



**HAL**  
open science

# Développement de briques technologiques pour la réalisation de composants de puissance MOS sur diamant

Lya Fontaine

► **To cite this version:**

Lya Fontaine. Développement de briques technologiques pour la réalisation de composants de puissance MOS sur diamant. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2020. Français. NNT : 2020TOU30060 . tel-03046537v2

**HAL Id: tel-03046537**

**<https://laas.hal.science/tel-03046537v2>**

Submitted on 30 Sep 2020

**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.



# THÈSE

## En vue de l'obtention du DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par l'Université Toulouse 3 - Paul Sabatier

---

Présentée et soutenue par  
**Lya FONTAINE**

Le 6 mars 2020

**Développement de briques technologiques pour la réalisation de  
composants de puissance MOS sur diamant**

---

Ecole doctorale : **GEET - Génie Electrique Electronique et Télécommunications :  
du système au nanosystème**

Spécialité : **MicroNano Systèmes**

Unité de recherche :

**LAAS - Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes**

Thèse dirigée par

**Patrick AUSTIN, Karine ISOIRD et Josiane TASSELLI**

Jury

**M. Julien PERNOT**, Rapporteur

**Mme Nathalie BATUT**, Rapporteur

**Mme Marie-Amandine PINAULT-THAURY**, Examinatrice

**M. Philippe MENINI**, Examineur

**M. Patrick AUSTIN**, Directeur de thèse

**Mme Karine ISOIRD**, Co-directrice de thèse



À mon Super Papa.



## Remerciements

Je remercie tout d'abord Liviu Nicu, directeur du LAAS-CNRS, pour m'avoir accueilli au sein de ce laboratoire et accordé sa confiance. Je souhaite également remercier tout particulièrement mes directeurs de thèse Patrick Austin et Karine Isoird, ainsi que Josiane Tasselli et Alain Cazarré pour avoir encadré ces travaux de la meilleure façon possible. Merci pour votre soutien sans faille, votre disponibilité et pour la confiance que vous m'avez accordée. Je voudrais ensuite remercier Julien Pernot et Nathalie Batut d'avoir accepté de rapporter ces travaux. Merci également aux autres membres du jury, Philippe Menini, Marie-Amandine Pinault-Thaury, Riadh Issaoui et Josiane Tasselli.

Je tiens également à remercier tous ceux qui m'ont aidé à réaliser ces travaux. J'ai reçu beaucoup d'aide en salle blanche de la part des membres de TEAM, et notamment d'Adrian Laborde, de Laurent Mazenq, de Pierre-François Calmon et d'Aurélie Lecestre.

Merci à Nicolas Mauran pour son aide précieuse en caractérisation, à Fuccio Cristiano pour les lames TEM, à Jérôme Esvan pour les analyses XPS et à Emmanuel Scheid pour les expertises diélectriques. Je remercie également les deux stagiaires qui ont beaucoup travaillé sur ce projet, Florent Sevely et Daniel Rouly. Merci pour votre travail rigoureux et votre bonne humeur.

Merci également aux membres des réunions WBG et des autres membres d'ISGE pour les nombreux débats scientifiques et moments de convivialité que nous avons eus ensemble.

Les moments compliqués de ces trois (ok, presque quatre) années de thèse ont été plus que supportables grâce à de nombreuses personnes de passage au LAAS. Merci donc aux membres successifs du bureau G13 et/ou de la team Bang : Sylvain, Anaïs (PhD), Fabien, Arnaud, Vincent, Damien, David, Napo, Boris, Audrey, Anaïs (not yet PhD), Alexandre, Alexis... Merci à vous tous pour ces moments qui m'ont permis de traverser ces longues années semées d'embuches.

Merci avec un M majuscule à ma famille sans qui ce manuscrit ne serait qu'un lointain rêve. Merci mamouni et papouni de m'avoir toujours poussée à voir plus loin. Merci à mes frangins pour les grands sacrifices qu'ils ont réalisés dans leurs vies pour que je puisse faire mes études (on aura tout entendu). Plus sérieusement, merci d'avoir été là dans les moments de doutes.

A ma Lulu, qui a toujours été là quand j'ai eu besoin d'elle, je veux dire encore merci. Te voilà enfin dans mon manuscrit, depuis le temps qu'on en parle !

Il me reste enfin à remercier mes good cop et bad cop, deux des personnes que j'aime le plus au monde, qui sont toujours là pour partager mes folies, pour me remettre dans le droit chemin, qui répondent toujours au SOS Lya en détresse, mes meilleurs amis, Océane et Loris. Merci à vous deux pour le soutien inconditionnel et tous ces moments que l'on partage.



## Glossaire des symboles

- $a$  (Å) : paramètre de maille  
 $C$  (F) : capacité  
 $C_{\text{diel}}$  (F) : capacité du diélectrique  
 $C_{\text{eq}}$  (F) : capacité équivalente  
CF : critère de faisabilité  
 $C_{\text{it}}$  (F) : capacité due à la densité de pièges à l'interface  
 $C_{\text{SC}}$  (F) : capacité du semiconducteur  
 $d$  ( $\mu\text{m}$ ) : différence entre le grand rayon et le petit rayon de la couronne de cTLM  
 $D_{\text{it}}$  : densité d'états d'interface  
 $e_{\text{diel}}$  ( $\mu\text{m}$ ) : épaisseur du diélectrique  
 $E_0$  (eV) : niveau de vide  
 $E_a$  (eV) : énergie d'activation  
 $E_C$  ( $\text{MV}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) : champ critique de claquage  
 $E_{\text{CBM}}$  (eV) : énergie de la bande de conduction du semiconducteur  
 $E_{\text{CR}}$  (V/cm) : champ critique du diélectrique  
 $E_F$  (eV) : niveau de Fermi  
 $E_{\text{FM}}$  (eV) : niveau de Fermi du métal  
 $E_{\text{FSC}}$  (eV) : niveau de Fermi du semiconducteur  
 $E_G$  (eV) : largeur de bande interdite  
 $E_{\text{VBM}}$  (eV) : énergie de la bande de valence du semiconducteur  
FM ( $\text{cm}^{-1}$ ) : facteur de mérite  
 $k$  ( $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$ ) : constante de Boltzmann  
 $l$  : nombre de photolithographies à réaliser  
 $L$  ( $\mu\text{m}$ ) : distance entre deux contacts voisins  
 $l_0$  : nombre de lift-off à réaliser  
 $L_C$  ( $\mu\text{m}$ ) : longueur du contact métal/semiconducteur  
 $L_{\text{cell}}$  ( $\mu\text{m}$ ) : longueur d'une cellule  
 $L_T$  ( $\mu\text{m}$ ) : longueur de transfert  
 $N_A^-$  ( $\text{cm}^{-3}$ ) : concentration d'accepteurs ionisés  
 $N_A$  ( $\text{cm}^{-3}$ ) : concentration d'accepteurs  
 $N_D^+$  ( $\text{cm}^{-3}$ ) : concentration de donneurs ionisés  
 $N_D$  ( $\text{cm}^{-3}$ ) : concentration de donneurs

$N_f$  : densité de charges fixes

$q\phi_{F_i}$  (eV) : différence d'énergie entre le niveau de Fermi et le niveau de Fermi intrinsèque

$q\phi_M$  (eV) : travail de sortie du métal

$q\phi_{SC}$  (eV) : travail de sortie du semiconducteur

$q\phi_{BI}$  (eV) : barrière de potentiel à l'interface métal/semiconducteur

$q\phi_{BN}$  (eV) : hauteur de barrière de potentiel à l'interface métal/semiconducteur de type N

$q\phi_{BP}$  (eV) : hauteur de barrière de potentiel à l'interface métal/semiconducteur de type P

$q\chi$  (eV) : affinité électronique

$Q_{diel}$  (C) : charges piégées

$Q_F$  (C) : charges fixes

$Q_G$  (C) : charges dans la grille

$Q_{it}$  (C) : charges d'états d'interface

$Q_M$  (C) : charges mobiles

$Q_{SC}$  (C) : charges dans le semiconducteur

$r_1$  ( $\mu\text{m}$ ) : petit rayon de la couronne de cTLM

$r_2$  ( $\mu\text{m}$ ) : grand rayon de la couronne de cTLM

$R_C$  ( $\Omega$ ) : résistance de contact

$R_E$  ( $\Omega$ ) : résistance de fin de contact

$R_{it}$  ( $\Omega$ ) : résistance induite par les pièges à l'interface

$R_P$  ( $\Omega$ ) : résistance parallèle

$R_{Sub}$  ( $\Omega$ ) : résistance du substrat

$R_S$  ( $\Omega$ ) : résistance série

$R_{SC}$  ( $\Omega$ ) : résistance d'une couche semiconductrice

$R_{SH}$  ( $\Omega/\blacksquare$ ) : résistance par carré d'une couche semiconductrice

$R_{SK}$  ( $\Omega/\blacksquare$ ) : résistance par carré de la couche modifiée sous le contact

$R_T$  ( $\Omega$ ) : résistance totale entre deux contacts voisins

$S$  : sélectivité de gravure

$T$  (K) : température

$T_{max}$  ( $^{\circ}\text{C}$ ) : température maximum d'utilisation du matériau

$V_{BP}$  (V) : tension de bande plate

$V_{BP1}$  (V) : tension de bande plate du premier ordre

$V_{BP2}$  (V) : tension de bande plate du second ordre

$V_G$  (V) : tension de grille

$v_g$  ( $\mu\text{m}/\text{min}$ ) : vitesse de gravure

$V_i$  (V) : différence de potentiel supporté par l'isolant

$v_s$  (cm.s<sup>-1</sup>) : vitesse de saturation des porteurs

$V_S$  (V) : potentiel de surface

$V_{th\text{ idéale}}$  (V) : tension de seuil idéale

$V_{th1}$  (V) : tension de seuil réelle au premier ordre

$W$  (μm) : largeur du contact métal/semiconducteur

$\epsilon_0$  : permittivité du vide

$\epsilon_{diel}$  : constante diélectrique

$\epsilon_{SC}$  : constante diélectrique du semiconducteur

$\epsilon_r$  : permittivité relative

$\rho_C$  (Ω.cm<sup>2</sup>) : résistance spécifique de contact

$\Phi_{MS}$  (eV) : différence de travaux de sortie entre le métal et le semiconducteur

$\omega$  (rad.s<sup>-1</sup>) : pulsation

$\lambda$  (W.cm<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>) : conductivité thermique

$\mu_N$  (cm<sup>2</sup>.V<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>) : mobilité des électrons

$\mu_P$  (cm<sup>2</sup>.V<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>) : mobilité des trous

## Glossaire des acronymes

ALD : Atomic Layer Deposition

cTLM : circular Transmission Line Method

CVD : Chemical Vapour Deposition

DMSO : Diméthylsulfoxyde

EDI : Eau déionisée

EDX : Energy-Dispersive X-ray spectroscopy

FIB : Focused Ion Beam

ICP-RIE : Inductively Coupled Plasma - Reactive Ion Etching

ICPECVD : Inductively Coupled Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition

LPCVD : Low Pressure Chemical Vapour Deposition

MEB : Microscope Électronique à Balayage

MOSFET : Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor

MPCVD : Microwave Plasma Chemical Vapour Deposition

PECVD : Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition

SIMS : Secondary Ion Mass Spectrometry

TEM : Transmission Electron Microscope

TLM : Transmission Line Method

TMBS : Trench MOS Barrier Schottky

XPS : X-Ray Photoelectron Spectroscopy

ZCE : Zone de Charge d'Espace

## Table des matières

<b>Introduction générale .....</b>	<b>13</b>
<b>Chapitre I: Utilisation des propriétés électroniques du diamant pour l'électronique de puissance .....</b>	<b>17</b>
<b>I.1 Les semiconducteurs à large bande interdite pour l'électronique de puissance .....</b>	<b>18</b>
I.1.1 Domaines et limites de performance des interrupteurs de puissance .....	18
I.1.2 Propriétés des matériaux à large bande interdite .....	20
<b>I.2 Le diamant pour l'électronique de puissance .....</b>	<b>22</b>
I.2.1 Caractéristiques des échantillons de diamant.....	22
I.2.1.a. Taille et orientation cristalline des échantillons.....	22
I.2.1.b. Terminaison des couches .....	23
I.2.1.c. Défauts cristallins.....	24
I.2.2 Dopage des couches semiconductrices .....	25
I.2.2.a. Dopage de type P .....	26
I.2.2.b. Dopage de type N.....	26
<b>I.3 État de l'art de techniques de microfabrication sur diamant .....</b>	<b>27</b>
I.3.1 La gravure du diamant .....	27
I.3.1.a. Gravure par réaction thermochimique avec du nickel .....	27
I.3.1.b. Gravure ICP-RIE du diamant.....	28
I.3.2 Les contacts ohmiques sur diamant .....	32
I.3.2.a. Contacts ohmiques sur diamant de type P.....	33
I.3.2.b. Contacts ohmiques sur diamant de type N.....	34
<b>I.4 État de l'art de structures de puissance en diamant .....</b>	<b>35</b>
I.4.1 Les diodes PN .....	35
I.4.2 Les capacités MIS.....	38
<b>I.5 Conclusion .....</b>	<b>41</b>
<b>Chapitre II: Optimisation de la photolithographie sur diamant .....</b>	<b>49</b>
<b>II.1 Les limites de la photolithographie classique sur diamant.....</b>	<b>50</b>
II.1.1 Étalement de la résine par <i>spin coating</i> .....	50
II.1.2 Insolation de la résine avec masque physique .....	51
<b>II.2 Optimisation de la photolithographie sur diamant CVD .....</b>	<b>52</b>
II.2.1 Le dépôt de résine photosensible sur diamant .....	52
II.2.1.a. Dépôt de résine par films secs.....	53
II.2.1.b. Dépôt de résine par <i>spin coating</i> avec moule epoxy.....	54
II.2.1.c. Dépôt de résine par <i>spray coater</i> .....	54
II.2.2 Développement de la lithographie par faisceau laser .....	55
II.2.2.a. Principe de l'insolation par faisceau laser.....	56

II.2.2.b.	<i>Photolithographie sur résine positive AZ4999 par écriture laser</i> .....	57
II.2.2.c.	<i>Photolithographie sur résine négative NLOF 2035 par écriture laser</i> .....	59
<b>II.3</b>	<b>Traitement des résines AZ4999 et NLOF2035 après photolithographie</b> .....	<b>64</b>
II.3.1	Nettoyage de l’AZ4999 après photolithographie et gravure RIE.....	65
II.3.2	Nettoyage de la NLOF 2035 modifiée après photolithographie, métallisation et <i>lift-off</i> .....	67
<b>II.4</b>	<b>Conclusion</b> .....	<b>71</b>

## **Chapitre III: Développement et caractérisations physique et électrique de contacts ohmiques et de diodes P<sup>+</sup>N** ..... 75

<b>III.1</b>	<b>Réalisation et caractérisation de diodes P<sup>+</sup>N sur diamant CVD</b> .....	<b>76</b>
<b>III.2</b>	<b>Réalisation et caractérisation de contacts ohmiques sur diamant CVD</b> .....	<b>78</b>
III.2.1	Théorie sur les contacts métal/semiconducteur .....	78
III.2.1.a.	<i>Le contact métal/semiconducteur</i> .....	78
III.2.1.b.	<i>Mécanismes de transport de charges à travers une jonction métal/semiconducteur</i> ..	80
III.2.1.c.	<i>Le contact ohmique</i> .....	81
III.2.2	Méthodes de caractérisation des contacts ohmiques .....	82
III.2.2.a.	<i>La méthode des TLM droits</i> .....	82
III.2.2.b.	<i>La méthode des TLM circulaires</i> .....	84
III.2.3	Développement de contacts ohmiques de types N et P sur diamant CVD.....	86
III.2.3.a.	<i>Contexte de l’étude</i> .....	86
•	<i>L’étude sur diamant de type N</i> .....	86
•	<i>L’étude sur diamant de type P</i> .....	87
III.2.3.b.	<i>Réalisation technologique des contacts ohmiques</i> .....	88
•	<i>Procédé de fabrication des motifs de TLM droits avec méssa (échantillons N<sub>1</sub> et N<sub>2</sub>)</i> ....	88
•	<i>Procédé de fabrication des TLM droits sans gravure méssa (échantillons N<sub>4</sub> et N<sub>5</sub>)</i> .....	90
•	<i>Procédé de fabrication des TLM droits et cTLM (échantillons N<sub>3</sub>, P<sub>1</sub> et P<sub>2</sub>)</i> .....	92
III.2.4	Caractérisation électrique des contacts ohmiques réalisés par la méthode TLM droits et cTLM	93
III.2.4.a.	Caractérisation électrique des contacts ohmiques réalisés sur diamant de type P .....	93
III.2.4.b.	Caractérisation électrique des contacts ohmiques sur diamant de type N .....	100
•	<i>Caractérisation des échantillons N<sub>1</sub>, N<sub>2</sub> et N<sub>5</sub></i> .....	100
•	<i>Caractérisation des échantillons N<sub>3</sub> et N<sub>4</sub></i> .....	101
III.2.4.c.	<i>Conclusion concernant les contacts ohmiques de type P et N</i> .....	109
<b>III.3</b>	<b>Conclusion</b> .....	<b>109</b>

## **Chapitre IV: Réalisation et caractérisation de capacités MIS en diamant CVD** **113**

<b>IV.1</b>	<b>Étude théorique de la capacité MIS</b> .....	<b>114</b>
IV.1.1	La capacité MIS pseudo-verticale idéale.....	114
IV.1.1.a.	<i>Le régime d’accumulation</i> .....	116
IV.1.1.b.	<i>Le régime de désertion (ou déplétion)</i> .....	116
IV.1.1.c.	<i>Le régime d’inversion ou de déplétion profonde</i> .....	117

IV.1.2	La capacité MIS réelle.....	119
IV.1.3	La mesure capacitive C(V).....	121
IV.1.4	Méthode de la conductance pour l'extraction de la densité d'états d'interface .....	123
<b>IV.2</b>	<b>Conception et mise en œuvre technologique .....</b>	<b>124</b>
IV.2.1	Nettoyage et traitement de surface des échantillons.....	125
IV.2.1.a.	Nettoyage des échantillons.....	126
IV.2.1.b.	Le traitement à l'UV Ozone.....	128
IV.2.2	Choix du diélectrique utilisé pour la fabrication des capacités MIS .....	129
IV.2.3	Procédé de microfabrication des capacités MIS.....	131
<b>IV.3</b>	<b>Caractérisations électriques des échantillons .....</b>	<b>133</b>
IV.3.1	Caractérisation électrique des contacts ohmiques.....	133
IV.3.2	Caractérisation électrique des capacités MIS.....	134
IV.3.2.a.	Caractérisation des capacités MIS réalisées sur diamant de type P .....	134
IV.3.2.b.	Caractérisation C(V) des capacités MIS réalisées sur diamant de type N.....	139
<b>IV.4</b>	<b>Conclusion .....</b>	<b>140</b>
	<b>Conclusion générale.....</b>	<b>145</b>
	<b>Annexes .....</b>	<b>149</b>
Annexe 1.	Synthèse du diamant.....	150
Annexe 2.	Propriétés électroniques des couches de diamant MPCVD.....	152
Annexe 3.	La technique du lift-off .....	158
Annexe 4.	Le Spray-Coater.....	159
Annexe 5.	Présentation du banc de mesure I(V) 4 pointes.....	160



## Introduction générale

Depuis la fin du 19<sup>ème</sup> siècle, la production et la consommation d'électricité ne cessent d'augmenter. En France, cette dernière a triplé entre 1973 et 2010. Dans le monde, plus de 23kTWh ont été consommés en 2016, soit presque quatre fois plus qu'en 1973. Cette tendance va se poursuivre dans les années à venir avec l'épuisement des ressources naturelles et l'avènement des énergies renouvelables et des technologies « tout électrique ». Un des défis majeurs de notre époque est donc lié à la production et à la gestion de cette énergie électrique.

Dans ce cadre, l'amélioration du rendement de la chaîne énergétique devient une nécessité. Celle-ci passe par l'optimisation de chaque partie de cette chaîne, dont les composants à semi-conducteurs de puissance.

La grande majorité des composants de puissance actuels sont réalisés à base de silicium. Cependant, les exigences des applications de l'électronique de puissance en termes de tenue en tension, de densité de puissance, de température et de fréquence de commutation sont de plus en plus élevées. Cela implique le développement de nouvelles stratégies, comme l'utilisation de nouveaux matériaux tels que les semiconducteurs à large bande interdite (SiC, GaN, Diamant). Les propriétés physiques intrinsèques de ces semiconducteurs permettent en effet d'envisager la conception et la fabrication de composants de puissance bien plus performants que les structures tout silicium.

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été effectués au sein de l'équipe d'Intégration des Systèmes de Gestion de l'Énergie (ISGE) du Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes du CNRS (LAAS-CNRS) dont les recherches sont dédiées en partie à la conception, la réalisation et la caractérisation de composants innovants sur matériaux à large bande interdite comme le GaN ou le diamant.

Le diamant est en effet un semiconducteur particulièrement indiqué pour des applications de fortes puissances et aux températures de fonctionnement élevées. Il possède une bande interdite de  $E_g = 5,47$  eV, de fortes mobilités de porteurs ( $2200$  cm<sup>2</sup>/V.s pour les électrons et  $2050$  cm<sup>2</sup>/V.s pour les trous) permettant le passage de fortes densités de courant, un champ de rupture élevé ( $E_c \sim 10$  MV/cm) et une forte conductivité thermique ( $\lambda \sim 20$  W.cm<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>) facilitant la dissipation thermique.

Cependant, malgré ces propriétés prometteuses, de nombreux verrous technologiques restent encore à lever afin de conduire à la fabrication de composants de puissance sur diamant, comme la taille des échantillons qui peut varier de  $2 \times 2$  mm<sup>2</sup> à  $3 \times 3$  mm<sup>2</sup> dans notre cas.

Depuis 2005, l'équipe ISGE a engagé des travaux sur ce matériau à travers différents projets nationaux, sur la conception, la fabrication et la caractérisation de structures de puissance sur diamant comme des diodes Schottky ou des capacités MOS.

Dans ce contexte, mes travaux de thèse ont été réalisés dans le cadre du projet ANR MOVeToDIAM, coordonné par le LAAS-CNRS et qui a débuté en novembre 2017. Le but est de développer des étapes technologiques cruciales dans la filière Diamant pour concevoir et fabriquer la prochaine génération de composants de puissance MOS fonctionnant à 300°C, tels qu'un MOSFET vertical à canal P et à grille en U (Diam-UpMOSFET), ainsi qu'une diode très haute tension TMBS (Trench MOS Barrier Schottky). Les partenaires impliqués dans ce projet sont le Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux (LSPM) et le Groupe d'Étude de la Matière Condensée (GEMaC) pour la croissance des couches de diamant de type P et N respectivement, le laboratoire Ampère pour une partie de la simulation des structures de puissance et l'entreprise IBS (Ion Beam Services) pour l'implantation ionique sur diamant.

Nous nous sommes concentrés sur les verrous technologiques encore à lever, comme l'obtention de contacts ohmiques performants sur les deux types de diamant ou le dépôt d'une couche diélectrique permettant la fabrication des structures MIS. La réalisation technologique a été effectuée dans la plateforme technologique du LAAS-CNRS, membre du réseau national Renatech, et les caractérisations électriques au sein de la plateforme de caractérisation du laboratoire.

Dans le premier chapitre de ce manuscrit, nous rappelons les propriétés des semiconducteurs à large bande interdite, et plus précisément du diamant. Les caractéristiques des échantillons de diamant comme la taille, la cristallinité, la terminaison, les défauts cristallins ou le dopage sont analysées, ce qui permet d'identifier les difficultés posées pour la fabrication de composants de puissance. Un état de l'art des techniques de fabrication les plus utilisées est alors dressé. Nous présentons les techniques de gravure du diamant et particulièrement celle qui sera utilisée pour la suite de ces travaux. La fabrication de contacts ohmiques sur du diamant de type P et N est également abordée. Enfin, nous donnons un aperçu de certaines structures de puissance développées à ce jour comme les diodes PN et les capacités MIS.

Le deuxième chapitre porte sur l'étude et l'optimisation de plusieurs de ces étapes technologiques critiques afin de pallier les problèmes induits notamment par la petite taille des échantillons de diamant. Nous avons développé et optimisé les étapes de photolithographie pour deux types de résine, l'une positive, l'AZ4999 et l'autre négative, la NLOF 2035. Le dépôt de résine photosensible par *spin-coating* n'étant pas adapté pour des petits échantillons, nous

avons testé différentes techniques alternatives de dépôt de résine photosensible permettant de réduire les effets de bord et d'obtenir une épaisseur homogène sur toute la surface de l'échantillon. Nous avons également optimisé l'insolation de cette résine afin de s'affranchir des problèmes inhérents à la technique d'insolation par contact classiquement utilisée et améliorer ainsi de façon significative la résolution minimale atteignable.

Dans le troisième chapitre, nous abordons l'étude des contacts ohmiques sur diamant. Deux structures de test ont été développées pour leur caractérisation : le TLM droit (*Transmission Line Method*) et le TLM circulaire ou cTLM (*Circular Transmission Line Method*). Si la réalisation de contacts ohmiques sur diamant de type P est maîtrisée, la résistance spécifique de contact doit encore être améliorée pour limiter son impact sur les performances électriques des dispositifs. Concernant le diamant de type N, aucun contact ohmique n'a été reporté dans la littérature, de par la difficulté d'atteindre de forts niveaux de dopage, ce qui reste de fait un frein majeur au développement de la filière diamant.

Nous avons donc étudié et optimisé la fabrication de contacts ohmiques sur différents échantillons de diamant de type P et de type N. Plusieurs techniques de surdopage ont notamment été testées sur les échantillons de type N.

Afin de réaliser les diodes TMBS et le MOSFET envisagés dans le projet MOVEToDIAM, il est nécessaire de s'intéresser au diélectrique de grille et à la qualité de l'interface diamant-diélectrique. Nous présentons dans le dernier chapitre les structures MIS que nous avons développées sur diamant de type P et N afin de répondre à ces problématiques.

Après une étude théorique de la structure MIS, nous dégageons un choix de diélectrique et nous décrivons le processus technologique mis en place. Les résultats de caractérisation électrique des structures MIS par mesures  $C(V)$  sont enfin présentés.

Le développement des briques technologiques que nous avons étudiées comme la lithographie, les contacts ohmiques sur des couches épitaxiées de type P et de type N, ou le dépôt de diélectrique de grille permet d'envisager la fabrication de composants MOS avancés sur diamant tels que les diodes TMBS ou les MOSFET.



# Chapitre I: Utilisation des propriétés électroniques du diamant pour l'électronique de puissance

Les systèmes de conversion de l'électronique de puissance sont conçus à partir de composants à semiconducteurs jouant le rôle d'interrupteurs élémentaires.

Après avoir brièvement présenté dans ce chapitre les domaines d'utilisation de ces interrupteurs de puissance, nous discuterons des limites des composants actuels. Nous présenterons ensuite les propriétés physiques des semiconducteurs à large bande interdite, solution alternative au silicium. Parmi ces matériaux, le diamant semble être un candidat sérieux pour remplacer le silicium pour les applications de très forte puissance. La maîtrise de la fabrication de composants électroniques sur diamant devrait permettre l'émergence de dispositifs manquant actuellement au domaine des fortes énergies. La microfabrication sur diamant est un des défis majeurs à surmonter pour concevoir de tels dispositifs.

Nous passerons en revue les avancées technologiques actuelles sur diamant en termes de croissance cristalline et de microfabrication, avant de présenter un état de l'art de certains composants de puissance déjà réalisés.

## 1.1 Les semiconducteurs à large bande interdite pour l'électronique de puissance

L'un des rôles de l'électronique de puissance vise à convertir l'énergie électrique entre un générateur et un récepteur qui sont fréquemment de nature différente. Des convertisseurs permettent alors d'adapter les caractéristiques et les différentes formes de l'énergie électrique (continue ou alternative).

Les éléments constituant ces convertisseurs sont séparés en deux catégories. Les éléments passifs comme les inductances et les capacités ont pour rôle de filtrer les harmoniques et les parasites. Les éléments actifs, qui permettent la transformation et la mise en forme de la tension et du courant, sont des interrupteurs de puissance. Leur fonctionnement passe par deux états : si l'interrupteur est dit fermé il laisse passer le courant, sinon il est dit ouvert. Dans le premier cas l'interrupteur se comporte alors comme une résistance qui doit être la plus faible possible pour limiter les pertes en conduction. Dans le deuxième cas, il se comporte comme une résistance suffisamment grande pour empêcher le passage du courant tout en gardant une tension à ses bornes la plus grande possible.

