration sur un autre échantillon du CNM présentant la même morphologie de surface initiale (de nouveau placé en SiC-bottom dans l'empilement) a ensuite été réalisé avec une épaisseur de liquide de 400  $\mu\text{m}$ . Les résultats obtenus sont montrés en **figure 5.6 a)**. Le motif « papillon », caractéristique de cette épaisseur de liquide, est bien visible sur le MIA et sur la cartographie 3D. Les variations d'altitude sont proches de celles observées sur un substrat « standard », traité dans les mêmes conditions (section III.2.3) et dont le MIA est montré à titre comparatif en **figure 5.6 b)**. La différence principale provient de la morphologie des bords de marche, qui apparaissent assez parallèles sur l'ensemble de l'échantillon pour le substrat CNM alors que ce n'est visiblement pas le cas sur le substrat standard. En regardant plus en détail l'échantillon CNM, ce dernier présente des discontinuités dans la propagation des marches, notamment dans les zones correspondant à une variation d'altitude, ce qui forme les contours du motif papillon en MIA. Ainsi, les macro-marches sont moins bien dessinées et ne traversent pas l'ensemble de la zone de réaction contrairement au cas précédent (avec 30  $\mu\text{m}$  de Si liquide).

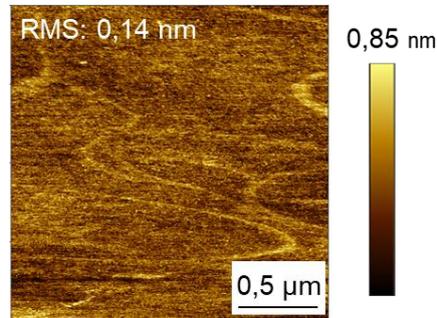


**Figure 5.6** Caractérisations de surfaces de SiC-bottom traitées avec 400  $\mu\text{m}$  de Si (avec  $T = 1550\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 30\text{ min}$ ): a) substrat fourni par le CNM et b) substrat standard. La cartographie 3D ne montre pas toute la surface car les données entre 0 et 5  $\mu\text{m}$  en X se sont avérées inexploitables.

De ce fait, même en utilisant des conditions peu maîtrisées (pour lesquelles la convection magnétique dans le liquide est très marquée), l'état de surface initial des substrats fournis par le CNM permet l'obtention d'une morphologie prometteuse, avec des macro-marches parallèles très longues. Les collaborateurs du CNM ont certifié que leurs substrats n'avaient pas subi d'étape de repolissage ou toute autre modification après livraison par leur fournisseur. Il peut

être supposé que l'état de surface des substrats de 4H-SiC peut varier d'un fournisseur à un autre, car la maîtrise fine du polissage du SiC n'est pas aisée en raison de sa haute dureté.

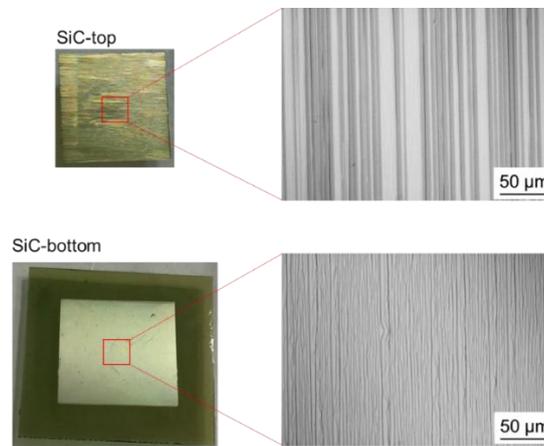
À la suite de ces résultats, deux plaques de 4H-SiC « standard » ont été envoyées à la société Novasic (spécialiste du polissage du SiC) afin qu'elle réalise un polissage plus poussé de ces surfaces. L'une de ces plaques repolies a ensuite été découpée en carrés de  $2 \times 2 \text{ cm}^2$  et l'autre en carrés de  $1,2 \times 1,2 \text{ cm}^2$ , pour constituer respectivement les SiC-bottom et SiC-top de l'empilement. De la même manière que pour les substrats fournis par le CNM, l'observation de l'une de ces surfaces par AFM révèle à nouveau la présence de micro-marches, réparties de manière un peu moins régulière mais avec une rugosité moyenne identique (**figure 5.7**).



**Figure 5.7** Scan AFM ( $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ ) mesuré sur un substrat repoli par la société Novasic.

Un traitement de structuration a ensuite été réalisé ( $E_{\text{liq}} = 30 \mu\text{m}$ ,  $T = 1550 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $t = 30 \text{ min}$ ) en utilisant ces substrats repolis sur les deux positions bottom et top de l'empilement (**figure 5.8**). De manière surprenante, les deux substrats reconstruits présentent des morphologies différentes (ce qui était jusqu'ici inédit dans les cas où deux substrats de même nature sont utilisés dans l'empilement). Seul le SiC-top présente des macro-marches parallèles, tandis que sur le SiC-bottom les bords de marche sont dentelés et se recouvrent entre eux (comme dans le cas d'un substrat standard traité dans les mêmes conditions). Les morphologies initiales de ces deux substrats repolis ne présentaient *a priori* pas de différences significatives, l'homogénéité de ces surfaces étant garantie par la société Novasic. Une telle différence entre les deux surfaces est donc difficilement explicable. Cependant, cette expérience a permis de confirmer (au moins sur un des deux substrats) que la morphologie initiale pouvait jouer un grand rôle sur l'obtention de macro-marches parallèles. De plus, compte tenu de l'aspect moins défini des micro-marches initiales observées sur les substrats repolis, comparativement aux substrats fournis par le CNM

pour lesquels les micro-marches initiales sont plus régulières et orientées, il paraît concevable que la structuration puisse conduire à une morphologie finale plus ou moins régulière (bords de marches parallèles ou non) sur les surfaces qui présentent une morphologie initiale plus aléatoire.



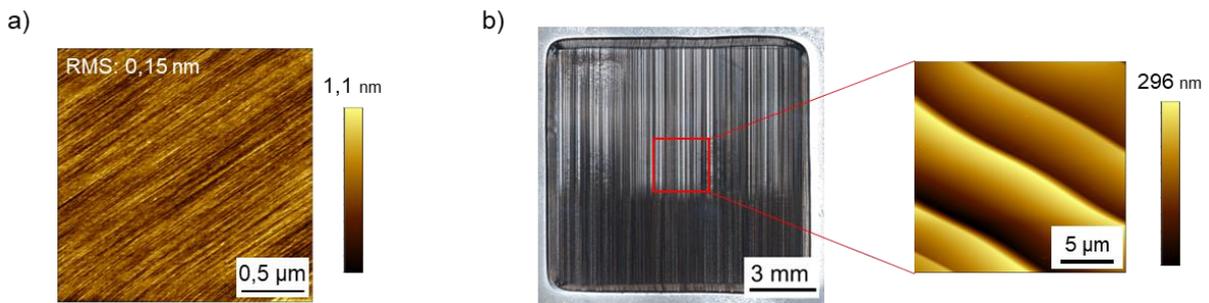
**Figure 5.8** Photographies et clichés de microscopie optique des surfaces SiC-top et SiC-bottom traitées dans des conditions de structuration standards ( $E_{liq} = 30 \mu\text{m}$ ,  $T = 1550 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $t = 30 \text{ min}$ ). Les deux substrats de l'empilement ont été préalablement repolis par la société Novasic.

En raison de ces problèmes de reproductibilité de la morphologie obtenue sur des surfaces initialement repolies, nous avons décidé de poursuivre l'étude en utilisant des surfaces présentant des morphologies initiales avec un caractère orienté plus marqué. Comme mentionné en section I.3.3, c'est le cas des couches épitaxiales obtenues par CVD, qui sont connues pour être sujettes à un step-bunching modéré se traduisant par la formation de micro-marches parallèles au plan  $(11\bar{2}0)$  de désorientation du germe [71],[142]. C'est d'ailleurs sur des couches épitaxiales que des macro-marches parallèles ont été obtenues pour la première fois au cours de cette thèse (substrat patterné, cf. section V.1). L'utilisation de couches épitaxiales dans l'empilement a donc été explorée de manière plus systématique par la suite.

### V.3 Structuration sur des couches épitaxiales simples

Les couches épitaxiales utilisées dans les expériences décrites ci-dessous ont été élaborées au LMI dans le même réacteur que pour les traitements de structuration, selon la procédure décrite en section II.2. Les critères de qualité cristalline (tels que la densité de défauts de croissance), d'épaisseur et de niveau de dopage de ces couches n'ont pas été contrôlés, l'intérêt de leur

utilisation à ce stade de l'étude étant leur microstructure morphologique particulière. Cette microstructure est montrée en **figure 5.9 a)**. La présence de micro-marches orientées et parallèles est cette fois-ci très distinctement observable, de manière plus prononcée que dans les cas précédents (après polissage). Un premier traitement de structuration a été réalisé en utilisant une couche épitaxiale déposée sur le SiC-bottom, avec les paramètres  $E_{liq} = 30 \mu\text{m}$ ,  $T = 1550 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $t = 120 \text{ min}$ . De la même manière que pour le cas des substrats fournis par le CNM, on observe que des macro-marches parallèles, continues et traversantes couvrent l'ensemble de la surface (**figure 5.9 b)**).



**Figure 5.9** a) Morphologie de surface (scan AFM  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ ) d'une couche épitaxiale déposée au LMI sur un substrat standard, b) MIA et scan AFM ( $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ ) du SiC-bottom après structuration sur une couche épitaxiale ( $E_{liq} = 30 \mu\text{m}$ ,  $T = 1550 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 120 \text{ min}$ ).

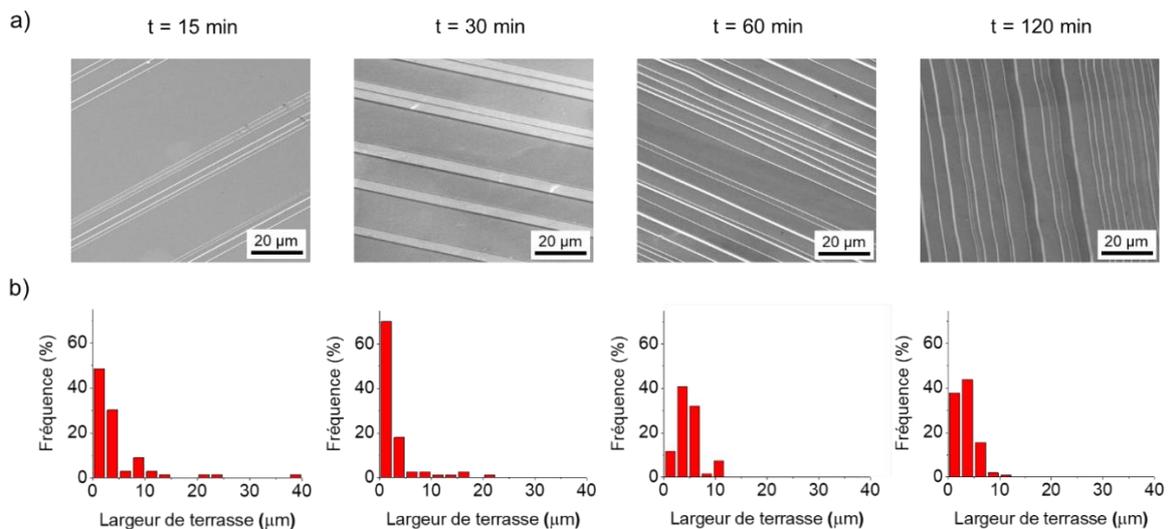
En travaillant sur des couches épitaxiales positionnées en SiC-bottom, ce résultat a été obtenu de manière systématique et reproductible, à plus de 10 reprises (avec les conditions de traitement  $E_{liq} = 30 \mu\text{m}$ ,  $T = 1550 \text{ }^\circ\text{C}$  et des durées variables), ce qui témoigne de la fiabilité du procédé. *L'objectif principal de cette thèse, portant sur la fabrication et le contrôle de surfaces reconstruites en macro-marches parallèles, a donc été atteint.* En comparaison, de tels résultats n'ont été obtenus que dans la moitié des cas en utilisant les substrats repolis, et n'ont jamais été observés en utilisant des substrats standards. Ces observations expérimentales sont résumées dans le **tableau 5.1**.

**Tableau 5.1** Effet du type de surface initiale sur la probabilité de formation de macro-marches parallèles sur l'ensemble d'une surface SiC-bottom traitée avec les paramètres  $E_{liq} = 30 \mu\text{m}$  et  $T = 1550 \text{ }^\circ\text{C}$  (fréquence de l'observation pour au moins 6 expériences par type de surface).

Surface initiale	Substrat standard	Substrat repoli	Couche épitaxiale
Fréquence d'observation de macro-marches parallèles sur l'ensemble de la surface après traitement	0%	~50%	100%

Ces résultats confortent l'hypothèse selon laquelle la microstructure initiale de la surface conditionne la morphologie obtenue après traitement : plus les micro-marches initiales sont définies, plus la probabilité de former des macro-marches parallèles est élevée.

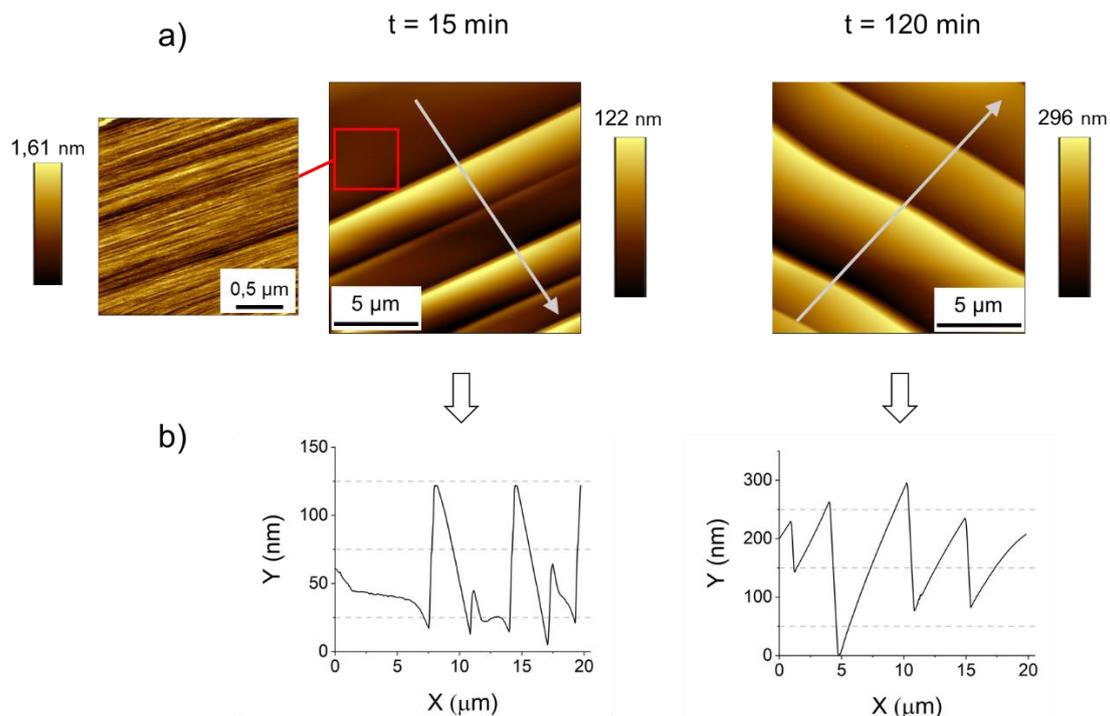
Afin de mieux cerner les paramètres régissant cette structuration de surface en macro-marches parallèles, des expériences ont été réalisées sur des couches épitaxiales (toujours placées en SiC-bottom) avec  $t = 15$  min,  $t = 30$  min,  $t = 60$  min et  $t = 120$  min et en fixant les paramètres  $E_{liq} = 30 \mu\text{m}$  et  $T = 1550 \text{ }^\circ\text{C}$ . Les résultats obtenus sont résumés en **figure 5.10**. La première tendance qui semble ressortir de ces résultats est que la largeur des terrasses tend à diminuer et à s'homogénéiser avec l'augmentation de la durée du traitement. Alors que des terrasses de largeur  $> 20 \mu\text{m}$  sont occasionnellement observées au bout de 15 et 30 min, elles ne sont plus visibles après 60 min. Après 120 min, les terrasses plus larges que  $10 \mu\text{m}$  ne sont quasiment plus présentes, et la majorité des terrasses ont une largeur de  $4\text{-}5 \mu\text{m}$  environ. Dans ce dernier cas, les bords de marche présentent également une légère ondulation.



**Figure 5.10** Effet de la durée de traitement de structuration d'une surface SiC-bottom comportant une couche épitaxiale ( $E_{liq} = 30 \mu\text{m}$  et  $T = 1550 \text{ }^\circ\text{C}$ ) sur a) la morphologie de surface résultante (observée au MEB) et b) la distribution des largeurs de terrasse.

Idéalement, comme énoncé en section I.6, il serait souhaitable d'obtenir des terrasses les plus larges possibles pour pouvoir envisager la fabrication de structures MOS sur une seule terrasse. Dans cette optique, les durées de traitement les plus courtes semblent permettre la formation des terrasses les plus larges. Cependant, en analysant plus en détail par AFM les très grandes terrasses (avec une largeur  $> 10 \mu\text{m}$ ) observées sur l'échantillon traité pendant 15 min, on peut observer une morphologie composée de micro-marches (**figure 5.11 a**). Cette morphologie est

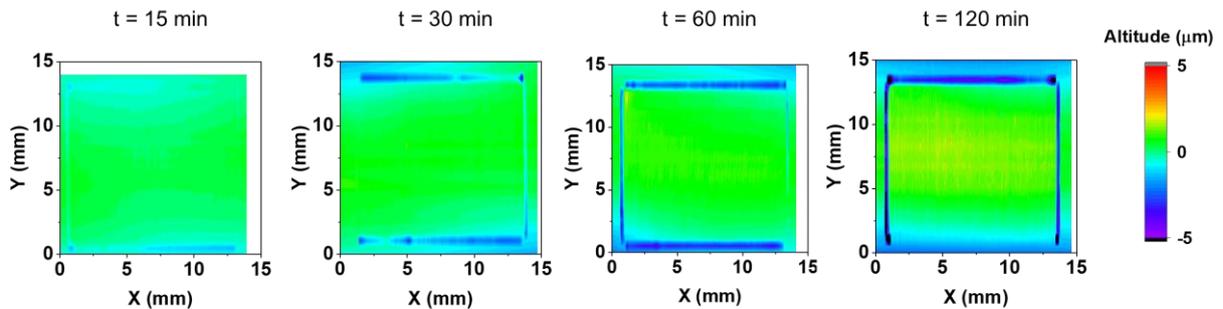
similaire à celle observée sur la couche épitaxiale initiale. De plus, le profil d'altitude mesuré sur une section transversale d'un scan AFM plus large ( $15 \times 15 \mu\text{m}^2$ ) de cette surface ne ressemble pas à la signature attendue de véritables macro-marches. En effet, certaines terrasses présentent des profils d'altitude aplatis, au lieu des zig-zag (en montée-descente) attendus à l'issue d'un step-bunching. Un tel profil en zig-zag est justement observé sur la surface obtenue après 120 min de traitement (**figure 5.11 b**). Les terrasses de plus de  $10 \mu\text{m}$  obtenues après de courtes durées de traitement semblent donc s'apparenter à des zones où le step-bunching n'a simplement pas encore eu lieu. Ces zones ne peuvent donc pas être considérées comme des macro-marches. Ainsi, nous pouvons estimer que dans notre configuration, la largeur maximale que peut atteindre une véritable terrasse résultant d'un step-bunching est inférieure à  $10 \mu\text{m}$ , et se situe probablement autour de  $5\text{-}6 \mu\text{m}$ .



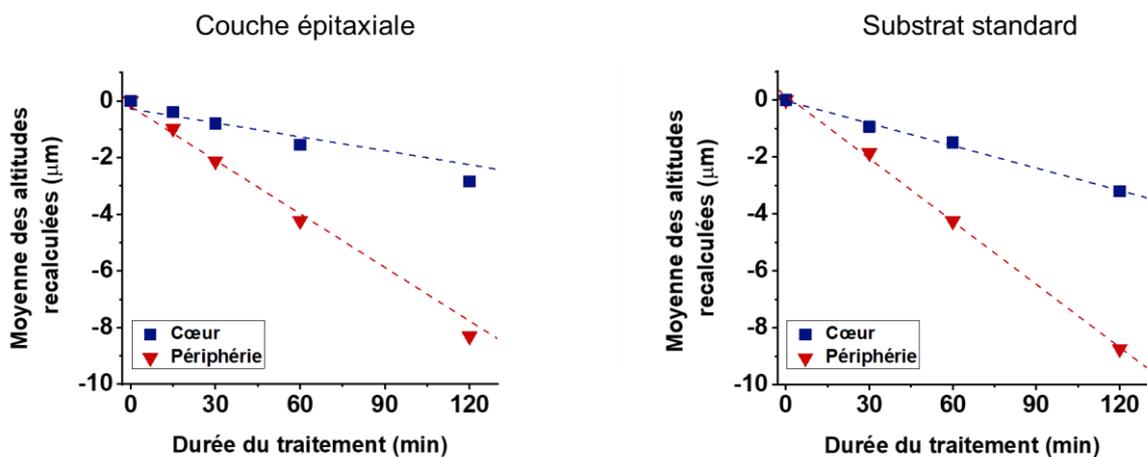
**Figure 5.11** a) Morphologies de surfaces SiC-bottom (avec couche épitaxiale) traitées pendant 15 et 120 min ( $E_{\text{liq}} = 30 \mu\text{m}$  et  $T = 1550 \text{ }^\circ\text{C}$ ) observées par AFM ( $15 \times 15 \mu\text{m}^2$ ) et b) profils d'altitude mesurés le long des flèches blanches sur les scans AFM. Le zoom sur la terrasse pour l'image de gauche (15 min) correspond à un scan de  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ .

Des cartographies 3D ont été réalisées sur cette série d'échantillons conçus avec des temps de traitement variables. Les résultats obtenus sont montrés en **figure 5.12**. Les cartographies présentent toutes des surfaces relativement homogènes au cœur de la zone de mouillage, avec un creusement en périphérie qui s'accroît au fil du temps. De la même manière qu'en section

III.3, les vitesses de dissolution du SiC-bottom ont été estimées à partir de ces cartographies, en différenciant le cœur de la zone de mouillage et sa périphérie, et en tenant compte de l'attaque par  $H_2$  en dehors du liquide. Les résultats obtenus sont représentés en **figure 5.13**.



**Figure 5.12** Cartographies 3D des surfaces épitaxiales positionnées en SiC-bottom et traitées avec différentes durées ( $E_{liq} = 30 \mu m$  et  $T = 1550 \text{ }^\circ C$ ).



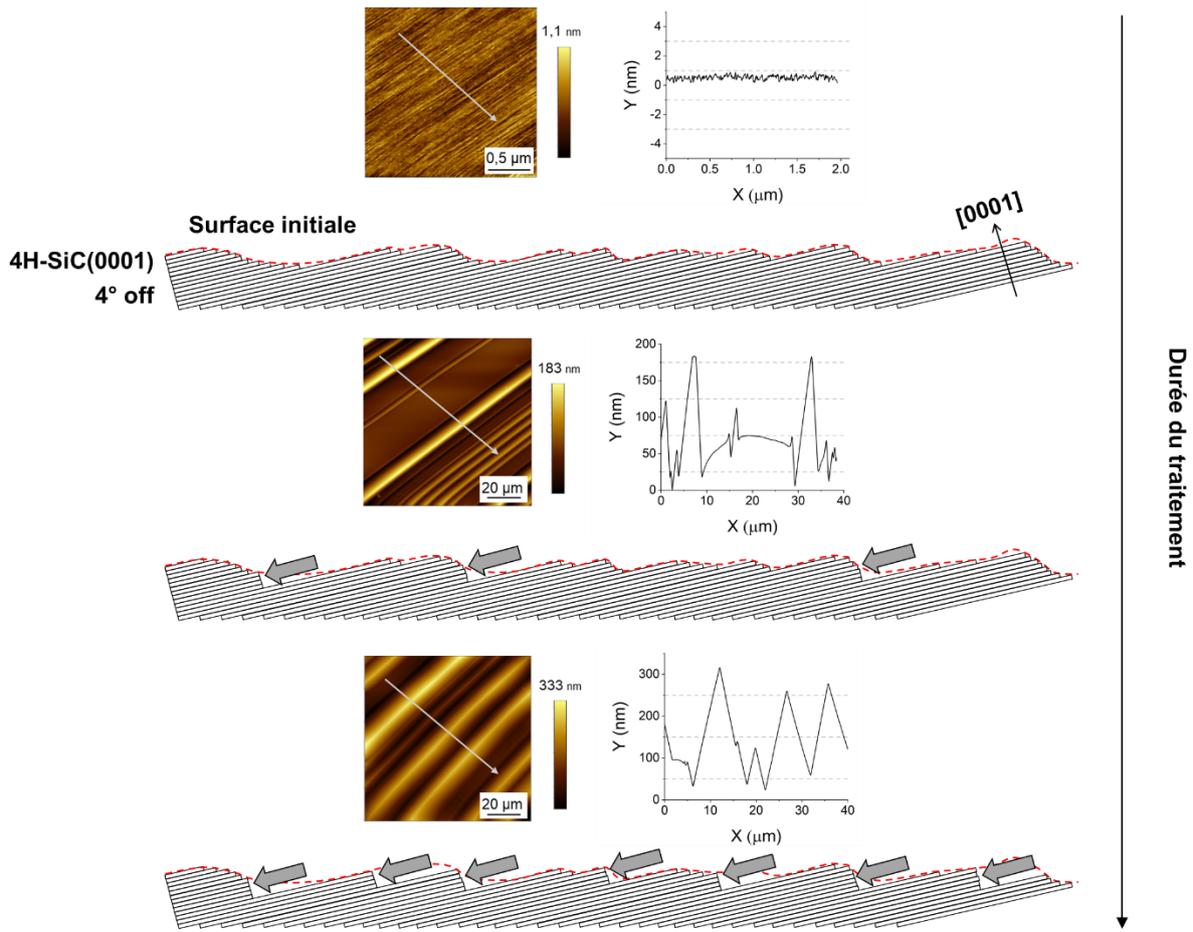
**Figure 5.13** Comparaison de l'évolution au cours du temps des altitudes moyennes mesurées au niveau du cœur (bleu) et de la périphérie (rouge) des zones de mouillage sur les surfaces SiC-bottom, en utilisant une couche épitaxiale ou un substrat standard en surface initiale ( $E_{liq} = 30 \mu m$ ,  $T = 1550 \text{ }^\circ C$ ).

Il apparaît évident que malgré des morphologies finales radicalement différentes, les vitesses moyennes de dissolution du SiC au cœur et en périphérie en utilisant des couches épitaxiales en SiC-bottom sont très similaires à celles observées en utilisant des substrats standards ( $\sim 4,2 \mu m h^{-1}$  en périphérie et  $\sim 1,5 \mu m h^{-1}$  au cœur pour les deux types de surface). Cette tendance pouvait être attendue puisque dans les deux cas, le même matériau est dissout dans les mêmes

conditions. Toutefois, deux conclusions peuvent être tirées de ces résultats : d'une part la vitesse de dissolution du SiC par la phase liquide n'est pas dépendante de sa morphologie de surface initiale, et d'autre part la morphologie des bords de marche obtenus à l'issue du traitement n'est pas dépendante de la quantité de matière dissoute. Ce dernier point renforce l'idée que tout semble se jouer aux premiers instants du contact de la surface du SiC avec le Si liquide.

A partir de ces différents résultats, nous pouvons tenter de proposer le scénario suivant pour expliquer le mécanisme conduisant à la reconstruction en marches parallèles (illustré en **figure 5.14**) : les premiers stades de la dissolution du SiC dans le Si liquide, induisant un step-bunching, ne surviendraient pas de manière homogène sur l'ensemble de la surface, mais seraient initiés sur certains bords de marche (le long des micro-marches initiales). Ensuite, cette dissolution continuerait latéralement, parallèlement aux plans (0001) et  $(11\bar{2}0)$ , en prolongeant les bords de marche initiaux. En continuant le traitement, de nouveaux points de dissolution pourraient alors apparaître et se propager de la même manière, conduisant à une surface présentant des macro-marches de plus en plus homogènes. Un tel mécanisme ne pourrait pas se produire sur une surface initiale ne présentant pas de structure initiale en micro-marches orientées le long du plan  $(11\bar{2}0)$ , car les points de dissolution initiaux seraient alors distribués aléatoirement et la propagation latérale le long des plans (0001) et  $(11\bar{2}0)$  serait obstruée par la nano-rugosité de la surface.

Ce dernier point portant sur les effets de la rugosité serait à développer, notamment en considérant que des macro-marches parallèles ont été observées au niveau des fonds de gravure RIE de l'échantillon patterné (cf. section V.1). La gravure RIE est en effet connue pour altérer la surface, en causant sa rugosification plutôt que son lissage. Une étude plus étayée de l'utilisation d'un substrat patterné en considérant cette nouvelle perspective nous a donc semblé intéressante. Cependant, au vu des problèmes d'étalement du liquide et du piégeage de bulles de gaz évoqué précédemment sur ce type d'échantillon, l'approche a été modifiée en utilisant une résine négative, afin de générer une surface potentiellement plus adaptée au procédé.



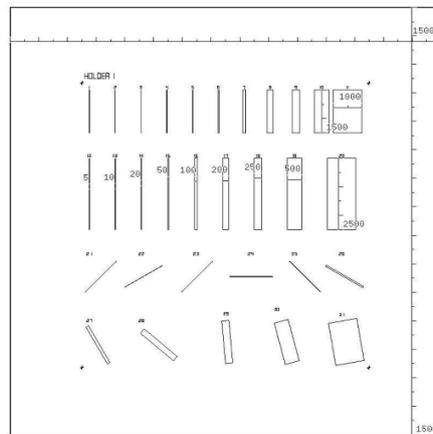
**Figure 5.14** Illustration schématique du mécanisme proposé pour expliquer l'évolution au cours du temps de la structuration de surface des couches épitaxiales traitées. La surface initiale est dessinée de manière ondulée pour représenter la morphologie de la couche épitaxiale de départ, composée de micro-marches (elles-mêmes composées de plusieurs bicouches Si-C, représentées par les formes rectangulaires allongées). Le schéma est accompagné de scans AFM ( $50 \times 50 \mu\text{m}^2$  et  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ ) et de leurs profils transversaux mesurés sur les surfaces épitaxiales traitées avec  $E_{\text{liq}} = 30 \mu\text{m}$ ,  $T = 1550 \text{ }^\circ\text{C}$  et à  $t = 0 \text{ min}$ ,  $t = 30 \text{ min}$  et  $t = 60 \text{ min}$  (de haut en bas).

#### V.4 Structuration sur des couches épitaxiales patternées en mesa

L'emploi d'une résine négative permet de fabriquer les motifs inverses de ceux obtenus avec une résine positive, c'est-à-dire des motifs de type "mesa", avec une altitude positive par rapport au reste de la surface, et non pas creusés. Ce type de surface pourrait être moins enclin à causer un piégeage du gaz et/ou à gêner l'étalement du liquide. De plus, nous avons supposé qu'en jouant sur les dimensions latérales de ces mesas, un effet de confinement pourrait potentiellement conduire à l'élimination de toutes les marches (micro ou macro) sur une mesa complète. Un tel phénomène pourrait ouvrir une possibilité d'agrandissement des zones sans

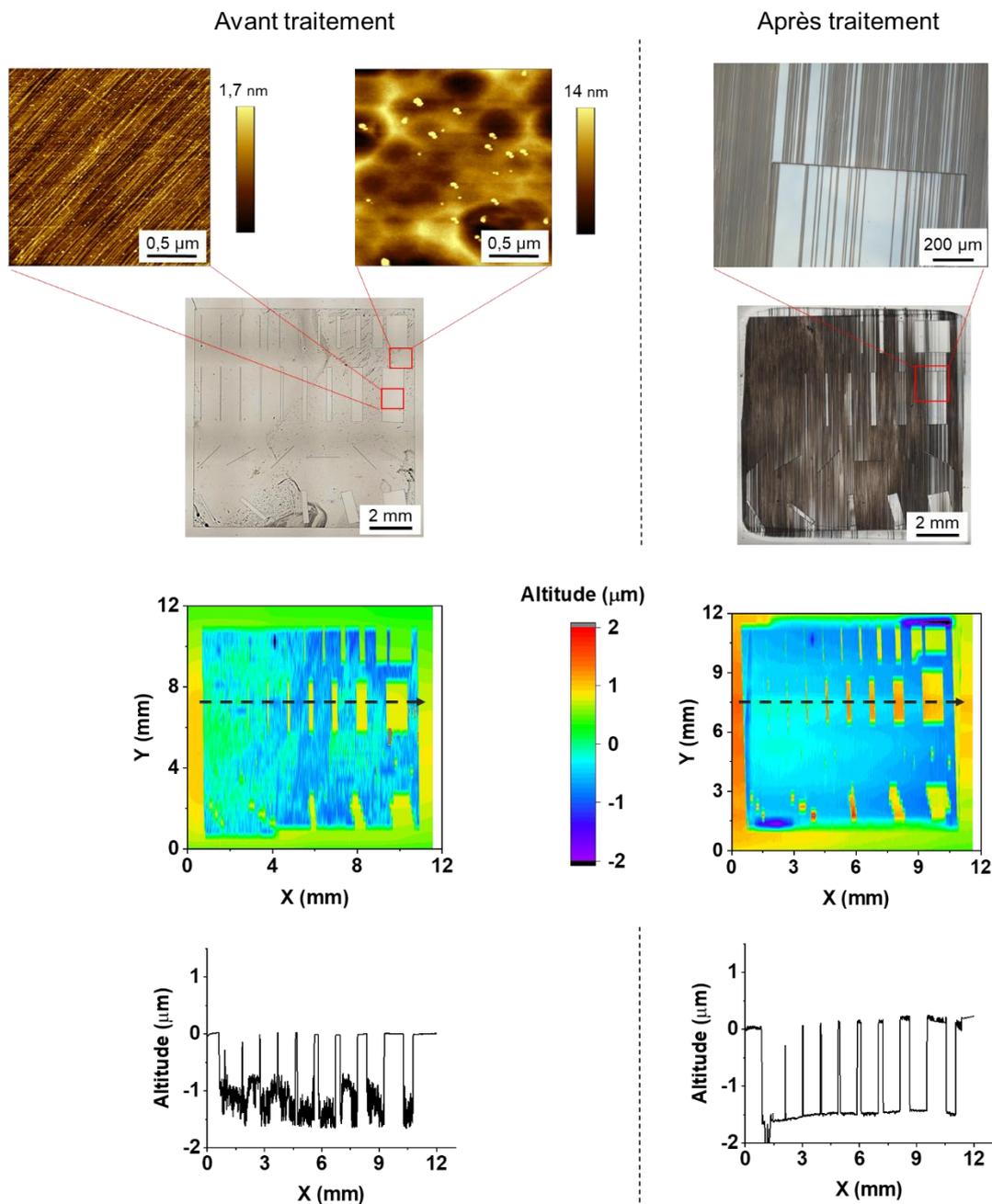
marches, rendant ainsi plus envisageable la fabrication de MOS sur une surface dénuée de marches.

De la même manière que pour les échantillons patternés en creux, les échantillons patternés en mesas ont été préparés à l'Institut Paul Scherrer, en utilisant le masque représenté **figure 5.15** qui permet de traiter une surface de  $1 \times 1 \text{ cm}^2$ . Les substrats de 4H-SiC utilisés présentaient initialement en surface une couche épitaxiale de  $10 \text{ }\mu\text{m}$  d'épaisseur et de type n- ( $N_D = 4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ). Le schéma du masque montre que les mesas résultantes (toutes de forme rectangulaire) peuvent avoir des dimensions et des orientations très diverses, ce qui permet d'explorer un maximum de configurations en utilisant un seul échantillon. La surface a été gravée de  $\sim 1,7 \text{ }\mu\text{m}$ , générant ainsi des mesas de cette même hauteur.



**Figure 5.15** Schéma du masque utilisé pour la préparation de surfaces patternées de type mesa.

Un traitement de structuration standard ( $E_{liq} = 30 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $T = 1550 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $t = 30 \text{ min}$ ) a été réalisé sur l'une des surfaces ainsi obtenues, là encore positionnée en SiC-bottom de l'empilement. Les caractérisations réalisées sur cet échantillon, avant et après traitement de structuration, sont montrées en **figure 5.16**. Avant de décrire ces résultats plus en détail, on précisera que les marches sont cette fois-ci parallèles à l'orientation des mesas, contrairement au cas précédent où les marches étaient perpendiculaires aux motifs (cf. **figure 5.2**). Cette orientation différente est due au fait que les substrats traités étaient déjà découpés en carré au moment de leur traitement par photolithographie, et qu'il était donc impossible à ce stade de repérer la direction de désorientation du cristal (ce qui est rendu possible sur des wafers entiers par la présence de méplats en bord de wafer). Cependant, dans l'optique de profiter d'un éventuel effet de confinement latéral pour tenter d'élargir les terrasses, la présente configuration de marches parallèles aux motifs semble plus adaptée.



**Figure 5.16** Caractérisations d'une surface SiC-bottom préalablement patternée en mesas, avant et après traitement de structuration ( $E_{liq} = 30 \mu\text{m}$ ,  $T = 1550 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $t = 30 \text{ min}$ ).

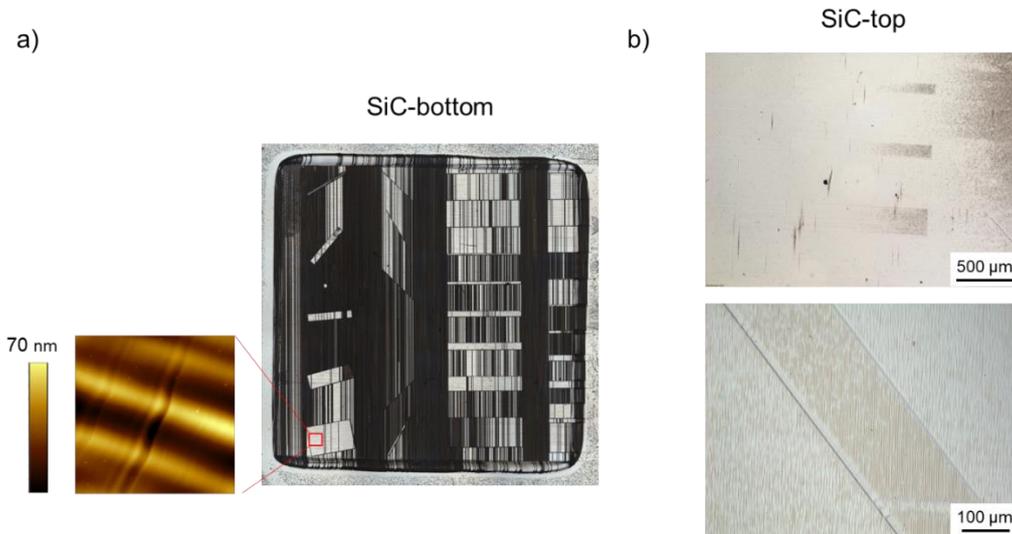
En première observation, on n'observe plus de zone circulaire attribuée au piégeage de gaz. Ensuite, les cartographies 3D montrent que les mesas sont toujours présentes après structuration, et sont *a priori* restées inchangées : en effet, les profils d'altitude ne révèlent aucune différence significative au regard des dimensions des mesas (hauteur, longueur et

largeur), qui conservent une altitude moyenne similaire à l'altitude mesurée en dehors de la zone de mouillage. En considérant le fait que l'échantillon était en position bottom de l'empilement au cours du traitement, et qu'il a donc subi une dissolution sur une épaisseur de  $\sim 0,75 \mu\text{m}$  (avec une vitesse de  $1,5 \mu\text{m h}^{-1}$  d'après les résultats présentés en section III.3), cette dissolution semble avoir eu lieu de manière isotrope. Du moins, une éventuelle anisotropie de cette dissolution paraît négligeable.

De manière intéressante, une importante diminution de la rugosité sur les zones localisées entre les mesas (fond de gravure RIE) peut être observée à la suite du traitement, en lien avec l'apparition de macro-marches parallèles très étendues. Le sommet des mesas est également reconstruit en macro-marches, mais cette reconstruction n'est pas aussi avancée qu'entre les mesas : on y observe encore de larges zones sans macro-marches.

Ainsi, cette dernière expérience confirme le résultat présenté en début de chapitre au sujet de la formation de marches parallèles dans les fonds de gravure RIE observée à la suite du traitement de structuration. Ces résultats semblent toutefois être en désaccord avec l'hypothèse formulée en section V.3 selon laquelle la surface initiale devrait présenter une morphologie allongée orientée pour initier la formation des macro-marches parallèles au cours de la structuration. Le phénomène semble donc plus complexe.

Une exploitation plus approfondie des expériences conduites sur les échantillons "mesa" peut permettre de mieux appréhender les phénomènes mis en jeu. Par exemple, pour des mêmes motifs de mesas rectangulaires dont la longueur est cette fois-ci perpendiculaire aux marches, les mesas semblent faire obstacle à la propagation latérale des macro-marches (**figure 5.17 a**). Ces dernières ne traversent que rarement les mesas. La densité de macro-marches dans les zones de fond de gravure semble beaucoup moins élevée lorsque les mesas font obstacle. Cependant, cet effet d'obstacle paraît dépendre de l'orientation des mesas dans le plan, et donc de l'angle que ces mesas forment avec la direction de propagation latérale des marches. Certaines de ces observations étaient déjà notables en **figure 5.16**, mais de manière moins évidente. Enfin, les zones qui n'ont pas été structurées en macro-marches (localisées sur les mesas ou en dehors) présentent des ondulations marquées perpendiculaires aux marches, ce qui n'est pas observé dans le cas de surfaces épitaxiales classiques (non gravées).



**Figure 5.17** a) Surface initialement patternnée en mesas et traitée en bottom de l'empilement, dans les mêmes conditions qu'en **figure 5.16** mais avec des mesas gravées perpendiculairement. Le zoom sur une mesa correspond à un scan AFM de 50x50 µm<sup>2</sup>. b) Morphologie obtenue sur le substrat SiC-top de cet empilement (non patternné initialement par photolithographie).

De manière encore plus surprenante, le SiC-top (qui correspond ici à un substrat standard, non gravé par photolithographie) est également affecté par le patterning du SiC-bottom qui lui faisait face dans l'empilement au cours du traitement (**figure 5.17 b**). Les contours de certains motifs peuvent être aisément devinés, avec une orientation similaire au SiC-bottom, comme une empreinte miroir. Un examen poussé en microscopie optique au plus fort grossissement et en profilométrie mécanique n'a pas permis de mettre en évidence une différence d'altitude de part et d'autre de ces motifs. En revanche, la morphologie des macro-marches est différente d'une zone à l'autre, avec une coupure de la continuité morphologique délimitée par ces motifs. Cette dernière observation suggère qu'un transport assez direct (voir directionnel) aurait lieu du bottom vers le top en raison de la faible épaisseur de liquide (30 µm). De légères variations locales de la vitesse de dissolution du SiC-bottom (sur les flancs des mesas par exemple) pourraient directement impacter le mécanisme de croissance sur la surface se trouvant juste au-dessus.

### V.5 Limites du procédé de structuration en marches parallèles

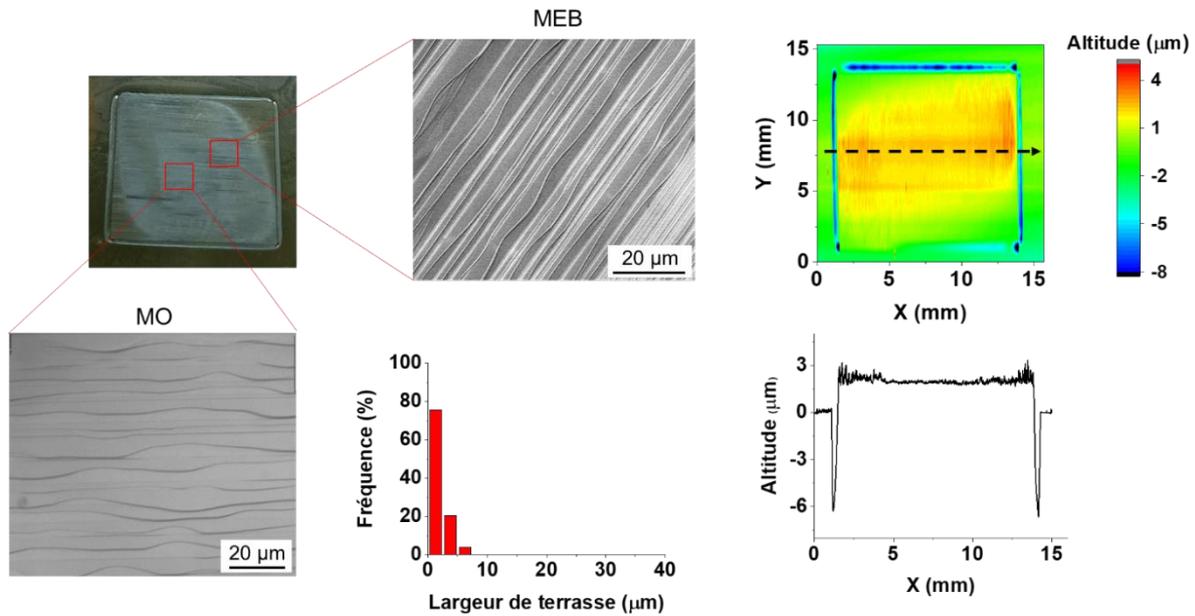
Ayant défini des conditions permettant d'obtenir une reconstruction de surfaces monocristallines de 4H-SiC en macro-marches parallèles de manière reproductible, la section

présente vise à discuter de certaines limites de ce procédé. Cette discussion pourrait permettre de compléter l'ensemble des informations déjà recueillies, en vue d'établir une synthèse explicative du procédé et des mécanismes intervenants.