Les systèmes de conversion de l'énergie électrique couramment utilisés dans les applications d'électronique de puissance requièrent des conditions de fonctionnement de plus en plus élevées en termes de densité de puissance, de fréquence de fonctionnement et de fiabilité, le tout avec de bons rendements. Ces rendements apparaissent alors comme une nécessité vu l'omniprésence de ces convertisseurs dans les systèmes électriques actuels.

### 1.1.1 Domaines et limites de performance des interrupteurs de puissance

Les domaines d'application des composants d'électronique de puissance sont variés et tendent à s'élargir de plus en plus.

Avec le développement des moyens de transport électrique, la demande pour ce genre de composants explose. Les voitures hybrides réclament de hauts rendements à bas coûts. Toutes les fonctions auxiliaires du moteur (pompe à eau, ventilateur, allumage, soupapes etc.) sont remplacées par des dispositifs électriques contrôlés par des convertisseurs pour améliorer le rendement du moteur thermique. C'est également le cas dans le développement des véhicules tout électriques. Dans le transport ferroviaire, l'électronique de puissance intéresse l'ensemble des catégories de transports (grande ligne, grande vitesse, matériels interurbains et urbains).

Le transport aérien tend lui aussi à se tourner vers l'avion plus électrique. Les gouvernes hydrauliques sont par exemple remplacées par des systèmes électriques pour des raisons de fiabilité, de performances et d'autonomie (pilotage automatique). Les contraintes de ce domaine sont particulièrement importantes puisqu'il est nécessaire d'avoir une très haute

fiabilité et une résistance à des environnements sévères (radiations, hautes températures, hautes densités de courant, etc...).

Outre le transport, les composants de puissance se retrouvent également dans des applications domestiques telles que la domotique (éclairage, surveillance, régulation de température), mais aussi dans le domaine des énergies renouvelables (adaptation des sources au réseau, optimisation du rendement énergétique des éoliennes, gestion du stockage de l'énergie, etc.).

En ce qui concerne les interrupteurs de puissance, deux paramètres importants sont à prendre en compte en fonction de leur application :

- Comme précisé précédemment, l'interrupteur doit être capable de supporter des tensions élevées à l'état bloqué. Ce qu'on appelle la « tenue en tension » doit alors être la plus élevée possible.
- À l'état passant, l'interrupteur est considéré comme une résistance, ce qui entraîne des pertes en conduction et diminue fortement le rendement de la chaîne de conversion. Pour pouvoir l'optimiser, il est donc nécessaire d'utiliser des composants présentant la résistance à l'état passant la plus faible possible.

La commutation s'accompagne également de dissipation d'énergie proportionnelle à la fréquence de commutation. Afin de limiter ces pertes en commutation et en conduction, il est nécessaire de faire un compromis entre la puissance commutée et la fréquence d'utilisation des composants. Aucun composant ne domine les autres pour toutes les gammes de puissance et de fréquence. Le transistor MOS, qui nous intéresse particulièrement, ne présente que peu de pertes en commutation mais est limité par ses pertes en conduction.

La répartition des différents types de composants en fonction des gammes de tension, de courant et de fréquence est représentée sur la Figure I.1.

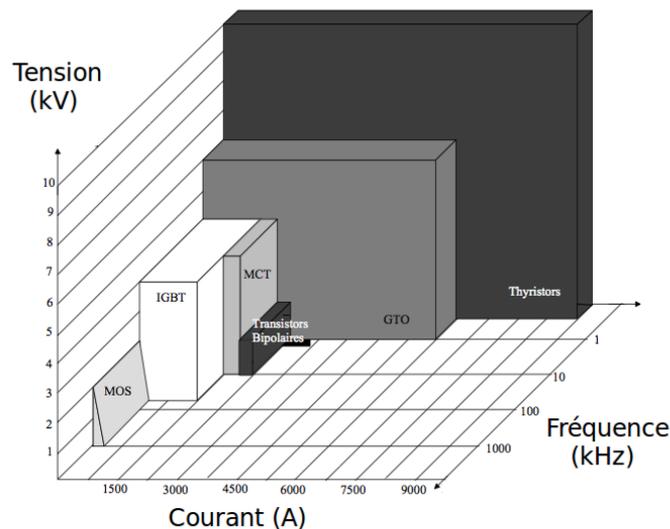


Figure I.1 Représentation 3D du champ de fonctionnement des différents types de composants en fonction des tensions, ampérages et fréquences de fonctionnement d'après [Thion12].

Le compromis nécessaire entre puissance commutée et fréquence d'utilisation évoqué précédemment a donc amené une stratégie d'optimisation de l'architecture de ces composants, qui sont encore majoritairement des composants silicium. Cependant, une autre piste est également à l'étude, celle des semiconducteurs à large bande interdite.

### 1.1.2 Propriétés des matériaux à large bande interdite

Les propriétés physiques des matériaux à large bande interdite sont bien mieux adaptées aux applications de puissance que celles du silicium. Le champ de rupture de ces matériaux étant lié à leur énergie de bande interdite [Kyuregyan89] [Chow94], ils offrent des propriétés de tenue en tension importantes [Umezawa12]. Ces matériaux peuvent fonctionner sur une gamme de température s'étendant de 300K à 700 K [Neudeck02] grâce à leur large bande interdite qui induit une faible densité de porteurs intrinsèques. L'utilisation à haute température ne dénature pas les propriétés semiconductrices du matériau.

On distingue actuellement trois matériaux à large bande interdite particulièrement intéressants par leurs propriétés pour l'électronique de puissance : le carbure de silicium (SiC), le nitrure de gallium (GaN) et le diamant (C).

Le Tableau I.1 dresse la liste des principales caractéristiques électroniques du silicium, du SiC, du GaN et du diamant.

Tableau I.1 Propriétés électroniques du silicium et des principaux matériaux à large bande interdite (SiC, GaN et diamant). [Tranchant07], [Teraji04], [Patin14] à température ambiante.

	Si	SiC	GaN	Diamant
Largeur de bande interdite $E_G$ (eV)	1,12	3,3	3,39	5,47
Champ critique de claquage $E_C$ (MV.cm <sup>-1</sup> )	0,3	3	3,3	10
Mobilité des électrons $\mu_n$ (cm <sup>2</sup> .V <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> ) pour un dopage de 10 <sup>15</sup> at.cm <sup>-3</sup>	1500	980	1250	2200
Mobilité des trous $\mu_p$ (cm <sup>2</sup> .V <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> ) pour un dopage de 10 <sup>15</sup> at.cm <sup>-3</sup>	450	120	35	2050
Conductivité thermique $\lambda$ (W.cm <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	1,3	5	1,3	20
Permittivité relative $\epsilon_r$	11,8	9,7	10,4	5,7
Vitesse de saturation des électrons $v_s$ (x10 <sup>7</sup> cm.s <sup>-1</sup> )	1	2	2,2	2,7
Vitesse de saturation des trous $v_s$ (x10 <sup>7</sup> cm.s <sup>-1</sup> )	1	0,3	0,5	1,1
Température maximum d'utilisation $T_{max}$ (°C) [Patin14] évaluée à partir de la température maximale de jonction	125	500	650	700

Parmi les semiconducteurs à large bande interdite, le diamant est celui qui a les propriétés électroniques les plus avantageuses pour la fabrication de composants d'électronique de puissance. Les mobilités des électrons et des trous permettent d'atteindre des densités de courant plus élevées que ses concurrents [Isberg02]. Une conductivité thermique comme celle du diamant (5,3 fois plus forte que celle du cuivre, référence de l'électronique) [Graebner92], facilite grandement la dissipation thermique, ce qui reste un critère majeur étant donné l'augmentation actuelle des densités de puissance.

Les facteurs de mérite suivants sont couramment utilisés en électronique et permettent de rendre compte de la qualité des propriétés physiques des semiconducteurs pour des applications d'électronique de puissance :

- Le facteur de Johnson (JFM) [Johnson65]

Ce facteur fait intervenir le champ de rupture  $E_C$  et la vitesse de saturation des porteurs  $v_s$ . Il exprime les possibilités de réalisation d'un transistor basse tension en utilisant un semiconducteur dans le plan puissance/fréquence.

$$JFM = \frac{E_C^2 v_s^2}{4\pi^2} \quad \text{en W}.\Omega.\text{s}^{-2}$$

Équation I.1

- Le facteur de Keyes (KFM) [Keyes72]

Il introduit la conductivité thermique  $\lambda$  pour prendre en compte la dissipation thermique. Il montre la capacité d'un semiconducteur à être utilisé pour la réalisation de commutateurs haute fréquence.

$$KFM = \lambda \left( \frac{c \cdot v_s}{4\pi \epsilon} \right)^{1/2} \quad \text{en W.Hz/K}$$

Équation I.2

Avec  $c$  la vitesse de la lumière dans le vide et  $\epsilon$  la permittivité électrique du matériau.

- Le facteur de Baliga (BFM) [Baliga82]

Ce facteur traduit la capacité d'un semiconducteur à être utilisé pour la réalisation de composants unipolaires à travers leur compromis entre tenue en tension et résistance à l'état passant.

$$BFM = \epsilon_r \mu E_C^3 \quad \text{en V}^2/\text{cm.s}$$

Équation I.3

Avec  $\epsilon_r$  la permittivité relative du matériau et  $\mu$  la mobilité des porteurs.

- Le facteur de Schneider (SFM) [Schneider05]

Il montre la capacité d'un semiconducteur à être utilisé pour la fabrication de composants bipolaires, haute tension, en prenant compte de la dissipation thermique et la possibilité de travailler à haute température.

$$SFM = E_C (\mu_n + \mu_p) \lambda T_{max} \quad \text{en W.Hz}$$

Équation I.4

Pour tous les facteurs de mérite présentés ci-dessus, le diamant présente des scores bien plus élevés que les autres matériaux (Tableau I.2).

Tableau I.2 Calcul des facteurs de mérite présentés pour chaque matériau, normalisé par rapport au silicium.

	Silicium	SiC	GaN	Diamant
Facteur de mérite de Johnson normalisé JFMn	1	400	484	8100
Facteur de mérite de Keyes normalisé KFMn	1	8,5	2,3	60,8
Facteur de mérite de Baliga normalisé BFMn	1	13,7	20,4	73,6
Facteur de mérite de Schneider normalisé SFMn	1	55	17	4162

## I.2 Le diamant pour l'électronique de puissance

Le diamant est donc un matériau très intéressant pour l'électronique de puissance. Son utilisation devrait permettre l'émergence d'une nouvelle génération de composants aux performances inégalées. Cependant, la compétitivité du diamant face aux autres matériaux disponibles va dépendre fortement de la maîtrise de sa croissance cristallographique et des étapes technologiques permettant de fabriquer les composants.

### I.2.1 Caractéristiques des échantillons de diamant

#### I.2.1.a. Taille et orientation cristalline des échantillons

Différentes méthodes de croissance du diamant existent et sont présentées à l'annexe 1. La méthode de croissance du diamant pour l'électronique de puissance actuellement utilisée est le dépôt chimique en phase vapeur par plasma ou *Microwave Plasma Chemical Vapour Deposition* (MPCVD) [Kobashi88] [Liu95] [Martineau04] qui peut être réalisée sur des substrats de matériaux différents. Si on décide d'utiliser un substrat de diamant, il s'agira d'homoépitaxie, sinon il s'agira d'hétéroépitaxie.

C'est le matériau des substrats qui va limiter la taille des échantillons qu'il est possible d'obtenir. En ce qui concerne l'homoépitaxie, les substrats diamant typiquement utilisés pour le moment nous limitent à des échantillons monocristallins de  $2 \times 2 \text{ mm}^2$  à  $3 \times 3 \text{ mm}^2$  selon l'orientation cristalline choisie. Des échantillons de  $10 \times 10 \text{ mm}^2$  sont disponibles sur le marché mais leur prix reste prohibitif.

L'hétéroépitaxie permet d'obtenir des échantillons de plus grande taille mais le désaccord de maille entre le diamant et le substrat utilisé (du silicium par exemple) implique pour l'instant la formation d'une couche de diamant polycristallin inutilisable en électronique de puissance en raison des pertes engendrées par les joints de grains présents dans ce type d'échantillons.

En ce qui concerne l'épaisseur du dépôt, la technique de dépôt par MPCVD permet d'obtenir des couches d'une épaisseur de quelques dizaines de nanomètres à plus d'un millimètre. Dans

le cas des couches épaisses, il est alors possible de retirer le substrat de croissance et d'obtenir une couche dite « autosupportée ».

Lors de la croissance, les atomes s'arrangent en une structure cristalline dite de type « diamant » (Figure I.2). Elle est formée de l'interpénétration de deux réseaux cubiques à faces centrées décalés de  $(\frac{1}{4}a ; \frac{1}{4}a ; \frac{1}{4}a)$  l'un par rapport à l'autre (a étant le paramètre de maille élémentaire). Les liaisons covalentes sont ici en position tétraédriques [Raman44].

L'orientation cristalline de l'échantillon est définie par l'orientation cristalline du substrat de départ. Dans cette thèse, les échantillons utilisés sont d'orientation cristalline (100) ou (111) en fonction du type de diamant. Par exemple, l'incorporation de phosphore est favorisée par l'orientation cristalline (111) [Koizumi98] [Yan02].

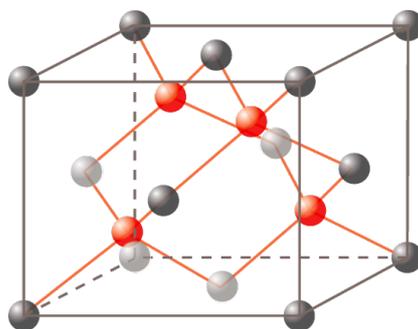


Figure I.2 Schéma de la structure cristalline élémentaire du diamant.

### I.2.1.b. Terminaison des couches

L'affinité électronique  $\chi$  correspond à l'énergie nécessaire pour arracher un électron situé dans le bas de la bande de conduction. C'est donc la différence entre le minimum de la bande de conduction et le niveau de vide  $E_0$ . Les termes  $E_{CBM}$  et  $E_{VBM}$  représentent respectivement l'énergie de la bande de conduction et l'énergie de la bande de valence.

L'adsorption d'un atome en surface va créer un dipôle qui va modifier cette énergie. Dans le cas du diamant, deux types de surfaces peuvent être envisagées : une surface hydrogénée ou une surface oxygénée [Maier01]. Ces différents cas de figure sont représentés à la Figure I.3.

Le premier cas de figure présenté ici est celui d'une adsorption d'hydrogène en surface du diamant. L'hydrogène ayant une électronégativité plus faible que celle du diamant, la liaison C-H se retrouve polarisée avec une charge positive sur l'atome d'hydrogène ce qui a pour effet de repousser le niveau de vide en dessous du minimum de la bande de conduction et conduit à une affinité électronique négative.

Au contraire, l'adsorption d'oxygène provoque l'élévation du niveau de vide et donc l'augmentation de l'affinité électronique par rapport au diamant intrinsèque, puisque l'oxygène a une électronégativité supérieure à celle du diamant.

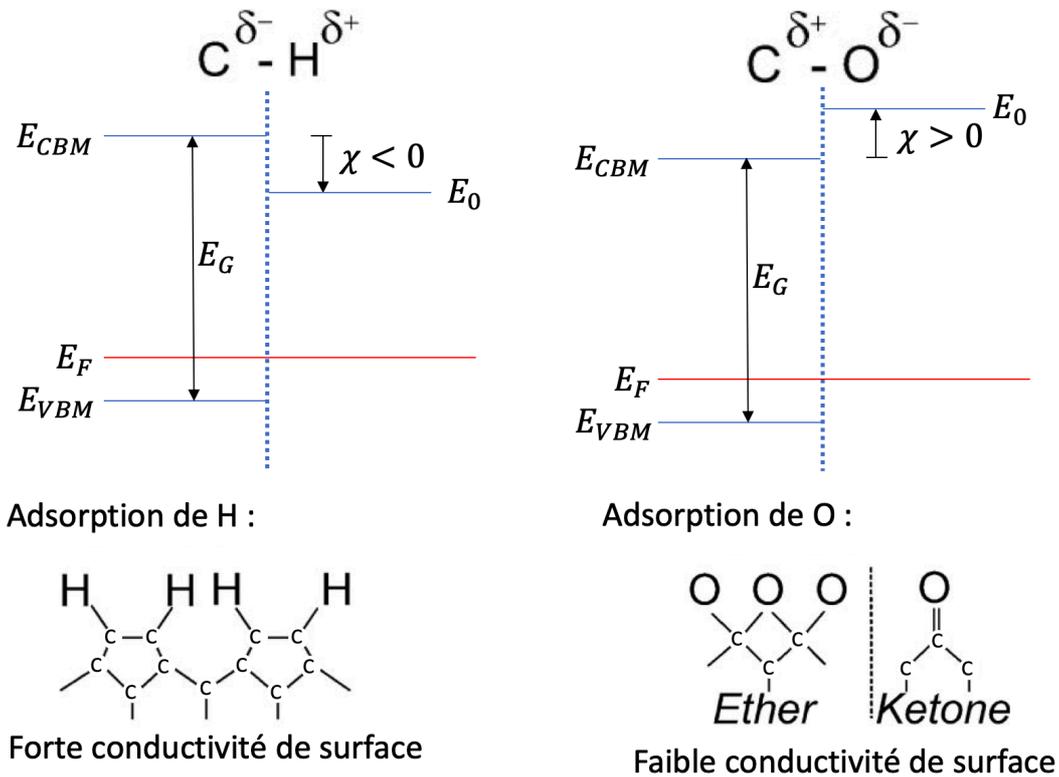


Figure I.3 Les différents cas de terminaison de surface du diamant. Le premier cas montre une adsorption d'hydrogène, et dans le deuxième cas, une adsorption d'oxygène.

Cette différence d'affinité électronique va induire des différences de propriétés électroniques à la surface du diamant. En effet, dans le cas d'une terminaison hydrogène, on observe une forte conductivité de surface, contrairement à la terminaison oxygène pour laquelle cette conductivité est plus faible voire inexistante [Salvadori10].

### 1.2.1.c. Défauts cristallins

La croissance des couches semiconductrices peut engendrer un certain nombre de défauts cristallins comme les dislocations qui vont altérer les performances des dispositifs sur diamant.

Afin de minimiser le nombre de ces défauts, il est important de maîtriser les conditions de croissance des couches et de choisir un substrat de départ ayant une bonne qualité de surface. La croissance CVD est orientée verticalement, ce qui signifie que les défauts présents en surface du substrat vont se propager verticalement depuis l'interface substrat/couche de diamant CVD. Un traitement de surface des substrats est donc nécessaire pour diminuer la rugosité de la surface avant de commencer la croissance. Ce traitement de surface doit être parfaitement maîtrisé pour limiter l'apparition de dislocations dans le substrat et leur propagation dans les couches de diamant pendant la croissance. La Figure I.4.a [Martineau04] présente une topographie X montrant la propagation des dislocations dans une couche de diamant. Ces dislocation réapparaissent à la surface sous forme d'« *etch pits* », comme on peut le voir sur la Figure I.4.b. D'après les travaux effectués au LSPM-CNRS, un traitement plasma  $\text{H}_2/\text{O}_2$  permet de supprimer des défauts de surface induits par un polissage mécanique, conduisant ainsi à une morphologie de surface améliorée et une limitation des contraintes au sein du cristal.

Cependant, ce traitement induit une rugosité de surface qui peut conduire à la formation de dislocations lors de la croissance CVD. Leurs travaux ont donc montré qu'en combinant ce traitement plasma  $H_2/O_2$  avec une gravure ICP-RIE, la densité de dislocations des couches épitaxiées était significativement réduite [Naamoun12] [Achard14]. D'autres techniques sont également étudiées, comme l'ajout d'azote lors de la croissance, qui permet de réduire les contraintes dans le cristal et d'améliorer la qualité cristalline des échantillons [Issaoui19a], ou en confinant les dislocations sur un côté de l'échantillon par une croissance orientée sur un substrat taillé en pyramide [Boussadi18].

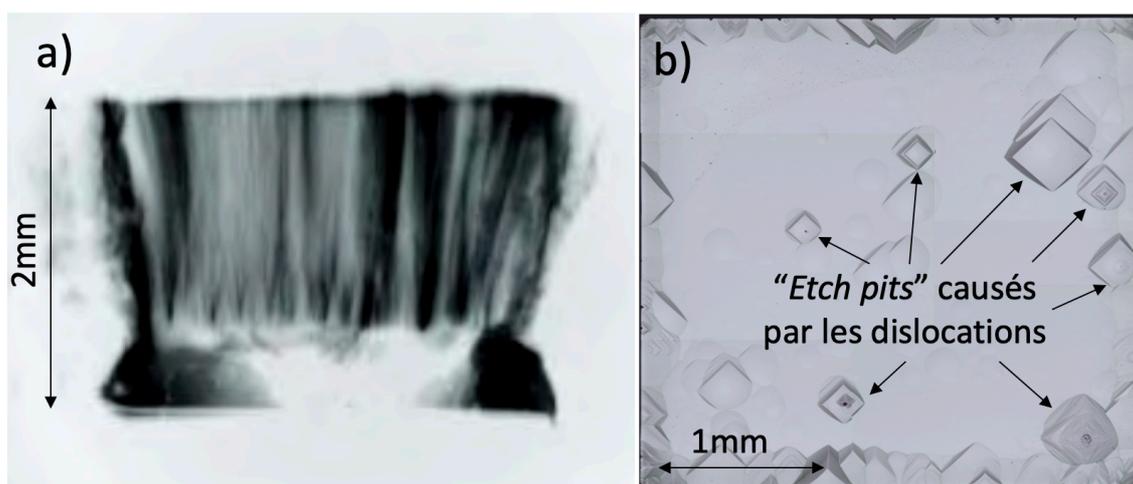


Figure I.4. a) Topographie X montrant la propagation des dislocations à la surface d'une couche de diamant CVD [Martineau04] b) « Etch pits » causés par les dislocations à la surface d'un échantillon de diamant CVD

Les dislocations sont en effet des défauts très contraignants voire même dits « tueurs » lorsque ces couches sont utilisées pour la fabrication de composants microélectroniques. La mobilité des porteurs va être altérée par la présence de ces défauts et des chemins de conduction peuvent apparaître dans l'échantillon l'empêchant de tenir de forts champs électriques [Ohmagari11].

La croissance de couches de diamant monocristallines d'une qualité suffisante pour répondre aux exigences des applications de l'électronique de puissance et l'accroissement de la taille des échantillons constituent actuellement un des défis majeurs de la filière diamant.

### 1.2.2 Dopage des couches semiconductrices

Les dopants du diamant sont les mêmes que pour le silicium, c'est-à-dire les éléments du groupe III du tableau périodique pour le type P et les éléments du groupe V pour le type N.

Cependant, contrairement au silicium, la maille cristalline très compacte et étroite du diamant réduit considérablement la liste des atomes dopants potentiels. La trop grande taille de ces atomes et leur miscibilité extrêmement basse les empêchent d'être des donneurs ou accepteurs. A l'heure actuelle, seuls les atomes de bore et de phosphore sont utilisés comme dopant de type P et de type N respectivement.

L'extrême dureté du diamant et son comportement inerte chimiquement écartent la possibilité d'utiliser les techniques classiques de dopage par implantation pour le dopage de couches de plus de quelques nanomètres d'épaisseur. En effet, peu de résultats sont disponibles sur la

diffusion d'atomes dopants dans le diamant (en dehors de l'hydrogène [Saguy03]), en raison des coefficients de diffusion très faibles. La plupart des tests de dopage ionique concernent des sur-implantations de surface.

La technique de dopage majoritairement utilisée actuellement est le dopage in-situ, c'est-à-dire durant la croissance CVD. Cette méthode permet d'introduire les impuretés dans le diamant en contrôlant la quantité et donc le dopage final. Elle a été expérimentée avec succès pour le bore, l'azote et le phosphore mais est encore limitée par la solubilité des atomes dopants qui est souvent très faible dans le diamant.

### 1.2.2.a. Dopage de type P

Le dopage du diamant de type P se fait actuellement uniquement avec les atomes de bore. Ceux-ci sont incorporés de façon reproductible et en quantité suffisante pour permettre l'utilisation des couches dans le contexte de l'électronique de puissance [Mortet08] [Volpe09] [Issaoui19b].

L'introduction des atomes de bore se fait par l'intermédiaire de gaz précurseurs comme le diborane ( $B_2H_6$ ) et le triméthylborane ( $B(CH_3)_3$ ). Ces précurseurs sont ajoutés au gaz de croissance qui est constitué d'un mélange  $H_2/CH_4$ .

La gamme de concentration d'atomes dopants que l'on peut obtenir avec cette technique varie de  $10^{15}$  à  $10^{21}$  at.cm<sup>-3</sup>.

La croissance et le dopage in-situ peuvent être réalisés sur différentes orientations cristallines, même si les meilleurs résultats sont obtenus pour l'orientation (100). L'épaisseur des couches obtenues peut atteindre plusieurs centaines de microns tout en gardant une haute qualité cristalline [Issaoui19b]. De plus, la présence d'impuretés dopantes pouvant conduire à une compensation du dopage est négligeable pour ce type de couches dopées au bore.

Malgré un niveau accepteur relativement profond avec une énergie d'activation de 0,37eV, le diamant dopé au Bore permet d'obtenir une conduction satisfaisante.

### 1.2.2.b. Dopage de type N

Le dopage du diamant de type N, quant-à-lui, est plus problématique. Les meilleures conductivités sont obtenues par introduction d'atomes de phosphore par le biais d'un gaz précurseur, généralement la phosphine ( $PH_3$ ), au gaz de croissance. Toutefois, la solubilité limite du phosphore dans le diamant est relativement faible et limite fortement la concentration de phosphore que l'on peut incorporer.

De plus, le niveau donneur du phosphore étant très profond (avec une énergie d'activation de 0,6 eV) la conduction obtenue est insatisfaisante. Jusqu'à présent, les plus hauts niveaux de dopage N relevés dans la littérature sont de l'ordre de  $1.10^{20}$  at.cm<sup>-3</sup> dans le cas d'une orientation (111) [Koizumi06] [Kato09] [Pinault-Thaury19].

Le taux de compensation des atomes dopants peut atteindre près de 100% dans certaines couches et dépend de l'orientation cristalline, expliquant la difficulté d'obtenir des couches

fortement dopées. De plus, le phénomène d'ionisation incomplète des dopants doit être pris en compte. En effet, contrairement au silicium, tous les atomes dopants ne sont pas ionisés à température ambiante dans le diamant. Ce phénomène propre aux semiconducteurs à large bande interdite implique que la densité d'atomes dopants ionisés augmentera avec la température.

### I.3 État de l'art de techniques de microfabrication sur diamant

Les techniques de microfabrication sur ces échantillons de diamant permettent l'élaboration de composants. Cependant, ces techniques restent à parfaire, notamment à cause de la petite taille des échantillons qui contraint fortement les procédés. La microfabrication sur des échantillons diamant reste donc un défi, mais les techniques existantes évoluent et permettent de lever les différents verrous technologiques. La gravure du diamant et de la fabrication de contacts ohmiques sont par exemple des étapes dont la maîtrise est primordiale pour rendre possible l'élaboration de composants de puissance performants.

#### I.3.1 La gravure du diamant

Le diamant est chimiquement inerte et donc très difficile à graver par voie humide (c'est-à-dire par attaque chimique en solution) et la voie sèche (par gravure plasma) est donc la piste généralement employée. Plusieurs techniques de gravure sèche existent, notamment la gravure par réaction thermochimique avec le nickel et la gravure RIE (*Reactive Ion Etching*) qui sont présentées ci-dessous.

##### I.3.1.a. Gravure par réaction thermochimique avec du nickel

La gravure du diamant par réaction thermochimique avec du nickel est une gravure sélective par oxydation récemment développée. Les travaux de [Nagai18] utilisent un dépôt de nickel sur un échantillon de type N et d'orientation (100) puis un recuit humide (recuit utilisant de la vapeur d'eau) à 1000°C pendant 3 minutes. Le diamant en contact avec le nickel oxydé est gravé à une vitesse de 480µm/h (soit 8µm/minute) en adoptant la forme d'une pyramide inversée. Les flancs de gravure forment un angle de 55° avec la surface, ce qui correspond à un plan cristallin de type (111).

Sur un échantillon de type (111), le procédé utilisé (recuit humide à 900°C pendant 60 minutes) a pour effet de réduire considérablement la rugosité du substrat, puisque la rugosité mesurée en fin de procédé vaut environ 0.03nm.

La gravure du diamant par réaction thermochimique avec le nickel est donc préférentielle aux plans (100). La sélectivité mesurée serait supérieure à 5000. La Figure I.5 montre l'anisotropie de cette gravure qui peut s'expliquer par la construction cristallographique des plans. Les plans

(111) sont construits avec des atomes de carbone possédant 3 liaisons covalentes, ce qui correspondrait à l'état du carbone le moins soluble dans le nickel [Smirnov10].