### V.5.1 Stabilité de la reconstruction au-delà de 2h

A partir de l'ensemble des résultats précédents obtenus sur des substrats non patternés, les meilleures conditions pour obtenir uniquement de "véritables" macro-marches (qui présentent donc des terrasses dénuées de micro-marches) parallèles consistent à utiliser une couche épitaxiale en bottom de l'empilement, avec un traitement de structuration de 2h à 1550 °C et avec 30 µm d'épaisseur de Si. Une légère ondulation des bords de marche avait été remarquée à partir de cette durée (cf. section V.3, **figure 5.10**). Pour déterminer si cette morphologie observée au bout de 2h de traitement reste stable au cours du temps ou si elle continue à évoluer, nous avons réalisé une expérience de structuration de 3h dans ces conditions optimisées. Les résultats obtenus sont montrés en **figure 5.18**. Plusieurs différences sont visibles par rapport à un traitement de 2h : la plus évidente est la perte du caractère parallèle et régulier des macro-marches, dont les bords sont désormais très ondulés et de largeur variable. La distribution des largeurs de terrasse a évolué vers les plus faibles valeurs, avec une majorité < 5 µm. Cette statistique, bien que moins précise ici puisque les marches ne sont pas parallèles, permet de se rendre compte que la tendance des largeurs de terrasse à diminuer avec le temps de traitement (observée en section V.3) est conservée jusqu'à 3h. La cartographie d'altitude 3D semble suggérer l'apparition d'un certain bombage sur la surface. Sur le profil 2D, on note que la zone de la surface ayant été en interaction avec le Si liquide présente une altitude supérieure à celle mesurée en dehors du liquide, ce qui peut s'expliquer par la vitesse d'attaque du SiC par H<sub>2</sub> qui est plus importante que la vitesse de dissolution du SiC par le Si liquide (comme discuté dans le chapitre III), cet écart de vitesse étant d'autant plus marqué que le traitement est long.

En conclusion, la structuration en macro-marches parallèles ne semble pas être stable dans le temps, malgré une vitesse constante de la dissolution de la surface. La durée optimale pour l'obtention d'une surface homogène semble se situer autour de 2h de traitement.



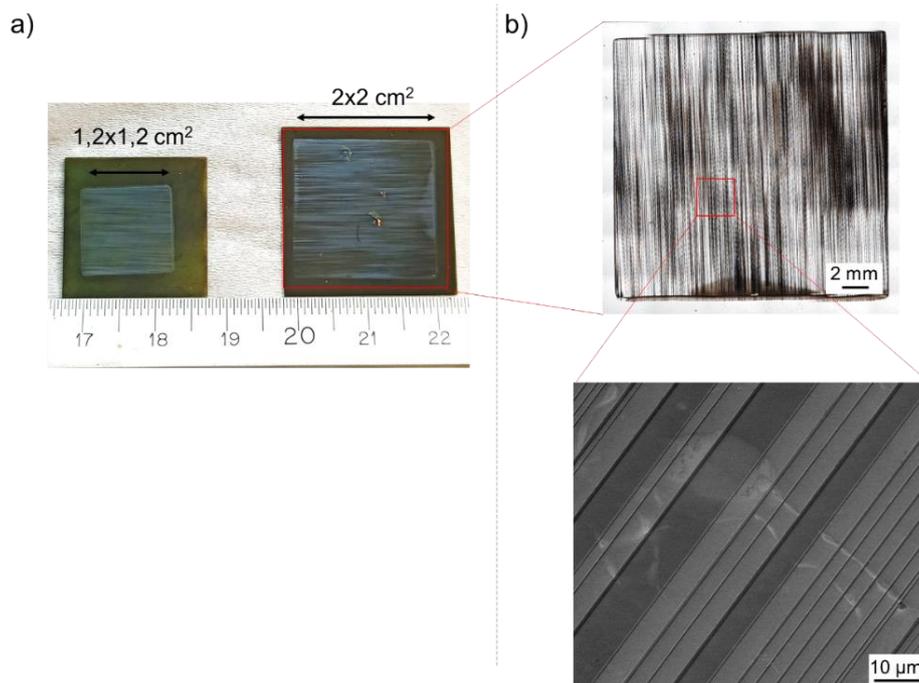
**Figure 5.18** Caractérisations d'une surface SiC-bottom avec couche épitaxiale traitée pendant 3h avec les paramètres  $E_{liq} = 30 \mu\text{m}$  et  $T = 1550 \text{ }^\circ\text{C}$ .

### V.5.2 Augmentation de la surface reconstruite

En se plaçant dans l'optique de l'amélioration des composants MOS, le procédé de structuration retenu ne doit pas constituer une étape trop contraignante à la fabrication de ces composants. Idéalement, la structuration de wafers entiers (100 à 150 mm de diamètre) devrait être rendue possible, afin que les plaques soient plus facilement traitables et ainsi mieux envisager une transposition du procédé à l'échelle industrielle. Compte tenu des dimensions modestes du réacteur disponible au cours de cette thèse, de si grandes surfaces n'ont pas pu être testées. En revanche, il est possible d'agrandir de manière notable la surface structurée et donc de déterminer l'effet d'un tel agrandissement sur les morphologies obtenues. Pour les échantillons présentés jusqu'ici, la zone structurée était de  $1,2 \times 1,2 \text{ cm}^2$  (fixée par la taille du substrat SiC-top qui permet de contrôler l'étalement du liquide) et la dimension du SiC-bottom était de  $2 \times 2 \text{ cm}^2$ . En agrandissement cette dimension du SiC-bottom à  $2,5 \times 2,5 \text{ cm}^2$ , l'utilisation d'un SiC-top de  $2 \times 2 \text{ cm}^2$  a été testée, laissant ainsi quelques millimètres sans contact avec le liquide sur les bords du SiC-bottom afin d'éviter le débordement du liquide sur le suscepteur (cf. section II.3). La taille de la zone reconstruite sera ainsi multipliée par  $\sim 2,7$  par rapport aux échantillons précédents.

Le traitement de structuration avec ces dimensions de substrat a été réalisé après avoir déposé une couche épitaxiale sur le SiC-bottom (de  $2,5 \times 2,5 \text{ cm}^2$ ), et avec les paramètres  $E_{\text{liq}} = 30 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $T = 1550 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $t = 60 \text{ min}$ . Les résultats ainsi obtenus sont montrés en **figure 5.19**. Ces résultats confirment que le liquide s'est bien étalé sur l'ensemble de la surface, entraînant une reconstruction homogène en macro-marches parallèles, de la même manière que pour les plus petites surfaces traitées dans les mêmes conditions. On précisera que les points blancs visibles sur la photographie ne correspondent à rien d'observable sur le MIA réalisé avec le microscope optique : il s'agit de défauts présents sur la face arrière du substrat, qui sont visibles par transparence à travers le cristal.

Aucune différence notable liée à l'agrandissement de la surface de structuration de  $1,44 \text{ cm}^2$  à  $4 \text{ cm}^2$  n'est donc observée. Le procédé ne semble pas être limité par les dimensions du système, du moins dans cette gamme de dimension de surface. La transposition du procédé sur des wafers entiers paraît donc envisageable, et constituerait une perspective expérimentale intéressante.



**Figure 5.19** a) Photographie comparant les dimensions de surfaces épitaxiales SiC-bottom après traitement ( $E_{\text{liq}} = 30 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $T = 1550 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 60 \text{ min}$ ), b) MIA et image MEB de la surface reconstruite sur  $2 \times 2 \text{ cm}^2$ .

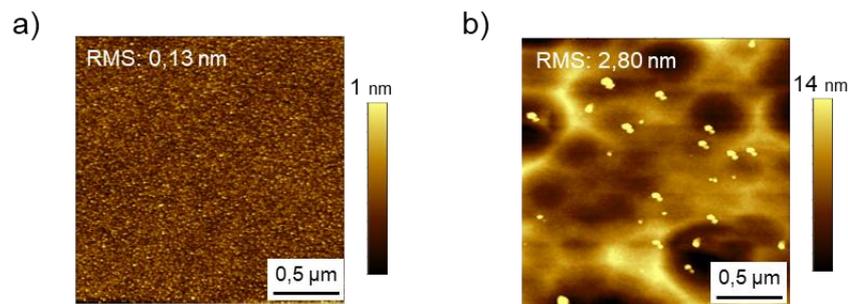
## V.6 Modélisation des mécanismes de structuration

Le **tableau 5.2** rassemble les résultats de l'étude présente jugés les plus pertinents pour déterminer les conditions de formation de macro-marches parallèles. L'objectif est d'essayer d'en extraire une compréhension globale des mécanismes mis en jeu.

**Tableau 5.2** Résultats jugés les plus pertinents pour l'obtention de macro-marches parallèles.

Type de substrat	Observation de macro-marches parallèles			
	Oui	Remarques	Non	Remarques
Substrat standard			X	<ul style="list-style-type: none"> <li>• La surface initiale ne présente pas de microstructure particulière.</li> <li>• Les marches s'entrecroisent dès les 15 premières minutes de réaction de dissolution du SiC.</li> <li>• Après 2h de structuration, le recouvrement des bords de marche s'atténue.</li> </ul>
Substrat repoli par Novasic	X (50%)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• La surface initiale présente des micro-marches allongées mais définies de manière aléatoire.</li> <li>• Lorsque les macro-marches obtenues sont parallèles, elles le sont sur l'ensemble de la surface.</li> </ul>	X (50%)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• La surface initiale présente des micro-marches allongées mais définies de manière aléatoire.</li> <li>• Lorsque les macro-marches obtenues ne sont pas parallèles, c'est sur l'ensemble de la surface.</li> </ul>
Couche épitaxiale	X	<ul style="list-style-type: none"> <li>• La surface initiale présente des micro-marches bien définies.</li> <li>• Après un traitement court, la reconstruction en macro-marches n'est pas totale malgré la dissolution du SiC déjà initiée.</li> <li>• La cinétique de structuration des zones non reconstruites est lente.</li> <li>• A partir d'une certaine durée de traitement, les bords de marche ont tendance à onduler.</li> </ul>		
Substrat patterné (couche épitaxiale+ fond de gravure RIE)	X	<ul style="list-style-type: none"> <li>• La morphologie initiale des fonds de gravure RIE est très rugueuse et désorganisée.</li> <li>• La cinétique de structuration est plus rapide dans les fonds de gravure RIE qu'en surface épitaxiée.</li> <li>• La cinétique de structuration est plus lente sur les mesas, et passe par une phase intermédiaire d'ondulation des micro-marches.</li> <li>• La propagation latérale des macro-marches semble bloquée par un effet d'ombrage des mesas, qui semble dépendre de l'angle que forment les mesas par rapport à l'orientation des macro-marches.</li> </ul>		

De manière évidente, la morphologie initiale de la surface (avant la structuration) joue un rôle prépondérant dans les mécanismes mis en jeu, et conditionne la morphologie finale. Cependant, les résultats observés au niveau des fonds de gravure RIE contredisent l'idée qu'une structure initiale en micro-marches bien définies est nécessaire pour l'obtention de macro-marches parallèles. Pour illustrer ces propos, la **figure 5.20** rappelle les deux cas extrêmes de morphologie initiale : le substrat standard, pour lequel les macro-marches obtenues après traitement ne sont pas parallèles, et le fond de gravure RIE pour lequel les macro-marches obtenues sont parallèles. La différence majeure entre ces deux surfaces qui pourrait impacter le mécanisme de structuration n'est pas nécessairement la valeur de la rugosité, mais plus vraisemblablement la dimension des éléments causant cette rugosité. Sur le fond de gravure RIE, on observe des dépressions qui recouvrent la surface, sur quelques centaines de nm de largeur et plusieurs nm de profondeurs. Ce type de surface pourrait donc permettre de multiplier les points d'attaques privilégiés au cours de la dissolution du SiC.

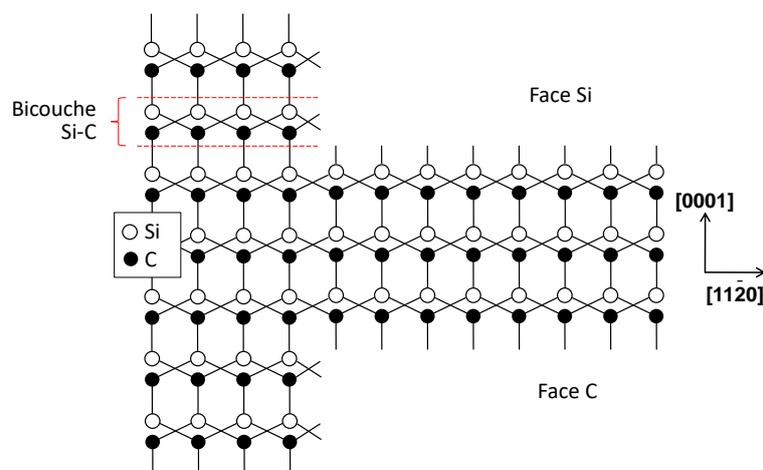


**Figure 5.20** Scans AFM ( $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ ) mesurés a) sur un substrat standard et b) sur un fond de gravure RIE.

L'effet d'ombrage des mesas sur la propagation des macro-marches suggère que cette propagation présente une forte composante latérale. Cela pourrait signifier que le facteur limitant pour cette structuration ne serait pas la propagation latérale (à longue distance), mais qu'il serait plutôt lié à la densité de sites d'attaques privilégiés disponibles pour initier cette propagation. La vitesse de propagation latérale pourrait être tellement élevée qu'une fois la marche initiée, elle traverserait très rapidement toute la zone réactionnelle. L'effet d'ombrage des mesas empêcherait ainsi cette propagation latérale en provenance de différents points de la surface (de part et d'autre de la mesa) et générerait des zones peu sujettes au step-bunching, isolées dans les zones où l'amorce n'a pas eu lieu. Une surface initiale gravée par RIE offrirait donc statistiquement suffisamment de points d'amorçage sur toute sa largeur, permettant un rendement de structuration élevé et rapide. A l'inverse, la surface d'un substrat standard offre

peu de sites d'amorçage et pourrait donc subir une dissolution plus homogène de sa surface, donnant lieu à une structuration uniquement dictée par la vitesse moyenne de recul des marches. Cet effet de moyennage serait moins efficace pour l'uniformisation des bords de marche, comparativement au cas où une forte propagation latérale des marches a lieu.

Enfin, un paramètre qui n'a jusqu'à présent pas été discuté est l'origine du step-bunching en lui-même (quelle que soit la morphologie des bords de marche) au cours de la dissolution du SiC. En dehors des quelques exemples présentés en section I.5.3, le step-bunching survenant au cours de la dissolution du SiC est rarement évoqué dans la littérature, les études sur la dissolution du SiC monocristallin n'étant pas fréquentes. A première vue, nous pourrions simplement évoquer le fait que le mécanisme de dissolution peut s'apparenter à l'inverse du mécanisme de croissance épitaxiale, qui s'opère par incorporation des atomes en bords de marche (faisant donc avancer progressivement chaque marche). Cette incorporation est favorisée sur les bords de marche car les liaisons pendantes y sont plus nombreuses, ce qui stabilise les adatoms en créant plus de liaisons fortes avec la surface. Dans le cas d'une surface de 4H-SiC (0001) désorientée vers la direction  $[11\bar{2}0]$ , le plan (0001) n'offre qu'un seul type liaison pendante, contrairement au bord de marche (**figure 5.21**). Au cours de la dissolution, le mécanisme inverse pourrait se produire : les atomes les moins fortement liés à la surface se détacheraient en premier. Les atomes de Si formant le plan (0001) sont liés au cristal par 3 liaisons, ce qui n'est pas forcément le cas sur les autres types de plans présents en surface et notamment en bord de marche. Ainsi, il semble probable que la dissolution du SiC s'opère plutôt en bord de marche ou en bord de bicouche Si-C. Cette dissolution pourrait donc favoriser la formation de plans (0001), et ainsi la formation et l'élargissement des terrasses.

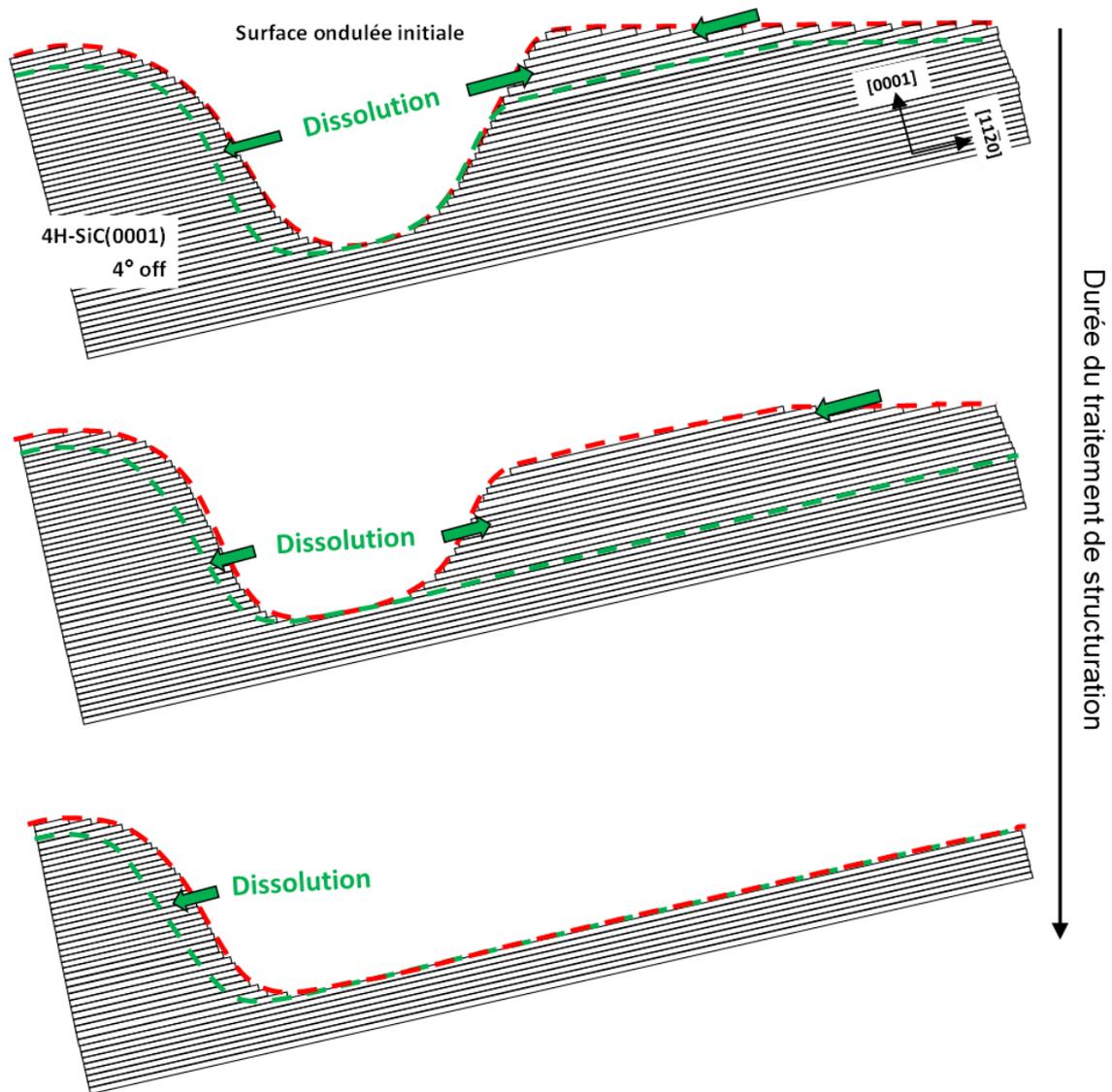


**Figure 5.21** Représentation schématique d'un monocristal de 4H-SiC désorienté vers la direction  $[11\bar{2}0]$ , au niveau d'un bord de marche et pour chaque polarité (faces Si et C).

En prenant en compte ces différents aspects, nous pouvons proposer le modèle phénoménologique résumé en **figure 5.22**, selon lequel une surface désorientée de  $4^\circ$  et présentant des creux ou des ondulations (traitée par RIE ou après épitaxie) serait amenée à se reconstruire en macro-marches parallèles. En partant d'une telle surface, la dissolution du SiC par le Si liquide s'effectuerait préférentiellement sur les bords des bicouches Si-C, aussi bien dans la zone d'ondulation que dans une zone plus plane, et cela dans toutes les directions (parallèles au plan (0001)). Certaines bicouches seraient alors attaquées de plusieurs côtés, ce qui accélérerait leur disparition jusqu'à ne laisser qu'une grande terrasse orientée exactement (0001). Ce processus serait d'autant plus efficace que la densité d'ondulations ou de creux serait importante. Par ce même mécanisme, les terrasses pourraient progresser latéralement et donc s'étendre rapidement, soit en raison de la forme très allongée de l'ondulation initiale (que présentent les surfaces épitaxiales), soit en raison de la grande densité de creux (présents dans les fonds de gravure RIE). On notera cependant que le mécanisme discuté ici ne permet pas d'expliquer l'ondulation des bords de marche observée après 3h de traitement.

Dans le cas où la surface de départ est très lisse, la dissolution se ferait alors de manière homogène et les bords de bicouches Si-C reculeraient de manière identique sur l'ensemble de la surface. Sauf en présence de points d'attaque spécifiques, les larges terrasses (0001) auraient du mal à se former. La propagation latérale de la dissolution ne serait pas aussi rapide que dans les cas précédents (où les surfaces initiales présentaient des micro-marches orientées ou une rugosité importante), en raison de l'absence de ces morphologies favorables à l'accélération du step-bunching. D'après nos observations, c'est lorsque la surface initiale est relativement lisse que des macro-marches très ondulées et qui s'entrecroisent sont obtenues à l'issue du traitement. Il est possible d'en déduire que la plus lente propagation latérale de la dissolution ne permettrait pas d'harmoniser rapidement les bords de marche à longue distance, et conduirait à la formation de macro-marches dont l'interférence latérale n'est pas complémentaire, ce qui donnerait lieu à un aspect de chevauchement des marches.

Pour valider ces modèles, des expériences de traitement de structuration sur des surfaces initiales non patternées mais ayant uniquement subi le procédé RIE-ICP, et présentant ainsi sur leur ensemble la morphologie très rugueuse observée dans les fonds de gravure RIE, doivent être réalisées.



**Figure 5.22** Illustration schématique du mécanisme proposé pour expliquer la formation de macro-marches parallèles à partir d'une surface rugueuse. Chaque rectangle allongé correspond à une bicouche Si-C. Les flèches vertes indiquent le sens de la dissolution conduisant au recul de la surface de la ligne pointillée en rouge vers la ligne pointillée en vert.

### V.7 Conclusion

Des résultats très surprenants et prometteurs obtenus en utilisant des substrats préalablement patternés (en position bottom de l'empilement) ont permis de réorienter l'étude vers l'utilisation de surfaces initiales modifiées. D'une manière qui peut sembler contre-intuitive, les surfaces les plus lisses ne sont pas celles les plus aptes à conduire à la génération d'une reconstruction homogène en macro-marches parallèles. Dans ce chapitre, nous avons démontré que pour conduire à la formation de macro-marches parallèles, la surface doit être initialement structurée, soit via un dépôt de couche épitaxiale, soit par un traitement RIE. Cette préparation de la surface ne semble pas significativement modifier le mécanisme global de dissolution-croissance survenant au sein de l'empilement sandwich (du moins avec 30  $\mu\text{m}$  de Si liquide).

Ainsi, la morphologie obtenue à l'issue d'un traitement de 2h sur une couche épitaxiale est celle qui se rapproche le plus de notre objectif initial, présentant des macro-marches parallèles et régulières sur l'ensemble de la surface, avec une largeur de terrasse moyenne de 4-5  $\mu\text{m}$  et résultant uniquement d'une dissolution du SiC. Au-delà de 2h de traitement, les bords de marche commencent à onduler. Une augmentation de la largeur moyenne des terrasses ne semble donc pas réalisable dans ces conditions. En revanche, le procédé de structuration sandwich s'est avéré très adapté pour réaliser une augmentation des dimensions de la surface traitée (jusqu'à 4  $\text{cm}^2$ ).

En rassemblant certaines observations faites sur les différents échantillons élaborés au cours de cette thèse, nous avons proposé un mécanisme phénoménologique de la reconstruction en macro-marches parallèles à partir de surfaces présentant une morphologie initiale particulière. Ce mécanisme mériterait d'être complété en se basant sur des valeurs plus quantitatives, en procédant par exemple à des calculs portant sur la minimisation de l'énergie de surface. Enfin, ce modèle ne permet pas d'expliquer l'ondulation des bords de marche observée à partir d'une certaine durée de traitement sur les couches épitaxiales.



## **Chapitre VI : Caractérisation électrique des surfaces structurées**



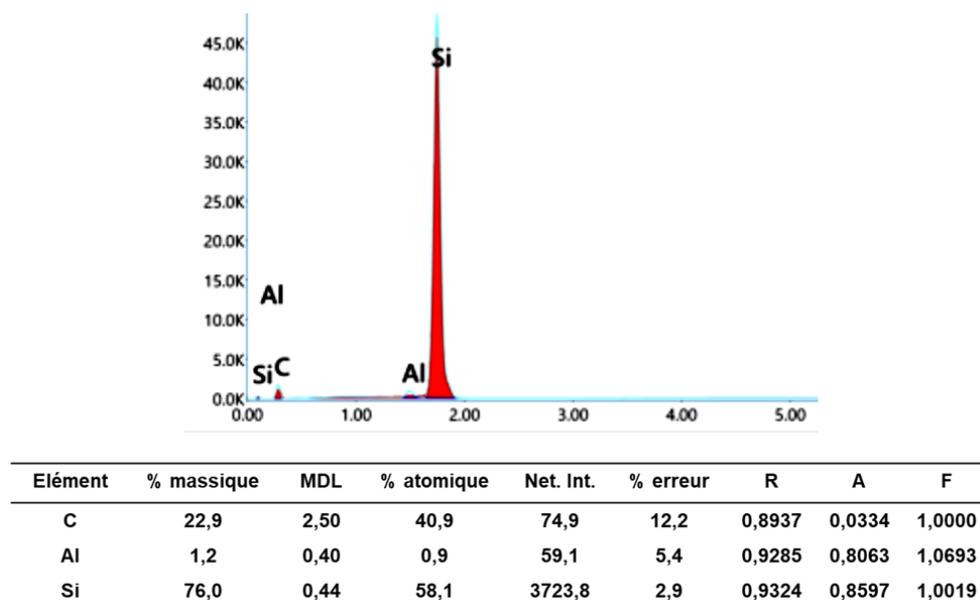
L'objectif principal de cette thèse était essentiellement orienté sur un aspect « matériau », centré sur l'obtention d'une morphologie de surface présentant des macro-marches parallèles et régulières résultant d'un step-bunching. La motivation initiale reste la fabrication de composants de type MOSFET sur ces surfaces reconstruites, afin de mieux comprendre les effets d'une telle morphologie sur la qualité de l'interface SiC/SiO<sub>2</sub> et sur la performance du dispositif. Comme mentionné en début de chapitre I, les tests étaient initialement censés être réalisés en partenariat avec les collaborateurs Suisses du projet ANR RiseMOS, des laboratoires PSI et ETH Zürich. Le retrait du partenaire principal de PSI au début du projet a considérablement modifié la chaîne d'interactions entre les collaborateurs, conduisant à une reconsidération des objectifs du projet en réduisant les parts de processing et de caractérisation électrique. Par conséquent, nous n'avons pas eu la possibilité d'obtenir la fabrication de vrais composants électroniques sur nos échantillons et leur évaluation électrique.

Toutefois, des collaborateurs qui se sont montrés intéressés par nos échantillons ont pu réaliser quelques structures tests sur nos surfaces. Nous présenterons dans ce chapitre des résultats préliminaires obtenus sur nos échantillons structurés, en collaboration avec l'ETHZ et le laboratoire CRISMAT de Caen. La section VI.1 portant sur des mesures effectuées sur des diodes Schottky et des condensateurs MOS reporte des résultats obtenus par Natalija Für au cours de son stage de Bachelor à l'ETHZ (réalisé entre fin 2021 et début 2022) [143]. La section VI.2 présente des mesures SSRM (« scanning spreading resistance microscopy ») effectuées par Abdelhaq Boumaarouf au CRISMAT dans le cadre de ses travaux de thèse, sous la direction de Rosine Coq Germanicus. Nous n'avons pas directement participé à l'obtention de ces résultats, mais avons régulièrement échangé avec ces collaborateurs sur les détails techniques de leurs mesures, ainsi que sur les interprétations de leurs résultats.

### VI.1 Tests de composants électroniques fabriqués sur des surfaces structurées

Pour les échantillons utilisés dans cette étude, les structurations de surface en macro-marches ont été effectuées sur des couches épitaxiales (4H-SiC 4° off face Si), avec un dopage de type n ( $N_D = 4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ). Pour le traitement de structuration, ces substrats ont systématiquement été placés en position SiC-bottom de l'empilement (position sur laquelle seule une dissolution du substrat a lieu, comme nous l'avons démontré dans les précédents chapitres), afin de ne pas générer une nouvelle couche épitaxiale de dopage non contrôlé en surface du substrat. Pour des

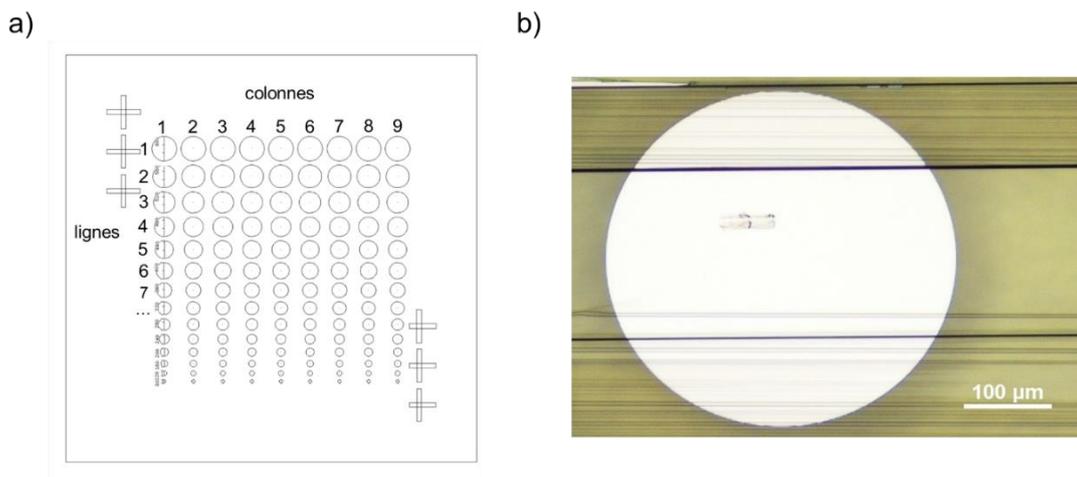
raisons liées à l'avancement de la présente thèse au moment où ces échantillons ont été envisagés, les traitements de structuration ont été effectués avec une phase liquide Al-Si, et ne présentent donc pas des morphologies optimales au regard de l'objectif visé. Ces mesures constituent cependant des résultats préliminaires de l'impact des macro-marches sur les performances de certains dispositifs électroniques, en comparaison avec ceux fabriqués sur des surfaces épitaxiales standard (donc composées de micro-marches uniquement). Les deux composants tests étudiés sont des diodes Schottky (SBD) et des condensateurs MOS (MOSCAP), fabriqués à l'ETHZ. Préalablement à leur fabrication, la surface d'un des échantillons a été analysée chimiquement par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX), afin de vérifier l'absence d'un éventuel excès d'Al en surface, qui pourrait résulter du traitement avec la phase liquide Al-Si et de son attaque chimique. Les résultats ont montré que la composition de la surface traitée est proche de la stœchiométrie 1:1 du SiC (bien qu'elle soit légèrement riche en Si), et avec moins de 1 at% Al (**figure 6.1**), ce qui ne devrait pas nuire à la fabrication des composants.



**Figure 6.1** Analyse EDX d'une surface épitaxiale de 4H-SiC reconstruite en macro-marches via un traitement sandwich avec une phase liquide Al-Si (tension d'accélération : 15 keV).

Pour les deux types de dispositifs, des configurations circulaires ont été utilisées, avec différents diamètres de contacts allant de 80 à 600  $\mu\text{m}$  (**figure 6.2 a**). Au vu des largeurs maximales des terrasses présentes sur les échantillons considérés, chaque composant recouvre donc dans tous les cas des zones comportant plusieurs macro-marches, et non pas une terrasse seule (**figure 6.2**

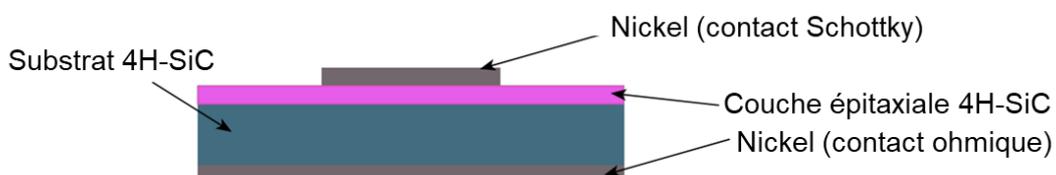
b)). Enfin, il est important de rappeler que l'utilisation d'alliages Al-Si n'est pas idéale pour la reconstruction de surface au vu des résultats présentés dans les précédents chapitres, les surfaces obtenues présentant de grandes zones n'ayant pas été sujettes au step-bunching. Ainsi, la zone d'apparence lisse de plus de 100  $\mu\text{m}$  de largeur localisée au centre de l'image ne correspond probablement pas à une seule terrasse, mais plutôt à une zone n'ayant pas subi de reconstruction, et dont la morphologie serait donc composée de micro-marches non visibles en microscopie optique.



**Figure 6.2** a) Schéma du masque utilisé pour la fabrication des diodes Schottky et des condensateurs MOS, avec des contacts de différentes tailles. Le diamètre des contacts diminue de 40  $\mu\text{m}$  par ligne (de haut en bas, de 600 à 80  $\mu\text{m}$ ). b) Exemple de zone sur laquelle les contacts ont été effectués, observée en microscopie optique.

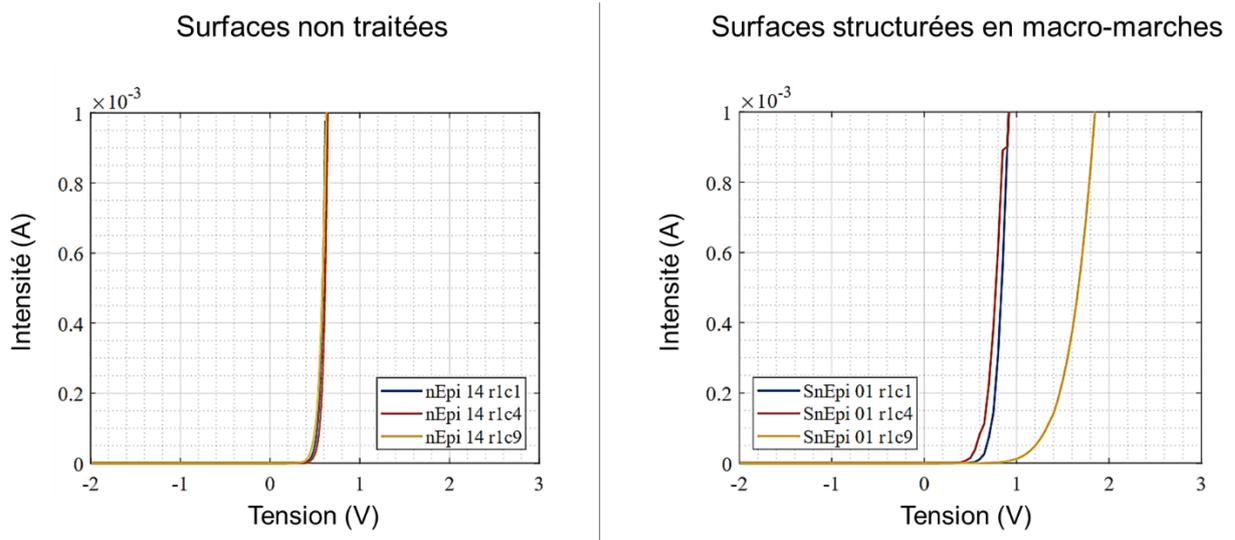
### VI.1.1 Diodes Schottky

Un schéma de la structure des diodes Schottky utilisée dans ces travaux est représenté en **figure 6.3**. Signalons que le contact en face arrière à base de Ni est de type ohmique, ayant subi un recuit rapide à 1000  $^{\circ}\text{C}$  (2 min). Le contact Ni en face avant a été déposé à la suite du recuit, et est donc naturellement de type Schottky.



**Figure 6.3** Schéma de la structure des diodes Schottky fabriquées à l'ETHZ.

Les caractéristiques courant-tension (I-V) de ces diodes Schottky sont représentées en **figure 6.4**. Les résultats obtenus sur les échantillons structurés en macro-marches sont comparés aux résultats obtenus sur une surface brute d'épithaxie (avec trois diodes différentes mais de même diamètre de contact de 600  $\mu\text{m}$  pour chacun des cas). On remarque que dans le cas des surfaces non traitées, les courbes se recouvrent pour les trois dispositifs de même taille, tandis que les courbes présentent une plus grande dispersion dans le cas des surface structurées en macro-marches. Nous pouvons supposer que cette différence est liée à la densité de macro-marches, qui peut significativement varier d'une zone à l'autre des échantillons traités avec les alliages Al-Si.



**Figure 6.4** Courbes I-V mesurées sur des diodes Schottky fabriquées sur des surface non traitées et sur des surfaces structurées en macro-marches (avec un diamètre de contact de 600  $\mu\text{m}$ ). Les termes « r - c- » désignent les différentes positions des contacts utilisés sur le masque (**figure 6.2**) pour fabriquer chaque dispositif (r = ligne, c = colonne).

A partir de ces mesures, certains paramètres inhérents à chaque diode ont été extraits : le facteur d'idéalité ( $n$ , compris entre 1 et 2 et égal à 1 dans le cas d'une diode idéale), la tension de seuil ( $V_{on}$ , soit la tension appliquée aux bornes de la diode à partir de laquelle la diode devient passante) et la hauteur de barrière Schottky ( $\Phi_{b0}$ , qui correspond ici à la différence de potentiel entre le niveau de Fermi du nickel et la bande d'énergie du SiC dans laquelle sont localisés la majorité des porteurs de charge). La procédure utilisée pour ces mesures et la méthode de calcul employée pour l'extraction de ces valeurs sont détaillées en annexe B. Les valeurs extraites à partir des courbes I-V mesurées avec différents diamètres de contact sont rassemblées dans le **tableau 6.1**.

**Tableau 6.1** Comparaison des valeurs de hauteur de barrière Schottky ( $\Phi_{b0}$ ), de tension de seuil ( $V_{on}$ ) et du facteur d'idéalité (n) a) mesurés sur des diodes Schottky avec différents diamètres de contact sur les deux types de surface et b) les moyennes de ces valeurs.

a)

Taille du contact	Ligne/colonne	Surfaces non traitées			Surfaces structurées		
		$V_{on}$	$\phi_{b0}$	n	$V_{on}$	$\phi_{b0}$	n
d = 600 $\mu\text{m}$	1/1	0.54 V	0.93 eV	1.08	1.42 V	1.08 eV	1.03
	1/4	0.56 V	0.87 eV	1.48	1.30 V	0.91 eV	1.21
	1/9	0.53 V	0.82 eV	1.57	2.14 V	1.22 eV	1.13
d = 480 $\mu\text{m}$	4/1	0.54 V	0.82 eV	1.56	1.17 V	0.90 eV	1.25
	4/4	0.58 V	0.89 eV	1.50	1.29 V	0.90 eV	1.28
	4/9	0.56 V	0.86 eV	1.59	2.16 V	1.19 eV	1.23
d = 360 $\mu\text{m}$	7/1	0.53 V	0.78 eV	1.81	1.39 V	0.92 eV	1.22
	7/4	0.60 V	0.80 eV	1.81	1.61 V	0.90 eV	1.33
	7/9	0.60 V	0.81 eV	1.66	2.27 V	1.19 eV	1.25
d = 180 $\mu\text{m}$	12/1	0.74 V	0.75 eV	2.09	1.62 V	0.97 eV	1.17
	12/4	0.79 V	0.75 eV	2.20	1.77 V	0.88 eV	1.41
	12/9	0.76 V	0.74 eV	2.30	2.42 V	1.19 eV	1.29

b)

Type de surface	$\phi_{b0}$	$V_{on}$	n
Non traitée	$0.8 \pm 0.1 \text{ eV}$	$0.6 \pm 0.2 \text{ V}$	$1.7 \pm 0.5$
Structurée	$1.0 \pm 0.2 \text{ eV}$	$1.7 \pm 0.6 \text{ V}$	$1.2 \pm 0.2$

Ces résultats révèlent des écarts significatifs entre les deux types de surfaces pour chacun des paramètres étudiés. C'est notamment le cas du paramètre  $V_{on}$  qui est en moyenne plus de deux fois plus élevé dans le cas des surfaces structurées en macro-marches par rapport aux surfaces non traitées. Les surfaces structurées présentent également des facteurs d'idéalité n systématiquement plus bas (plus proche de 1 donc plus proche des conditions d'une diode idéale) et, par corrélation, des valeurs de  $\Phi_{b0}$  plus élevées. Cependant, ces valeurs de  $\Phi_{b0}$  sont plus faibles que celles communément rapportées dans la littérature, généralement situées entre 1,1 eV et 1,7 eV pour l'emploi du Ni comme contact [144]–[146]. Cette différence pourrait être attribuée à la présence d'une sous-couche d'adhérence en chrome utilisée pour la fabrication des contacts en Ni, la littérature suggérant que le  $\Phi_{b0}$  avec le Cr seul est plus faible qu'avec le Ni [147].

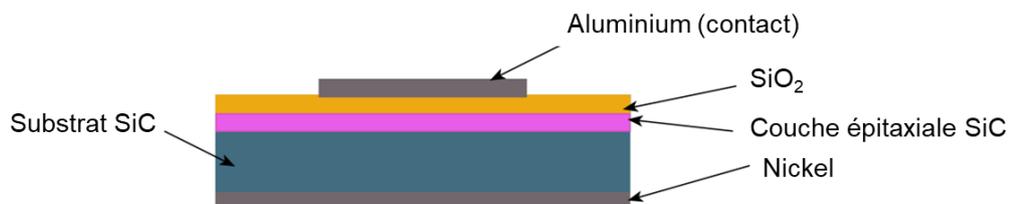
On remarque également une plus grande variabilité des valeurs de  $\Phi_{b0}$  et  $V_{on}$  sur les surfaces structurées. Cela pourrait être relié à l'inhomogénéité de la morphologie de surface sur les échantillons traités avec les alliages Al-Si. Pour le paramètre n, on observe la tendance inverse:

ses valeurs sont plus dispersées dans le cas d'une surface non traitée. En revanche, on remarque que la diminution du diamètre des contacts entraîne une augmentation de la valeur de  $n$  sur les surfaces non traitées, ce qui n'est pas le cas pour les surfaces structurées. La formule permettant de calculer le facteur  $n$  ne faisant pas intervenir la nature de la surface du contact (cf. annexe B), cette évolution est difficile à expliquer.

En conclusion, ces mesures préliminaires réalisées sur des diodes Schottky suggèrent que les surfaces structurées en macro-marches pourraient être bénéfiques pour la performance de ce type de composant, en générant des facteurs d'idéalité plus proche de 1. Ce résultat n'était pas forcément attendu, et des études complémentaires seraient bien sûr nécessaires pour confirmer cette tendance.

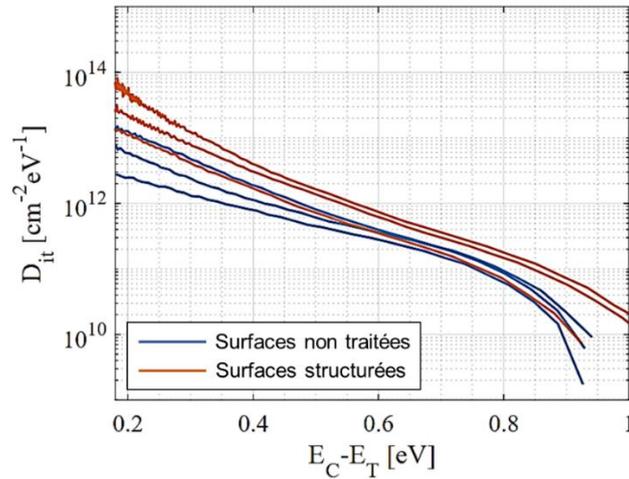
### VI.1.2 Condensateurs MOS

Un schéma de la structure des MOSCAPs utilisés dans ces travaux est représenté en **figure 6.5**. Des mesures de capacitance (C-V) ont été effectuées sur les deux types de surfaces après leur oxydation, cette fois-ci afin d'extraire et de comparer la densité de défauts d'interface ( $D_{it}$ ). Comme énoncé en section I.4, une forte densité de ces défauts à l'interface SiC/SiO<sub>2</sub> est suspectée d'être à l'origine de la faible mobilité de canal dans les dispositifs de type MOS. La procédure utilisée pour ces mesures et la méthode de calcul employée pour l'extraction des valeurs de  $D_{it}$  est consultable en annexe B. Le résultat de ces calculs est représenté **figure 6.6**.



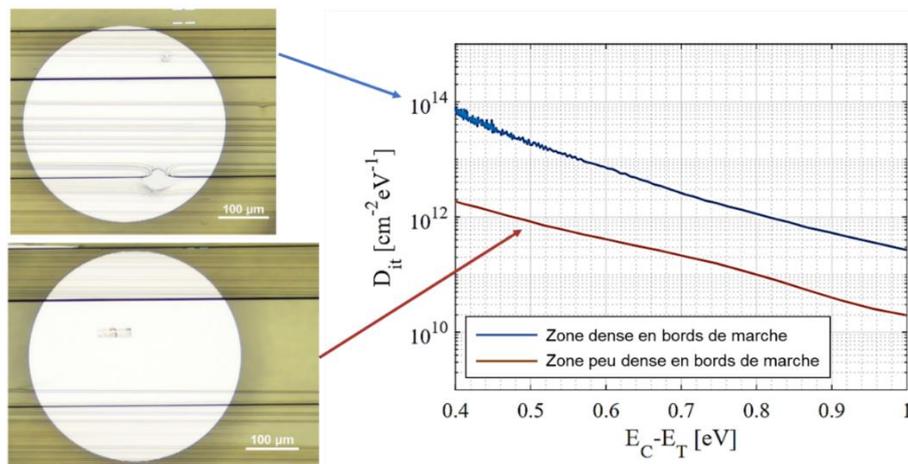
**Figure 6.5** Schéma de la structure des MOSCAPs verticaux fabriqués à l'ETHZ.

Ces résultats indiquent que les surfaces structurées en macro-marches présentent une densité de défauts d'interface nettement plus forte que dans le cas d'une surface non traitée. La présence de macro-marches semble donc ici bien délétère pour le dispositif, ce qui reste cohérent avec l'hypothèse de départ, le contact déposé sur les surfaces structurées couvrant un grand nombre de bords de marche, sur lesquelles une forte densité de défauts est censée être localisée (cf. section I.4).



**Figure 6.6** Distribution énergétique des  $D_{it}$  extraites sur des échantillons non traités ou structurés en macro-marches, avec un diamètre de contact de  $240\ \mu\text{m}$ .  $E_C$  et  $E_T$  correspondent respectivement aux niveaux d'énergie de la bande de conduction et du défaut (trap).