Les travaux de [Temahuki17] ont également montré qu'il était possible d'utiliser le nickel pour graver le diamant de type N d'orientation (100) en utilisant cette fois un plasma hydrogène par MPCVD (930°C, 125 mbar de pression, 3000 W de puissance et 100 sccm d'hydrogène). Les résultats sont similaires et les plans (111) sont utilisés pour faire croître une couche de diamant surdopée dans les microstructures. La conductivité de ces couches s'en trouve donc grandement améliorée, puisqu'elle est mesurée à  $0.108 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ , soit une décade supérieure aux valeurs précédemment publiées. Cette nouvelle technique pourrait donc se révéler essentielle pour faciliter la fabrication de contacts ohmiques sur ces surfaces d'orientation (100).

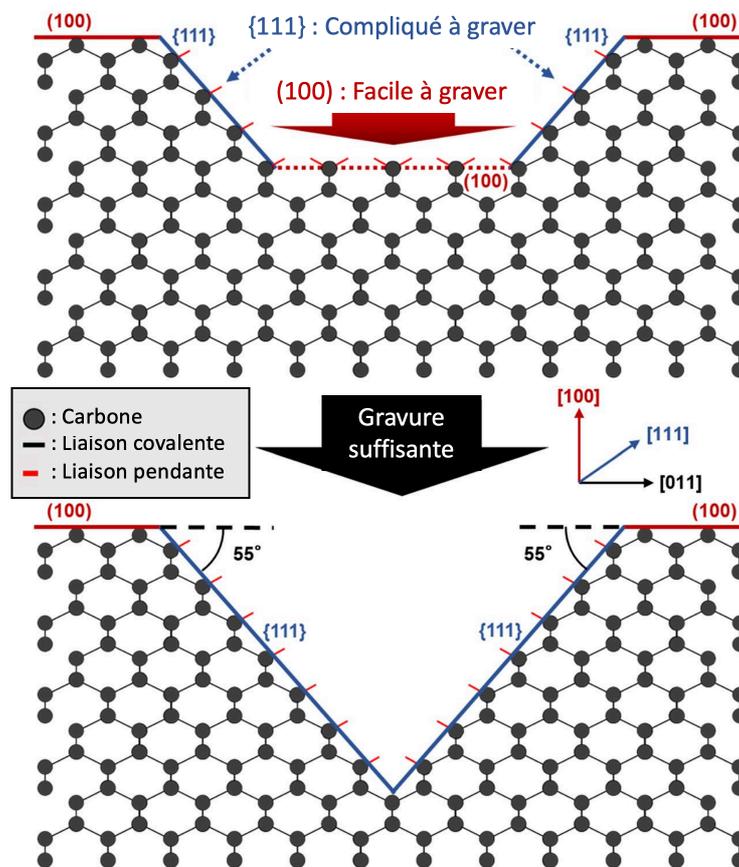


Figure 1.5 Schéma de la gravure anisotrope du diamant par le nickel

### 1.3.1.b. Gravure ICP-RIE du diamant

La gravure ionique par plasma à couplage inductif ou *Inductively Coupled Plasma Reactive Ion Etching* (ICP-RIE) est une méthode de gravure sèche qui associe les deux mécanismes élémentaires de gravure : la gravure chimique où l'attaque de la surface se fait par des espèces chimiquement réactives, en général isotrope, et la gravure physique due au bombardement d'ions, en général anisotrope.

Le schéma d'un bâti de gravure ICP-RIE est représenté sur la Figure I.6. Un plasma est généré par une source RF via un couplage inductif (source ICP) dans une enceinte à basse pression et un dispositif d'introduction des gaz permet d'ajouter les espèces à un débit contrôlé. Une deuxième source RF permet de polariser le substrat afin d'accélérer les espèces ioniques vers l'échantillon à graver. L'électrode sur laquelle est fixé l'échantillon à graver est contrôlée en température.

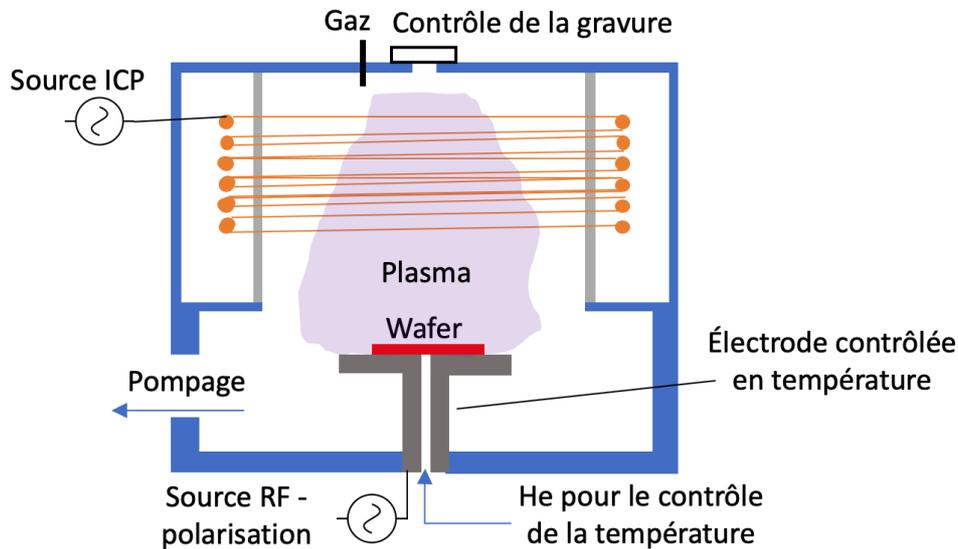


Figure I.6 Schéma du bâti de gravure ICP-RIE

Les critères permettant de juger de la qualité d'un procédé de gravure RIE sont :

- La vitesse de gravure  $v_g$  définie par le rapport de la profondeur gravée et du temps de gravure :

$$v_g = \frac{\text{Profondeur de gravure}}{\text{Temps de gravure}} \text{ (}\mu\text{m/min)} \quad \text{Équation 1.5}$$

- La sélectivité S :

La gravure localisée d'un matériau implique le masquage des zones à ne pas graver par un autre matériau qui servira de couche de protection. La sélectivité du procédé de gravure décrit sa capacité à graver de manière préférentielle le matériau par rapport au masque choisi. Cette sélectivité est estimée par une série de trois mesures. On mesure d'abord la hauteur du masque avant gravure (A), puis la hauteur du masque après gravure + profondeur de gravure (B), et enfin la profondeur de gravure après avoir enlevé le restant du masque (C). Ces hauteurs sont représentées sur le schéma de la Figure I.7.



Figure 1.7 Schéma d'un échantillon à graver et de son masque a) avant gravure, b) après gravure, c) après enlèvement du masque

On peut alors calculer la sélectivité en utilisant l'Équation I.6.

$$S = \frac{C}{A - (B - C)}$$

Équation I.6

- Le profil de gravure :

Selon le caractère isotrope ou anisotrope de la gravure, les flancs des ouvertures réalisées sont caractérisés par une pente plus ou moins verticale dont on peut mesurer l'angle.

Outre le profil des flancs, il est possible d'observer et de mesurer un effet de creusement intempestif au pied de gravure (auss appelé *trenching*) comme illustré sur la Figure I.8.

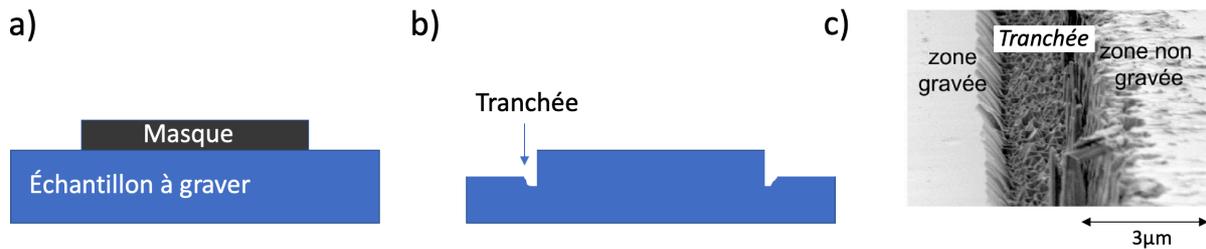


Figure 1.8 a) Échantillon avec son masque b) échantillon après la gravure avec une sur-gravure au pied de gravure et c) Photo MEB du phénomène de trenching

- La rugosité de surface :

Des irrégularités de surface peuvent apparaître lors de la gravure, en fonction de la capacité du procédé à attaquer un matériau préférentiellement selon certaines orientations cristallines ou défauts cristallins (dislocations par exemple). Ceci va altérer la rugosité de surface du matériau.

De plus, un effet de micro-masquage peut également entrer en jeu si des particules de matériau de masquage se redéposent sur la surface de l'échantillon pendant la gravure. Ce phénomène va également altérer la rugosité de surface du matériau.

Ces paramètres sont donc à prendre en compte pour évaluer les différents types de gravure ICP-RIE utilisés sur les échantillons de diamant. Ces gravures font généralement intervenir de l'oxygène qui va réagir avec le carbone pour former du  $CO_x$ . On distingue alors plusieurs chimies de gravure :

- La gravure  $O_2$  :

La gravure au dioxygène ne permettait jusqu'à récemment que d'obtenir des vitesses de gravure lentes (de l'ordre de 45nm/min [Wade06]). Cependant, une étude récente de [Toros18] démontre qu'il est possible d'atteindre des vitesses de gravure de l'ordre de 0,5µm/min avec un plasma O<sub>2</sub> à haute intensité (puissance ICP de 2000W, polarisation du substrat de 200W et 100sccm d'O<sub>2</sub>). La sélectivité avec le masque en Al/SiO<sub>2</sub> est de 1:50, les profils de gravure présentent un angle entre 82° et 93° et la rugosité de surface est inférieure à 200nm.

- La gravure CF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> :

L'ajout de CF<sub>4</sub> semble diminuer la rugosité de surface après gravure du diamant d'après [Ando02], comme on peut le voir sur la Figure I.9 où les morphologies de surface du diamant gravé avec différents rapports de flux de CF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> sont représentées. La structure en L non gravée est le masque en aluminium. La surface de diamant gravée par plasma d'O<sub>2</sub> pur est extrêmement rugueuse, comme le montre la Figure I.9.a. Cependant, lors d'une faible addition de CF<sub>4</sub> au plasma O<sub>2</sub>, la morphologie de la surface gravée est passée d'une forme poreuse à une forme semblable à celle d'une aiguille (Figure I.9. b, c). Une addition supplémentaire de CF<sub>4</sub> a donné une surface lisse, bien que le masque en aluminium ait également été attaqué (Figure I.9.d, e).

Cet effet est expliqué par la diminution du micro-masquage grâce à la gravure des particules contaminantes par le CF<sub>4</sub>. Cependant, cet ajout a aussi pour conséquence de diminuer la sélectivité du procédé avec un masque d'aluminium comme c'est le cas sur les travaux de [Ando02]. De plus, d'après [Thion12], l'anisotropie de la gravure se trouve également fortement dégradée. Les profils de gravure ne sont plus droits après ajout d'un gaz fluoré au mélange.

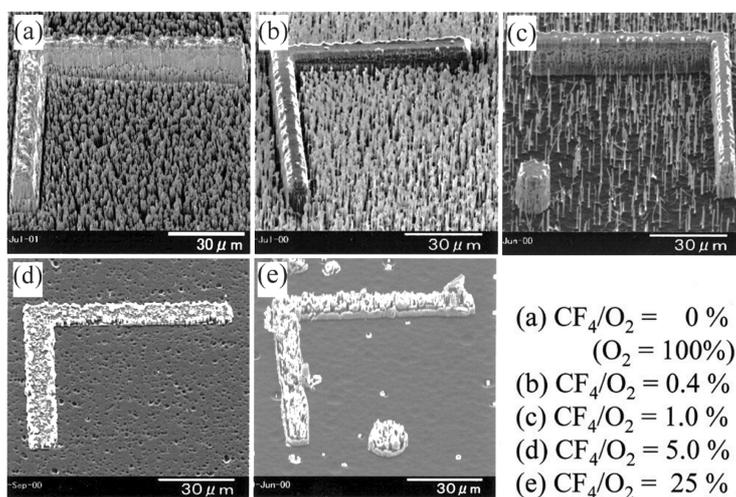


Figure I.9 Photos MEB d'échantillons de diamant gravés par RIE avec différents ratios de CF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> d'après [Ando02]

- La gravure Cl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> :

Une étude de [Zheng19] montre l'intérêt de l'ajout de Cl<sub>2</sub> lors de la gravure du diamant comparé à celui de CF<sub>4</sub>. D'après ces résultats, un ratio de 20% Cl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> permettrait d'éviter la formation

de micro-aiguilles (visibles à la Figure I.9.b/c) tout en gardant une vitesse de gravure élevée de  $2\mu\text{m}/\text{min}$ .

- La gravure Ar/O<sub>2</sub> :

L'ajout d'argon permet d'envisager la gravure de couches épaisses de diamant. En effet, selon [Kone11], une vitesse de  $0,14\mu\text{m}/\text{min}$  a été atteinte avec 20% d'argon (8sccm d'argon contre 40sccm de dioxygène), une puissance ICP de 600W et une polarisation RF de 100W. La sélectivité du masque aluminium est assez bonne (1:28).

Cependant, l'augmentation de la concentration d'argon a un effet néfaste sur la rugosité de surface d'après l'étude de [Civrac09]. Pour des gravures à 5% d'argon (8sccm d'argon contre 40sccm d'oxygène), une puissance ICP de 100W et une polarisation de 500W, une vitesse de  $0,12\mu\text{m}/\text{min}$  a été mesurée pour une rugosité très faible ( $R_q=0,4\text{nm}$ ).

- La gravure en alternance Ar/O<sub>2</sub> et CF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> :

L'étude de [Thion12] a permis de montrer les avantages de l'utilisation d'une succession d'étapes Ar/O<sub>2</sub> et CF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>. Le but est de combiner la vitesse de gravure élevée de la gravure Ar/O<sub>2</sub> avec l'état de surface amélioré de la gravure CF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>, sans dégrader le caractère anisotrope. La recette utilisée est la suivante :

Première étape : Ar/O<sub>2</sub> – Puissance ICP = 600 W – Polarisation du substrat = 100 W – Ar/O<sub>2</sub> : 8/40 sccm – durée 10 min

Deuxième étape : CF<sub>4</sub> /O<sub>2</sub> : – Puissance ICP = 600 W – Polarisation du substrat = 50 W – CF<sub>4</sub> /O<sub>2</sub> : 4/40 sccm – durée 1 min

Avec cette technique, une vitesse de gravure de  $0,12\mu\text{m}/\text{min}$  est mesurée, pour une sélectivité avec un masque aluminium de 27. La rugosité après gravure est de  $R_q=0,408\text{nm}$ . Cependant, un effet de « *trenching* » est observé avec cette gravure.

C'est cette méthode de gravure qui a été retenue dans les travaux de thèse présentés dans ce mémoire puisqu'elle allie une vitesse de gravure raisonnablement rapide et une anisotropie permettant de réaliser des flancs droits.

### 1.3.2 Les contacts ohmiques sur diamant

Aucun contact ohmique sur diamant de type N n'a été démontré à l'heure actuelle. La fabrication de contacts ohmiques de bonne qualité sur des échantillons de diamant reste donc un des verrous principaux à lever pour la réalisation de structures de puissance sur diamant. Le problème est dû à la difficulté d'obtenir de forts dopages (au-dessus de  $10^{20}\text{at.cm}^{-3}$ ) sur ce type de couche. Il est également nécessaire d'optimiser les procédés de réalisation des contacts ohmiques sur le diamant de type P pour espérer atteindre une meilleure résistance spécifique de contact et se rapprocher des valeurs obtenues sur silicium (allant de  $10^{-5}$  jusqu'à  $10^{-8}\Omega.\text{cm}^2$ ).

Pour autant, de nombreuses études font état de tentatives de réalisation de ces contacts sur les deux types de dopage comme nous allons le voir dans les paragraphes suivants.

### 1.3.2.a. Contacts ohmiques sur diamant de type P

En ce qui concerne le diamant de type P, la réalisation de contacts ohmiques semble relativement maîtrisée. Les deux métaux d'accroche utilisés sont le titane et le silicium qui ont l'avantage de réagir fortement avec le diamant à des températures de recuit supérieures à 500°C [Werner95] pour former un carbure de titane ou de silicium à l'interface. Ce carbure va permettre d'abaisser la barrière de potentiel et de favoriser l'effet tunnel ([Nakanishi94], [Yokoba97]) et donc d'augmenter la conduction à cette interface. La formation de ce carbure est donc primordiale pour diminuer significativement la résistance spécifique de contact.

La Figure I.10 fait état des principaux résultats obtenus dans la littérature (à température ambiante) de résistances spécifiques de contacts mesurées après recuit en fonction du dopage pour différents métaux.

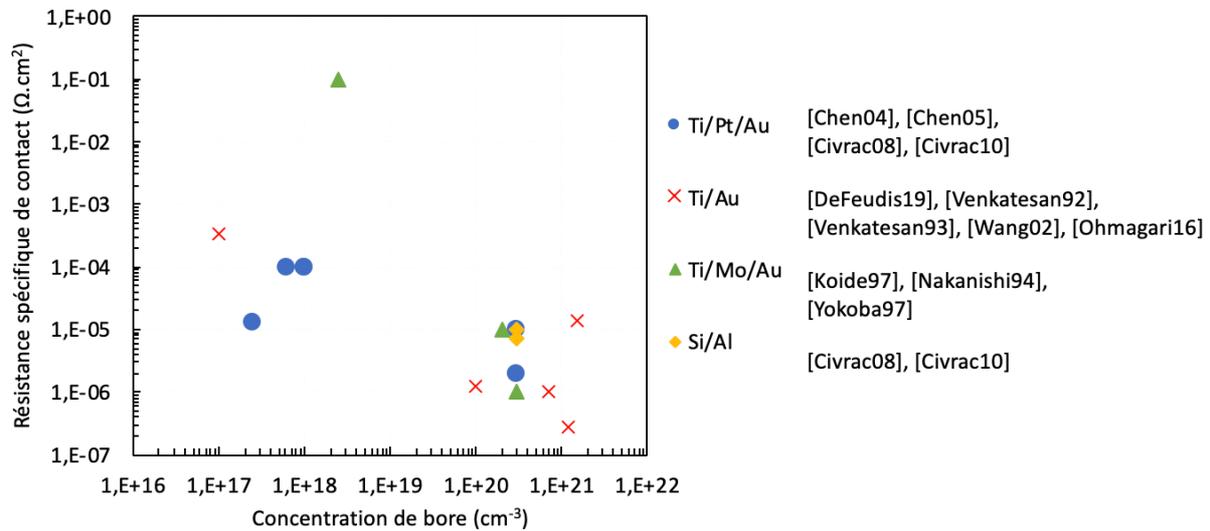


Figure I.10 État de l'art des mesures de résistances spécifiques de contact en fonction de la concentration en bore dans le diamant.

Outre le métal d'accroche utilisé pour former le contact ohmique, les contacts ont systématiquement une couche superficielle destinée à protéger le contact de l'oxydation puisque le titane ou le silicium s'oxydent à l'air ambiant. Il est donc nécessaire de déposer cette couche constituée en général d'or inoxydable. Souvent, une couche d'arrêt, située entre la couche d'accroche et la couche superficielle, permet d'empêcher la diffusion des espèces dans les autres couches. Dans le cas d'une métallisation Ti/Au par exemple, il y a en effet inter-diffusion de l'or et du titane pendant le recuit [Venkatesan93]. Cette diffusion de l'or jusqu'à la surface avec le diamant va entraver la création de carbure de titane à cette interface et donc détériorer le contact. De la même manière, la diffusion du titane risque de causer une oxydation avec l'air, nuisant ainsi à la qualité électrique des contacts. L'élément le plus souvent utilisé

comme couche d'arrêt est le platine. En effet, d'après [Hoff96], une couche de platine d'environ 50nm permet d'empêcher l'inter-diffusion de l'or et du titane pendant un recuit de deux heures à 900°C sous atmosphère azote. Un schéma de l'empilement des trois couches est présenté à la Figure I.11.



Figure I.11 Schéma de l'empilement de trois métaux constituant le contact métallique

A) La couche superficielle est inoxydable et permet de prendre les contacts, B) la couche d'arrêt permet d'éviter la migration d'espèces des autres couches C) la couche d'accroche forme le contact avec le diamant et assure la tenue mécanique.

L'amélioration des contacts ohmiques sur diamant de type P est encore nécessaire afin de diminuer davantage la résistance spécifique de contact et améliorer les performances des composants de puissance en diamant. Cependant, le défi majeur reste la fabrication de contacts ohmiques sur diamant de type N.

### I.3.2.b. Contacts ohmiques sur diamant de type N

A l'heure actuelle, aucun contact ohmique sur diamant de type N n'a été présenté dans la littérature.

Les travaux de [Kato08] et [Kato09] montrent la difficulté d'obtenir des contacts ohmiques malgré un dopage relativement élevé de  $1,2 \times 10^{20}$  at/cm<sup>3</sup>. Une couche de Ti/Pt/Au est déposée sur un échantillon de diamant de type N d'orientation (111) puis recuite à 420°C pendant deux heures sous atmosphère azote. La Figure I.12 montre les résultats des mesures courant/tension (I/V) obtenus dans ces travaux de recherche : les courbes ne sont pas linéaires, ce qui est caractéristique d'un contact Schottky et non ohmique.

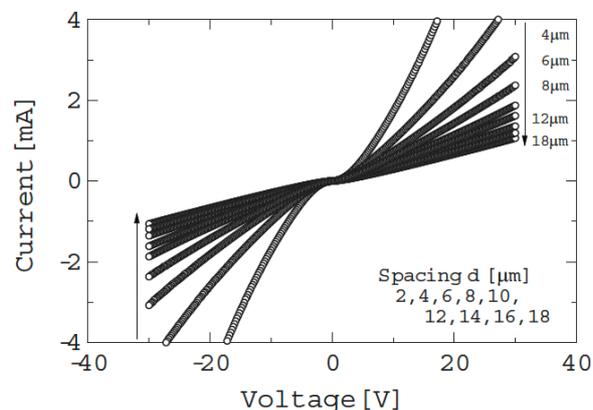


Figure I.12 Mesures I(V) réalisées par [Kato08] et [Kato09] sur des contacts sur diamant de type N

La résistance spécifique de contact a tout de même été évaluée à partir des parties linéaires aux extrémités de chaque courbe. Une valeur de  $2 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}^2$  est annoncée à température ambiante. Cette valeur semble être dépendante de la température comme on peut le voir sur la Figure I.13.

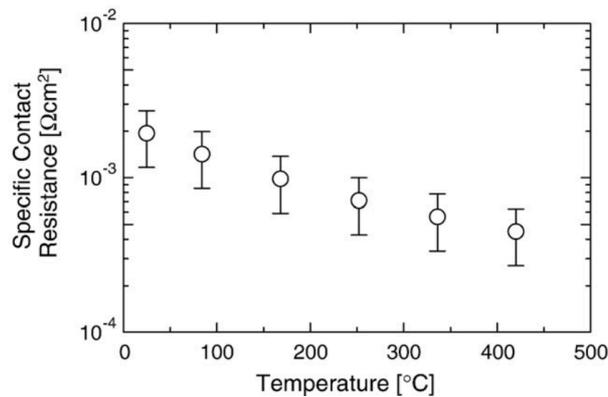


Figure I.13 Variation de la résistance spécifique de contact avec la température d'après [Kato09]

De même, les travaux de [Koné11] ont obtenu des résultats similaires avec des contacts métalliques Ti/Pt/Au et Mg/Au. Une résistance de couche de  $3,6 \text{M}\Omega/\square$  a été calculée.

La réalisation de contacts ohmiques sur diamant de type N est donc un verrou majeur à la fabrication de composants de puissance bipolaires. Malgré cela, plusieurs structures de puissance ont pu être fabriquées sur diamant.

## I.4 État de l'art de structures de puissance en diamant

### I.4.1 Les diodes PN

La difficulté de réalisation des diodes à jonctions PN sur diamant est principalement due à l'association des deux types de dopage sur lesquels doivent être réalisés des contacts ohmiques. Un schéma en coupe d'une diode PN pseudo-verticale peut être observée sur la Figure I.14. Le substrat de diamant n'est pas conducteur et impose la structure pseudo-verticale. Pour réaliser cet empilement, la croissance d'une couche P de quelques dizaines de microns est réalisée avant de reprendre la croissance pour faire croître la couche de type N de quelques microns dans un autre réacteur de croissance afin d'éviter la contamination au bore. Pour réaliser les contacts, il est donc nécessaire de graver une partie de la couche N pour atteindre la couche de type P.

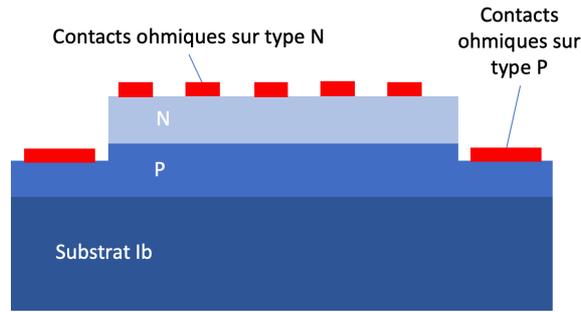


Figure I.14 Schéma en coupe d'une diode PN pseudo-verticale

La difficulté à doper le diamant de type N à l'heure actuelle empêche le développement de nombreuses diodes PN et c'est pourquoi peu de travaux ont été reportés dans la littérature.

On peut cependant citer les travaux de [Tavares05]. La Figure I.15 montre la structure de la jonction PN développée sur un substrat Ib (111) ainsi que sa caractéristique I(V). La résistance série de cette structure est très élevée ( $R_s \sim 4 \text{ k}\Omega$ ), et on observe un facteur de redressement de  $2 \cdot 10^{10}$  à  $\pm 25 \text{ V}$ , ce qui signifie que le courant mesuré à  $\pm 25 \text{ V}$  (en polarisation directe) est supérieur de  $2 \cdot 10^{10} \text{ A}$  à celui mesuré à  $0 \text{ V}$ . Aucune indication n'est donnée sur la tenue en tension. La tension de seuil vaut  $-10 \text{ V}$  ce qui reste très élevé et représente une perte d'énergie considérable pour les applications standards.

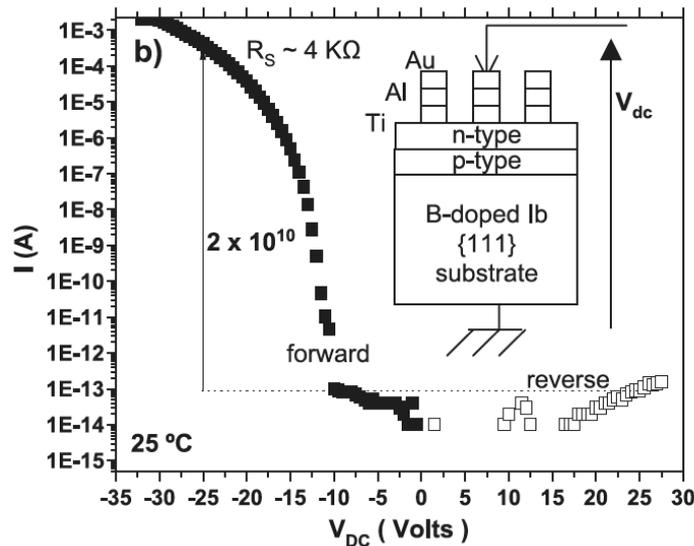


Figure I.15 Schéma d'une diode PN en diamant et sa caractéristique I(V) d'après [Tavares05]

D'autres types de structures ont été développées par [Hoshino12]. Le procédé permet la croissance sélective de diamant de type N sur un substrat de type P, créant ainsi une jonction PN latérale (Figure I.16). Les contacts sont formés avec un empilement Ti/Pt/Au recuit à  $420^\circ \text{C}$  pendant 30 minutes, mais aucune étude n'a été réalisée pour déterminer la nature des contacts formés. Avec un niveau de dopage N proche de  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , une conduction de type « hopping » est certainement favorisée. Cette conduction apparaît lorsqu'une densité importante d'états

électroniques localisés apparaissent dans la bande interdite du matériau. Le transport électronique est alors assuré par des sauts thermiquement activés d'un état localisé à un autre [Mott67].