D'autres mesures ont ensuite été effectuées sur différentes zones d'une même surface structurée en macro-marches, en s'intéressant à comparer l'évolution de la densité de défauts en fonction de la densité de bords de marche observables sur la zone couverte par le contact (**figure 6.7**). Ces résultats indiquent que les valeurs de  $D_{it}$  sont largement inférieures (quasiment d'un facteur 100) lorsque le contact du MOS est localisé sur une zone de la surface d'apparence moins dense en bords de marche. Cette tendance peut confirmer l'hypothèse selon laquelle les défauts d'interface sont essentiellement localisés sur les bords de marche, et encourage à poursuivre ces caractérisations en visant notamment la fabrication du dispositif sur une terrasse seule.



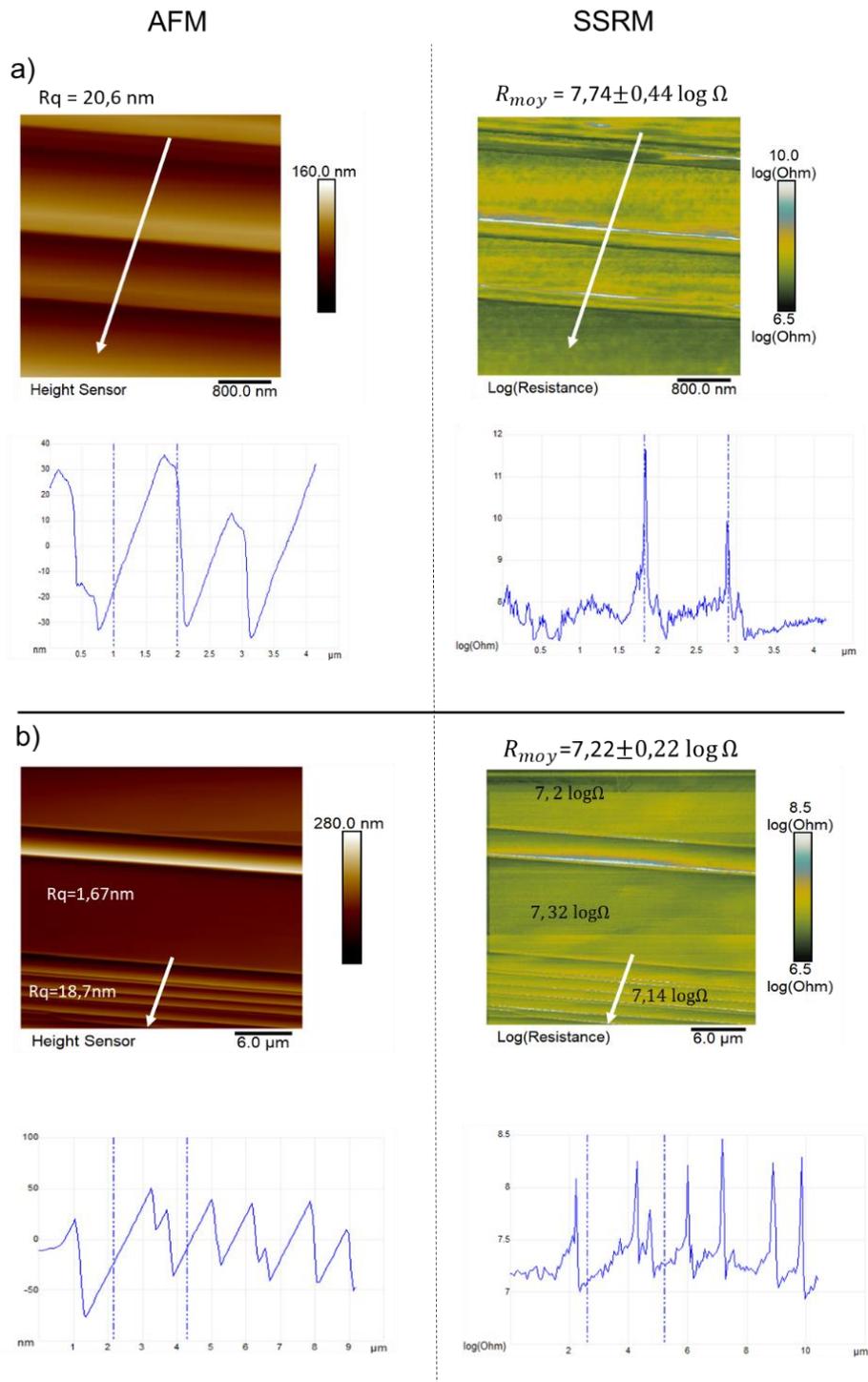
**Figure 6.7** Clichés de microscopie des différentes zones plus ou moins denses en bords de marche d'une surface structurée sur lesquelles les contacts des MOS ont été déposés avec  $d = 400\ \mu\text{m}$  (gauche) et les  $D_{it}$  extraites correspondantes (droite).

### VI.2 Mesures SSRM sur une surface structurée

La technique SSRM est une variante de la SRP (« spreading resistance profiling »), et permet de visualiser la distribution de la résistance électrique à la surface d'un matériau conducteur lors d'un scan AFM. En accord avec les collaborateurs du CRISMAT ayant effectués ces mesures, nous ne détaillerons pas la méthodologie utilisée qui fait partie de leur savoir-faire. De plus, nous ne présenterons qu'une petite partie des résultats obtenus sur ces échantillons par Abdelhaq Boumaarouf, doctorant au CRISMAT.

L'échantillon étudié (4H-SiC 4°off face Si) était composé d'une couche épitaxiale déposée au LMI sur un substrat standard. Le traitement de structuration a été réalisé suivant les conditions  $E_{Si} = 30 \mu\text{m}$  (Si pur),  $T = 1550 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 60 \text{ min}$ . Les conditions ont été choisies pour que toute l'épaisseur de la couche épitaxiale soit dissoute lors de la structuration afin de présenter un matériau SiC step-bunché suffisamment conducteur en surface (dopage n+ du substrat) pour limiter les problèmes de mesures SSRM. Cet échantillon correspond à celui montré précédemment en section V.3, **figure 5.10**.

La **figure 6.8** montre un exemple de scans AFM/SSRM obtenus sur cet échantillon. On notera que les zones présentant de "vraies" terrasses (profils d'altitude en zig-zag) ont été recherchées afin d'analyser les secteurs d'intérêt. Les variations de résistance sur les scans SSRM suivent assez bien les profils des marches, avec de larges zones de résistances assez homogènes (terrasses) et des variations abruptes de résistance (bord de marche). On observe systématiquement la formation de pics de résistance en extrême bord de marche. L'interprétation de ces pics est assez délicate car nécessitant des mesures complémentaires. Ils pourraient être tout aussi bien reliés à un effet de pointe (indépendant de la surface) comme à un réel effet de la résistance électrique de la surface.



**Figure 6.8** Scans AFM et SSRM d'une surface structurée en macro-marches, ainsi que les profils obtenus le long des flèches blanches correspondantes, pour des tailles de scans de a)  $4 \times 4 \mu\text{m}^2$  et b)  $30 \times 30 \mu\text{m}^2$ .

### **VI.3 Conclusion**

Les caractérisations électriques préliminaires de diodes Schottky et MOSCAPs fabriqués sur des surfaces structurées en macro-marches (à partir d'une phase liquide Al-Si, donc non-optimale) ont montré plusieurs effets de leur morphologie particulière sur les propriétés des composants. D'une part, dans le cas d'une diode Schottky, les mesures de courant-tension sont plus dispersées sur les échantillons structurés mais présentent un facteur d'idéalité plus proche de 1 que dans les cas des diodes sur surfaces non structurées. Dans le cas des condensateurs MOS, les mesures C-V ont permis d'extraire des densités de défauts d'interface plus élevées pour des surfaces structurées en macro-marches que pour des surfaces non traitées, avec cependant de fortes disparités selon la zone sur laquelle le contact a été déposé : plus la zone mesurée paraît dense en bords de marche, plus la densité de défauts d'interface est élevée.

D'autre part, l'effet de la morphologie locale sur les propriétés électriques a été sondé par SSRM. Les résultats préliminaires suggèrent une variation de la résistance aux extrémités des marches. Ceci reste cependant à confirmer.

## **Conclusion générale et perspectives**



Cette thèse avait pour objectif de démontrer la faisabilité d'une structuration de surface du 4H-SiC monocristallin (4°off, face Si) en macro-marches parallèles et régulières, afin de pouvoir différencier l'effet des bords de marche et des terrasses sur les propriétés des MOSFETs. La méthode de structuration choisie implique la génération d'une interaction  $\text{Si}_{(\text{liq})}$ -SiC dans une configuration sandwich SiC/Si/SiC, avec des épaisseurs de liquide relativement faibles (30 à 400  $\mu\text{m}$ ). Les résultats ont montré qu'une telle configuration permet non seulement de traiter deux surfaces simultanément, mais aussi de contrôler la zone de traitement via l'étalement homogène du liquide jusqu'aux bords du substrat SiC-top. Dès les premiers essais, des morphologies en macro-marches avec des largeurs de terrasse de quelques micromètres ont été obtenues à la suite de ces traitements, ce qui a validé cette approche. Cependant, des problèmes majeurs restaient encore à résoudre, tels que la non-régularité (absence de parallélisme) des marches ou l'inhomogénéité de la reconstruction. Nous avons alors entamé une étude matériau assez exhaustive afin de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu, et de définir des conditions optimales pour cette structuration. L'objectif étant très appliqué (amélioration des composants de type MOSFETs), nous nous sommes fixé des critères favorisant l'applicabilité potentielle de la méthode à l'échelle industrielle. Ainsi, la structuration de la surface ne devait pas modifier le dopage du 4H-SiC en surface, et devait se faire de manière la plus homogène possible tout en étant transférable à de grandes dimensions.

L'emploi du réacteur CVD à murs froids et fonctionnant sous  $\text{H}_2$  pour réaliser ces expériences s'est avéré pertinent, car il génère naturellement un gradient thermique vertical au sein de l'empilement (confirmé par des simulations thermiques). Ce gradient est à l'origine d'un transport de matière par dissolution du SiC-bottom (chaud) et dépôt sur le SiC-top (froid). Ce transfert de matière est essentiel : en l'absence de gradient thermique (empilement en conditions isothermes) la structuration de la surface ne s'opère pas. Cependant, ce transport peut être fortement perturbé par la convection électromagnétique engendrée par le champ magnétique inhérent au système de chauffage inductif. Cette perturbation est d'autant plus importante à mesure que l'épaisseur de liquide augmente, et est source de fortes inhomogénéités.

Les différentes tentatives réalisées pour modifier le gradient thermique (suscepteur creux, gaz vecteur Ar) ou la contribution électromagnétique (feuille de Ta) n'ont pas apporté de solution viable, tout comme les modifications chimiques du système (alliages Al-Si, ajout de propane dans la phase gazeuse). L'exploration de ces conditions expérimentales alternatives a cependant permis de mieux comprendre les phénomènes mis en jeu dans le sandwich SiC/Si/SiC, nous menant à la conclusion que le système ne pourrait être maîtrisé qu'en limitant l'épaisseur du Si

## Conclusion générale et perspectives

liquide à 30  $\mu\text{m}$ , valeur pour laquelle la convection forcée n'apparaît pas et la structuration est homogène sur l'ensemble de la surface traitée. Afin de ne pas modifier le dopage en surface, nous nous sommes focalisés sur la structuration du SiC-bottom, qui ne présente aucun dépôt.

En utilisant un substrat commercial standard positionné en SiC-bottom, les morphologies obtenues présentent bien des macro-marches, mais qui sont très désordonnées (bords de marche ondulés et se recouvrant) et donc loin du critère de parallélisme recherché. En revanche, lorsque la morphologie initiale de la surface du SiC-bottom est modifiée, que ce soit par un polissage, la présence d'une couche épitaxiale ou une rugosification par gravure RIE, la structuration engendre des marches parallèles. En se basant sur ces différentes observations et l'expérience acquise au cours de ces travaux (notamment sur les échantillons préalablement patternés), nous avons proposé un modèle phénoménologique pouvant expliquer la structuration en macro-marches parallèles à la surface du SiC-bottom. Selon ce modèle, la surface de départ doit présenter une morphologie suffisamment marquée (creux ou ondulations) pour générer une attaque multidirectionnelle des bicouches Si-C jusqu'à la formation de larges terrasses stables orientées (0001), qui se propageraient latéralement et rapidement. Une plus forte rugosité (telle que celle générée par RIE) semble accélérer le processus de structuration, alors qu'une surface trop lisse favoriserait une dissolution homogène de la surface (recul des bicouches Si-C) et diminuerait la composante latérale de cette dissolution. Ainsi, l'emploi de surfaces entièrement rugosifiées par RIE (sans patterning) serait à étudier plus en profondeur pour estimer le bénéfice en termes de cinétique et d'homogénéité de la structuration. Dans nos conditions, les meilleurs résultats en termes de largeur, de régularité et de parallélisme des macro-marches (formées via la seule dissolution partielle du SiC) ont été obtenus sur un substrat SiC-bottom ayant reçu au préalable une couche épitaxiale, et en traitant le sandwich SiC/Si<sub>(30  $\mu\text{m}$ )/SiC à 1550 °C pendant 2h sous atmosphère H<sub>2</sub>. Les largeurs de terrasse maximales observées sont de l'ordre de 4-5  $\mu\text{m}$ , ce qui semble difficilement dépassable dans les conditions explorées. Au-delà de 2h, les bords de marche deviennent instables et ondulent significativement. Un essai d'augmentation jusqu'à 4 cm<sup>2</sup> de la surface traitée avec ce procédé a permis de valider partiellement le critère de transposabilité à plus grande échelle.</sub>

Les caractérisations électriques préliminaires effectuées par les collaborateurs de l'ETHZ ont permis de mettre en évidence l'influence des macro-marches au niveau macroscopique (zones couvrant plusieurs macro-marches) sur des dispositifs assez simples de type MOSCAP et Schottky. La densité de défauts d'interfaces dans les MOSCAPs augmente avec la densité de bords de marche sous le contact, ce qui semble confirmer l'hypothèse initiale de localisation de

ces défauts sur les bords de marche. Les mesures SSRM effectuées au CRISMAT semblent également aller dans ce sens, avec une augmentation de la résistance localisée vers ces bords de marche. Pour les diodes Schottky, cette densité de marches sous le contact entraîne une certaine dispersion des caractéristiques électriques, mais toujours avec des facteurs d'idéalité plus proche de 1 en comparaison avec des surfaces non structurées.

Cette thèse a donc permis d'optimiser un protocole expérimental pour la fabrication contrôlée de surfaces structurées en macro-marches dont les bénéfices potentiels pour certaines applications restent encore à évaluer. Ainsi, pour l'application MOSFET principalement visée, aucun gain ne semble envisageable en termes de  $D_{it}$  si la géométrie du composant n'est pas adaptée à ces nouvelles surfaces. Comme proposé en chapitre I, le passage à un MOSFET latéral pourrait mieux convenir en permettant d'orienter le courant parallèlement aux bords de marche et suffisamment loin de ces bords. Ceci n'est pas forcément trivial, les MOSFETs en 4H-SiC étant quasi exclusivement verticaux. Pour les diodes Schottky, les bénéfices obtenus en termes de facteur d'idéalité sont assez inattendus et laissent entrevoir des améliorations possibles des performances de ces dispositifs avec une surface macro-structurée. Dans les deux cas, l'étude devrait être poursuivie en utilisant les conditions de structuration optimisées, les résultats présents ayant été obtenus sur des surfaces peu homogènes car traitées avec des alliages Al-Si.

Une autre perspective intéressante et radicalement différente pourrait s'ouvrir pour la valorisation de ces surfaces particulières : celle de l'informatique quantique. En effet, des études récentes suggèrent que les centres colorés du SiC, connus pour agir comme émetteurs de photons uniques, seraient plus brillants et plus stables au niveau des bords de marche, en lien probable avec les  $D_{it}$ . Ainsi, une morphologie de surface telle que celle développée au cours de cette thèse, sur laquelle les bords de marche sont facilement différenciables des terrasses, pourrait permettre de mieux étudier et exploiter ces propriétés. De futurs projets axés sur cette perspective sont en cours de développement.

Enfin, la fabrication de ce type de surface structurée en macro-marches parallèles n'ayant jusqu'ici jamais été maîtrisée, elle pourrait être utilisée dans le cadre d'expériences portant sur la croissance épitaxiale : l'hétéro-épitaxie du 3C-SiC pourrait par exemple bénéficier de ces grandes terrasses pour la sélection d'une seule orientation dans le plan et donc l'élimination des macles, qui sinon apparaissent systématiquement. Ce procédé pourrait également s'avérer intéressant pour la croissance homo-épitaxiale du SiC par TSSG, en vue d'améliorer le contrôle du step-bunching ou la conversion de défauts cristallins en cours de croissance.

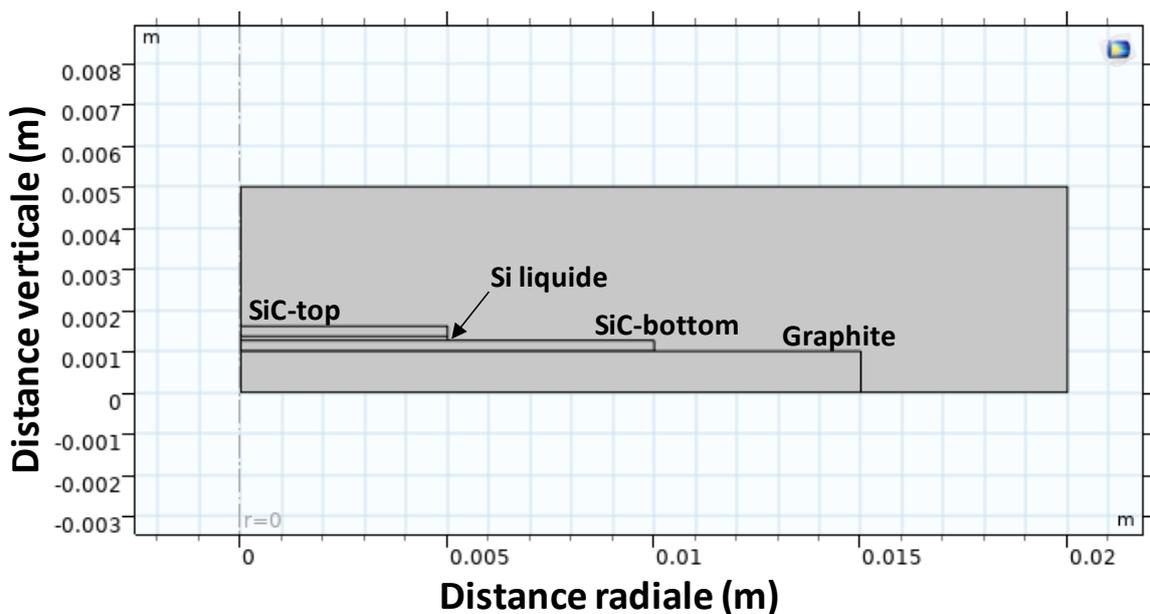


## Annexes

### Annexe A : Simulation thermique d'un empilement graphite/SiC/Si<sub>(liq)</sub>/SiC sous flux d'H<sub>2</sub>

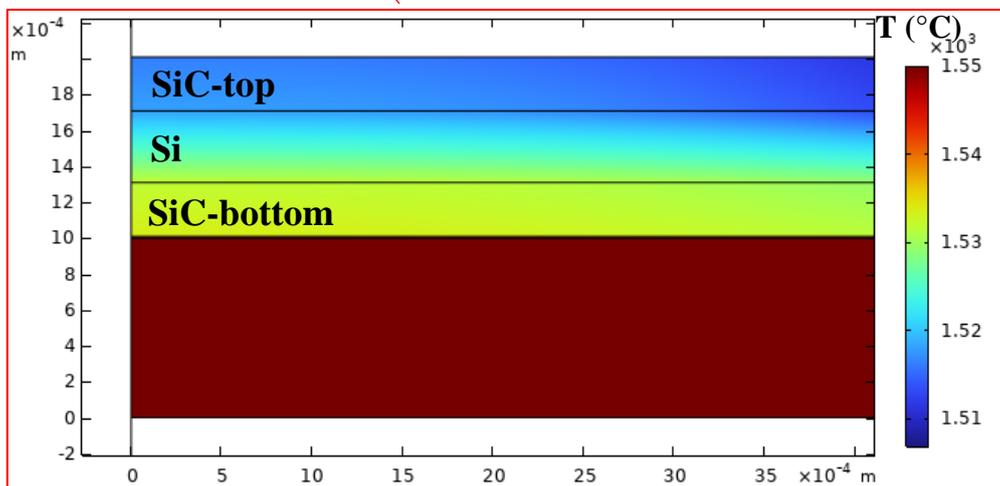
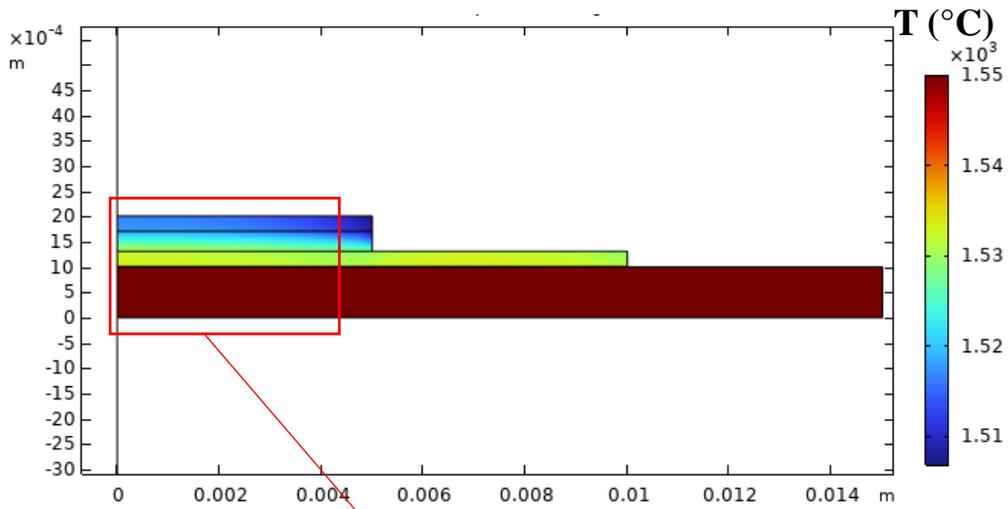
Les calculs ont été effectués au LMI par Bruno Gardiola de l'équipe TMP, avec le logiciel COMSOL Multiphysics v.6.1 en utilisant le module « transferts thermiques ». L'empilement simulé comprend un sandwich SiC/Si<sub>(liq)</sub>/SiC au contact d'un morceau de graphite chauffé (unique source de chaleur) (voir figure ci-dessous). Afin de coller au mieux à la réalité expérimentale, différentes hypothèses ont été formulées :

- Modèle axisymétrique selon  $r = 0$
- Empilement SiC/Si/SiC avec contacts thermiques parfaits (silicium liquide)
- Epaisseurs : SiC = 250  $\mu\text{m}$ , Si variable :  $30 \mu\text{m} \leq \text{Si} \leq 400 \mu\text{m}$
- Graphite chauffé homogènement à 1550°C (unique source de chaleur)
- Chauffage de l'empilement par conduction thermique avec le graphite. Présence d'une résistance thermique entre le graphite et la plaque de SiC-bottom simulée par une rugosité de 15  $\mu\text{m}$ .
- Refroidissement, par le haut de l'empilement, modélisé par la conduction thermique avec le gaz H<sub>2</sub> et par le rayonnement (émissivité de 0,8 pour SiC et 1 pour le graphite). Le bas du graphite n'est pas considéré comme étant au contact du gaz.
- Convection thermique du fluide H<sub>2</sub> pris en compte par un champ de vitesse de -0,1 m s<sup>-1</sup>. Sa conduction thermique a été extrapolée à 1550 °C :  $k = 2 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ .

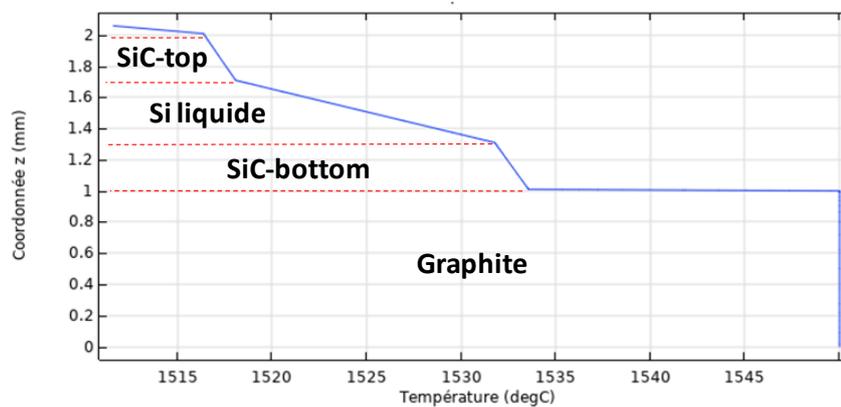


Représentation schématique de l'empilement simulé dans ces calculs

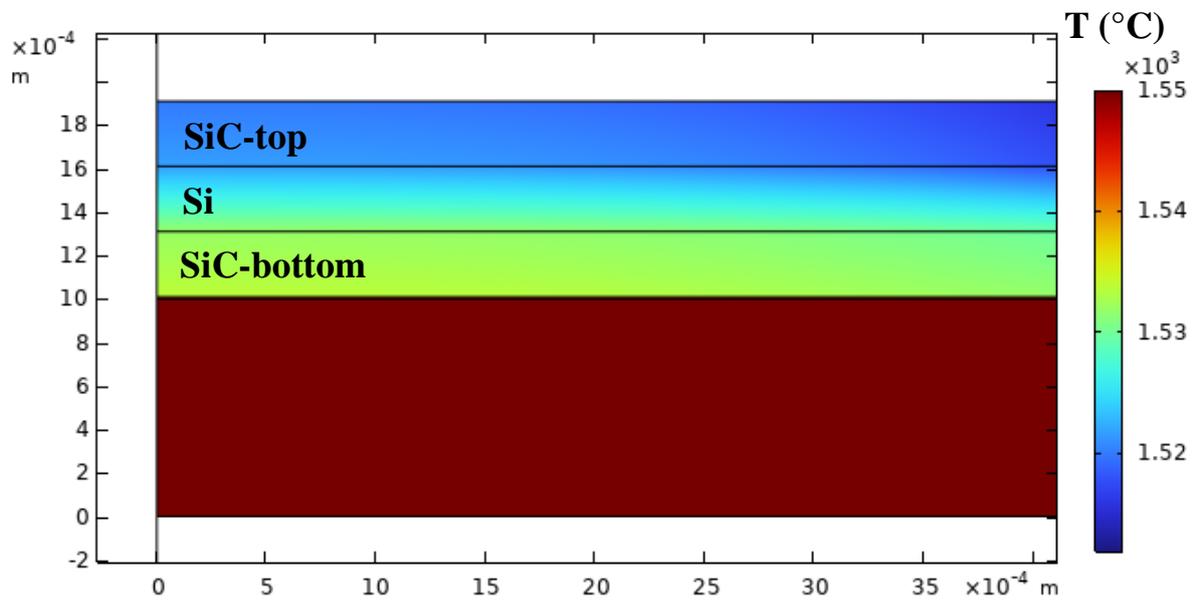
**Epaisseur de Si : 400 μm**



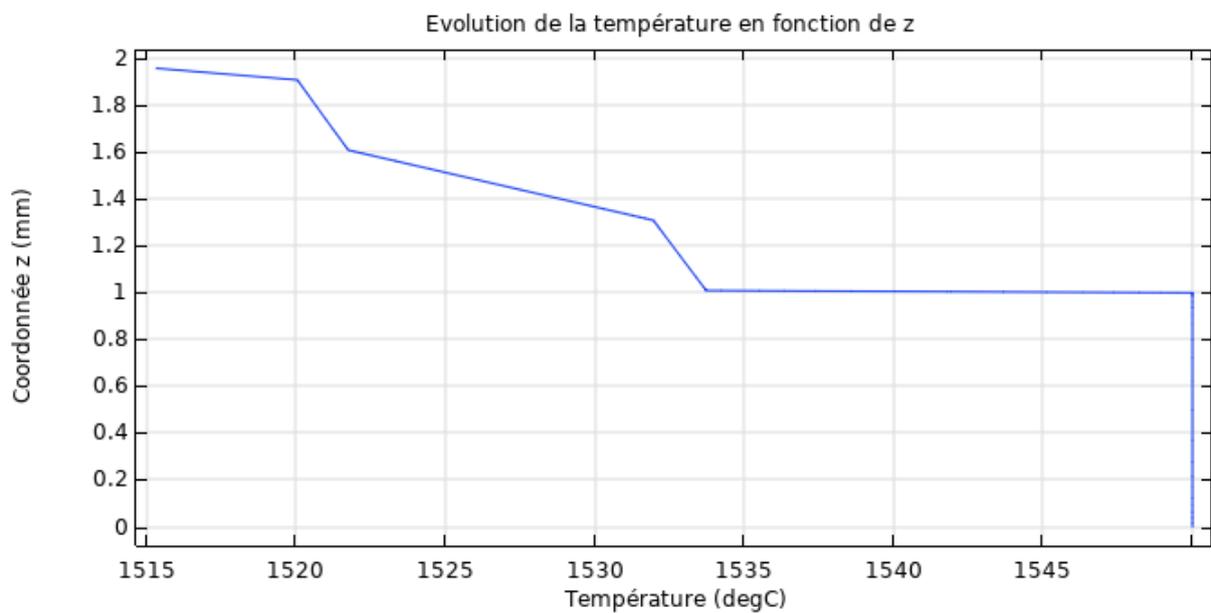
Surface SiC-bottom (haut)	Surface SiC-top (bas)	Gradient thermique dans le Si
1531,8 °C	1518,1 °C	342,5 °C cm <sup>-1</sup>



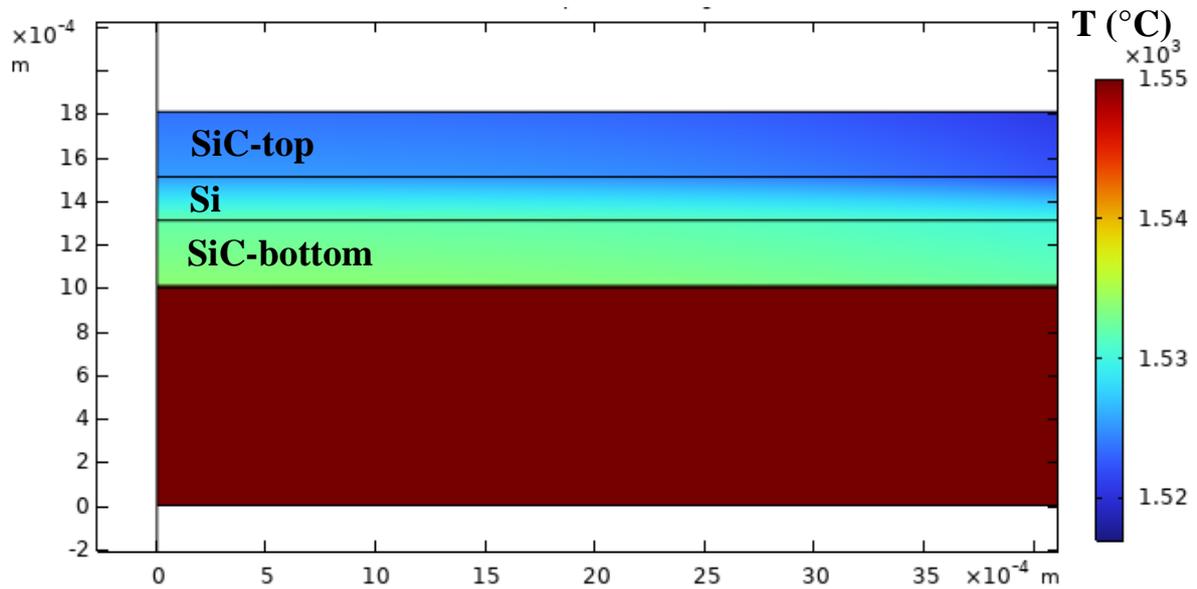
Evolution de la température le long de l'axe vertical au centre de l'empilement.

**Epaisseur de Si : 300  $\mu\text{m}$** 

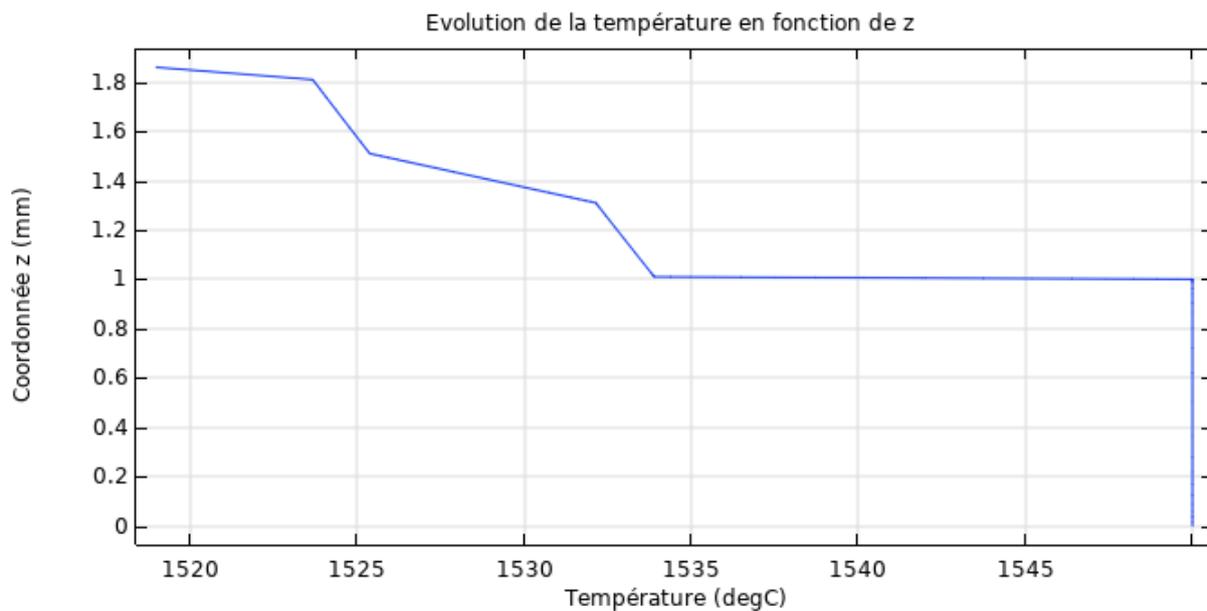
Surface bottom-SiC (haut)	Surface top-SiC (bas)	Gradient thermique dans le Si
1532,0 °C	1521,8 °C	340,0 °C $\text{cm}^{-1}$



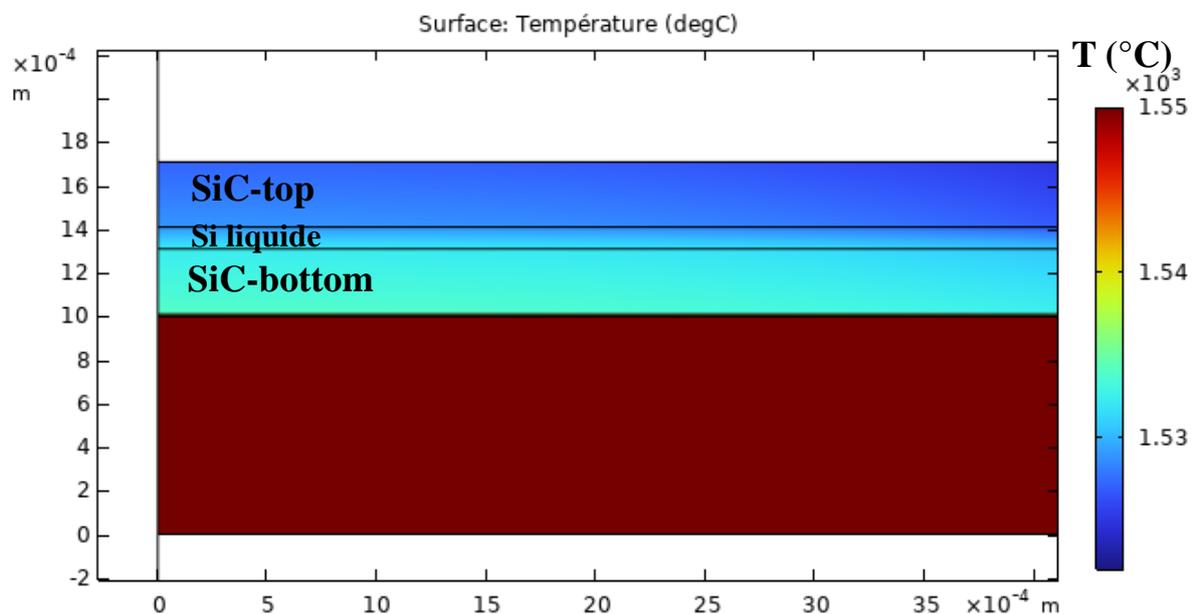
**Epaisseur de Si : 200  $\mu\text{m}$**



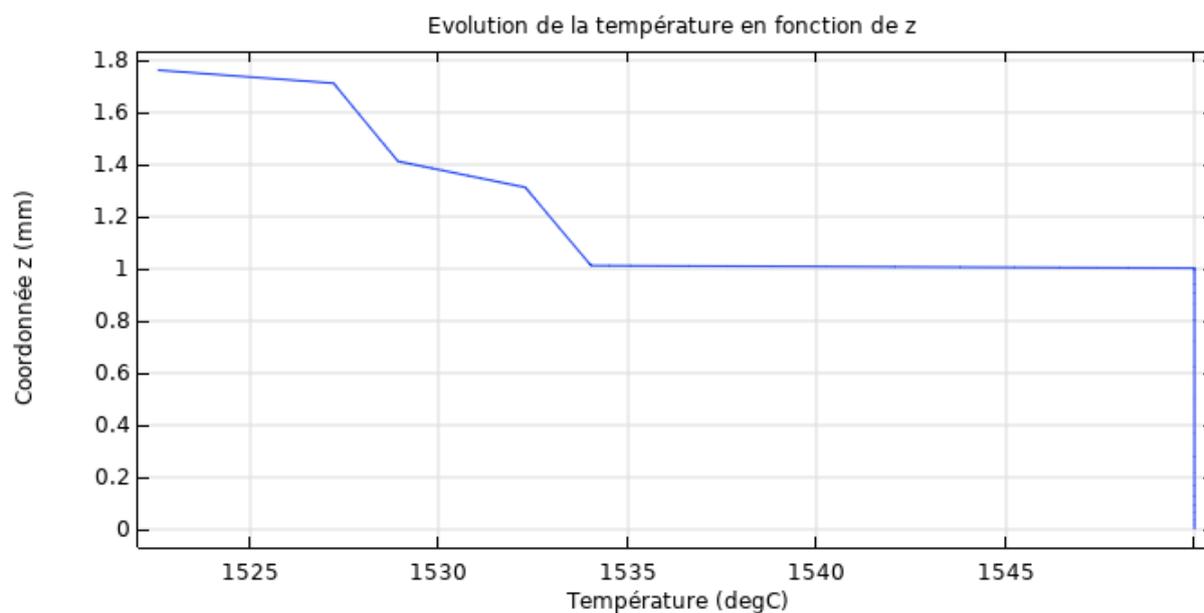
Surface bottom-SiC (haut)	Surface top-SiC (bas)	Gradient thermique dans le Si
1532,1 °C	1525,4 °C	335,0 °C cm <sup>-1</sup>



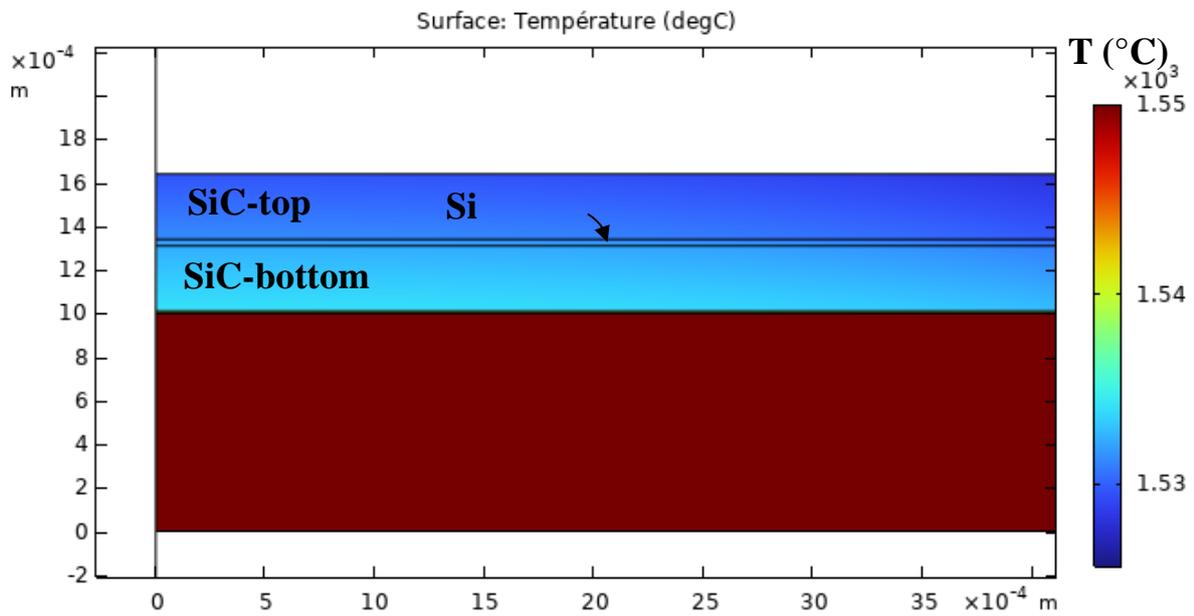
**Epaisseur de Si : 100  $\mu\text{m}$**



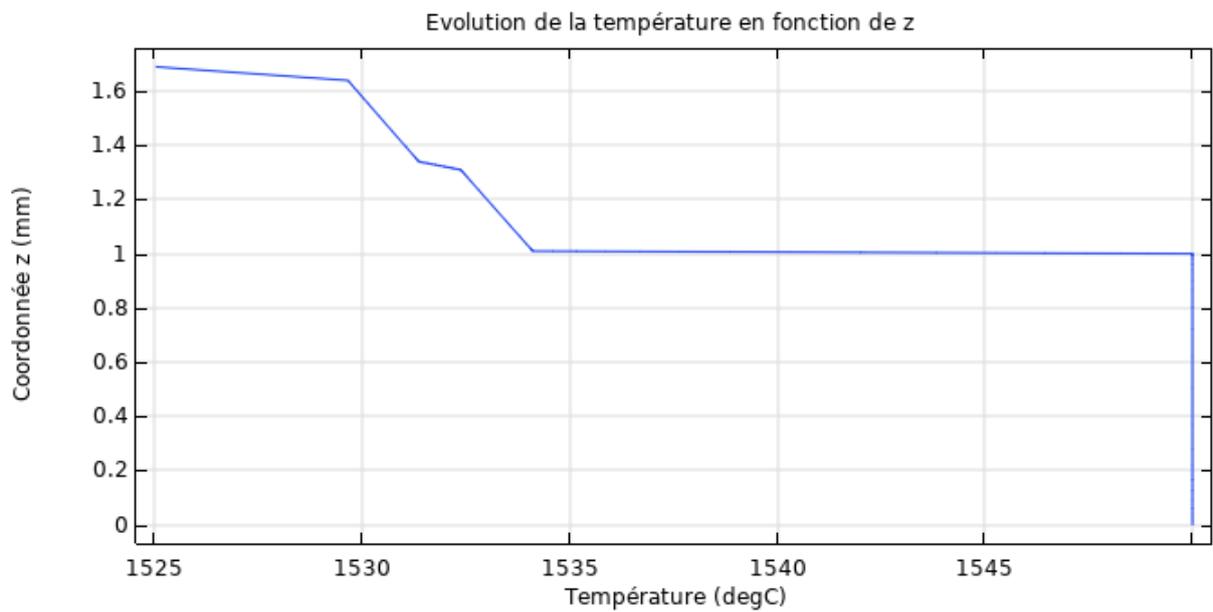
Surface bottom-SiC (haut)	Surface top-SiC (bas)	Gradient thermique dans le Si
1532,3 °C	1528,9 °C	340,0 °C $\text{cm}^{-1}$



**Epaisseur de Si : 30  $\mu\text{m}$**



Surface bottom-SiC (haut)	Surface top-SiC (bas)	Gradient thermique dans le Si
1532,4 °C	1531,4 °C	333,3 °C cm <sup>-1</sup>



**Récapitulatif des gradients thermiques**

<b>Epaisseur Si (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>SiC-bottom (<math>^{\circ}\text{C}</math>)</b>	<b>SiC-top (<math>^{\circ}\text{C}</math>)</b>	<b>Gradient (<math>^{\circ}\text{C cm}^{-1}</math>)</b>
400	1531,8	1518,1	342,5
300	1532,0	1521,8	340,0
200	1532,1	1525,4	335,0
100	1532,3	1528,9	340,0
30	1532,4	1531,4	333,3

**Annexe B : Détails des calculs pour les caractérisations électriques**

(extraits adaptés du rapport de Bachelor de Natalija Für à l'ETHZ [143])

**Schottky Barrier Diodes Characterization**

For this work the I-V characteristic was analyzed. The measurement was conducted with the MPI TS2000-HP 200mm Automated Probe System, which is connected to an 4200A-SCS Parameter Analyzer (Agilent Technologies). The measurement was conducted at room temperature ( $T = 295$  K) and ambient pressure. For the I-V characteristics first a positive and then a negative bias was applied. The latter induced a breakdown of the SBD. The voltage range for the forward characteristic was  $-4$  V to  $2$  V. For the reverse characteristic, a bias was applied in a voltage range from  $0$  V to  $1000$  V.