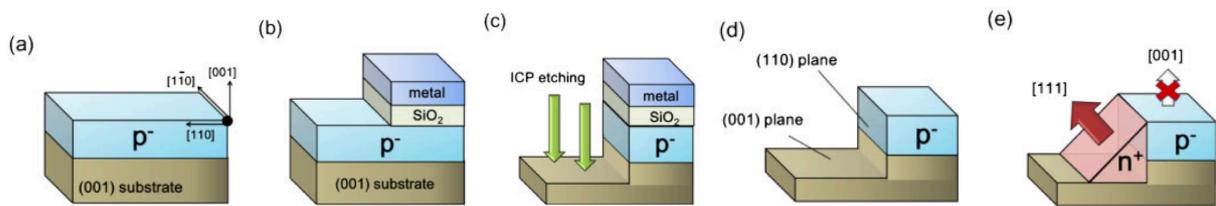


Figure I.16 Procédé de fabrication d'une jonction PN latérale par croissance sélective d'après [Hoshimo12]. Les dopages des couches sont :  $[P]=8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  et  $[B]=3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$

La caractéristique  $I(V)$  de telles structures est présentée sur la Figure I.17. Le facteur de redressement obtenu vaut  $10^{10}$  à  $\pm 30\text{V}$  et le  $V_{BI}$  vaut  $4,5\text{V}$ , ce qui représente une amélioration par rapport à la structure précédente.

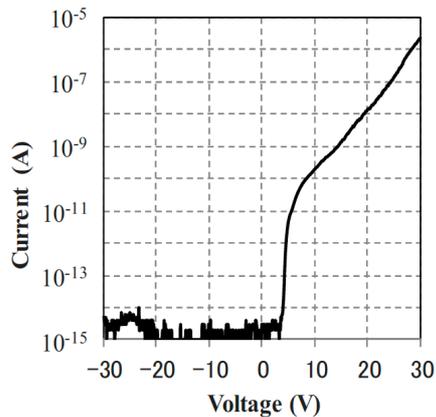


Figure I.17 Caractéristique  $I(V)$  de la jonction PN latérale d'après [Hoshimi12]

Plus récemment, on peut citer les jonctions pseudo-verticales de [Shimaoka18] dont la structure et la caractéristique sont présentées sur la Figure I.18. Ces diodes de type PIN présentent un caractère redresseur avec un facteur de redressement de  $10^{10}$  à  $\pm 10\text{V}$ . Encore une fois, aucune indication sur la tenue en tension n'est précisée et un courant de fuite apparaît en polarisation inverse. Comme pour la structure précédente, aucune étude n'a été réalisée pour déterminer la nature des contacts métalliques formés.

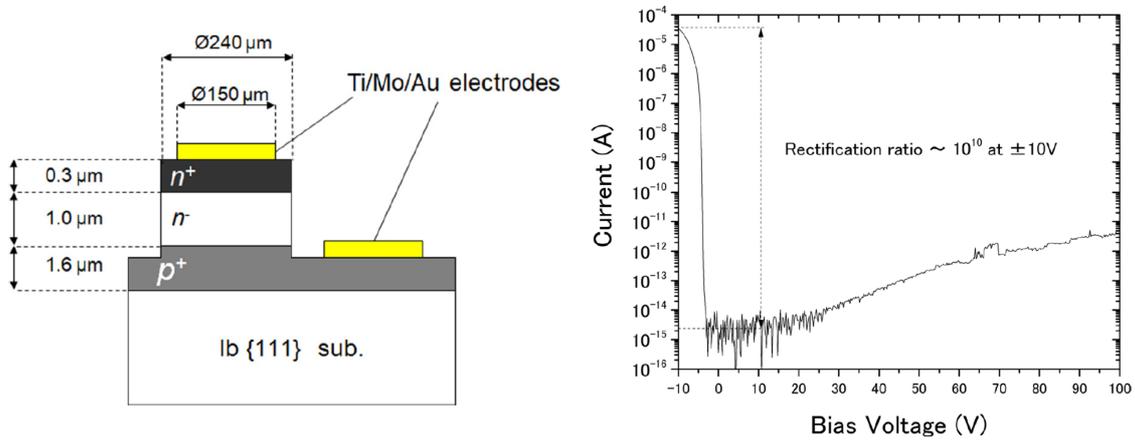


Figure I.18 Schéma et caractéristique  $I(V)$  d'une jonction  $N^+NP$  en diamant d'après [Shimaoka18]. Les dopages des différentes couches sont :  $P^+$ :  $[B]=2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ,  $N$ :  $[P]=1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ,  $N^+$ :  $[P]=1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$

## 1.4.2 Les capacités MIS

La capacité MIS est une structure Métal-Isolant-Semiconducteur qui permet notamment de déterminer quelques paramètres physiques des échantillons. Les informations que l'on peut obtenir par cette caractérisation concernent d'une part l'interface entre le semiconducteur et la couche isolante (densité et distribution énergétique des états d'interface, durée de vie des porteurs minoritaires à l'interface, etc.) et, d'autre part, la qualité de la couche isolante elle-même (densité de charges dans la couche, hauteur de la barrière de potentiel entre la couche isolante et le métal ou le semiconducteur, etc.).

Plusieurs capacités MIS diamant ont été reportées dans la littérature. On peut citer les travaux de [Chicot13] par exemple. La couche diélectrique est constituée de 10nm d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  déposé par ALD pour l'échantillon 1 et de 20nm pour les autres. Les caractérisations électriques des capacités fabriquées peuvent être observées à la Figure I.19.

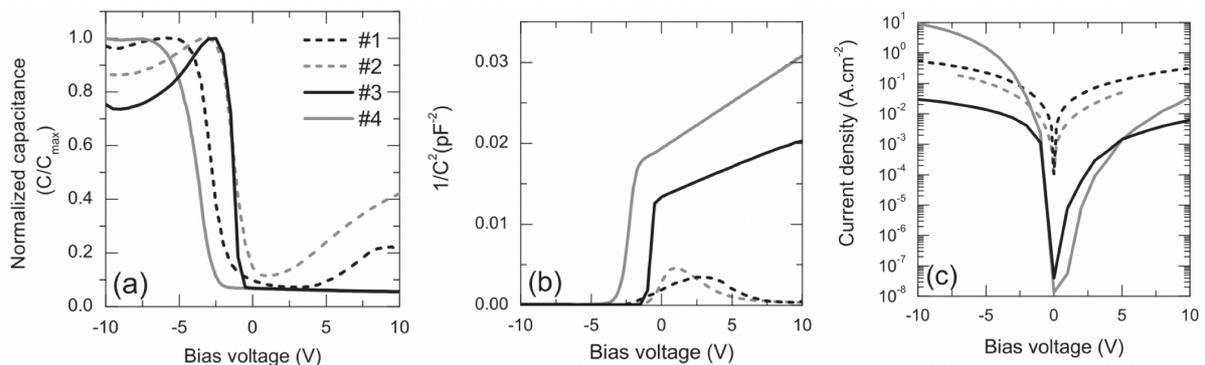


Figure I.19 a) Capacité  $C/C_{\max}$  en fonction de la tension de polarisation des structures MIS diamant, b) courbes  $1/C^2$  en fonction de la tension de polarisation permettant de calculer le dopage des couches diamant en régime de déplétion profonde et c) courant statique en fonction de la tension de polarisation.

On peut observer l'établissement des différents régimes contrôlés par la tension de polarisation appliquée comme l'accumulation, la déplétion et le régime de forte déplétion. L'établissement

de ce régime est encourageant et permet d'ouvrir la voie pour la fabrication de MOSFET en diamant.

Un autre exemple de capacités MIS diamant réalisées par [Kovi15] est présenté à la Figure I.20.

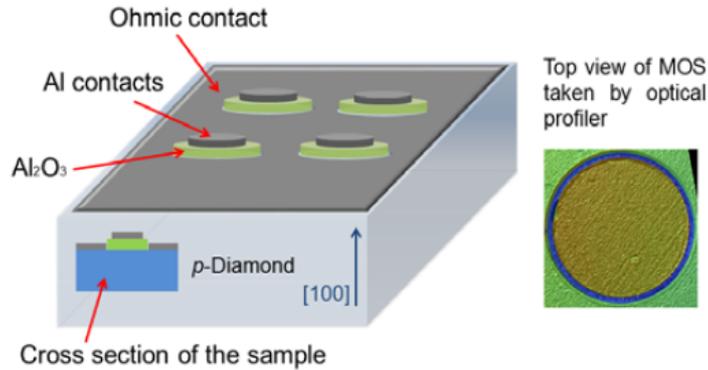


Figure I.20 Schéma des capacités MIS fabriquées par [Kovi15]

La couche diélectrique utilisée est une couche de 20nm d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  déposée par ALD. C'est ce diélectrique qui est majoritairement utilisé dans la littérature pour sa constante diélectrique élevée ( $k = 8$ ). Les contacts ohmiques ont été formés avec un empilement Ti/Al alors que les contacts sur le diélectrique sont composés d'aluminium. Les résultats d'analyse  $C(V)$  sont présentés sur la Figure I.21.

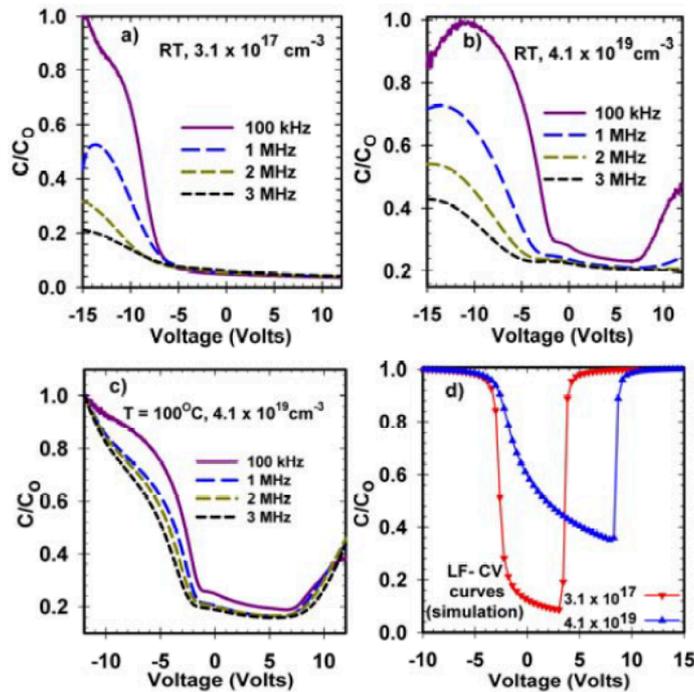


Figure I.21 Courbes  $C(V)$  obtenues à différentes fréquences pour a) un échantillon peu dopé à RT, b) un échantillon fortement dopé à RT, c) un échantillon fortement dopé à 100°C et d) courbes basses fréquences obtenues par simulation. [Kovi15]

La Figure I.21.a. montre les régimes d'accumulation, de déplétion et de déplétion profonde. L'inversion n'est pas atteinte avec cet échantillon peu dopé ( $3,1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ). Cependant, on

peut voir sur la Figure I.21.b. une augmentation de la capacité avec la fréquence pour une polarisation directe pour l'échantillon plus dopé ( $4,1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ). Cette augmentation est attribuée par les auteurs à un phénomène d'inversion, c'est-à-dire à un changement de charge générée par les porteurs minoritaires près de la surface du diamant. La réserve de porteurs minoritaires étant très faible pour ce matériau, ce phénomène d'inversion n'est possible dans le diamant qu'à la condition d'avoir une quantité de pièges supérieure à la quantité d'atomes dopants. L'impact de la résistance série de l'échantillon apparaît élevé d'après les courbes obtenues, expliquant peut-être l'apparition de ce phénomène. Il semble donc nécessaire de prendre en compte cette résistance série dans le modèle utilisé pour analyser les mesures obtenues sur les capacités MIS diamant.

Plus récemment, on peut citer les travaux de [Maréchal15]. L' $\text{Al}_2\text{O}_3$  a également été déposé par ALD pour fabriquer ces capacités. L'influence de la résistance série est ici moins importante grâce à une couche  $\text{P}^{++}$  surdopée.

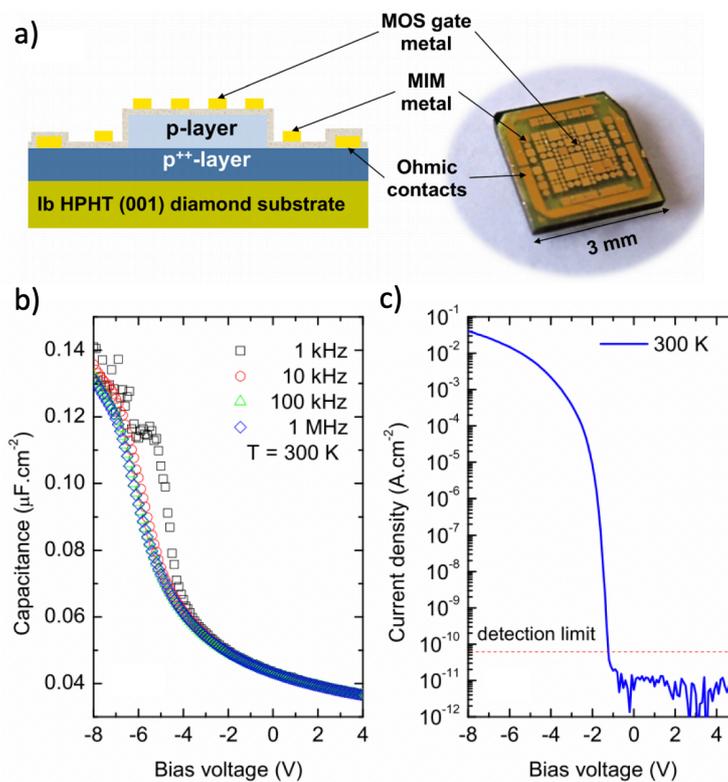


Figure I.22 a) Schéma en coupe des structures réalisées b) Capacité en fonction de la tension de polarisation des capacités MIS c) Courant en fonction de la tension de polarisation

Ces résultats sont encourageants pour la fabrication de structures telles que les transistors MOSFET qui dépendent fortement des propriétés de cet empilement métal-isolant-semiconducteur.

## 1.5 Conclusion

Les limites imposées par les propriétés électroniques intrinsèques du silicium poussent la communauté de l'électronique de puissance à se tourner vers les matériaux semiconducteurs à large bande interdite pour la réalisation de composants dédiés aux fortes puissances. Parmi ces matériaux, le diamant possède les propriétés les plus prometteuses et s'impose comme un candidat sérieux pour la réalisation de composants de puissance performants en termes de tenue en tension, de tenue à la température, de vitesse de commutation et de perte en énergie dissipée.

Cependant, nous avons pu voir que de nombreux verrous restent encore à lever. En effet, la taille millimétrique des échantillons, le nombre important de défauts dans le cristal, le contrôle des interfaces diamant/diélectrique, la difficulté à doper de manière significative le diamant de type N et, par la suite, à fabriquer des contacts ohmiques de bonne qualité compliquent voire empêche la fabrication de composants de puissance. Ainsi, avant de réaliser des structures de puissance tels que des transistors MOS, il est primordial de lever ces verrous en développant des procédés technologiques permettant la réalisation des structures élémentaires que sont les jonctions PN et les capacités MIS. En effet, la maîtrise de la fabrication de ces structures élémentaires mettant en jeu les verrous identifiés permettra d'ouvrir la voie à la fabrication de composants avancés tels que les diodes TMBS ou les MOSFET diamant.

Les travaux de recherche présentés dans ce mémoire s'orientent donc vers le développement de ces briques technologiques et s'intéressent particulièrement à la fabrication de contacts ohmiques performants sur les deux types de diamant (N et P) ainsi qu'au dépôt de diélectrique et à la maîtrise de l'interface diamant/diélectrique.

Pour cela, il est tout d'abord nécessaire d'adapter et d'optimiser les techniques de microfabrication à notre disposition. Une des étapes critiques étant la photolithographie sur des échantillons de petite taille, nous présenterons dans le chapitre suivant les travaux qui ont été menés afin d'obtenir un procédé reproductible de mise en forme de résines photosensibles.

## Bibliographie du chapitre 1 :

- [Achard14] J. Achard *et al.*, « Improvement of dislocation density in thick CVD single crystal diamond films by coupling H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> plasma etching and chemo-mechanical or ICP treatment of HPHT substrates », *physica status solidi (a)*, vol. 211, n° 10, p. 2264-2267, 2014.
- [Ando02] Y. Ando, Y. Nishibayashi, K. Kobashi, T. Hirao, et K. Oura, « Smooth and high-rate reactive ion etching of diamond », *Diamond and Related Materials*, vol. 11, n° 3, p. 824-827, mars 2002.
- [Baliga82] B. J Baliga. « Semiconductors for high-voltage, vertical channel field-effect transistors », *Journal of applied Physics*, vol 53, pp 1759-1764, (1982).
- [Boussadi18] A. Boussadi, A. Tallaire, M. Kasu, J. Barjon, et J. Achard, « Reduction of dislocation densities in single crystal CVD diamond by confinement in the lateral sector », *Diamond and Related Materials*, vol. 83, p. 162-169, mars 2018.
- [Chen04] Y. G. Chen, M. Ogura, S. Yamasaki, et H. Okushi, « Investigation of specific contact resistance of ohmic contacts to B-doped homoepitaxial diamond using transmission line model », *Diamond and Related Materials*, vol. 13, n° 11, p. 2121-2124, nov. 2004.
- [Chen05] Y. Chen, M. Ogura, S. Yamasaki, et H. Okushi, « Ohmic contacts on p-type homoepitaxial diamond and their thermal stability », *Semiconductor science and technology*, vol. 20, n° 8, p. 860, 2005.
- [Chicot13] G. Chicot, A. Maréchal, R. Motte, P. Muret, E. Gheeraert, et J. Pernot, « Metal oxide semiconductor structure using oxygen-terminated diamond », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 102, no 24, p. 242108, juin 2013.
- [Chow94] T. P. Chow et R. Tyagi, « Wide bandgap compound semiconductors for superior high-voltage power devices », in [1993] *Proceedings of the 5th International Symposium on Power Semiconductor Devices and ICs*, 1993, p. 84-88.
- [Civrac08] G. Civrac, H. Schneider, H. Ding, K. Isoird, J. Achard. « Réalisation et caractérisation de contacts ohmiques sur diamant CVD », XIIème colloque Électronique de Puissance du Futur (EPF 2008), Tours, France, 2008.
- [Civrac09] G. Civrac, « Vers la réalisation de composants haute tension, forte puissance sur diamant CVD. Développement des technologies associées. », INP Toulouse, Toulouse, 2009.
- [Civrac10] G. Civrac, S. Msolli, J. Alexis, O. Dalverny, et H. Schneider, « Electrical and mechanical characterisation of Si/Al ohmic contacts on diamond », *Electronics Letters*, vol. 46, n° 11, p. 791-793, mai 2010.

- [DeFeudis19] M. De Feudis et al., « Ohmic graphite-metal contacts on oxygen-terminated lightly boron-doped CVD monocrystalline diamond », *Diamond and Related Materials*, vol. 92, p. 18-24, févr. 2019.
- [Graebner92] J. E. Graebner, S. Jin, G. W. Kammlott, J. A. Herb, et C. F. Gardinier, « Unusually high thermal conductivity in diamond films », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 60, n° 13, p. 1576-1578, mars 1992.
- [Hoff96] H. A. Hoff *et al.*, « Ohmic contacts to semiconducting diamond using a Ti/Pt/Au trilayer metallization scheme », *Diamond and Related Materials*, vol. 5, n° 12, p. 1450-1456, déc. 1996.
- [Hoshino12] Y. Hoshino *et al.*, « Electrical properties of lateral p–n junction diodes fabricated by selective growth of n+ diamond », *Phys. Status Solidi A*, vol. 209, n° 9, p. 1761-1764, sept. 2012.
- [Hwang04] D. S. Hwang, T. Saito, et N. Fujimori, « New etching process for device fabrication using diamond », *Diamond and Related Materials*, vol. 13, n° 11, p. 2207-2210, nov. 2004.
- [Isberg02] J. Isberg *et al.*, « High Carrier Mobility in Single-Crystal Plasma-Deposited Diamond », *Science*, vol. 297, n° 5587, p. 1670-1672, sept. 2002.
- [Issaoui19a] R. Issaoui *et al.*, « Defect and Threading Dislocations in Single Crystal Diamond: A Focus on Boron and Nitrogen Codoping », *physica status solidi (a)*, vol. 216, n° 21, p. 1900581, 2019.
- [Issaoui19b] R. Issaoui, J. Achard, L. William, L. Mehmel, M.-A. Pinault Thauray, et F. Bénédic, « Thick and widened high quality heavily boron doped diamond single crystals synthesized with high oxygen flow under high microwave power regime », *Diamond and Related Materials*, vol. 94, p. 88-91, avr. 2019.
- [Johnson65] E. O. Johnson, « Physical limitations on frequency and power parameters of transistors », *RCA Rev.*, vol. 26, p. 163-177, 1965.
- [Kato08] H. Kato, H. Umezawa, N. Tokuda, D. Takeuchi, H. Okushi, et S. Yamasaki, « Low specific contact resistance of heavily phosphorus-doped diamond film », *Applied Physics Letters*, vol. 93, n° 20, p. 202103, nov. 2008.
- [Kato09] H. Kato, D. Takeuchi, N. Tokuda, H. Umezawa, H. Okushi, et S. Yamasaki, « Characterization of specific contact resistance on heavily phosphorus-doped diamond films », *Diamond and Related Materials*, vol. 18, n° 5–8, p. 782-785, mai 2009.
- [Keyes72] R. W. Keyes, « Figure of merit for semiconductors for high-speed switches », *Proceedings of the IEEE*, vol. 60, n° 2, p. 225-225, févr. 1972.

- [Kobashi88] K. Kobashi, K. Nishimura, Y. Kawate, et T. Horiuchi, « Synthesis of diamonds by use of microwave plasma chemical-vapor deposition: Morphology and growth of diamond films », *Phys. Rev. B*, vol. 38, n° 6, p. 4067-4084, août 1988.
- [Koide97] Y. Koide, M. Yokoba, A. Otsuki, F. Ako, T. Oku, et M. Murakami, « Carrier transport mechanisms through the metal/p-type diamond semiconductor interface », *Diamond and Related Materials*, vol. 6, n° 5, p. 847-851, avr. 1997.
- [Koizumi98] S. Koizumi *et al.*, « Growth and characterization of phosphorus doped n-type diamond thin films », *Diamond and Related Materials*, vol. 7, n° 2, p. 540-544, févr. 1998.
- [Koizumi06] S. Koizumi et M. Suzuki, « n-Type doping of diamond », *physica status solidi (a)*, vol. 203, n° 13, p. 3358-3366, 2006.
- [Koné11] S. Koné, « Développement de briques technologiques pour la réalisation des composants de puissance en diamant monocristallin », Université Paul Sabatier, Toulouse, 2011.
- [Kono15] S. Kono, T. Teraji, H. Kodama, K. Ichikawa, S. Ohnishi, et A. Sawabe, « Direct determination of the barrier height of Ti-based ohmic contact on p-type diamond (001) », *Diamond and Related Materials*, vol. 60, p. 117–122, 2015.
- [Kovi15] K. K. Kovi, O. Vallin, S. Majdi, et J. Isberg, « Inversion in Metal-Oxide-Semiconductor Capacitors on Boron Doped Diamond », *IEEE Electron Device Letters*, p. 1-1, 2015.
- [Kyuregyan89] A. S. Kyuregyan, S. N Yurkov, « Room-temperature avalanche breakdown voltages of p-n junctions made of Si, Ge, SiC, GaAs, GaP, and InP », *Soviet Physics Semiconductors - USSR*, vol 23, pp 1126-31, (1989).
- [Liu96] H. Liu et D. S. Dandy, *Diamond Chemical Vapor Deposition: Nucleation and Early Growth Stages*. Elsevier, 1996.
- [Maier01] F. Maier, J. Ristein, et L. Ley, « Electron affinity of plasma-hydrogenated and chemically oxidized diamond (100) surfaces », *Physical Review B*, vol. 64, n° 16, p. 165411, 2001.
- [Martineau04] P. M. Martineau, S. C. Lawson, A. J. Taylor, S. J. Quinn, D. J. Evans, et M. J. Crowder, « Identification of synthetic diamond grown using chemical vapor deposition (CVD) », *Gems & Gemology*, vol. 40, n° 1, p. 2–25, 2004.
- [Mortet08] V. Mortet *et al.*, « Characterization of boron doped diamond epilayers grown in a NIRIM type reactor », *Diamond and Related Materials*, vol. 17, n° 7, p. 1330-1334, juill. 2008.
- [Mott67] N. F. Mott, « Electrons in disordered structures », *Advances in Physics*, vol. 16, no 61, p. 49-144, janv. 1967.

- [Naamoun12] M. Naamoun, A. Tallaire, F. Silva, J. Achard, P. Doppelt, et A. Gicquel, « Etch-pit formation mechanism induced on HPHT and CVD diamond single crystals by H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> plasma etching treatment », *physica status solidi (a)*, vol. 209, n° 9, p. 1715-1720, 2012.
- [Nagai18] M. Nagai *et al.*, « Anisotropic diamond etching through thermochemical reaction between Ni and diamond in high-temperature water vapour », *Sci Rep*, vol. 8, n° 1, p. 1-8, avr. 2018.
- [Nakanishi94] J. Nakanishi, A. Otsuki, T. Oku, O. Ishiwata, et M. Murakami, « Formation of ohmic contacts to p-type diamond using carbide forming metals », *Journal of Applied Physics*, vol. 76, n° 4, p. 2293-2298, août 1994.
- [Neudeck02] P. G. Neudeck, R. S. Okojie, et Liang-Yu Chen, « High-temperature electronics - a role for wide bandgap semiconductors? », *Proceedings of the IEEE*, vol. 90, n° 6, p. 1065-1076, juin 2002.
- [Ohmagari11] S. Ohmagari, T. Teraji, et Y. Koide, « Non-destructive detection of killer defects of diamond Schottky barrier diodes », *Journal of Applied Physics*, vol. 110, n° 5, p. 056105, sept. 2011.
- [Ohmagari16] S. Ohmagari, T. Matsumoto, H. Umezawa, et Y. Mokuno, « Ohmic contact formation to heavily boron-doped p<sup>+</sup> diamond prepared by hot-filament chemical vapor deposition », *MRS Advances*, vol. 1, n° 51, p. 3489-3495, ed 2016.
- [Patin14] N. Patin, « Électronique de puissance pour l'industrie et les transports 1 : Méthodologie de synthèse de convertisseurs et technologie des composants. » ISTE Group, 2014.
- [Pinault-Thaury15] M.-A. Pinault-Thaury *et al.*, « Electrical activity of (100) n-type diamond with full donor site incorporation of phosphorus », *physica status solidi (a)*, vol. 212, n° 11, p. 2454-2459, 2015.
- [Pinault-Thaury19] M.-A. Pinault-Thaury *et al.*, « Phosphorus-doped (113) CVD diamond: A breakthrough towards bipolar diamond devices », *Applied Physics Letters*, vol. 114, n° 11, p. 112106, mars 2019.
- [Raman44] CV. Raman, «The crystal symmetry and structure of diamond», 1944
- [Saguy03] C. Saguy *et al.*, « Diffusion of hydrogen in undoped, p-type and n-type doped diamonds », *Diamond and Related Materials*, vol. 12, n° 3-7, p. 623-631, mars 2003.
- [Salvadori10] M. C. Salvadori *et al.*, « Termination of diamond surfaces with hydrogen, oxygen and fluorine using a small, simple plasma gun », *Diamond and related materials*, vol. 19, n° 4, p. 324-328, 2010.

- [Schneider05] H. Schneider, J.- Sanchez, et J. Achard, « The diamond for power electronic devices », in *2005 European Conference on Power Electronics and Applications*, 2005, p. 9 pp.-P.9.
- [Shimaoka18] T. Shimaoka, S. Koizumi, M. Tanaka, « Diamond photovoltaic radiation sensor using pn junction », *Appl. Phys. Lett.* 113, 093504, 2018.
- [Smirnov10] W. Smirnov *et al.*, « Anisotropic etching of diamond by molten Ni particles », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 97, n° 7, p. 073117, août 2010.
- [Tavares05] C. Tavares *et al.*, « {111}-oriented diamond films and pn junctions grown on B-doped type Ib substrates », *Diamond and Related Materials*, 14, p502-525, 2005.
- [Temahuki17] N. Temahuki *et al.*, « New Process for Electrical Contacts on (100) N-type Diamond », *physica status solidi (a)*, vol. 214, nov. 2017.
- [Teraji04] T. Teraji, K. Arima, H. Wada, et T. Ito, « High-quality boron-doped homoepitaxial diamond grown by high-power microwave-plasma chemical-vapor deposition », *Journal of Applied Physics*, vol. 96, n° 10, p. 5906-5908, nov. 2004.
- [Thion12] F. Thion, « Conception de protections périphériques applicables aux diodes Schottky réalisées sur diamant monocristallin », 2012.
- [Toros18] A. Toros, M. Kiss, T. Graziosi, H. Sattari, P. Gallo, et N. Quack, « Precision micro-mechanical components in single crystal diamond by deep reactive ion etching », *Microsyst Nanoeng*, vol. 4, n° 1, p. 1-8, juin 2018.
- [Tranchant07] N. Tranchant, M. Nesladek, D. Tromson, Z. Remes, A. Bogdan, et P. Bergonzo, « Time of flight study of high-performance CVD diamond detector devices », *physica status solidi (a)*, vol. 204, n° 9, p. 3023-3029, 2007.
- [Umezawa12] H. Umezawa, M. Nagase, Y. Kato, et S. Shikata, « High temperature application of diamond power device », *Diamond and Related Materials*, vol. 24, p. 201-205, avr. 2012.
- [Venkatesan92] V. Venkatesan et K. Das, « Ohmic contacts on diamond by B ion implantation and Ti-Au metallization », *IEEE Electron Device Letters*, vol. 13, n° 2, p. 126-128, févr. 1992.
- [Venkatesan93] V. Venkatesan, D. M. Malta, K. Das, et A. M. Belu, « Evaluation of ohmic contacts formed by B<sup>+</sup> implantation and Ti-Au metallization on diamond », *Journal of Applied Physics*, vol. 74, n° 2, p. 1179-1187, juill. 1993.
- [Volpe09] P.-N. Volpe, J. Pernot, P. Muret, et F. Omnès, « High hole mobility in boron doped diamond for power device applications », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 94, n° 9, p. 092102, mars 2009.
- [Wade06] M. Wade, P. Muret, F. Omnès, et A. Deneuve, « Technology and electrical properties of ohmic contacts and Schottky diodes on homoepitaxial layers grown on (100) diamond surfaces », *Diamond and Related Materials*, vol. 15, p. 614-617, avr. 2006.

- [Wang02] Y. Y. Wang, C. M. Zhen, Z. J. Yan, Q. F. Guo, et G. H. Chen, « Ohmic Contact on Diamond by R.F. sputtering and Ti-Au metallization », *Int. J. Mod. Phys. B*, vol. 16, n° 06n07, p. 927-931, mars 2002.
- [Werner95] M. Werner *et al.*, « The effect of metallization on the ohmic contact resistivity to heavily B-doped polycrystalline diamond films », *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 42, n° 7, p. 1344-1351, juill. 1995.
- [Yan02] Y. Yan, S. B. Zhang, et M. M. Al-Jassim, « Graphite-like surface reconstructions on C{111} and their implication for n-type diamond », *Phys. Rev. B*, vol. 66, n° 20, p. 201401, nov. 2002.
- [Yokoba97] M. Yokoba, Y. Koide, A. Otsuki, F. Ako, T. Oku, et M. Murakami, « Carrier transport mechanism of Ohmic contact to p-type diamond », *Journal of Applied Physics*, vol. 81, n° 10, p. 6815-6821, mai 1997.
- [Zheng19] Y. Zheng, H. Ye, J. Liu, J. Wei, L. Chen, et C. Li, « Surface morphology evolution of a polycrystalline diamond by inductively coupled plasma reactive ion etching (ICP-RIE) », *Materials Letters*, vol. 253, p. 276-280, oct. 2019.



## Chapitre II: Optimisation de la photolithographie sur diamant

Pour la fabrication de composants électroniques sur substrats semiconducteurs, l'utilisation d'échantillons de petite taille complique voire empêche la mise en œuvre de techniques de lithographie dites « classiques » comme le dépôt de résine photosensible par « *spin coating* » ou l'insolation de cette résine par des machines semi-automatiques de lithographie par contact. En effet, cela engendre de nombreux problèmes comme l'inhomogénéité des épaisseurs déposées, la difficulté d'alignement des motifs si plusieurs niveaux de lithographie sont nécessaires et la faible résolution des motifs obtenus.

La taille millimétrique des échantillons diamant a donc rendu nécessaire l'optimisation des techniques de photolithographie existantes afin de maximiser la surface utile des échantillons et de pouvoir fabriquer des composants de quelques microns carrés de surface sur des échantillons de diamant avec une résolution minimale d'environ 1 à 2 $\mu$ m.

Dans ce chapitre, nous présenterons les développements que nous avons menés afin de trouver une technique de dépôt de résine photosensible et d'insolation adaptée aux petits échantillons de diamant, avec un intérêt particulier pour l'écriture directe par laser. Deux types de résine seront étudiées : une positive, l'AZ4999 utilisée comme masque de gravure et l'autre négative, la NLOF 2035, utilisée pour le dépôt de métaux par *lift-off* (annexe 3).

## II.1 Les limites de la photolithographie classique sur diamant

La photolithographie permet de définir des motifs dans de la résine photosensible. C'est donc une étape primordiale dans l'élaboration de structures sur des échantillons de diamant puisqu'elle permet par exemple de créer des masques de gravure ou de déposer des plots ou des pistes métalliques. La photolithographie est caractérisée par la succession de trois étapes :

- l'étalement de résine photosensible classiquement réalisé par centrifugation ou « *spin coating* »,
- l'insolation de cette résine par de la lumière UV au travers d'un masque physique (chrome sur verre),
- la révélation dans un produit chimique adapté qui va dissoudre la résine en fonction de son insolation à l'étape précédente, selon si elle est positive ou négative.

Les deux premières étapes posent problème dans le cas des échantillons de diamant, les moyens technologiques de lithographie classiquement utilisés étant généralement adaptés à des substrats de grande taille, au-delà d'un pouce de diamètre, et non à des échantillons de dimensions millimétriques.

### II.1.1 Étalement de la résine par *spin coating*

L'étalement de la résine sur des échantillons de dimensions millimétriques est une étape critique du procédé de photolithographie. La méthode classique, appelée *spin coating*, consiste à placer l'échantillon sur une tournette et à y déposer une épaisseur précise de résine en jouant sur la vitesse, l'accélération et le temps de rotation de cette tournette. Cette technique rapide et peu coûteuse permet d'obtenir une couche homogène de résine sur un substrat [Lawrence88], sauf en périphérie où un « effet de bord » peut apparaître : en effet une petite quantité de résine peut s'y accumuler et un bourrelet se former dont la largeur peut aller jusqu'à 500 $\mu\text{m}$  [Tyona13]. Cela ne pose pas en général de problèmes sur des substrats standards circulaires mais devient critique pour un échantillon carré d'autant plus s'il est de petite taille comme le sont les échantillons diamant, de superficie 2x2mm<sup>2</sup> ou 3x3mm<sup>2</sup>.

La Figure II.1 montre le type de bourrelet obtenu en utilisant cette technique sur un échantillon de diamant. Le bourrelet de résine recouvre près de 50% de la surface de l'échantillon et limite donc fortement sa surface utile.

Il est donc impératif de développer une technique de dépôt de résine photosensible adaptée pour permettre la microfabrication de composants de puissance sur diamant.

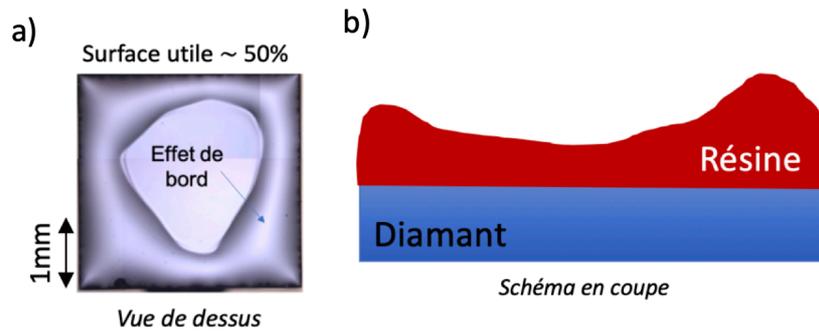


Figure II.1 a) Vue de dessus au microscope optique et b) schéma en coupe d'un dépôt de résine sur substrat diamant par spin coating

## II.1.2 Insolation de la résine avec masque physique

L'insolation de la résine, c'est-à-dire son exposition à la lumière UV, est l'étape qui permet de définir des motifs dans celle-ci. Dans le cas d'une résine positive, la partie exposée aux UV sera dissoute par la révélation (immersion de l'échantillon dans un bain chimique appelé révélateur). Au contraire, une résine négative insolée sera polymérisée par les UV et ne sera pas dissoute par le révélateur.

La méthode classiquement utilisée (Figure II.2) consiste à mettre en contact avec l'échantillon un masque de verre comprenant des motifs en chrome et d'exposer le tout à une lumière UV (avec une lampe à mercure ou à LED par exemple).

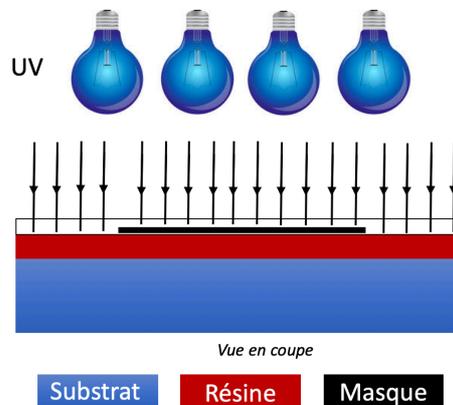


Figure II.2 Schéma de principe de l'insolation de résine photosensible

L'insolation de la résine par la méthode classique pose également problème. La taille des échantillons ne permet pas l'utilisation de machines de photolithographie et d'alignement automatisées ou semi-automatisées. Les systèmes de photolithographie manuels, quant à eux, limitent fortement la résolution maximale d'insolation et d'alignement ( $\sim 5\mu\text{m}$  minimum) puisque le contact entre les masques et les échantillons utilisés est mauvais à cause de la forte différence de taille entre les deux et de l'inhomogénéité de la résine déposée. On peut voir sur la Figure II.3 plusieurs exemples de problèmes qui peuvent survenir. La Figure II.3 a) montre que la résine n'étant pas uniforme, l'échantillon peut coller au masque au niveau des bourrelets

de résine, causant après retrait du masque un manque de résine par endroits. Les différentes épaisseurs de résine peuvent également avoir un fort impact sur la résolution des motifs de l'échantillon. En effet la dose d'UV restant la même malgré l'épaisseur plus importante de résine sur les bords, elle est donc insuffisante pour obtenir la résolution souhaitée à cet endroit. Sur la Figure II.3 b) on peut observer une photo MEB d'un motif réalisé avec cette technique d'insolation : la résolution et la définition du motif ne sont pas correctes, avec des bords dentelés et non droits, à cause du mauvais contact entre le masque et l'échantillon qui entraîne une diffraction de la lumière UV. Toujours pour les mêmes raisons, on peut observer sur la Figure II.3 c) les difficultés d'alignement entre deux niveaux de masquage (dans ce cas désalignement entre ouverture dans l'oxyde et métallisation de contact).

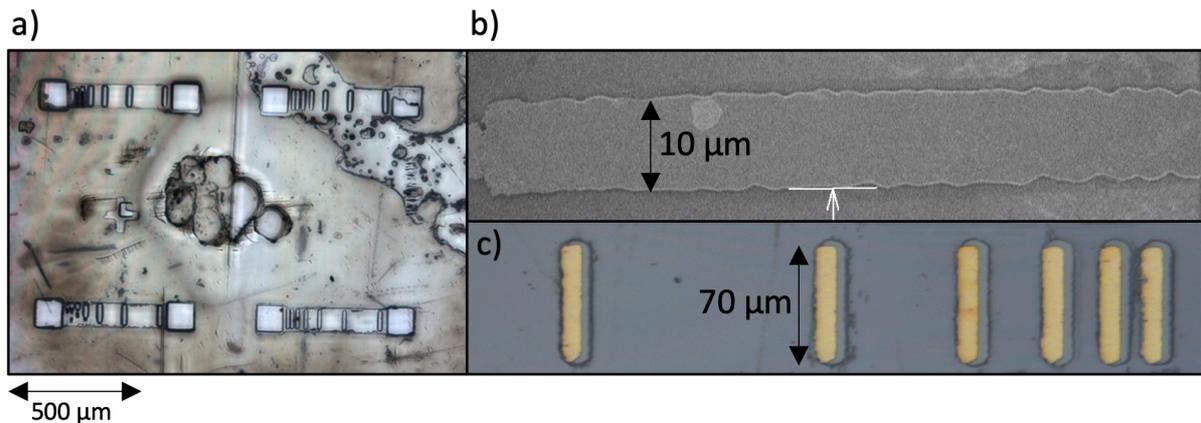


Figure II.3 Problèmes typiques observés sur diamant en lithographie classique : a) défauts de résine dus au contact entre masque et substrat b) mauvaise définition des motifs c) mauvais alignement entre masque physique et substrat.

Ces techniques de lithographie ont été utilisées dans différents travaux réalisés au laboratoire depuis 2005. Cependant, les techniques et outils disponibles en salle blanche ayant considérablement évolués, une optimisation des techniques a été réalisée dans le but d'améliorer fortement la résolution et la définition des motifs réalisés, l'homogénéité de ces motifs et la surface utile de ces échantillons.

## II.2 Optimisation de la photolithographie sur diamant CVD

Afin de résoudre les problèmes liés aux effets de bord lors de l'étalement de la résine et à la mauvaise résolution qui en découle, nous avons testé d'autres techniques de dépôt de résine et d'insolation disponibles au laboratoire afin de les appliquer aux échantillons diamant.

### II.2.1 Le dépôt de résine photosensible sur diamant

Deux types de résine photosensible sont utilisés pour le développement de notre technologie diamant. Une résine positive, la AZ4999, qui sert de masque lors de la gravure plasma des oxydes et éventuellement des gravures de zones d'isolation des motifs (communément appelées

mésas), et une résine négative, la NLOF2035, utilisée pour définir les pistes de métallisation des contacts électriques. La mise en forme de ces résines doit conduire à des flancs de motifs les plus verticaux possibles pour la première et à des profils en casquette typiques de la technique du *lift-off* pour la deuxième.

N'ayant que peu d'échantillons diamant à notre disposition, les solutions alternatives de dépôt de résine ou d'insolation testées ont été développées sur des échantillons de silicium découpés aux mêmes dimensions que ceux en diamant.

### II.2.1.a. Dépôt de résine par films secs

La première option a été de déposer des films secs de résine négative sur les échantillons à l'aide d'une presse de nano-impression NanoNEX [Kanikella07].

Les films en question (FX900 *DuPont Riston Negative Multi-purpose Resist Photopolymer* d'une épaisseur de 20 $\mu\text{m}$ ) sont constitués d'une couche de résine photosensible négative encapsulée dans deux couches de protection de polymère (Figure II.4).

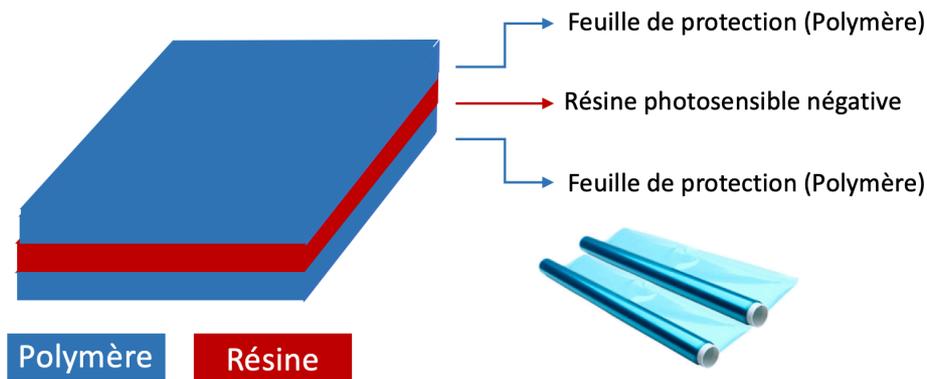


Figure II.4 Schéma de la structure des films secs utilisés

Le principe du dépôt de film sec est présenté sur la Figure II.5.

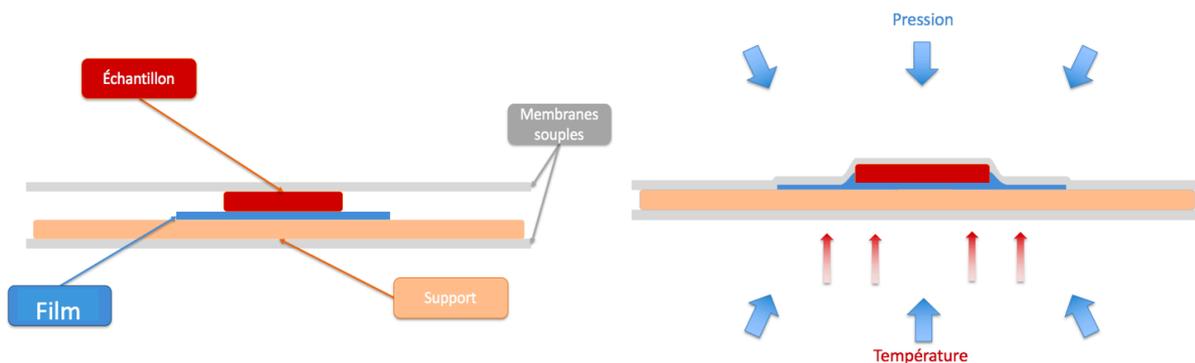


Figure II.5 Schéma du dépôt de film sec de résine

Compte tenu de la petite taille des échantillons, le dépôt du film sec de résine est effectué à l'aide de la machine de nano-impression NanoNEX, et non par laminage. Une fois la première feuille de protection retirée, le film est mis en contact avec la face avant de l'échantillon et une

certaine pression est appliquée sur les deux membranes souples de la machine qui l'enveloppent, à une température donnée. Un support en silicium a été ajouté sous l'échantillon afin d'assurer la régulation en température pendant le procédé. En effet, la sonde de température vérifie celle-ci par contact sur la membrane inférieure, et si la surface de contacts n'est pas suffisante, la mesure perd en fiabilité.

Le dépôt de ces films secs est très homogène, avec un effet de bord minime, la largeur du bourrelet étant de l'ordre de 10 $\mu$ m.

Cependant, leur épaisseur élevée, supérieure à 20 $\mu$ m, ne permet d'obtenir que des résolutions moyennes peu intéressantes dans notre cas. De plus, la résine négative déposée ne permet pas d'effectuer par la suite la technique du *lift-off*, nécessitant des flancs de résine inversés.

### II.2.1.b. Dépôt de résine par spin coating avec moule epoxy

Afin d'éliminer les effets de bord, une méthode consiste à fabriquer un moule en résine époxy dans lequel l'échantillon est inséré, augmentant ainsi la surface sur laquelle la résine est déposée par *spin coating*. L'effet de bord est ainsi rejeté en périphérie du moule et non de l'échantillon. Cette technique développée par [Lambert17] est décrite dans la Figure II.6. Une fois la résine époxy préparée (Figure II.6.a), l'échantillon est placé au centre et le tout est enfermé entre deux lamelles de microscopes (Figure II.6.b/c). Une fois sec, le moule peut être utilisé pour un dépôt de résine par *spin-coating* (Figure II.6.d/e).

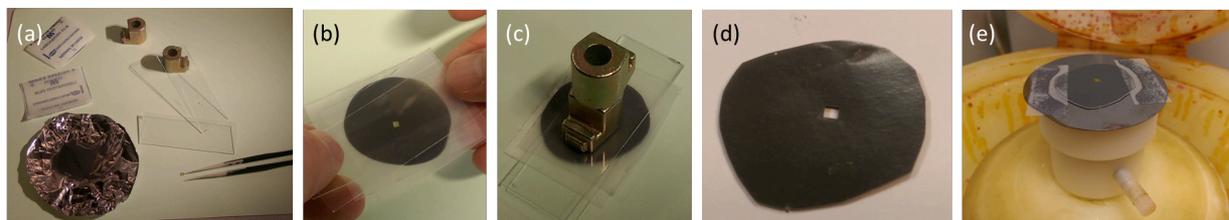


Figure II.6 Étapes de fabrication du moule d'après [Lambert17]: (a) 3M™ Scotch-Weld™ Epoxy Adhesive 2216 B/A mélangé et dégazé, Parafilm "M", lamelles de microscope, petits poids, pinces et substrat de diamant, (b) substrat dans l'époxy entre deux parafilms « M » et deux lamelles de microscope, (c) moule en époxy qui sèche sous poids, (d) moule sec, (e) échantillon monté sur son moule, fixé sur un wafer, prêt pour le spin-coating, d'après [Lambert17]

Cette technique donne des résultats satisfaisants. Cependant, la fabrication d'un moule est nécessaire pour chaque échantillon, les substrats diamant ayant des dimensions différentes. Bien que peu coûteux, ce procédé reste contraignant.

### II.2.1.c. Dépôt de résine par *spray coater*

Le système de *spray-coating* permet de vaporiser des microgouttelettes de résine sur la surface de l'échantillon par vagues successives. Les différents paramètres, tels que le débit de résine, le nombre de passages de la buse et la température du substrat permettent de contrôler

précisément l'épaisseur de résine déposée, assurant son homogénéité sans présence d'effet de bord [Pham05]. La machine utilisée est présentée en annexe 4.

Le dépôt de résine positive AZ4999 est le seul qui s'effectuait par *spray coater* au laboratoire au début de nos travaux. En effet, le dépôt par *spray coater* nécessite une résine spécifique, plus fluide que celles utilisées classiquement. On peut observer sur la Figure II.7 un dépôt de résine AZ4999 réalisé par *spray coating* sur un échantillon de silicium de dimensions 3x3mm<sup>2</sup> avec un débit de pulvérisation à 1mL/min, quatre passages de la buse et un substrat à 70°C. L'effet de bord observé est minime (quelques microns de large) et la surface utile de l'échantillon est calculée entre 95% et 100%.

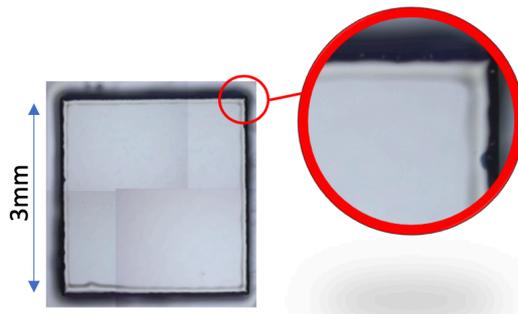


Figure II.7 Photo d'un dépôt de résine positive AZ4999 par *spray coating* sur un petit échantillon de silicium de 3x3mm<sup>2</sup>

Le dépôt de résine négative a donc dû être développé. La résine NLOF 2035 classiquement utilisée pour le *lift-off* étant trop visqueuse pour être utilisée au *spray coater*, elle a été diluée avec de l'acétone. Le procédé a été optimisé pour obtenir une épaisseur homogène de 5µm et des flancs inversés après lithographie. La recette finale est une dilution volumique à 1 (NLOF) : 4 (acétone). La qualité du dépôt est identique à celle obtenue avec l'AZ4999 avec un dépôt homogène et la réduction des effets de bord.

La technique de dépôt par *spray coater* a donc été adoptée par la suite pour sa mise en place rapide, sa reproductibilité et sa capacité à être utilisée en toutes circonstances (résine positive ou négative, épaisseur réglable facilement, obtention de flancs inversés ou droits, etc...).

## II.2.2 Développement de la lithographie par faisceau laser

Comme nous l'avons vu précédemment, l'insolation classique avec masque physique n'est pas adaptée aux échantillons diamant qui sont trop petits pour permettre d'obtenir des motifs très résolus (1 à 2µm de résolution) et présentant une même définition sur tout l'échantillon.

Nous avons donc testé une technique alternative d'insolation de la résine photosensible par écriture laser.

### II.2.2.a. Principe de l'insolation par faisceau laser

L'insolation par faisceau laser permet l'écriture directe sans masque physique sur de la résine photosensible. Le laboratoire est équipé de la Dilase 750 de chez Kloé [Kloé14]. Le principe de fonctionnement de cette technique d'insolation est décrit schématiquement sur la Figure II.8. Au lieu de projeter les motifs par ombre portée à travers un masque, le laser imprime ici directement les motifs sur la résine par mouvement du plateau portant l'échantillon sous le laser, suivant des trajectoires calculées numériquement à partir d'un motif dessiné par ordinateur.

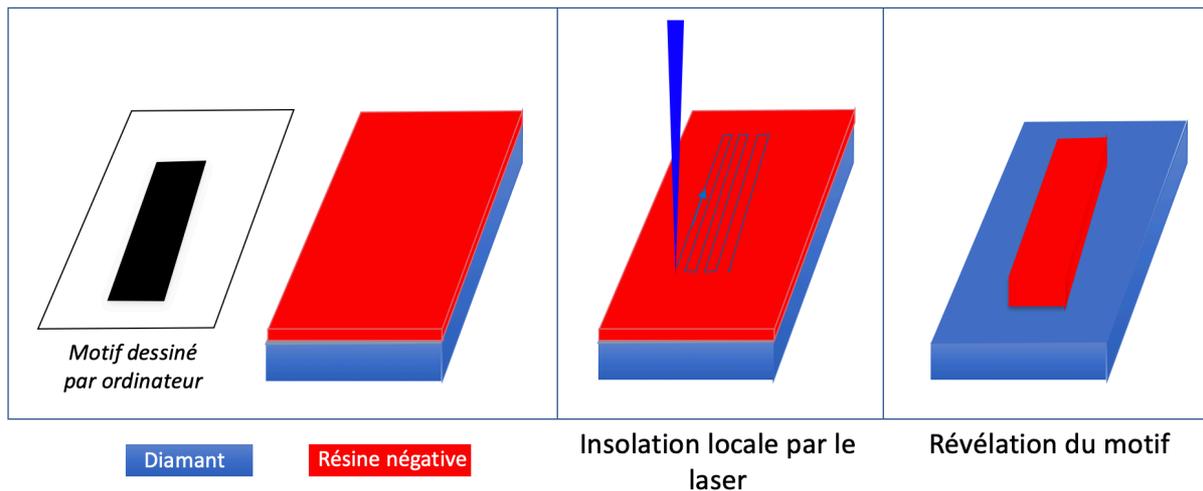


Figure II.8 Schéma de principe de l'écriture directe par laser pour une résine négative

Différents paramètres entrent en jeu et ont un impact sur la qualité de la lithographie comme la durée et la dose d'insolation, la vitesse de déplacement du laser, l'utilisation de filtres, ... Ces paramètres, explicités ci-dessous, agissent sur la dose d'insolation que va recevoir la résine en chaque point. Il est par ailleurs possible d'utiliser différents jeux de paramètres pour une même insolation et donc de réaliser des motifs de dimensions et topologies très différentes sur un même substrat.

- Le diamètre du faisceau laser :

La Dilase 750 dispose de trois lasers de diamètres différents :  $1\mu\text{m}$ ,  $2\mu\text{m}$  et  $20\mu\text{m}$  [Chan98]. Il faut choisir le diamètre en fonction de la résolution des motifs. Dans nos travaux, la résolution envisagée dans les dispositifs à réaliser varie de  $2\mu\text{m}$  à environ  $1\text{mm}$  pour les plus gros motifs. Les trois diamètres de faisceau laser ont donc été utilisés.

- Le taux de recouvrement :

Lors de la définition du chemin du laser, il faut aussi définir le taux de recouvrement. Il est directement corrélé à la taille du point et il définit la distance entre chaque passage de laser. Pour un taux de recouvrement de 50 %, le laser passe une première fois et le deuxième passage couvrira la moitié de la surface déjà insolée. Ce paramètre influence directement sur la dose

d'insolation mais fait aussi varier le temps de la lithographie puisqu'il augmente ou diminue la distance parcourue par le laser.

- Les filtres :

La Dilase 750 dispose de plusieurs filtres (une lentille optique interchangeable sur le chemin du laser) qui permettent de réduire la puissance optique émise par le laser et donc de réduire directement la dose d'insolation.

- La modulation électrique du laser :

Il est possible de régler la puissance électrique reçue par le laser de 10 à 100 % de son maximum avec un logiciel de manière à réduire la puissance optique émise par celui-ci. Cela joue également directement sur la dose d'insolation reçue par la résine.