The scope of this characterization is to compare the Schottky barrier height ( $\phi_{b0}$ ), the ideality factor ( $n$ ) and the turn-on voltage ( $V_{on}$ ) of macrostepped samples to the reference. While SBDs have been fabricated on n- and p-type 4H-SiC, the main focus on the electrical characterization will be laid on the n-type samples. The discussion is based on Gora's et al. analysis [148] and shall provide an insight into the I-V characteristics. According to thermionic emission theory, the I-V relationship across a Schottky barrier for ( $V \leq \frac{3kT}{q}$ ) is given by:

$$I(V) = AA^*T^2 \exp\left(\frac{-q\phi_{b0}}{kT}\right) \left[ \exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1 \right] \quad (5.1)$$

where  $A$  is the diode area,  $A^*$  is the effective Richardson's constant ( $146 \text{ A m}^{-2} \text{ K}^{-2}$  for n-type 4H-SiC) and  $V$  is the bias voltage. Note that the effective Richardson's constant depends on the crystal face and the conductivity type (n- or p-type) [22]. The first part of Eq. 5.1 can be summarized as the saturation current, which is given by:

$$I_S = AA^*T^2 \exp\left(\frac{-q\phi_{b0}}{kT}\right) \quad (5.2)$$

The saturation current corresponds to the intercept of a  $\log(I)$  versus  $V$  curve. The plot shows the linear region in the intermediate bias region [148]. From the saturation current the  $\phi_{b0}$  can be extracted that is given as:

$$\phi_{b0} = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{AA^*T^2}{I_S}\right) \quad (5.3)$$

$\phi_{b0}$  is an important parameter for the operation of the devices and can impact operational parameters, such as the voltage swing. The barrier height is dependent on the metal work function, where a higher work function (in our case the contacts are made out of Ni, which has a metal work function of  $1.50$  eV) enables a higher Schottky barrier [148]. By taking the intercept of the extrapolated linear region to the  $\ln(I)$  axis the Schottky barrier height can be extracted. Furthermore, in the  $\ln(I)$  versus  $V$  plot, the ideal

thermionic region will appear linear. By rearranging Eq. 5.1 the ideality factor can be extracted from the slope of the linear region of the semi-log I-V plot [149]:

$$n = \frac{q}{kT \ln \left( \frac{d \ln(I)}{dV} \right)} \quad (5.4)$$

One scope of this work is to extract the Schottky barrier height  $\phi_{b0}$ , ideality factor  $n$  and the turn-on voltage  $V_{on}$ . In an ideal case, the barrier height is simply determined by the difference of the metal work function between the metal and the semiconductor. Unfortunately, this is not the case in real applications where the barrier height also depends on surface states and can be extracted from experimental measurements, such as the I-V curves [22].

Hence, all three values were extracted from the forward bias I-V measurements using the thermionic model. For this purpose, all necessary mathematical equations were implemented with MATLAB. The previously discussed equations 5.1 to 5.4 have been utilized in Doran's code in [149]. The code was adapted and further edited to match the material parameters of SiC and to work for p-type as well as n-type samples.

### MOSCAP Characterization

The aim of the MOSCAP measurement series was the accurate evaluation of the defect density at the SiO<sub>2</sub>/SiC interface. The employed method relies on the difference between quasi-static and theoretical capacitance, which allows the detection of fast interface states. The evaluation method is based on the procedure which was proposed by Yoshioka et al. [150].

All measurements were carried out at room temperature ( $T = 295$  K) in a dark environment. The quasi-static (low frequency) measurements were conducted with the MPI TS150 150mm Manual Probe System. The gate voltage was swept from depletion ( $-10$  V) to accumulation ( $10$  V) with steps of  $50$  mV. The high frequency measurements were performed with the MPI TS2000-HP 200mm Automated Probe System. The frequency was set to  $2$  MHz and the AC RMS value was set to  $30$  mV. The voltage was swept again from  $-10$  V to  $10$  V with steps of  $50$  mV.

In order to extract  $D_{it}$  from a C-V measurement, precise knowledge of the surface potential and theoretical capacitance are needed. The surface potential ( $\psi_s$ ) can be calculated using:

$$\psi_s(V_G) = \int \left( 1 - \frac{C_{QS}}{C_{OX}} \right) dV_G + A \quad (5.5)$$

where  $C_{QS}$  is the quasi-static (low-frequency) capacitance and is  $C_{OX}$  the oxide capacitance. The integration constant ( $A$ ) is often calculated based on the flat-band capacitance in high-frequency measurements, although a precise determination is not always possible. For this work the integration constant that is required to evaluate the surface potential is determined by the depletion capacitance. Exact knowledge of the surface potential is needed for the evaluation of

## Annexes

the interface state density, which is then extracted from measurements of quasi-static and theoretical capacitance.

Using Eq. 5.5 and assuming that for n-type SiC the density of holes is negligible, the theoretical semiconductor capacitance ( $C_{D,theory}$ ) can be calculated by:

$$C_{D,theory}(\psi_s) = \frac{S e N_D \left| \exp\left(\frac{e\psi_s}{kT}\right) - 1 \right|}{\sqrt{\frac{2kT N_D}{\epsilon_{SiC}} \left\{ \exp\left(\frac{e\psi_s}{kT}\right) - \frac{e\psi_s}{kT} - 1 \right\}}} \quad (5.6)$$

There exists a significant difference between the semiconductor capacitance ( $C_D$ ) and the interface-state capacitance ( $C_{IT}$ ) at different frequencies, such as 1 MHz and 100 MHz. At frequencies of 1 MHz a significant portion of the fast interface states will still respond. On the other hand, at much higher frequencies, as it is the case for 100 MHz, the interface carriers seem not to respond. This phenomenon can lead to an underestimation of the surface potential if it is determined by the flatband capacitance of 1 MHz. From Eq. 5.6 the interface state density for only quasi-static conduction is given as:

$$D_{it} = \frac{(C_D + C_{IT})_{QS} - C_{D,theory}}{S e^2} \quad (5.7)$$

Taking into account the Fermi level of the SiC epilayer, the energy position of the traps  $E_C - E_T$  is given in dependence of  $\psi_s$ :

$$E_C - E_T = e(0.19V - \psi_s). \quad (5.8)$$

The C- $\psi_s$  method gives an accurate interface density and is superior compared to other methods, because it can detect fast interface states without any frequency limitations even for wide-bandgap materials such as SiC [150]. The Equations 5.5-5.8 have been implemented in MATLAB.

## Bibliographie

- [1] Sparavigna A. C., *The Invention of Carborundum, the Synthetic Silicon Carbide*, Philica, **2018**.
- [2] Auciello O., Sumant A. V., *Status Review of the Science and Technology of Ultrananocrystalline Diamond (UNCD<sup>TM</sup>) Films and Application to Multifunctional Devices*, *Diam. Relat. Mater.*, 19, 7–9, **2010**, 699–718.
- [3] Hossain T. K., MacLaren S., Engel J. M., Liu C., Adesida I., Okojie R. S., *The Fabrication of Suspended Micromechanical Structures from Bulk 6H-SiC Using an ICP-RIE System*, *J. Micromechanics Microengineering*, 16, 4, **2006**, 751–756.
- [4] Casady J. B., Johnson R. W., *Status of Silicon Carbide (SiC) as a Wide-Bandgap Semiconductor for High-Temperature Applications: A Review*, *Solid. State. Electron.*, 39, 10, **1996**, 1409–1422.
- [5] Millan J., Godignon P., *Wide Band Gap Power Semiconductor Devices*, 2013 Spanish Conf. Electron Devices, **2013**, 293–296.
- [6] Zhang Y., *Comparison between Competing Requirements of GaN and SiC Family of Power Switching Devices*, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, 738, **2020**, 012004.
- [7] Cooper J. A., *Oxides on SiC*, *Proc. IEEE Cornell Conf. Adv. Concepts High Speed Semicond. Devices Circuits*, **1997**, 236–244.
- [8] Manning I., *Advances in 200 Mm 4H-SiC Wafer Development and Production*, *Mater. Sci. Forum*, 1062, **2022**, 54–58.
- [9] Powell A. R., Sumakeris J. J., Khlebnikov Y., Paisley M. J., Leonard R. T., Deyneka E., Gangwal S., Ambati J., Tsevtkov V., Seaman J., McClure A., Horton C., Kramarenko O., Sakhalkar V., O’Loughlin M., Burk A. A., Guo J. Q., Dudley M., Balkas E., *Bulk Growth of Large Area SiC Crystals*, *Mater. Sci. Forum*, 858, **2016**, 5–10.
- [10] She X., Huang A. Q., Lucia O., Ozpineci B., *Review of Silicon Carbide Power Devices and Their Applications*, *IEEE Trans. Ind. Electron.*, 64, 10, **2017**, 8193–8205.
- [11] Alves L. F. S., Gomes R. C. M., Lefranc P., Pegado R. D. A., Jeannin O., Luciano B. A., Rocha F. V., *SiC Power Devices in Power Electronics : An Overview*, 2017 Brazilian Power Electron. Conf., **2017**, 1–8.
- [12] Palmour J. W., *Silicon Carbide Power Device Development for Industrial Markets*, 2014 IEEE Int. Electron Devices Meet., **2014**, 1.1.1-1.1.8.
- [13] Langpoklakpam C., Liu A. C., Chu K. H., Hsu L. H., Lee W. C., Chen S. C., Sun C. W., Shih M. H., Lee K. Y., Kuo H. C., *Review of Silicon Carbide Processing for Power MOSFET, Crystals*, 12, 245, **2022**.
- [14] *Silicon Carbide Power Electronics: Market Shares, Market Forecasts, Market Analysis, 2022-2028*, Wintergreen Res. Inc, **2022**.
- [15] Yin S., Tseng K. J., Simanjorang R., Tu P., *Experimental Comparison of High-Speed Gate Driver Design for 1.2-KV/120-A Si IGBT and SiC MOSFET Modules*, *IET Power Electron.*, 10, 9, **2017**, 979–986.
- [16] Ding X., Du M., Zhou T., Guo H., Zhang C., Chen F., *Comprehensive Comparison between SiC-MOSFETs and Si-IGBTs Based Electric Vehicle Traction Systems under Low Speed and Light*

## Bibliographie

- Load*, Energy Procedia, 88, **2016**, 991–997.
- [17] Di Paolo Emilio M., *SiC MOSFETs Replace IGBTs in EV Bidirectional Chargers*. Accessible en ligne: <https://www.powerselectronicsnews.com/9-ebook-july-2021-sic-mosfets-replace-igbts-in-ev-bidirectional-chargers/> (page consultée le 13 janvier 2023).
- [18] Zhao T., Wang J., Huang A. Q., Agarwal A., *Comparisons of SiC MOSFET and Si IGBT Based Motor Drive Systems*, 2007 IEEE Ind. Appl. Annu. Meet., **2007**, 331–335.
- [19] Han L., Liang L., Kang Y., Qiu Y., *A Review of SiC IGBT: Models, Fabrications, Characteristics, and Applications*, IEEE Trans. Power Electron., 36, 2, **2021**, 2080–2093.
- [20] Gammon P., *Taking Stock of SiC, Part 1: a review of SiC cost competitiveness and a roadmap to lower costs*. Accessible en ligne: <https://www.pgconsultancy.com/post/taking-stock-of-sic-part-1-a-review-of-sic-cost-competitiveness-and-a-roadmap-to-lower-costs> (page consultée le 13 janvier 2023).
- [21] Tachiki K., Kaneko M., Kimoto T., *Mobility Improvement of 4H-SiC (0001) MOSFETs by a Three-Step Process of H<sub>2</sub> Etching, SiO<sub>2</sub> Deposition, and Interface Nitridation*, Appl. Phys. Express, 14, **2021**, 031001.
- [22] Kimoto T., Cooper J. A., *Fundamentals of Silicon Carbide Technology*, **2014**.
- [23] Davis R. F., *Silicon Carbide*, Ref. Modul. Mater. Sci. Mater. Eng., **2017**, 1–10.
- [24] Fisher G. R., Barnes P., *Towards a Unified View of Polytypism in Silicon Carbide*, Philos. Mag. B, 61, 2, **1990**, 217–236.
- [25] Ramsdell L. S., *Studies on Silicon Carbide*, Am. Mineral., 32, 1–2, **1947**, 64–82.
- [26] Ferro G., Chaussende D., *A New Model for in Situ Nitrogen Incorporation into 4H-SiC during Epitaxy*, Sci. Rep., 7, **2017**, 43069.
- [27] Syväjärvi M., *Interfacial Properties in Liquid Phase Growth of SiC*, J. Electrochem. Soc., 146, 4, **1999**, 1565.
- [28] Ruff M., Mittlehner H., Helbig R., *SiC Devices: Physics and Numerical Simulation*, IEEE Trans. Electron Devices, 41, 6, **1994**, 1040–1054.
- [29] Liu G., Tuttle B. R., Dhar S., *Silicon Carbide: A Unique Platform for Metal-Oxide-Semiconductor Physics*, Appl. Phys. Rev., 2, **2015**, 021307.
- [30] Munro R. G., Dapkunas S. J., *Corrosion Characteristics of Silicon Carbide and Silicon Nitride*, J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol., 98, 5, **1993**, 607–631.
- [31] Yang H., Ma Y., Dai Y., *Progress of Structural and Electronic Properties of Diamond: A Mini Review*, Funct. Diam., 1, 1, **2021**, 150–159.
- [32] Sun Y., Kang X., Zheng Y., Lu J., Tian X., Wei K., Wu H., Wang W., Liu X., Zhang G., *Review of the Recent Progress on GaN-Based Vertical Power Schottky Barrier Diodes (SBDs)*, Electron., 8, 5, **2019**, 575.
- [33] Lv H., Yu H., Hu G., *A SiC High-Temperature Pressure Sensor Operating in Severe Condition*, TELKOMNIKA Indones. J. Electr. Eng., 10, 8, **2012**, 2247–2252.
- [34] Daviau K., Lee K. K. M., *Decomposition of Silicon Carbide at High Pressures and Temperatures*, Phys. Rev. B, 96, **2017**, 174102.
- [35] Scace R. I., Slack G. A., *Solubility of Carbon in Silicon and Germanium*, J. Chem. Phys., 30, 6,

- 1959, 1551–1555.
- [36] Yanaba K., Akasaka M., Takeuchi M., Watanabe M., Narushima T., Iguchi Y., *Solubility of Carbon in Liquid Silicon Equilibrated with Silicon Carbide*, Mater. Trans. JIM, 38, 11, **1997**, 990–994.
- [37] Durand F., Duby J. C., *Carbon Solubility in Solid and Liquid Silicon - A Review with Reference to Eutectic Equilibrium*, J. Phase Equilibria, 20, 1, **1999**, 61–63.
- [38] Kimoto T., *Bulk and Epitaxial Growth of Silicon Carbide*, Prog. Cryst. Growth Charact. Mater., 62, 2, **2016**, 329–351.
- [39] Müller G., *Review: The Czochralski Method - Where We Are 90 Years after Jan Czochralski's Invention*, Cryst. Res. Technol., 42, 12, **2007**, 1150–1161.
- [40] Wellmann P. J., *Review of SiC Crystal Growth Technology*, Semicond. Sci. Technol., 33, 10, **2018**, 103001.
- [41] Lely J. A., *Darstellung von Einkristallen von Siliziumkarbid Und Beherrschung von Art Und Menge Der Eingebauten Veruneinigungen*, Ber. Dtsch. Keram. Ges., No. 32, **1955**, 229–231.
- [42] Tairov Y. M., Tsvetkov V. F., *Investigation of Growth Processes of Ingots of Silicon Carbide Single Crystals*, J. Cryst. Growth, 43, **1978**, 209–212.
- [43] Karpov S. Y., Makarov Y. N., Ramm M. S., *Simulation of Sublimation Growth of SiC Single Crystals*, Phys. Status Solidi Basic Res., 202, 1, **1997**, 201–220.
- [44] Lilov S. K., *Thermodynamic Analysis of the Gas Phase at the Dissociative Evaporation of Silicon Carbide*, 1, **1993**, 363–368.
- [45] Wellmann P., Neubauer G., Fahlbusch L., Salamon M., Uhlmann N., *Growth of SiC Bulk Crystals for Application in Power Electronic Devices - Process Design, 2D and 3D X-Ray in Situ Visualization and Advanced Doping*, Cryst. Res. Technol., 50, 1, **2015**, 2–9.
- [46] Iwata H. P., Lindefelt U., Öberg S., Briddon P. R., *Stacking Faults in Silicon Carbide*, Phys. B Condens. Matter, 340–342, **2003**, 165–170.
- [47] Avrov D. D., Lebedev A. O., Tairov Y. M., *Polytype Inclusions and Polytype Stability in Silicon-Carbide Crystals*, Semiconductors, 50, 4, **2016**, 494–501.
- [48] Guo H. J., Huang W., Liu X., Gao P., Zhuo S. Y., Xin J., Yan C. F., Zheng Y. Q., Yang J. H., Shi E. W., *Analysis of Polytype Stability in PVT Grown Silicon Carbide Single Crystal Using Competitive Lattice Model Monte Carlo Simulations*, AIP Adv., 4, **2014**, 097106.
- [49] Kimoto T., Watanabe H., *Defect Engineering in SiC Technology for High-Voltage Power Devices*, Appl. Phys. Express, 13, **2020**, 120101.
- [50] Kamata I., Hoshino N., Betsuyaku K., Kanda T., Tsuchida H., *Investigation of Propagation and Coalescence of Threading Screw and Mixed Dislocations in 4H-SiC Crystals Grown by the High-Temperature Gas Source Method*, J. Cryst. Growth, 590, **2022**, 126676.
- [51] Kusunoki K., Kamei K., Okada N., Yashiro N., Yauchi A., Ujihara T., Nakajima K., *Solution Growth of SiC Crystal with High Growth Rate Using Accelerated Crucible Rotation Technique*, Mater. Sci. Forum, 527–529, **2006**, 119–122.
- [52] Horiuchi T., Wang L., Sekimoto A., Okano Y., Yamamoto T., Ujihara T., Dost S., *The Effect of Crucible Rotation and Crucible Size in Top-Seeded Solution Growth of Single-Crystal Silicon Carbide*, Cryst. Res. Technol., 54, 5, **2019**, 1900014.

## Bibliographie

- [53] Hofmann D. H., Mu M. H., *Prospects of the Use of Liquid Phase Techniques for the Growth of Bulk Silicon Carbide Crystals*, Mater. Sci. Eng. B, 61–62, **1999**, 29–39.
- [54] Mitani T., Komatsu N., Takahashi T., Kato T., Fujii K., Ujihara T., Matsumoto Y., Kurashige K., Okumura H., *Growth Rate and Surface Morphology of 4H-SiC Crystals Grown from Si-Cr-C and Si-Cr-Al-C Solutions under Various Temperature Gradient Conditions*, J. Cryst. Growth, 401, **2014**, 681–685.
- [55] Ariyawong K., Shin Y. J., Dedulle J. M., Chaussende D., *Analysis of Macrostep Formation during Top Seeded Solution Growth of 4H-SiC*, Cryst. Growth Des., 16, 6, **2016**, 3231–3236.
- [56] Kado M., Daikoku H., Sakamoto H., Suzuki H., Bessho T., Yashiro N., Kusunoki K., Okada N., Moriguchi K., Kamei K., *High-Speed Growth of 4H-SiC Single Crystal Using Si-Cr Based Melt*, 740–742, **2013**, 73–76.
- [57] Harada S., Yamamoto Y., Seki K., Horio A., Mitsunashi T., Tagawa M., Ujihara T., *Evolution of Threading Screw Dislocation Conversion during Solution Growth of 4H-SiC*, APL Mater., 1, **2013**, 022109.
- [58] Kusunoki K., Kamei K., Seki K., Harada S., Ujihara T., *Nitrogen Doping of 4H-SiC by the Top-Seeded Solution Growth Technique Using Si-Ti Solvent*, J. Cryst. Growth, 392, **2014**, 60–65.
- [59] Lorenzi J., Zoulis G., Kim-Hak O., Jegenyes N., Carole D., Cauwet F., Juillaguet S., Ferro G., Camassel J., *Low Doped 3C-SiC Layers Deposited by the Vapour-Liquid-Solid Mechanism on 6H-SiC Substrates*, Mater. Sci. Forum, 645–648, **2010**, 171–174.
- [60] Kimoto T., *Material Science and Device Physics in SiC Technology for High-Voltage Power Devices*, Jpn. J. Appl. Phys., 54, **2015**, 040103.
- [61] Matsunami H., *Technological Breakthroughs in Growth Control of Silicon Carbide for High Power Electronic Devices*, Jpn. J. Appl. Phys., 43, 10R, **2004**, 6835–6847.
- [62] Tsuchida H., Kamata I., Miyazawa T., Ito M., Zhang X., Nagano M., *Recent Advances in 4H-SiC Epitaxy for High-Voltage Power Devices*, Mater. Sci. Semicond. Process., 78, **2018**, 2–12.
- [63] Hallin C., Owman F., Ellison A., Konstantinov A., Kordina O., Janzen E., *In Situ Substrate Preparation for High-Quality SiC Chemical Vapour Deposition*, J. Cryst. Growth, 181, **1997**, 241–253.
- [64] Zhang J., Kordina O., Ellison A., Janzén E., *In Situ Etching of 4H-SiC in H<sub>2</sub> with Addition of HCl for Epitaxial CVD Growth*, Mater. Sci. Forum, 389–393, **2002**, 239–242.
- [65] Leone S., Henry A., Janzén E., Nishizawa S., *Epitaxial Growth of SiC with Chlorinated Precursors on Different Off-Angle Substrates*, J. Cryst. Growth, 362, **2013**, 170–173.
- [66] Itoh A., Akita H., Kimoto T., Matsunami H., *High-Quality 4H-SiC Homoepitaxial Layers Grown by Step-Controlled Epitaxy*, Appl. Phys. Lett., 65, 11, **1994**, 1400–1402.
- [67] Matsunami H., Kimoto T., *Step-Controlled Epitaxial Growth of SiC: High Quality Homoepitaxy*, Mater. Sci. Eng. R, 20, 3, **1997**, 125–166.
- [68] Kimoto T., Itoh A., Matsunami H., *Step Bunching in Chemical Vapor Deposition of 6H- and 4H-SiC on Vicinal SiC(0001) Faces*, Appl. Phys. Lett., 66, 26, **1995**, 3645.
- [69] Kimoto T., Zhi Ying Chen, Tamura S., Nakamura S. I., Onojima N., Matsunami H., *Surface Morphological Structures of 4H-, 6H- and 15R-SiC (0001) Epitaxial Layers Grown by Chemical Vapor Deposition*, Jpn. J. Appl. Phys., 40, 5A, **2001**, 3315–3319.