- La vitesse de déplacement du laser :

La vitesse d'écriture du laser peut être réglée entre 0,1mm/s et 5mm/s. En réalité, c'est le plateau qui se déplace et le laser reste fixe. Ce paramètre influence directement la dose d'insolation reçue par la résine puisque plus le déplacement est lent, plus la résine recevra d'énergie. Ce paramètre joue aussi fortement sur le temps d'insolation et la résolution. En effet, si une vitesse trop élevée est utilisée pour réaliser des motifs fins, le laser sera moins précis et risque de dépasser ou de gommer certaines formes du motif. Il est donc primordial de trouver un compromis de vitesse pour obtenir une bonne résolution et une dose d'insolation correcte.

- Réglage de la hauteur du laser :

La dernière étape avant de commencer l'insolation est de régler la hauteur du laser pour focaliser le point laser sur la surface de la résine. Si le laser n'est pas correctement réglé, les dimensions des motifs ne seront pas respectées.

- Longueur d'onde du laser :

La longueur d'onde est quant à elle choisie en fonction de la résine utilisée : pour les résines qui concernent notre étude, elle est de 405nm pour la résine positive AZ4999 et de 375nm pour la résine négative modifiée NLOF 2035.

### II.2.2.b. Photolithographie sur résine positive AZ4999 par écriture laser

L'insolation de la résine positive AZ4999 est un procédé déjà maîtrisé au laboratoire sur substrat de silicium de 2, 4 ou 6 pouces. Le transfert de ce procédé sur petits échantillons de 2x2mm<sup>2</sup> ou 3x3mm<sup>2</sup> n'a donc pas posé de problème majeur. Après un dépôt au *spray-coater* de 5µm de cette résine, un recuit est réalisé à 90°C pendant 2 minutes. L'insolation est ensuite réalisée avec un faisceau laser à 405nm et 1µm de diamètre. Les autres paramètres varient en fonction de la taille des motifs et de la résolution voulue.

Cette résine est principalement utilisée pour mettre en forme les masques de gravure du diamant en aluminium afin de réaliser des gravures mésas, ce qui ne demande pas une résolution importante (il s'agit souvent de carrés de  $1\text{mm}^2$ ) ou pour réaliser des ouvertures dans de l'oxyde servant de couche de passivation, ce qui requiert une résolution beaucoup plus précise (ouvertures de  $5 \times 200\mu\text{m}^2$ ). Les deux types de motifs peuvent être observés sur la Figure II.9.

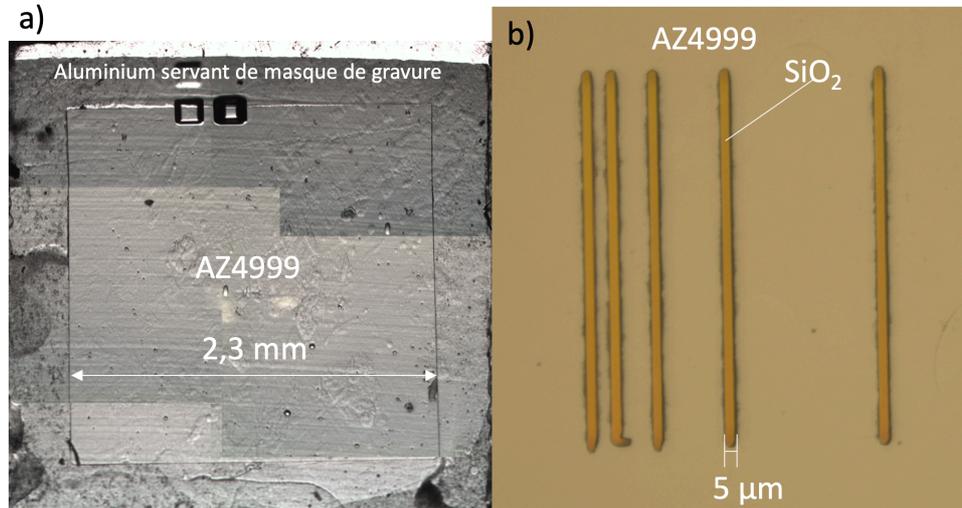


Figure II.9 a) Photo d'un motif pour la réalisation d'un masque de gravure b) Photo d'un motif d'ouvertures dans de l'oxyde de passivation

Pour réaliser un masque de gravure du diamant (Figure II.9.a), les paramètres utilisés pour l'insolation laser sont les suivants :

- Longueur d'onde : 405nm
- Diamètre du faisceau laser :  $1\mu\text{m}$
- Recouvrement : 50%
- Pas de filtre utilisé
- Modulation électrique : 100%
- Vitesse de déplacement du laser :  $3\text{mm/s}$

La faible résolution nécessaire nous permet de choisir une vitesse de déplacement du laser très élevée afin de réduire le temps d'insolation (qui peut être très élevé vu la grande surface à parcourir). Pour compenser cette vitesse élevée et obtenir la dose d'insolation nécessaire, aucun filtre n'est utilisé et la modulation électrique du laser est fixée à 100%. Après révélation, on observe une erreur de 5% sur les dimensions du carré obtenu par rapport au motif dessiné, ce qui est tout à fait acceptable dans ce cas.

En ce qui concerne l'ouverture de l'oxyde de passivation (Figure II.9.b) qui nécessite une précision d'insolation beaucoup plus importante, les paramètres utilisés pour l'insolation sont les suivants :

- Longueur d'onde : 405nm
- Diamètre du faisceau laser :  $1\mu\text{m}$

- Recouvrement : 50%
- Filtre : 10%
- Modulation électrique : 50%
- Vitesse de déplacement du laser : 0,5mm/s

La vitesse de déplacement moins élevée permet d'obtenir une définition des motifs convenable de l'ordre de quelques microns (malgré quelques artefacts observables en bout de motifs, non gênants dans notre cas). Il est cette fois nécessaire d'utiliser un filtre à 10% et une modulation de la puissance électrique du laser à 50% pour obtenir une dose d'insolation permettant de respecter les dimensions du motif dessiné.

Ces paramètres seront utilisés pour les différents motifs réalisés dans de la résine AZ4999. Ils peuvent être légèrement adaptés en fonction de la taille des motifs souhaités.

### II.2.2.c. Photolithographie sur résine négative NLOF 2035 par écriture laser

L'insolation de la résine négative modifiée NLOF 2035 a dû être optimisée pour garantir l'obtention de flancs inversés satisfaisants. En effet ces flancs inversés, aussi appelés « casquettes », sont primordiaux afin de pouvoir réaliser la technique du *lift-off* et donc de pouvoir déposer les contacts métalliques sur le diamant.

Plusieurs types de casquette peuvent être formés en fonction des paramètres, comme le montre la Figure II.10, et tous sont compatibles avec la technique du *lift-off*, tant que la distance  $d$  n'est ni trop faible, pour que le solvant puisse attaquer la résine après métallisation, ni trop grande pour ne pas fragiliser la structure de la casquette et éviter son effondrement. Une largeur d'environ 1 à 2 $\mu\text{m}$  est optimale.

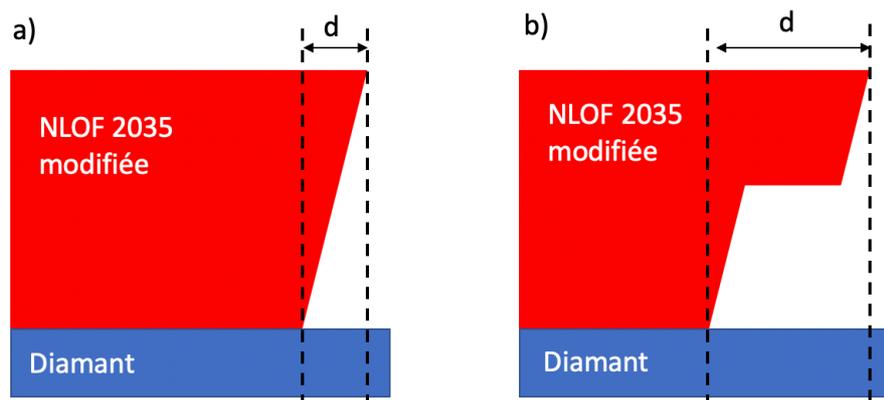


Figure II.10 Plusieurs types de casquettes obtenus avec de la résine NLOF 2035 modifiée

La largeur  $d$  de la casquette est influencée par de nombreux paramètres :

- Les recuits pré et post-insolation qui permettent respectivement d'éliminer les solvants présents dans la résine avant insolation, et de durcir la résine et agir sur les flancs des motifs après insolation,
- Les paramètres d'écriture par faisceau laser (modulation électrique, vitesse d'écriture, utilisation ou non d'un filtre),
- Le temps de révélation de la résine, puisque plus la résine est laissée dans le révélateur, plus celui-ci peut attaquer le polymère formé par la résine insolée.

Les paramètres d'écriture par faisceau laser tels que la vitesse d'écriture et la présence d'un filtre influencent fortement la dose d'insolation reçue par la résine mais n'ont qu'un faible impact sur le profil de celle-ci. Au contraire, les temps de recuit, la modulation électrique du laser et le temps de révélation apparaissent comme des paramètres importants. Plusieurs tests ont alors été réalisés afin de quantifier le rôle des recuits et de la modulation électrique du laser. L'étape de révélation n'a pas été étudiée car difficilement maîtrisable en situation réelle puisque celle-ci est réalisée manuellement (l'échantillon est plongé avec une pince dans un bain de révélateur qui est agité manuellement, puis est retiré et rincé).

Les paramètres non étudiés ont donc été fixés : les tests présentés par la suite ont été réalisés pour un diamètre du faisceau laser fixé à  $1\mu\text{m}$ , un taux de recouvrement à 50%, une vitesse de déplacement du laser de 3mm/s, un filtre à 10% et une révélation de 2 minutes.

- Optimisation des recuits :

Dans le cas de la résine modifiée NLOF 2035, le recuit pré-insolation est particulièrement important puisque la résine a été diluée dans l'acétone afin de diminuer sa viscosité et faciliter son passage dans la buse d'injection du *spray-coater* et il est donc nécessaire d'évacuer les solvants présents après dépôt. Le deuxième recuit post-insolation permet de polymériser la résine en surface et d'obtenir lors de la révélation des flancs inversés, nécessaires à la technique du *lift-off*. Plus le recuit est long, plus les solvants présents seront éliminés et plus il sera facile pour le révélateur de la dissoudre, créant ainsi les flancs inversés.

Une campagne de tests a été réalisée sur plusieurs échantillons de silicium de  $1\text{cm}^2$  collés avec une goutte de NLOF 2035 recuite à  $110^\circ\text{C}$  pendant environ une minute sur un substrat de silicium de 4 pouces, comme le sont les échantillons de diamant lors des étapes de photolithographie, afin de déterminer les temps de recuits optimaux pour cette résine modifiée. En effet, selon les données fournies par le fabricant, un recuit de 1min30 à  $110^\circ\text{C}$  serait optimal pour notre dépôt dans le cas d'une résine NLOF 2035 non modifiée [Merk16] : l'ajout de solvant nous a contraints à reconsidérer ce temps.

La résine modifiée NLOF 2035 a été déposée sur les échantillons par *spray-coater* puis un pré-recuit a été réalisé à  $110^\circ\text{C}$  avec différents temps. Les échantillons ont ensuite été insolés avec les mêmes paramètres puis recuits à  $110^\circ\text{C}$  avec différents temps. Enfin, une révélation au MF-

CD-26 pendant deux minutes a été effectuée et les échantillons ont été observés au MEB. Le Tableau II.1 résume les différents paramètres utilisés.

Tableau II.1 Paramètres utilisés pour la photolithographie des échantillons tests silicium pour l'analyse de l'influence des recuits.

Nom :		Si <sub>1</sub>	Si <sub>2</sub>	Si <sub>3</sub>
Dépôt de résine :		NLOF 2035 modifiée déposée au Spray coater épaisseur 5µm		
1 <sup>er</sup> Recuit à 110°C :		1min30	2min	3min
Lithographie Laser à la DILASE 750	Taux de recouvrement :	50%		
	Largeur du faisceau :	1µm		
	Filtre :	10 %		
	Modulation :	10 %		
	Vitesse :	3 mm/s		
2 <sup>eme</sup> Recuit à 110°C :		1min30	2min	3min
Révélation :		2 min		

La Figure II.11 montre les images MEB réalisées après révélation des différents échantillons. On observe le changement de forme du profil de résine et l'augmentation de la largeur de la « casquette », représentant le flanc inversé de la résine. Un recuit de 1min30sec (échantillon Si<sub>1</sub>, Figure II.11.a) ne permet pas d'obtenir un flanc inversé suffisant pour garantir le bon déroulement du *lift-off* après métallisation. Cependant, on observe pour un recuit de 3min (échantillon Si<sub>3</sub>, Figure II.11.c) que la « casquette » est trop prononcée (environ 4 µm) et risque de s'effondrer. Le recuit de 2min (échantillon Si<sub>2</sub>, Figure II.11.b) est donc celui qui donne les meilleurs résultats avec une largeur de casquette de 2 µm.

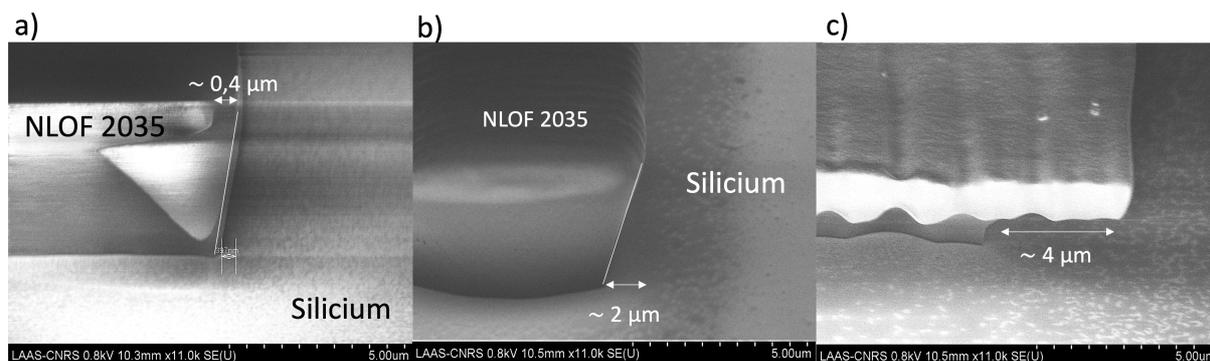


Figure II.11 Images MEB des profils en casquette obtenus après photolithographie pour des recuits de résine avant et après insolation à 110°C pendant a) 1min30s b) 2min et c) 3min.

De plus, il est important d'observer l'état de la surface des parties sans résine après révélation où l'on constate la présence de résidus dont la densité augmente lorsque l'on rallonge le temps de recuit. Il est indispensable de supprimer ces résidus avant métallisation puisque leur présence lors du dépôt métallique induirait la formation de bulles. Ce phénomène implique que le métal ne sera pas en contact avec le diamant, ce qui veut dire que ce contact sera inhomogène, altérant

ses performances. Pour essayer de résoudre ce problème, un protocole de nettoyage utilisant un plasma  $O_2$  a été réalisé à 200 W pendant 2 minutes avec une cage de Faraday. La cage de Faraday permet d'homogénéiser le plasma et de réduire son impact afin d'éviter d'attaquer trop profondément la résine déposée, tout en permettant l'élimination des résidus indésirables.

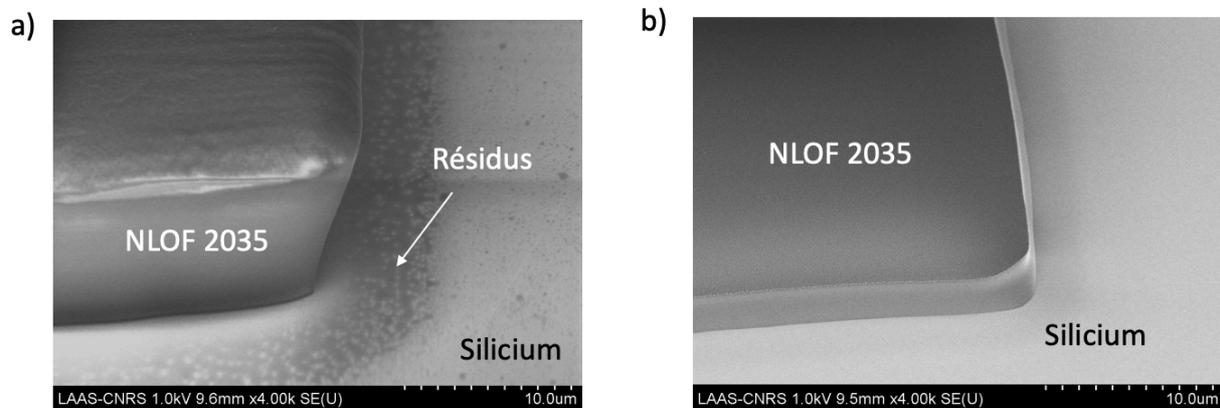


Figure II.12 Images MEB d'un échantillon a) avant et b) après nettoyage des résidus au plasma  $O_2$

La Figure II.12 montre les images MEB prises avant et après le plasma  $O_2$ . Ce nettoyage semble efficace puisqu'on constate la disparition des résidus de lithographie.

D'après ces résultats, il a donc été déterminé qu'un pré-recuit et un post-recuit de 2 minutes à  $110^\circ C$  devaient être réalisés, ainsi qu'un nettoyage par plasma  $O_2$  pendant 2min à 200W après révélation.

- Influence de la modulation électrique du laser :

Le deuxième paramètre majeur influant sur la largeur de la casquette, la modulation électrique du laser, a été étudié en parallèle de la première étude présentée précédemment.

La résine modifiée NLOF 2035 a été déposée sur les échantillons par *spray-coater*, puis un pré-recuit a été réalisé à  $110^\circ C$  pendant 3 minutes. Les échantillons ont ensuite été insolés en faisant varier la modulation électrique du laser (10%, 30%, 50% et 60%), puis un post-recuit a été réalisé pendant 3 minutes à  $110^\circ C$  suivi d'une révélation au MF-26-CD. La Figure II.13 présente l'évolution de la largeur de la « casquette » mesurée au MEB en fonction de la modulation électrique du laser.

On observe que plus la modulation augmente, plus les dimensions de la casquette diminuent. En effet, en augmentant la modulation on augmente directement la dose d'énergie reçue par la résine, la durcissant ainsi plus en profondeur. On obtient alors une « croûte » de résine plus épaisse ce qui laisse moins de place au révélateur pour faire son effet. À faible modulation, entre 10% et 20%, la casquette est trop importante et inutilisable car susceptible de s'écrouler alors qu'à forte modulation, au-delà de 60%, la casquette est inférieure à 500nm.

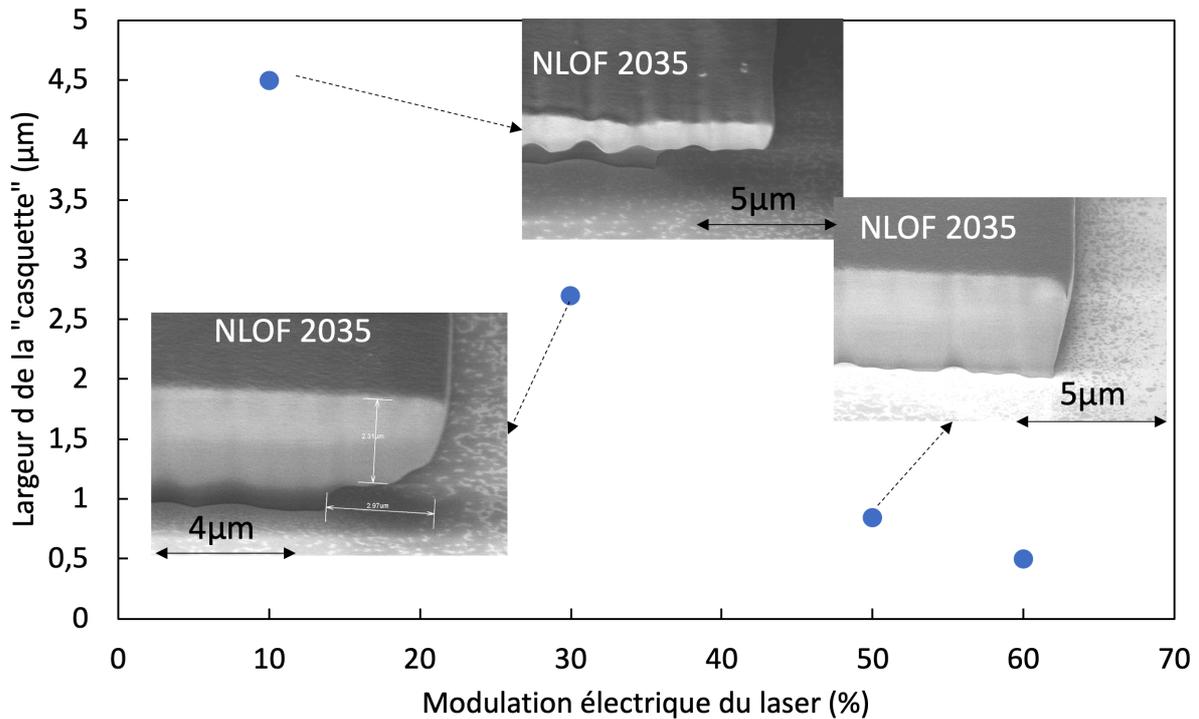


Figure II.13 Largeur mesurée de la casquette en fonction de la modulation électrique du laser

L'impact de la modulation électrique du laser sur les dimensions des motifs a aussi été étudié. Pour différentes modulations électriques du laser, la largeur après lithographie de motifs carrés ayant des dimensions prévues de  $400\mu\text{m}$  et  $500\mu\text{m}$  pour les plus grands, et  $7\mu\text{m}$ ,  $17\mu\text{m}$  et  $37\mu\text{m}$  pour les plus petits a été mesurée au MEB. D'après les résultats, la modulation électrique du laser n'influe pas sur les dimensions réelles des motifs réalisés, en effet l'erreur calculée pour les grands motifs est en moyenne de 0,5% et de 3% pour les petits motifs.

Les différentes optimisations réalisées vont permettre d'améliorer les procédés de fabrication de composants de puissance sur diamant. Il est désormais possible d'adapter les différents paramètres d'écriture directe par laser aux divers motifs nécessaires à la fabrication de ces composants. L'adaptabilité de cette technique est un avantage certain puisqu'elle permet une grande flexibilité d'insolation tout en garantissant une résolution acceptable pour les différents motifs. Nous avons également vérifié et optimisé l'obtention de flancs inversés avec la résine NLOF 2035 modifiée, nécessaire pour réaliser la technique du *lift-off*.

Les paramètres retenus pour les différents types de motifs sont résumés dans le Tableau II.2. Ils peuvent également être légèrement adaptés en fonction des motifs réalisés. Le temps de révélation qui avait été fixé à 2 minutes pour l'étude peut notamment varier entre 1 et 2 minutes en fonction de la taille des motifs et est laissé à l'appréciation de l'utilisateur (une vérification optique est régulièrement effectuée jusqu'à obtention des dimensions de motifs souhaitées et le moins de résidus possible).

Tableau II.2 Récapitulatif des paramètres d'écriture laser utilisés en fonction des dimensions des motifs à réaliser

Dimensions des motifs:		Motifs de dimensions inférieures à 20µm	Motifs de dimensions inférieures à 100µm et supérieures à 20 µm	Motifs de dimensions supérieures à 100µm
Dépôt de résine :		NLOF 2035 modifiée déposée au Spray coater épaisseur 5µm		
1 <sup>er</sup> Recuit à 110°C :		2min		
Ecriture directe par laser	Taux de recouvrement :	50%		
	Largeur du faisceau :	1µm		
	Filtre :	1%	1%	10%
	Modulation :	30%	50%	50%
	Vitesse :	0,1 mm/s	1mm/s	3mm/s
2 <sup>eme</sup> Recuit à 110°C :		2 min		
Révélation :		Environ 1 à 2 min		

### II.3 Traitement des résines AZ4999 et NLOF2035 après photolithographie

Après l'optimisation des différentes étapes de photolithographie, les résines AZ4999 et NLOF2035 ont été utilisées dans la fabrication de dispositifs diamant comme masque pour la gravure du SiO<sub>2</sub> et pour le lift-off des métaux. La Figure II.14 a) montre les images MEB effectuées après la gravure sèche du SiO<sub>2</sub> à l'aide d'un plasma CHF<sub>3</sub>/O<sub>2</sub> et donne un exemple de ce qui peut parfois se produire. On observe ici la présence de nombreux résidus de résine AZ4999 après un nettoyage standard à l'acétone qui devrait permettre de les enlever. De même, sur la Figure II.14.b), on peut voir le résultat d'un *lift-off* d'un empilement Ti/Pt/Au (50/50/500nm) où des résidus de résine NLOF s'accumulent au pied d'une ouverture faite dans le SiO<sub>2</sub> dans ce cas.

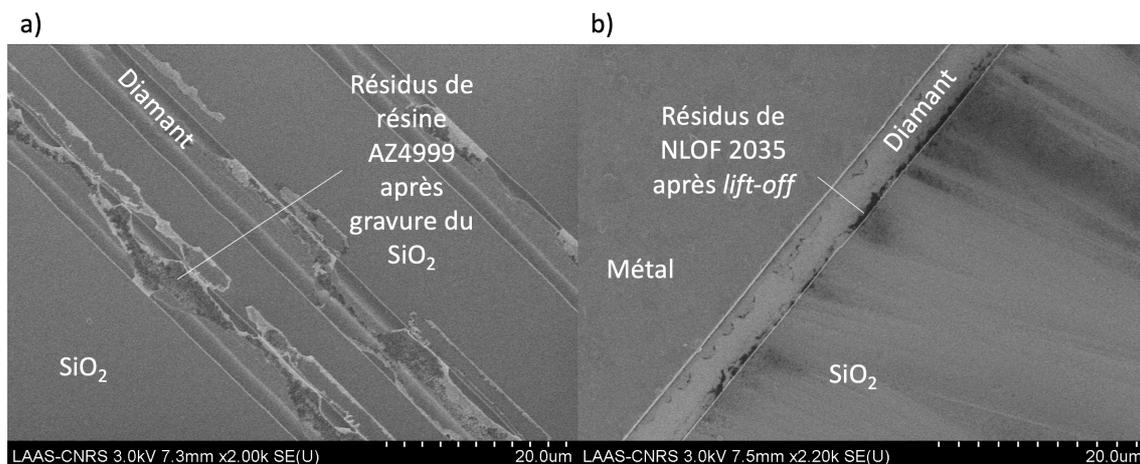


Figure II.14 Images MEB des résidus de résine observés sur les échantillons de diamant après a) gravure plasma et b) lift-off.

La présence de ces résidus de résine peut causer des problèmes lors des étapes de fabrication qui suivent et altérer les performances électriques des dispositifs. Plusieurs campagnes de tests ont donc été menées afin de déterminer un protocole efficace d'élimination de la résine et de nettoyage des échantillons après l'étape de photolithographie complète à savoir : dépôt de résine, écriture directe par laser, développement, gravure ou *lift-off*.

### II.3.1 Nettoyage de l'AZ4999 après photolithographie et gravure RIE

La Figure II.15 montre le protocole de test mis en place dans le cas de la résine AZ 4999. Nous avons évalué l'impact de deux types de gravure de SiO<sub>2</sub> effectuées dans deux machines différentes. Le bâti 1 est une machine de gravure Etchlab 200, la source de plasma est capacitive et le générateur RF a une fréquence de 13,56 MHz et une puissance de 600W. Le bâti 2 est une machine ICP-RIE de puissance ICP <500W et de puissance de polarisation <100W. Ces tests ont été effectués sur six échantillons silicium de 2,7x2,7 mm<sup>2</sup> comprenant une couche de SiO<sub>2</sub> de 200nm d'épaisseur. Une photolithographie a été réalisée avec les paramètres définis précédemment : 5µm d'AZ4999 ont été déposés par *spray-coater* et insolés par écriture directe par laser à la Dilase 750 (recouvrement 50%, longueur d'onde 405nm, diamètre faisceau laser 1µm, filtre 10%, modulation 50%, vitesse 3mm/s). Un masque simple comportant huit petites ouvertures de 5µm x 200µm et une grande ouverture de 1mm<sup>2</sup> représentant une prise de contact a été utilisé. Dans le bâti 1, la recette utilisée est la suivante : CHF<sub>3</sub>/O<sub>2</sub>, 70mTorr, 100W, 840 secondes. Dans le bâti 2, la recette utilisée est la suivante : CHF<sub>3</sub>, 5mTorr, 500W/60W, 120 secondes, et les échantillons sont obligatoirement collés à l'huile Fomblin sur un support silicium. Cela implique un protocole de nettoyage supplémentaire réalisé immédiatement après la gravure qui permet d'enlever toute trace d'huile Fomblin après décollement de l'échantillon diamant de son support. La recette de décontamination Fomblin est la suivante :

- Bain de solvant PF2, 1 min à température ambiante
- Bain de solvant hydrofluoroéther (HFE), 1min à température ambiante
- Bain d'acétone, 1 min
- Nettoyage à l'eau désionisée, 1 min.