- [70] Leone S., Pedersen H., Henry A., Kordina O., Janzén E., *Improved Morphology for Epitaxial Growth on 4° Off-Axis 4H-SiC Substrates*, J. Cryst. Growth, 311, 12, **2009**, 3265–3272.
- [71] Jegenyés N., Souliere V., Cauwet F., Ferro G., *Surface Morphology Evolution after Epitaxial Growth on 4° Off-Axis 4H-SiC Substrate*, 717–720, **2012**, 145–148.
- [72] Dong L., Sun G., Zheng L., Liu X., Zhang F., Yan G., Tian L., Li X., Wang Z., *Analysis and Modeling of Localized Faceting on 4H-SiC Epilayer Surfaces*, Phys. Status Solidi A, 210, 11, **2013**, 2503–2509.
- [73] Fujii M., Tanaka S., *Ordering Distance of Surface Nanofacets on Vicinal 4H-SiC(0001)*, Phys. Rev. Lett., 99, 1, **2007**, 016102.
- [74] Camarda M., Severino A., Fiorenza P., Raineri V., Scalese S., Bongiorno C., La Magna A., La Via F., Mauceri M., Crippa D., *On the “Step Bunching” Phenomena Observed on Etched and Homoepitaxially Grown 4H Silicon Carbide*, Mater. Sci. Forum, 679–680, **2011**, 358–361.
- [75] Woerle J., Johnson B. C., Bongiorno C., Yamasue K., Ferro G., Dutta D., Jung T. A., Sigg H., Cho Y., Grossner U., Camarda M., *Two-Dimensional Defect Mapping of the SiO<sub>2</sub>/4H-SiC Interface*, Phys. Rev. Mater., 3, 8, **2019**, 084602.
- [76] Woerle J., *Approaching the SiO<sub>2</sub>/SiC Interface: Novel Concepts for the Characterization of the Near-Interface Region*, PhD thesis, **2019**.
- [77] Šimonka V., Hössinger A., Weinbub J., Selberherr S., *Growth Rates of Dry Thermal Oxidation of 4H-Silicon Carbide*, J. Appl. Phys., 120, 13, **2016**, 135705.
- [78] Fayyaz A., Romano G., Castellazzi A., *Body Diode Reliability Investigation of SiC Power MOSFETs*, Microelectron. Reliab., 64, **2016**, 530–534.
- [79] Yun N., Kim D., Lynch J., Morgan A. J., Sung W., Kang M., Agarwal A., Green R., Lelis A., *Developing 13-KV 4H-SiC MOSFETs: Significance of Implant Straggle, Channel Design, and MOS Process on Static Performance*, IEEE Trans. Electron Devices, 67, 10, **2020**, 4346–4353.
- [80] Rumyantsev S. L., Shur M. S., Levinshtein M. E., Ivanov P. A., Palmour J. W., Agarwal A. K., Hull B. A., Ryu S. H., *Channel Mobility and On-Resistance of Vertical Double Implanted 4H-SiC MOSFETs at Elevated Temperatures*, Semicond. Sci. Technol., 24, 7, **2009**, 075011.
- [81] Harada S., Kosugi R., Senzaki J., Cho W. J., Fukuda K., Arai K., *Relationship between Channel Mobility and Interface State Density in SiC Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect Transistor*, J. Appl. Phys., 91, 3, **2002**, 1568–1571.
- [82] Saks N. S., Mani S. S., Agarwal A. K., *Interface Trap Profile near the Band Edges at the 4H-SiC/SiO<sub>2</sub> Interface*, Appl. Phys. Lett., 76, 16, **2000**, 2250–2252.
- [83] Uhnevionak V., Burenkov A., Strenger C., Ortiz G., Bedel-Pereira E., Mortet V., Cristiano F., Bauer A. J., Pichler P., *Comprehensive Study of the Electron Scattering Mechanisms in 4H-SiC MOSFETs*, IEEE Trans. Electron Devices, 62, 8, **2015**, 2562–2570.
- [84] Saks N. S., Ancona M. G., Rendell R. W., *Using the Hall Effect to Measure Interface Trap Densities in Silicon Carbide and Silicon Metal-Oxide-Semiconductor Devices*, Appl. Phys. Lett., 80, 17, **2002**, 3219–3221.
- [85] Zhang Z., Wang Z., Guo Y., Robertson J., *Carbon Cluster Formation and Mobility Degradation in 4H-SiC MOSFETs*, Appl. Phys. Lett., 118, 3, **2021**, 031601.
- [86] Cabello M., Soler V., Rius G., Montserrat J., Rebollo J., Godignon P., *Advanced Processing for Mobility Improvement in 4H-SiC MOSFETs: A Review*, Mater. Sci. Semicond. Process., 78,

## Bibliographie

- 2018**, 22–31.
- [87] Gruber G., Cottom J., Meszaros R., Koch M., Pobegen G., Aichinger T., Peters D., Hadley P., *Electrically Detected Magnetic Resonance of Carbon Dangling Bonds at the Si-Face 4H-SiC/SiO<sub>2</sub> interface*, J. Appl. Phys., 123, 16, **2018**, 161514.
- [88] P. Fiorenza, F. Iucolano, G. Nicotra, C. Bongiorno I. D., A. L. Magna, F. Giannazzo, M. Saggio, C. Spinella and F., Roccaforte, *Electron Trapping at SiO<sub>2</sub>/4H-SiC Interface Probed by Transient Capacitance Measurements and Atomic Resolution Chemical Analysis*, Nanotechnology, 29, 39, **2018**, 395702.
- [89] Cabello M., Soler V., Haasmann D., Montserrat J., Rebollo J., Godignon P., *Evidence of Channel Mobility Anisotropy on 4H-SiC Mosfets with Low Interface Trap Density*, Mater. Sci. Forum, 963, **2019**, 473–478.
- [90] Tilak V., Matocha K., Dunne G., Allerstam F., Sveinbjornsson E. Ö., *Trap and Inversion Layer Mobility Characterization Using Hall Effect in Silicon Carbide-Based MOSFETs with Gate Oxides Grown by Sodium Enhanced Oxidation*, IEEE Trans. Electron Devices, 56, 2, **2009**, 162–169.
- [91] Liu L., Jiao C., Xu Y., Liu G., Feldman L. C., Dhar S., *The Influence of SiC/SiO<sub>2</sub> Interface Morphology on the Electrical Characteristics of SiC MOS Structures*, 2014 IEEE Work. Wide Bandgap Power Devices Appl., **2014**, 103–106.
- [92] Fiorenza P., Giannazzo F., Frazzetto A., Roccaforte F., *Influence of the Surface Morphology on the Channel Mobility of Lateral Implanted 4H-SiC(0001) Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect Transistors*, J. Appl. Phys., 112, 8, **2012**, 084501.
- [93] Frazzetto A., Giannazzo F., Fiorenza P., Raineri V., Roccaforte F., *Limiting Mechanism of Inversion Channel Mobility in Al-Implanted Lateral 4H-SiC Metal-Oxide Semiconductor Field-Effect Transistors*, Appl. Phys. Lett., 99, 7, **2011**, 072117.
- [94] Masuda T., Harada S., Tsuno T., Namikawa Y., Kimoto T., *High Channel Mobility of 4H-SiC MOSFET Fabricated on Macro-Stepped Surface*, Mater. Sci. Forum, 600–603, **2008**, 695–698.
- [95] Camarda M., Woerle J., Souliere V., Ferro G., Sigg H., Grossner U., Gobrecht J., *Analysis of 4H-SiC MOS Capacitors on Macro-Stepped Surfaces*, Mater. Sci. Forum, 897, **2017**, 107–110.
- [96] Schwoebel R. L., Shipsey E. J., *Step Motion on Crystal Surfaces*, J. Appl. Phys., 37, 10, **1966**, 3682–3686.
- [97] Krzyzewski F., Załuska-Kotur M. A., *Coexistence of Bunching and Meandering Instability in Simulated Growth of 4H-SiC(0001) Surface*, J. Appl. Phys., 115, 21, **2014**, 213517.
- [98] Guo H. J., Huang W., Peng J., Zhou R. W., Liu X. C., Zheng Y. Q., Shi E. W., *Study of Ehrlich-Schwoebel Barrier in 4H-SiC Epitaxial Growths by Molecular Statics Method*, Mater. Sci. Forum, 858, **2016**, 217–220.
- [99] Ushio S., Karaki T., Hagiwara K., Ohtani N., Kaneko T., *Surface Phase Diagram of 4H-SiC {0001} Step-Terrace Structures during Si-Vapor Etching in a TaC Crucible*, Mater. Sci. Forum, 717–720, **2012**, 573–576.
- [100] Ashida K., Dojima D., Torimi S., Yabuki N., Sudo Y., Sakaguchi T., Nogami S., Kitabatake M., Kaneko T., *Rearrangement of Surface Structure of 4° Off-Axis 4H-SiC (0001) Epitaxial Wafer by High Temperature Annealing in Si/Ar Ambient*, Mater. Sci. Forum, 924, **2018**, 249–252.
- [101] Tabuchi Y., Ashida K., Sonoda M., Kaneko T., Ohtani N., Katsuno M., Sato S., Tsuge H., Fujimoto T., *Wide (0001) Terrace Formation Due to Step Bunching on a Vicinal 4H-SiC (0001)*

- Epitaxial Layer Surface*, J. Appl. Phys., 122, 7, **2017**, 075702.
- [102] Tabuchi Y., Sonoda M., Ashida K., Kaneko T., Ohtani N., Katsuno M., Sato S., Tsuge H., Fujimoto T., *SEM and ECC Imaging Study of Step-Bunched Structure on 4H-SiC Epitaxial Layers*, Mater. Sci. Forum, 897, **2017**, 205–208.
- [103] Ohtani N., Katsuno M., Aigo T., Fujimoto T., Tsuge H., Yashiro H., Kanaya M., *Step Bunching Behaviour on the {0001} Surface of Hexagonal SiC*, J. Cryst. Growth, 210, 4, **2000**, 613–622.
- [104] Liu C., Chen X., Peng T., Wang B., Wang W., Wang G., *Step Flow and Polytype Transformation in Growth of 4H-SiC Crystals*, J. Cryst. Growth, 394, **2014**, 126–131.
- [105] Chaussende D., Ohtani N., *Silicon Carbide*, Single Cryst. Electron. Mater. Growth Prop. Elsevier, **2018**, 129–179.
- [106] Murayama K., Hori T., Harada S., Xiao S., Tagawa M., Ujihara T., *Two-Step SiC Solution Growth for Dislocation Reduction*, J. Cryst. Growth, 468, 2, **2017**, 874–878.
- [107] Xiao S., Harada S., Murayama K., Tagawa M., Ujihara T., *Conversion Behavior of Threading Screw Dislocations on C Face with Different Surface Morphology during 4H-SiC Solution Growth*, Cryst. Growth Des., 16, 11, **2016**, 6436–6439.
- [108] Zhu C., Harada S., Seki K., Zhang H., Niinomi H., Tagawa M., Ujihara T., *Influence of Solution Flow on Step Bunching in Solution Growth of SiC Crystals*, Cryst. Growth Des., 13, 8, **2013**, 3691–3696.
- [109] Umezaki T., Koike D., Harada S., Ujihara T., *Improvement of Surface Morphology by Solution Flow Control in Solution Growth of SiC on Off-Axis Seeds*, Mater. Sci. Forum, 821–823, **2015**, 31–34.
- [110] Syväjärvi M., Yakimova R., Janzén E., *Step-Bunching in SiC Epitaxy: Anisotropy and Influence of Growth Temperature*, J. Cryst. Growth, 236, 1–3, **2002**, 297–304.
- [111] Endo S., Kamei K., Kishida Y., Moriguchi K., *Effects of Crystalline Polarity and Temperature Gradient on Step Bunching Behavior of Off-Axis 4H-SiC Solution Growth*, Mater. Sci. Forum, 821–823, **2015**, 26–30.
- [112] Komatsu N., Mitani T., Takahashi T., Kato T., Kurashige K., Matsumoto Y., Ujihara T., Okumura H., *Change in Surface Morphology by Addition of Impurity Elements in 4H-SiC Solution Growth with Si Solvent*, Mater. Sci. Forum, 821–823, **2015**, 14–17.
- [113] Mitani T., Komatsu N., Takahashi T., Kato T., Harada S., Ujihara T., Matsumoto Y., Kurashige K., Okumura H., *Effect of Aluminum Addition on the Surface Step Morphology of 4H-SiC Grown from Si-Cr-C Solution*, J. Cryst. Growth, 423, **2015**, 45–49.
- [114] Harada S., Yamamoto Y., Xiao S. Y., Tagawa M., Ujihara T., *Surface Morphology and Threading Dislocation Conversion Behavior during Solution Growth of 4H-SiC Using Si-Al Solvent*, Mater. Sci. Forum, 778–780, **2014**, 67–70.
- [115] Soulière V., Carole D., Camarda M., Woerle J., Grossner U., Dezellus O., Ferro G., *4H-SiC(0001) Surface Faceting during Interaction with Liquid Si*, Mater. Sci. Forum, 858, **2016**, 163–166.
- [116] Xing X., *Reconstruction de Surfaces Vicinales de SiC Dans Le Silicium Liquide à Haute Température*, PhD thesis, **2021**.
- [117] Xing X., Yoshikawa T., Budenkova O., Chaussende D., *A Sessile Drop Approach for Studying 4H-SiC/Liquid Silicon High-Temperature Interface Reconstructions*, J. Mater. Sci., 57, 2, **2022**,

## Bibliographie

- 972–982.
- [118] Chaussende D., Parent-Bert L., Shin Y. J., Ouisse T., Yoshikawa T., *Effect of Aluminum during the High Temperature Solution Growth of Si-Face 4H-SiC*, Mater. Sci. Forum, 858, **2016**, 37–40.
- [119] Chassagne T., Ferro G., Chaussende D., Cauwet F., Monteil Y., Bouix J., *A Comprehensive Study of SiC Growth Processes in a VPE Reactor*, Thin Solid Films, 402, 1–2, **2002**, 83–89.
- [120] Nishitani S. R., Kaneko T., *Metastable Solvent Epitaxy of SiC*, J. Cryst. Growth, 310, 7–9, **2008**, 1815–1818.
- [121] Syväjärvi M., Yakimova R., Radamson H. H., Son N. T., Wahab Q., Ivanov I. G., E. Janzén, *Liquid Phase Epitaxial Growth of SiC*, J. Cryst. Growth, 197, 1–2, **1999**, 147–154.
- [122] Kawanishi S., Yoshikawa T., Shibata H., *Thermomigration of Molten Cr-Si-C Alloy in 4H-SiC at 1873–2273 K*, J. Cryst. Growth, 518, **2019**, 73–80.
- [123] Sevast'yanov V. G., Nosatenko P. Y., Gorskii V. V., Ezhov Y. S., Sevast'yanov D. V., Simonenko E. P., Kuznetsov N. T., *Experimental and Theoretical Determination of the Saturation Vapor Pressure of Silicon in a Wide Range of Temperatures*, Russ. J. Inorg. Chem., 55, 13, **2010**, 2073–2088.
- [124] Ferro G., Jacquier C., *Growth by a Vapour-Liquid-Solid Mechanism: A New Approach for Silicon Carbide Epitaxy*, New J. Chem., 28, **2004**, 889–896.
- [125] Warmuzek M., *Aluminum-Silicon Casting Alloys: An Atlas of Microfractographs*, **2004**.
- [126] Alcock C. B., Itkin V. P., Horrigan M. K., *Vapour Pressure Equations for the Metallic Elements: 298-2500k*, Can. Metall. Q., 23, 3, **1984**, 309–313.
- [127] Ji S. Y., Kojima K., Ishida Y., Saito S., Yoshida S., Tsuchida H., Okumura H., *Suppressing Al Memory Effect on CVD Growth of 4H-SiC Epilayers by Adding Hydrogen Chloride Gas*, Jpn. J. Appl. Phys., 53, 4S, **2014**, 04EP07.
- [128] Hoseinpur A., Safarian J., *Mechanisms of Graphite Crucible Degradation in Contact with Si–Al Melts at High Temperatures and Vacuum Conditions*, Vacuum, 171, **2020**, 108993.
- [129] Tairov Y. M., *Growth of Bulk SiC*, Mater. Sci. Eng. B, 29, 1–3, **1995**, 83–89.
- [130] Chu T. L., Campbell R. B., *Chemical Etching of Silicon Carbide with Hydrogen*, J. Electrochem. Soc., 112, 9, **1965**, 955.
- [131] Soueidan M., Ferro G., Dazord J., Monteil Y., Younes G., *Surface Preparation of  $\alpha$ -SiC for the Epitaxial Growth of 3C-SiC*, J. Cryst. Growth, 275, 1–2, **2005**, 1011–1016.
- [132] Marasina L. A., Malinovsky V. V., Pichugin I. G., Prentky P., *Chemical Etching of Sapphire*, Cryst. Res. Technol., 17, 3, **1982**, 365–371.
- [133] Lefebure J., Dedulle J. M., Ouisse T., Chaussende D., *Modeling of the Growth Rate during Top Seeded Solution Growth of SiC Using Pure Silicon as a Solvent*, Cryst. Growth Des., 12, 2, **2012**, 909–913.
- [134] Buzzo M., Ciappa M., Stangoni M., Fichtner W., *Imaging and Dopant Profiling of Wide-Band-Gap Devices by Secondary Electron Potential Contrast*, IEEE Int. Reliab. Phys. Symp. Proc., 6, 2, **2006**, 203–212.
- [135] Alassaad K., Soulière V., Cauwet F., Carole D., Ferro G., *Behavior and Chemical Reactions of Liquid Si and Ge on SiC Surface*, Mater. Sci. Forum, 821–823, **2015**, 121–124.

- [136] Kumagawa M., Kuwabara H., Yamada S., *Hydrogen Etching of Silicon Carbide*, Jpn. J. Appl. Phys., 8, 4, **1969**, 421–428.
- [137] Mercier F., Dedulle J. M., Chaussende D., Pons M., *Coupled Heat Transfer and Fluid Dynamics Modeling of High-Temperature SiC Solution Growth*, J. Cryst. Growth, 312, 2, **2010**, 155–163.
- [138] Burr U., Müller U., *Rayleigh-Bénard Convection in Liquid Metal Layers under the Influence of a Horizontal Magnetic Field*, J. Fluid Mech., 453, **2002**, 345–369.
- [139] Tasaka Y., Yanagisawa T., Fujita K., Miyagoshi T., Sakuraba A., *Two-Dimensional Oscillation of Convection Roll in a Finite Liquid Metal Layer under a Horizontal Magnetic Field*, J. Fluid Mech., 911, A19, **2021**, 1–24.
- [140] Jacquier C., Ferro G., Cauwet F., Viala J. C., Younes G., Monteil Y., *On the Growth of 4H-SiC by Low-Temperature Liquid Phase Epitaxy in Al Rich Al-Si Melts*, J. Cryst. Growth, 254, 1–2, **2003**, 123–130.
- [141] Mishra N., Boeckl J., Motta N., Iacopi F., *Graphene Growth on Silicon Carbide: A Review*, Phys. Status Solidi A, 213, 9, **2016**, 2277–2289.
- [142] Dong L., Sun G., Yu J., Zheng L., Liu X., Zhang F., Yan G., Li X., Wang Z., *Growth of 4H-SiC Epilayers with Low Surface Roughness and Morphological Defects Density on 4° off-Axis Substrates*, Appl. Surf. Sci., 270, **2013**, 301–306.
- [143] Für N., *Towards High-Mobility Devices on Macrostepped 4H-SiC Surfaces*, Bachelor thesis, **2022**.
- [144] Gao M., Fan L., Chen Z., *Ideal Ni-Based 4H-SiC Schottky Barrier Diodes with Si Intercalation*, Mater. Sci. Semicond. Process., 107, 2020, **2020**, 104866.
- [145] Perrone D., Naretto M., Ferrero S., Scaltrito L., Pirri C. F., *4H-SiC Schottky Barrier Diodes Using Mo-, Ti- and Ni-Based Contacts*, Mater. Sci. Forum, 615–617, **2009**, 647–650.
- [146] Chilukuri R. K., Baliga B. J., *High Voltage Ni/4H-SiC Schottky Rectifiers*, IEEE Int. Symp. Power Semicond. Devices ICs, **1999**, 161–164.
- [147] Koliakoudakis C., Dontas J., Karakalos S., Kayambaki M., Ladas S., Konstantinidis G., Kennou S., Zekentes K., *Fabrication and Characterization of Cr-Based Schottky Diode on n-Type 4H-SiC*, Mater. Sci. Forum, 615–617, **2009**, 651–654.
- [148] Gora V. E., Chawanda A., Nyamhere C., Auret F. D., Mazunga F., Jaure T., Chibaya B., Omotoso E., Danga H. T., Tunhuma S. M., *Comparison of Nickel, Cobalt, Palladium, and Tungsten Schottky Contacts on n-4H-Silicon Carbide*, Phys. B Condens. Matter, 535, **2018**, 333–337.
- [149] Doran C., *Integration of Single-Crystal Devices with Flexible Substrates Using Conductive Adhesive Layers*, M.S. thesis, **2011**.
- [150] Yoshioka H., Nakamura T., Kimoto T., *Accurate Evaluation of Interface State Density in SiC Metal-Oxide-Semiconductor Structures Using Surface Potential Based on Depletion Capacitance*, J. Appl. Phys., 111, 1, **2012**, 014502.





## Étude de la structuration de surface du 4H-SiC monocristallin pour des composants MOS avancés

Les transistors MOSFET à base de 4H-SiC font partie des composants électroniques de puissance les plus prometteurs pour de nombreuses applications. Leurs performances restent cependant encore optimisables, en raison de la faible mobilité des porteurs de charge au niveau du canal d'inversion, attribuée à la présence de pièges électroniques à l'interface 4H-SiC/SiO<sub>2</sub>. Des études récentes suggèrent que ces pièges seraient localisés en majorité sur les bords de marche à la surface du 4H-SiC. La densité de ces pièges et leur influence pourraient être modulées en structurant la surface en macro-marches régulières et parallèles. Cette étude, réalisée dans le cadre du projet ANR "RiseMOS", porte sur l'utilisation d'une configuration "sandwich" SiC/Si<sub>(liq)</sub>/SiC pour structurer la surface de substrats 4H-SiC monocristallins (4°off, face Si) en macro-marches. Les traitements thermiques ont été réalisés dans un réacteur CVD, entre 1500 °C et 1600 °C sous H<sub>2</sub>. De telles conditions entraînent systématiquement la reconstruction en macro-marches des deux substrats de SiC de l'empilement mais ces marches sont très souvent irrégulières et peu homogènes. Le moteur de cette structuration a été identifié comme étant le gradient thermique dans l'empilement qui génère un transport de SiC du bas (chaud = dissolution) vers le haut (froid = croissance). L'exploration de différentes conditions expérimentales a mis en évidence l'influence délétère de certains paramètres tels qu'une épaisseur de Si liquide trop importante (engendrement de convection électromagnétique dans le liquide) ou l'emploi de gaz vecteur Ar (piégeage de gaz, gradient thermique). En optimisant les conditions de structuration, nous avons obtenu des surfaces homogènement reconstruites en macro-marches parallèles et régulières avec des terrasses de 4-5 µm de largeur. Des caractérisations électriques préliminaires réalisées sur ces surfaces structurées ont permis d'estimer l'influence possible de ces macro-marches sur les dispositifs électroniques de type MOSFET ou diode Schottky.

**Mots-clés :** carbure de silicium, structuration de surface, interaction liquide-solide, step-bunching, MOSFET

## Study of monocrystalline 4H-SiC surface structuring for advanced MOS devices

MOSFETs based on 4H-SiC are among the most promising power electronics devices for many applications. However, their performances are still optimizable due to the low mobility of charge carriers in the inversion channel, which is attributed to the presence of electron traps at the 4H-SiC/SiO<sub>2</sub> interface. Recent studies suggest that these traps are mostly located at the edges of the steps on the 4H-SiC surface. The density of these traps and their influence could be modulated by structuring the surface into regular and parallel macrosteps. This study was carried out within the framework of the ANR project "RiseMOS" and deals with the use of a SiC/Si<sub>(liq)</sub>/SiC "sandwich" configuration to structure the surface of single crystalline 4H-SiC substrates (4°off, Si face) into macrosteps. The thermal treatments were performed in a CVD reactor, between 1500 °C and 1600 °C under H<sub>2</sub>. Such conditions systematically lead to the reconstruction of the two SiC wafers of the stack into macrosteps, but these steps are often irregular and not homogeneously distributed. The driving force of this structuring has been identified as the thermal gradient within the stack which generates a transport of SiC from the bottom (hot = dissolution) to the top (cold = growth). The exploration of different experimental conditions has highlighted the deleterious influence of some parameters such as a too high liquid Si thickness (electromagnetic convections generated in the liquid) or the use of Ar carrier gas (gas trapping, thermal gradient). By optimizing the structuring conditions, homogeneously reconstructed surfaces into parallel and regular macrosteps of 4-5 µm terraces width were obtained. Preliminary electrical characterizations were carried out on these structured surfaces and have allowed us to estimate the possible influence of these macrosteps on electronic devices such as MOSFETs or Schottky diodes.

**Keywords :** silicon carbide, surface structuring, liquid-solid interaction, step-bunching, MOSFET