Cela signifie que les échantillons issus du bâti 2 auront déjà subi un nettoyage à l'acétone avant le nettoyage post-gravure permettant d'enlever la résine.

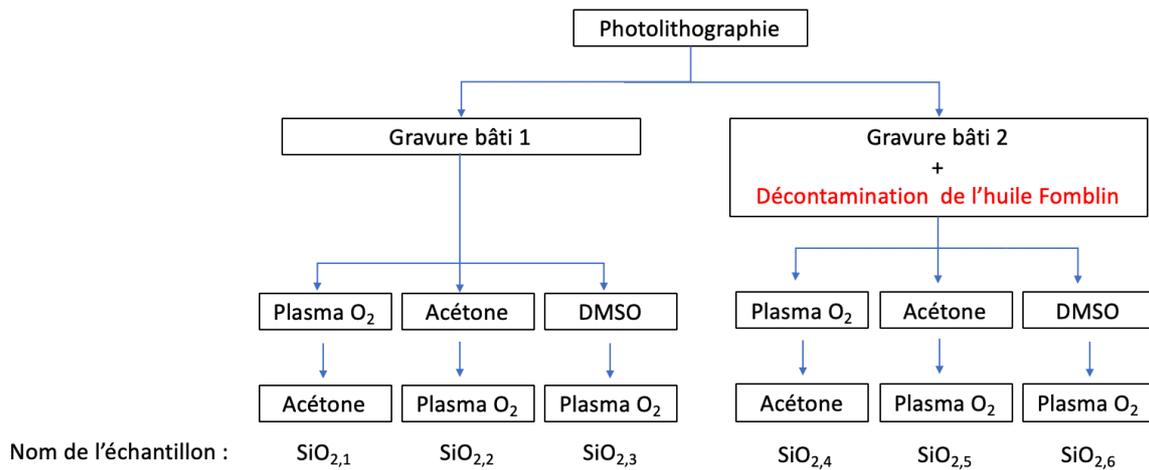


Figure II.15 Tests réalisés afin de définir un protocole de nettoyage de l'AZ4999

Nous avons analysé l'impact de trois nettoyages différents classiquement utilisés en salle blanche pour enlever la résine et d'éventuels résidus, et dont les paramètres sont les suivants :

- Plasma O<sub>2</sub> : 1000sccm, 800W, 5min, sans cage de faraday
- Acétone : 5min à température ambiante sans agitation
- DMSO (diméthylsulfoxyde) : 5min à température ambiante sans agitation.

La Figure II.16 montre les images MEB obtenues dans chaque cas après nettoyage.

L'étape de plasma O<sub>2</sub> réalisée directement après la gravure sur l'échantillon SiO<sub>2,1</sub> semble avoir calciné la résine et l'a rendue très difficile à enlever, malgré l'étape de nettoyage à l'acétone qui a suivi. L'étape de décontamination de l'huile Fomblin réalisée sur l'échantillon SiO<sub>2,4</sub> a du suffisamment attaquer la résine pour que ce phénomène ne se produise pas. Cet échantillon ne présente que de légères traces de résidus au pied de la gravure.

En ce qui concerne les échantillons SiO<sub>2,2</sub> et SiO<sub>2,5</sub> qui ont tous les deux subi les étapes acétone puis plasma O<sub>2</sub>, on n'observe pas de résidus après gravure, quel que soit le bâti utilisé.

Pour le dernier protocole testé, on observe une grande quantité de résidus dans et en dehors des motifs gravés sur les échantillons SiO<sub>2,3</sub> et SiO<sub>2,6</sub> : le nettoyage n'a donc pas été suffisant. L'échantillon SiO<sub>2,6</sub> semble plus propre grâce au pré-nettoyage lors de la décontamination de l'huile Fomblin. Le DMSO utilisé à température ambiante avait été testé dans l'espoir de simplifier le nettoyage et d'éviter la manipulation de produits chauds. Cependant, il semble inefficace pour lutter contre les résidus de résine.

C'est donc la voie acétone puis plasma O<sub>2</sub> qui a été adoptée par la suite, puisqu'il s'agit d'une méthode simple et efficace.

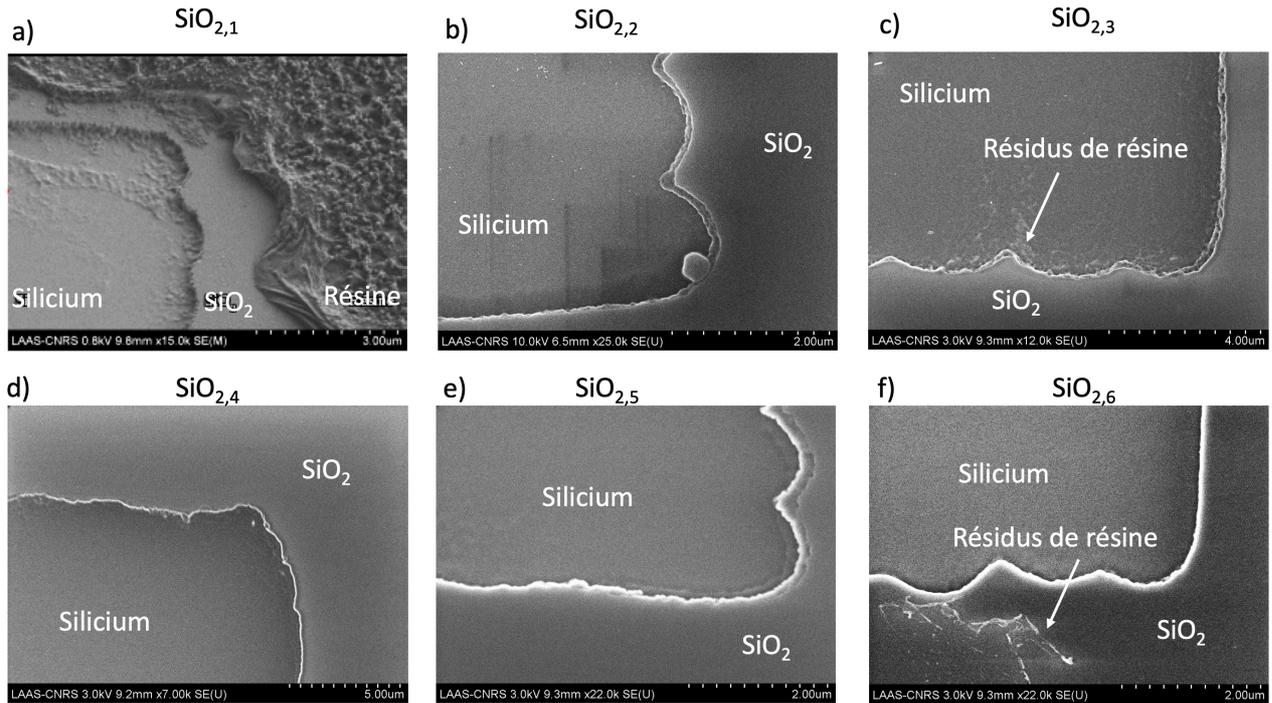


Figure II.16 Images MEB des échantillons après les différents protocoles de nettoyage

a) Échantillon  $SiO_{2,1}$  : bâti 1, nettoyage plasma  $O_2$  puis acétone b) Échantillon  $SiO_{2,2}$  : bâti 1, nettoyage acétone puis plasma  $O_2$  c) Échantillon  $SiO_{2,3}$  : bâti 1, nettoyage DMSO puis plasma  $O_2$  d) Échantillon  $SiO_{2,4}$  : bâti 2, nettoyage plasma  $O_2$  puis acétone e) Échantillon  $SiO_{2,5}$  : bâti 2, nettoyage acétone puis plasma  $O_2$  f) Échantillon  $SiO_{2,6}$  : bâti 2, nettoyage DMSO puis plasma  $O_2$

### II.3.2 Nettoyage de la NLOF 2035 modifiée après photolithographie, métallisation et *lift-off*

Une deuxième campagne de tests a ensuite été menée afin de définir un protocole de nettoyage des résidus de NLOF 2035 modifiée après photolithographie, métallisation et *lift-off* de l'échantillon. Le masque utilisé pour ce test est une version simplifiée du masque servant à caractériser les contacts ohmiques sur diamant. Il comporte 6 couronnes de  $200\mu m$  de diamètre et 4 ouvertures de  $5\mu m \times 200\mu m$ . Ces tests ont été effectués sur quatre échantillons silicium de  $2,7 \times 2,7 \text{ mm}^2$ . Une photolithographie a été réalisée avec les paramètres précédemment définis :  $5\mu m$  de NLOF 2035 modifiée déposée par *spray-coater* et écriture directe par laser à la Dilase 750 (recouvrement 50%, longueur d'onde 375nm, diamètre du faisceau laser  $1\mu m$ , filtre 1%, modulation 30%, vitesse 0,1mm/s pour les couronnes, et recouvrement 50%, longueur d'onde 375nm, diamètre laser  $1\mu m$ , filtre 10%, modulation 50%, vitesse 3mm/s pour les ouvertures). Le dépôt de métal, 540nm d'aluminium, est effectué par évaporation thermique et un *lift-off* a été réalisé avec du DMSO à  $90^\circ C$  pendant environ 1h. Enfin, les échantillons ont subi différents nettoyages qui sont présentés à la Figure II.17.

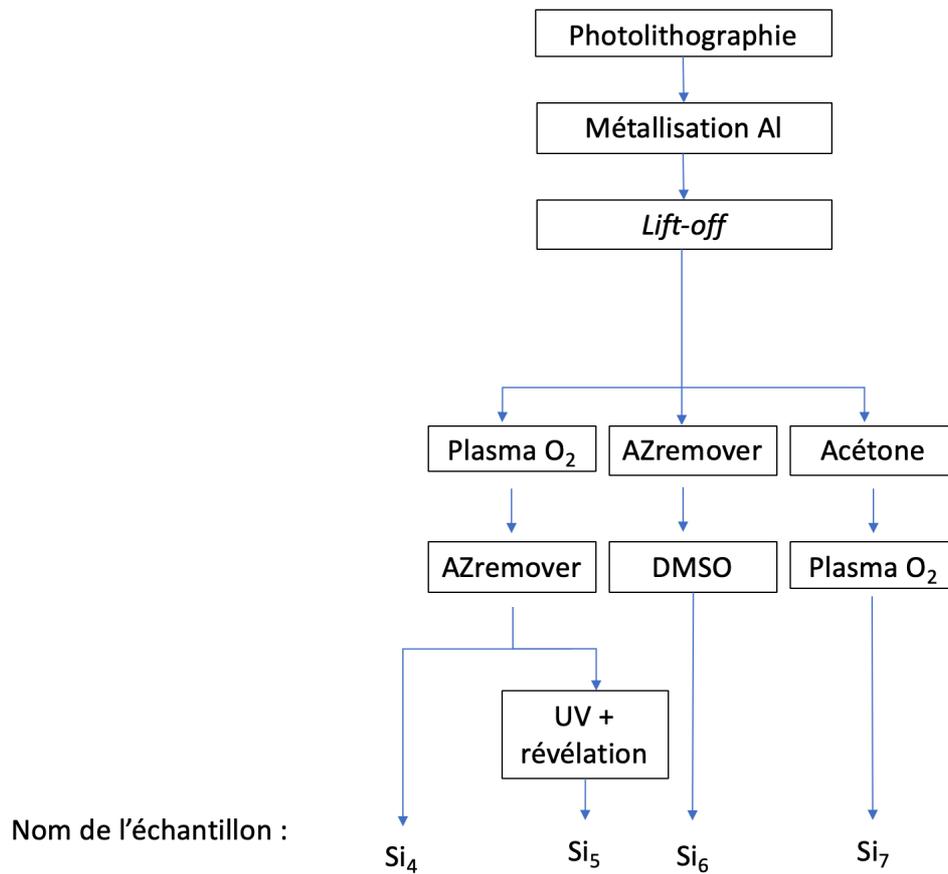


Figure II.17 Protocoles de nettoyage de la résine NLOF 2035 modifiée après lift-off de 540nm d'aluminium.

Les paramètres utilisés pour les différentes étapes sont les suivants :

- Plasma O<sub>2</sub> : 1000sccm, 800W, 5min, sans cage de faraday
- AZ Remover : 30min à 70°C
- DMSO : 30min à température ambiante sans agitation.

Pour l'échantillon Si<sub>5</sub> on effectue en dernier une insolation aux UV sur toute sa surface suivie d'une révélation dans un bain de MF-CD-26. Le but ici n'est pas de nettoyer les résidus mais de vérifier qu'il s'agit bien de résidus de résine négative, qui devraient alors réagir aux UV en polymérisant.

Après chaque nettoyage, les échantillons ont été observés au MEB. De manière générale, on constate en bordure de la métallisation la présence de résidus de résine sur tous les échantillons après le *lift-off*, avec parfois des bandes entières de résine qui se retrouvent collées en surface.

La Figure II.18 présente les images MEB réalisées pour l'échantillon Si<sub>4</sub>. Après le premier nettoyage au plasma O<sub>2</sub>, on observe que le plus gros de la résine a été enlevé mais que la bande de résidus au pied des flancs du métal, que l'on peut voir juste après lift-off, est toujours présente. Le second nettoyage à l'AZ Remover semble avoir réduit ces traces de résine, il ne reste plus que des « billes » de résidus concentrées au pied des flancs et réparties un peu partout sur la surface du silicium.

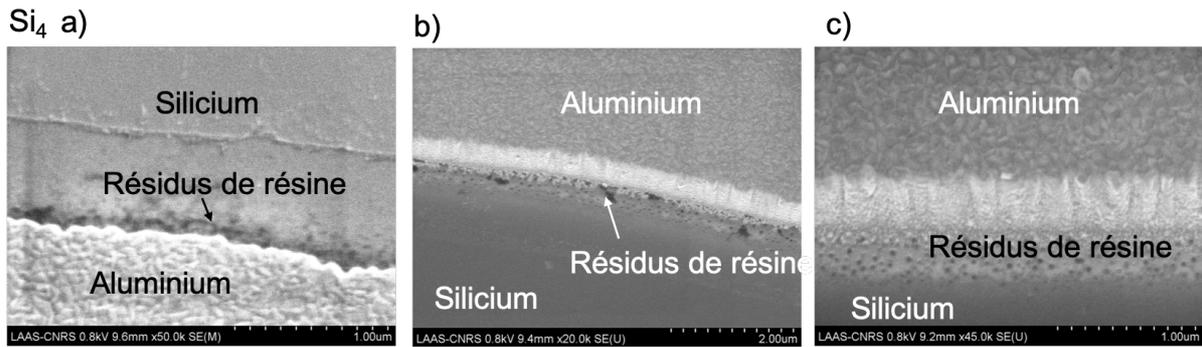


Figure II.18 Images MEB de l'échantillon Si<sub>4</sub> a) après lift-off, b) après plasma O<sub>2</sub> et c) après AZ Remove

Pour l'échantillon Si<sub>5</sub> (Figure II.19), on observe la formation de nombreuses taches noires sur la surface de l'aluminium suite au premier nettoyage au plasma O<sub>2</sub>. Les bandes de résidus, bien que réduites, sont toujours présentes sur la surface du silicium. On n'observe aucun changement après le passage de cet échantillon dans l'AZ Remove.

Après ces nettoyages, une insolation pleine plaque suivie d'une autre révélation dans le MF-CD 26 a été réalisée pour déterminer la nature de ces résidus. On remarque un changement de couleur des résidus et des taches sur le métal. Le fait que ces résidus réagissent avec l'insolation prouve qu'on a bien à faire à des résidus de résine. Le plasma O<sub>2</sub> aurait arraché de la résine qui se serait redéposée sur le métal.

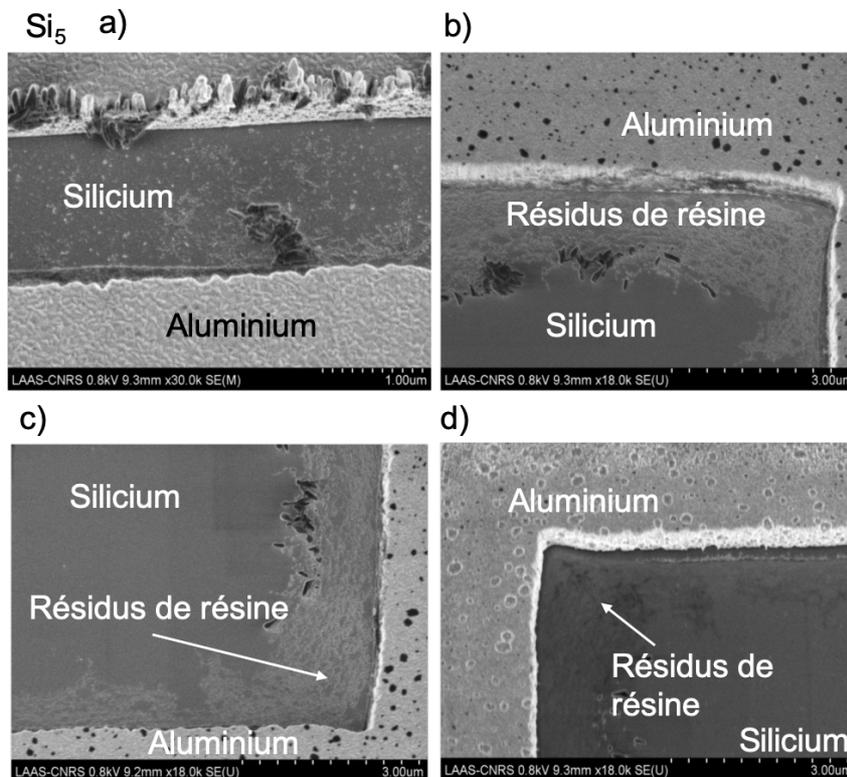


Figure II.19 Images MEB de l'échantillon Si<sub>5</sub> a) après lift-off, b) après plasma O<sub>2</sub> c) après AZ Remove et d) après UV et révélation

La Figure II.20 présente les résultats obtenus pour l'échantillon Si<sub>6</sub>. L'AZ Remover a nettement nettoyé la surface : avec un peu plus de temps la totalité des traces de résidus aurait été éliminée. Le DMSO quant à lui n'a eu aucun effet.

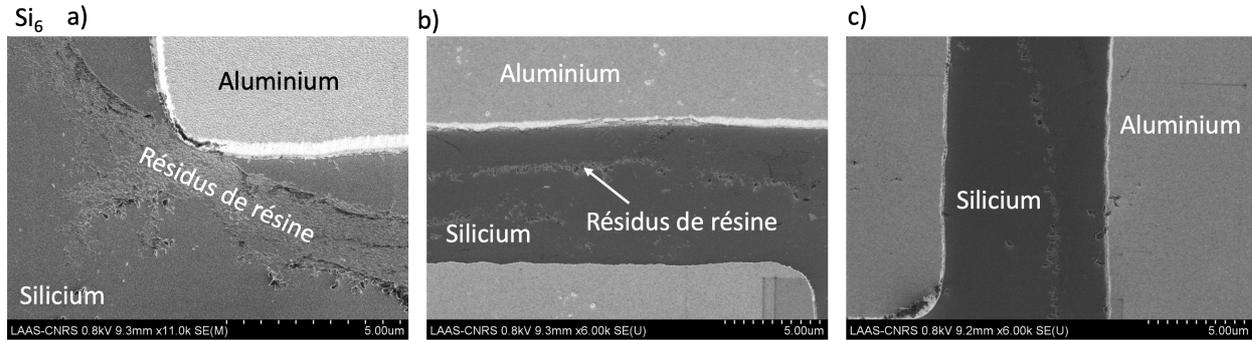


Figure II.20 Images MEB de l'échantillon Si<sub>6</sub> a) après lift-off, b) après AZ Remover et c) après DMSO

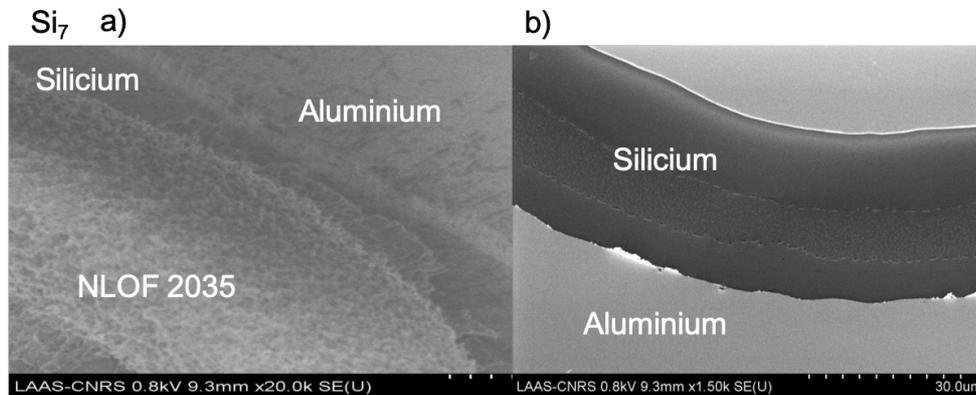


Figure II.21 Images MEB de l'échantillon Si<sub>7</sub> a) après lift-off et b) après plasma O<sub>2</sub>

Le nettoyage classique à l'acétone juste après le lift-off n'a pas été très efficace pour l'échantillon Si<sub>7</sub> (Figure II.21) : il a un peu réduit les gros résidus de résine sans les enlever et n'a eu que peu d'impact sur les bandes de résine. Sur ce dernier échantillon le plasma O<sub>2</sub> a été réalisé après le nettoyage chimique. On remarque que son impact est alors différent comparé à un plasma effectué en premier nettoyage. Les gros résidus ont été nettoyés et on remarque aussi que cette fois-ci il reste moins de « billes » de résine au pied des flancs.

Les nettoyages les plus efficaces semblent donc être un bain d'AZ Remover et un plasma O<sub>2</sub>. Cependant, enlever de trop grandes quantités de résine en premier avec un plasma O<sub>2</sub> peut entraîner des redépôts sur tout l'échantillon et brûler la résine la rendant ainsi très difficile à retirer. Il est donc préférable d'effectuer un premier nettoyage dans l'AZ Remover à 70°C pendant plus de 10 minutes pour éliminer les gros résidus de résine puis un plasma O<sub>2</sub> pour finir d'enlever les petits résidus.

Cette succession d'étapes de nettoyage a donc été testée sur un échantillon de silicium sur lequel une photolithographie a été réalisée dans les mêmes conditions que précédemment. La Figure II.22 montre que ce nettoyage est efficace pour enlever toute trace de résine NLOF modifiée.

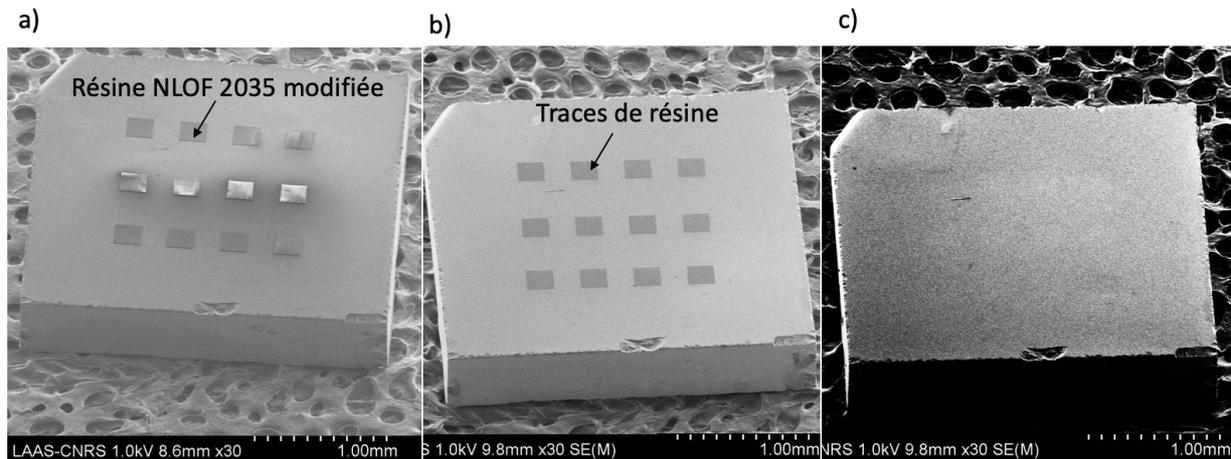


Figure II.22 Image MEB d'un échantillon de silicium a) après photolithographie b) après nettoyage de 10min à l'AZ Remover à 70°C et c) après un nettoyage plasma O<sub>2</sub>.

Le protocole de nettoyage après lift-off retenu est le suivant : un bain d'AZ Remover à 70°C pendant plus de 10 min puis un plasma O<sub>2</sub> (800W, 5 min, sans cage de Faraday).

## II.4 Conclusion

L'amélioration des techniques de lithographie est une étape nécessaire afin de permettre l'élaboration de composants électroniques de puissance performants sur diamant.

Nous avons tout d'abord vu dans ce chapitre les problèmes causés par les techniques de dépôt et d'insolation classiques de résine photosensible sur des échantillons de taille millimétrique comme le diamant : non uniformité de la résine, effets de bord après dépôt, mauvaise résolution des motifs et difficultés d'alignement entre niveaux de masque. Plusieurs techniques de dépôt ont alors été étudiées puis optimisées. L'étalement de la résine par *spray-coating* est la technique qui a été adoptée puisqu'elle permet de récupérer la quasi-totalité de la surface utile de l'échantillon de manière reproductible, d'obtenir une couche de résine homogène d'épaisseur contrôlée, et ce pour les deux types de résine utilisés (AZ4999 et NOLF 2035 modifiée).

Les paramètres de recuit et d'insolation des résines par écriture directe par laser ont alors été optimisés. Cette technique permet une grande flexibilité d'insolation tout en garantissant une résolution de 1µm. Il est également possible d'obtenir des flancs inversés dans de la résine négative NLOF 2035 modifiée.

L'importance des nettoyages des résidus de résine après révélation et après utilisation de ces résines lors d'un procédé (gravure en ce qui concerne l'AZ4999 ou métallisation et lift-off pour la NLOF 2035 modifiée) a été mise en lumière par les campagnes de tests réalisées. Deux protocoles ont émergé pour les deux types de résine et sont rappelés sur le Tableau II.3 : ils ont été appliqués dans la suite de ces travaux pour la fabrication de dispositifs sur diamant.

Tableau II.3 Synthèse des paramètres des procédés optimisés pour les résines AZ4999 et NLOF 2035 modifiée.

Résine :		NLOF 2035 modifiée déposée au Spray coater épaisseur 5µm			AZ 4999 déposée au Spray coater épaisseur 5µm	
Type de motif :		Motifs de dimensions < 20µm	Motifs de dimensions comprises entre 20µm et 100µm	Motifs de dimensions > 100µm	Motifs pour ouvertures d'oxyde (petits motifs 5x200µm)	Motifs pour gravures mésas (grands motifs 1x1mm <sup>2</sup> )
1er Recuit :		110°C, 2min			90°C, 2min	
Écriture directe par laser	Longueur d'onde du laser :	375 nm			405 nm	
	Taux de recouvrement :	50%			50%	
	Diamètre du faisceau :	1µm			1 µm	
	Filtre :	1%	1%	10%	1 %	Pas de filtre
	Modulation :	30%	50%	50%	50%	100%
	Vitesse :	0,1 mm/s	1mm/s	3mm/s	0,5 mm/s	3 mm/s
2 <sup>eme</sup> Recuit :		110°C, 2 min			Pas de recuit	
Révélation :		Environ 1 à 2 min			Environ 1 à 2 minutes	
Nettoyage des résidus après lithographie :		Plasma O <sub>2</sub> , 2 min, 200W, avec cage de faraday			Plasma O <sub>2</sub> , 2 min, 200W, avec cage de faraday	
Nettoyage de la résine :		AZ Remover, 10 min, 70°C suivi d'un nettoyage plasma O <sub>2</sub> (5min, 800W, sans cage de faraday)			Acétone 5min suivi d'un nettoyage plasma O <sub>2</sub> (5min, 800W, sans cage de faraday)	

## Bibliographie du chapitre 2 :

- [Chan98] Y. C. Chan *et al.*, « Development and applications of a laser writing lithography system for maskless patterning », *Optical Engineering*, vol. 37, sept. 1998.
- [Kanikella07] P. R. Kanikella, « Process development and applications of a dry film photoresist », 2007.
- [Kloé14] adminNEA, « Système de photolithographie sur mesure : DILASE 750 », *KLOE*, 05-août-2014. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.kloe-france.com/fr/photolithographie-laser-uv/systemes-photolithographie/ecriture-directe-laser/dilase-750>.
- [Lambert17] N. Lambert, D. Tremouilles, A. Taylor, P. Hubik, J. More-Chevalier, J. Bulir, V. Mortet, «Development of a 100ns wide blumlein transmission line pulse generator: application to boron-doped diamond high electric field properties study», Nanocon, Brno, République Tchèque, oct 2017.
- [Lawrence88] C. J. Lawrence, « The mechanics of spin coating of polymer films », *The Physics of Fluids*, vol. 31, n° 10, p. 2786-2795, oct. 1988.
- [Merk16] Merk Performance Materials, « AZ nLOF 2000 Series Technical Datasheet, Negative Tone Photoresists for single layer Lift-off », 2016
- [Pham05] N. P. Pham, J. N. Burghartz, et P. M. Sarro, « Spray coating of photoresist for pattern transfer on high topography surfaces », *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 15, n° 4, p. 691-697, avr. 2005.
- [Tyona13] M. D. Tyona, « A theoretical study on spin coating technique », *Advances in materials Research*, vol. 2, n° 4, p. 195-208, déc. 2013.



## Chapitre III: Développement et caractérisations physique et électrique de contacts ohmiques et de diodes P+N

Le précédent chapitre a été consacré à l'optimisation des étapes de photolithographie adaptées à l'utilisation d'échantillons de diamant de dimensions millimétriques. Cela nous permet d'envisager la réalisation de dispositifs de puissance sur diamant, comme la diode P+N.

Pour ce faire, l'amélioration des contacts ohmiques sur diamant de type P et le développement de contacts ohmiques sur diamant de type N constituent une des principales priorités.

Nous présentons dans ce chapitre les premiers résultats obtenus sur des diodes fabriquées sur substrats (111) et (100). L'analyse des caractéristiques électriques nous a conduit à nous focaliser sur l'étude des contacts ohmiques de type N et de type P.

Après un rappel théorique sur les contacts ohmiques, nous présenterons les deux types de structures de test mises en œuvre pour les caractériser : les motifs de TLM droits et les motifs de TLM circulaires ou cTLM. Les résultats électriques obtenus sur plusieurs échantillons de type P et de type N seront discutés.

### III.1 Réalisation et caractérisation de diodes P+N sur diamant CVD

La diode P+N est le premier composant que nous avons choisi de développer. Les échantillons utilisés, nommés PN<sub>1</sub> et PN<sub>2</sub>, sont des empilements de type substrat IIb/P+/N, d'orientation cristalline (111) et (100) respectivement. Les caractéristiques des couches (épaisseur, dopage bore pour le type P, dopage phosphore pour le type N) sont reportées dans le tableau III.1.

Tableau III.1 Caractéristiques des couches épitaxiées P et N des échantillons PN<sub>1</sub> et PN<sub>2</sub>

Référence d'épitaxie	Nom de l'échantillon	Couche 1				Couche 2			
		Type	Épaisseur (μm)	[B] (at.cm <sup>-3</sup> )	Laboratoire	Type	Épaisseur (μm)	[P] (at.cm <sup>-3</sup> )	Laboratoire
ABJ121	PN <sub>1</sub> (111)	P <sup>+</sup>	9	7,7x10 <sup>19</sup>	LSPM	N	2	7,5x10 <sup>17</sup>	GEMaC
D197	PN <sub>2</sub> (100)	P <sup>+</sup>	13	3,3x10 <sup>19</sup>	LSPM	N	3	5x10 <sup>16</sup>	GEMaC

Le procédé technologique mis en place pour la réalisation des diodes P+N est présenté à la Figure III.1. La zone N est tout d'abord définie par gravure RIE (gravure sèche par une succession d'étapes de plasma Ar/O<sub>2</sub> (8 sccm/40 sccm) et CF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> (4sccm/40sccm) avec un masque en Aluminium), permettant d'atteindre la zone P+. Un seul dépôt de Ti/Pt/Au (50nm/50nm/500nm) est ensuite effectué par évaporation thermique sur les deux zones pour former les contacts ohmiques, suivi par un recuit thermique à 500°C pendant 1h. Les deux étapes de photolithographie ont été réalisées par un dépôt de résine NLOF 2035 modifiée au *spray coater*, d'une épaisseur de 5μm, suivi d'une insolation laser.

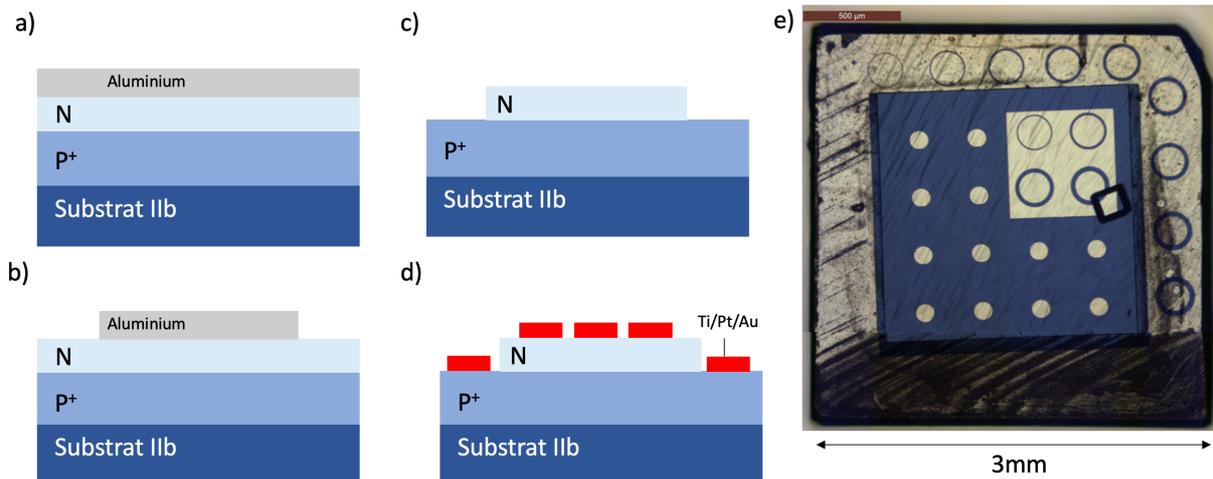


Figure III.1 Différentes étapes technologiques pour fabriquer les diodes P+N

a) Dépôt de l'aluminium servant comme masque de gravure b) photolithographie et gravure chimique de l'aluminium non protégé c) gravure plasma de la zone N non protégée par l'aluminium pour atteindre la couche P+ d) photolithographie, dépôt des contacts par évaporation (Ti/Pt/Au 50/50/500nm), lift-off et recuit à 500°C pendant 1h sous Ar e) photo optique de l'échantillon PN1 après microfabrication des diodes P+N.

Douze diodes ont pu être ainsi fabriquées sur l'échantillon PN<sub>1</sub> qui fait 2mm de côté. Sur l'échantillon PN<sub>2</sub>, de 3mm de côté, 47 diodes ont été fabriquées. La photo de la Figure III.1.e montre une vue de dessus de l'échantillon PN<sub>1</sub>.

Des mesures courant/tension ont été réalisées sous pointes à l'aide d'une source HP4142 (annexe 5).

Les caractéristiques électriques I(V) mesurées sur les diodes sont reportées sur la Figure III.2, en fonction de la température qui varie entre 20°C et 300°C.

La variation du courant avec la tension est caractéristique d'un contact Schottky et non ohmique. La réponse de la diode P<sup>+</sup>N semble donc masquée par le comportement Schottky des contacts de type N, et ce même à 300°C. Cette hypothèse a été vérifiée par la caractérisation des contacts de type N par la méthode des cTLM qui sera expliquée plus tard dans ce chapitre.

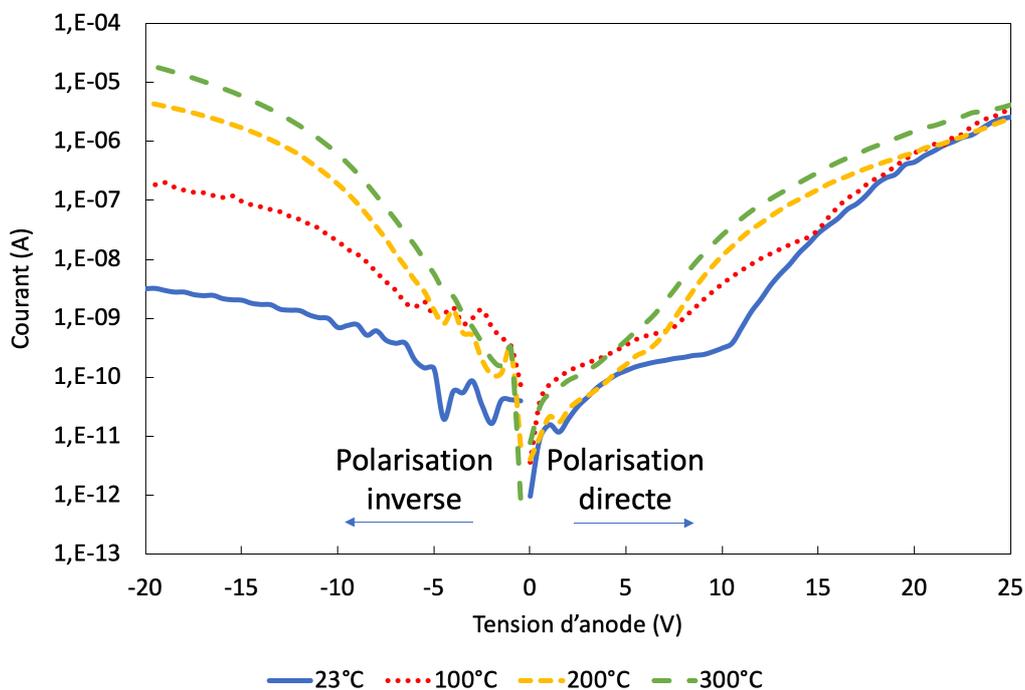


Figure III.2 Caractéristiques I(V) typiques des diodes P+N des deux échantillons à différentes températures

Un modèle équivalent de la structure réalisée sur ces échantillons est proposé à la Figure III.3. Le contact réalisé sur le diamant de type N est représenté par une diode Schottky positionnée dans le sens inverse de la diode P<sup>+</sup>N. Lorsque l'on applique une tension positive sur l'anode, la diode P<sup>+</sup>N est polarisée en direct alors que la diode Schottky est polarisée en inverse. C'est donc la diode Schottky qui limite le courant (on mesure donc le courant de fuite de cette diode). Lorsque la tension d'anode appliquée est négative, c'est cette fois la diode P<sup>+</sup>N qui est polarisée en inverse et qui limite donc le courant. Le courant est donc déterminé par le courant de fuite de la diode bloquante.

Afin de vérifier cette hypothèse, il faudrait réaliser des simulations avec cette structure et les comparer aux mesures réalisées.

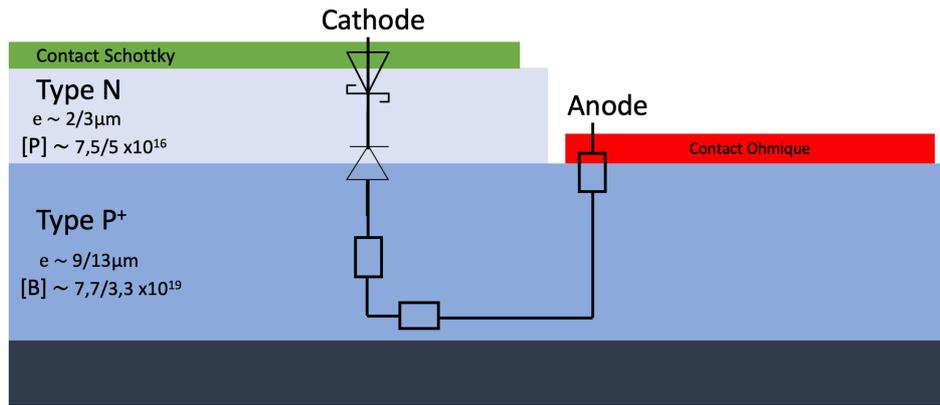


Figure III.3 Schéma en coupe du modèle électrique équivalent proposé pour les échantillons réalisés

Cette première tentative de réalisation de diodes P+N en diamant montre l'importance de la qualité des contacts ohmiques pour les réalisations futures. Nos travaux se sont orientés vers la réalisation de contacts ohmiques peu résistifs sur du diamant de type P et de type N.

## III.2 Réalisation et caractérisation de contacts ohmiques sur diamant CVD

La réalisation de contacts ohmiques est une brique technologique essentielle à la fabrication de composants de puissance sur diamant. Si leur réalisation sur diamant de type P semble maîtrisée [Chen05] [Civrac09], une amélioration reste nécessaire. Quant aux contacts de type N aucun résultat significatif n'a été reporté dans la littérature à ce jour. Nous avons donc accordé une attention particulière à l'optimisation de ces contacts ohmiques.

### III.2.1 Théorie sur les contacts métal/semiconducteur

#### III.2.1.a. Le contact métal/semiconducteur

La Figure III.4 présente le schéma de bandes d'un métal et d'un semiconducteur avant leur mise en contact.

$E_0$  représente le niveau de vide, défini par l'énergie d'un électron libre au repos dans un vide parfait.

$q\phi_M = E_0 - E_{FM}$  et  $q\phi_{SC} = E_0 - E_{FSC}$  définissent les travaux de sortie du métal et du semiconducteur respectivement. Ils correspondent à l'énergie qu'il faut fournir à un électron situé au niveau de Fermi du métal ou du semiconducteur pour l'extraire de celui-ci et l'amener au niveau de vide.

$q\chi = E_0 - E_{CBM}$  est l'affinité électronique du semiconducteur, qui correspond à la quantité d'énergie qu'il faut fournir à un électron situé dans la bande de conduction pour l'amener au niveau de vide.

$E_G = E_{CBM} - E_{VBM}$  représente la largeur de la bande interdite, c'est-à-dire l'intervalle dans lequel un porteur de charge ne peut pas se retrouver.

$E_{FM}$  et  $E_{FSC}$  sont les niveaux de Fermi du métal et du semiconducteur respectivement, qui définissent le niveau d'énergie maximal qu'un électron peut atteindre.

$E_{CBM}$  est le niveau de conduction du semiconducteur, soit l'énergie minimale de la bande de conduction (bande d'énergie totalement vide ou partiellement remplie d'énergie la plus élevée).

$E_{VBM}$  est le niveau de valence du semiconducteur, soit l'énergie maximale de la bande de valence (bande d'énergie totalement remplie d'énergie la plus élevée).

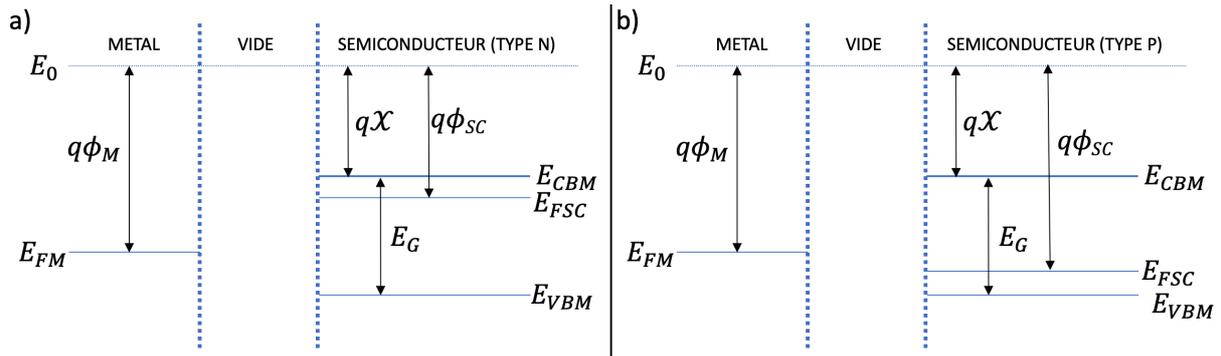


Figure III.4 Schéma de bandes d'un métal et d'un semiconducteur de type a) N et b) P avant leur mise en contact.

Lorsque le métal et le semiconducteur sont mis en contact, la structure de bandes au voisinage de la jonction métal/semiconducteur, à l'équilibre thermodynamique, est conditionnée par la différence éventuelle des travaux de sortie du métal et du semiconducteur (Figure III.5).

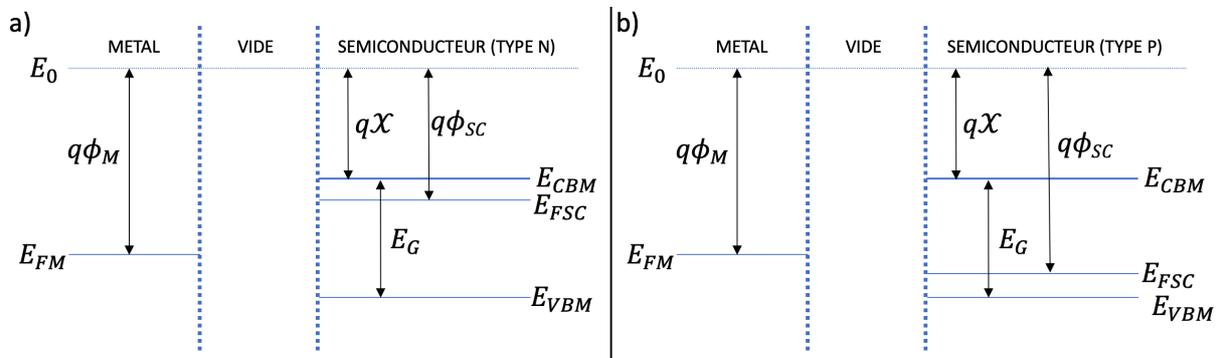


Figure III.5 Schéma de bandes du métal et du semiconducteur type a) N et b) P après la mise en contact.

Dans le cas où les valeurs des travaux de sortie du métal et du semiconducteur ne sont pas identiques, il s'établit une barrière de potentiel à l'interface ( $q\phi_{BI}$ ). En supposant une jonction métal/semiconducteur abrupte et idéale (aucun défaut ni impureté à l'interface), les propriétés électroniques de l'interface métal/semiconducteur peuvent être décrites de façon simple par le modèle de Schottky [Mott38] [Lassabatère87]. Pour le flux de porteurs du métal vers le semiconducteur, la hauteur de la barrière de potentiel est :

- Contact métal/semiconducteur type N :  $q\phi_{BN} = q(\phi_M - \chi)$
- Contact métal/semiconducteur type P :  $q\phi_{BP} = E_G - q(\phi_M - \chi)$

### III.2.1.b. Mécanismes de transport de charges à travers une jonction métal/semiconducteur

L'écoulement des charges du semiconducteur vers le métal est favorisé par l'application d'une tension directe de polarisation qui va rompre l'équilibre de la jonction métal/semiconducteur. Ce courant électrique est essentiellement dû au transport de charges effectué par les porteurs majoritaires au travers de la barrière de potentiel. Le phénomène de transport de charges à travers une jonction métal/semiconducteur peut être régi par plusieurs mécanismes, comme on peut le voir à la Figure III.6 [Rhoderick70].

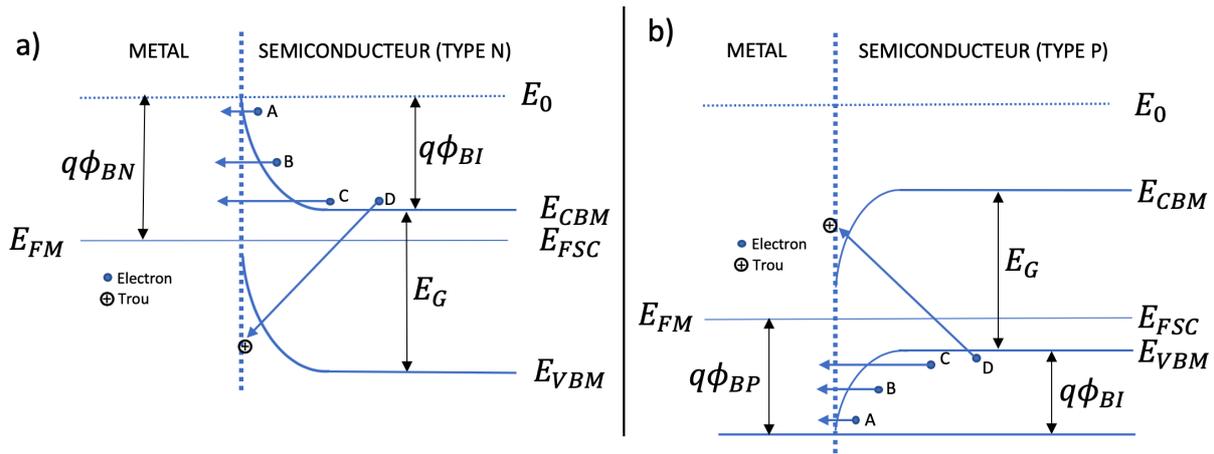


Figure III.6 Mécanismes de transport de charges à travers une jonction métal/semiconducteur a) de type N b) de type P.

- (A) Effet thermoïonique (ou effet Schottky) : sous l'action d'une excitation (champ électrique) intense, les porteurs majoritaires passent par-dessus la barrière de potentiel. Ce mécanisme est prédominant pour un semiconducteur faiblement dopé ( $\leq 10^{17} \text{cm}^{-3}$ ).
- (B) Effet thermoïonique assisté par effet tunnel : il résulte de la combinaison de l'effet thermoïonique et de l'effet tunnel. Les porteurs majoritaires passent par effet tunnel, près du sommet, à travers une faible épaisseur de barrière après un gain d'énergie. Il est prédominant dans le cas où le dopage du semiconducteur est compris entre  $10^{17} \text{cm}^{-3}$  et  $10^{18} \text{cm}^{-3}$ .
- (C) Effet tunnel : les porteurs de charge franchissent directement la barrière de potentiel à sa base avec une énergie constante. Ce mécanisme est typique en cas de fort dopage où le semiconducteur présente une barrière de potentiel très étroite avec le métal.
- (D) Effet de recombinaison : c'est la recombinaison de paires électrons-trous dans la zone de charge d'espace (ZCE) au travers de la bande interdite du semiconducteur dans le cas d'existence de centres de recombinaison.

Un contact métal/semiconducteur est rendu redresseur (Schottky) en favorisant la voie (A) ou ohmique par les voies (B) et (C).

### III.2.1.c. Le contact ohmique

Malgré l'apparition de la barrière Schottky lors de la mise en contact du métal avec le semiconducteur (pour un métal dont le travail de sortie est supérieur à celui du semiconducteur, ce qui est toujours le cas pour le diamant), il est quand même possible de réaliser des contacts ohmiques si celui-ci est fortement dopé au niveau de la zone où le contact est réalisé [Werner95]. En dopant superficiellement cette région, on crée une couche tampon dégénérée, c'est-à-dire une couche tellement dopée que son comportement s'approche de celui d'un métal (pour un dopage supérieur à  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , et supérieur à  $3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  pour le diamant) : c'est la transition métallique. Le semiconducteur présente une barrière de potentiel  $q\phi_{BN}$  très étroite avec le métal (Figure III.7). Le mécanisme de transport de charges se fait alors essentiellement par l'effet tunnel [Yu70]. Le contact n'est plus redresseur et la caractéristique devient symétrique.

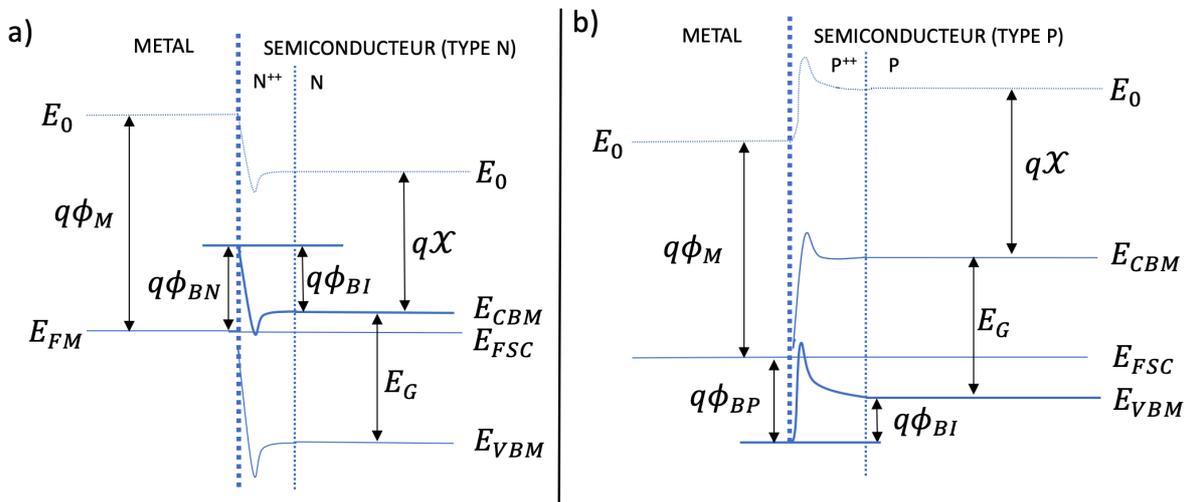


Figure III.7 Diagramme de bande d'un contact fortement dopé en surface.

Le même principe peut être appliqué en créant un alliage entre le semiconducteur et le métal utilisé comme contact à l'interface entre le métal et le semi-conducteur utilisé. Cette couche tampon alliée va permettre d'abaisser la hauteur de barrière. Dans notre cas, c'est la voie qui est utilisée pour fabriquer des contacts ohmiques sur diamant de type P. Le titane utilisé réagit avec les atomes de carbone en surface pour créer un carbure de titane à l'interface, réduisant la hauteur de la barrière et autorisant le transport des charges [Tachibana92]. Les contacts obtenus sont donc ohmiques.

Par principe, un contact ohmique laisse passer le courant dans les deux sens avec une chute de tension négligeable par rapport à la chute de tension globale dans les zones actives du composant. Les exigences d'un tel contact peuvent varier d'une application à une autre mais de façon générale les propriétés attendues d'un bon contact ohmique sont une caractéristique courant/tension ( $I/V$ ) symétrique et linéaire, une faible résistance spécifique de contact (typiquement entre  $10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}^2$  et  $10^{-7} \Omega \cdot \text{cm}^2$  pour les applications d'électronique de

puissance), une haute stabilité thermique, une bonne tenue mécanique (adhérence) et une haute résistance à la corrosion [Werner98]. La valeur de la résistance spécifique de contact  $\rho_c$  est une figure de mérite importante pour les contacts ohmiques, elle doit être aussi faible que possible.

### III.2.2 Méthodes de caractérisation des contacts ohmiques

Afin de caractériser les contacts et donc de déterminer la valeur de la résistance spécifique de contact, plusieurs types de motifs peuvent être mis en œuvre comme les TLM droits et les TLM circulaires (cTLM).

#### III.2.2.a. La méthode des TLM droits

Les mesures de TLM droit permettent d'évaluer la résistance par carré de couches semi-conductrices (notée  $R_{SH}$ ) et la résistance spécifique des contacts ( $\rho_c$ ) qui sont déposés [Berger72] [Chen04]. C'est une méthode développée par W. Shockley en 1964 [Shockley64].

Par gravure ionique, on isole électriquement une zone rectangulaire dopée du reste de l'échantillon. Des contacts électriques de dimensions surfaciques identiques (de largeur  $W$  et de longueur  $L_C$ ) sont déposés parallèlement avec des espacements croissants entre eux. Le motif de TLM droit est représenté à la Figure III.8. L'injection d'un courant entre deux contacts successifs et la mesure de la tension qui en résulte permettent de connaître la résistance entre ces deux contacts.

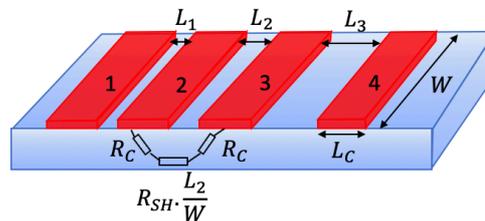


Figure III.8 Schéma d'un motif de TLM droit

Cette résistance est exprimée par l'Équation III.1 et peut être considérée comme étant la somme des résistances des deux contacts (supposées égales et notées  $R_C$ ) et de la résistance de la couche semiconductrice  $R_{SC}$  (avec  $R_{SC} = R_{SH} \cdot \frac{L_i}{W}$ ) [Berger72]. Cette dernière dépend de la distance entre les deux contacts.

$$R_T(L) = 2R_C + R_{SH} \frac{L}{W} \quad (\Omega)$$

Équation III.1

Une fois les différentes résistances  $R_T$  mesurées, il est alors possible de tracer la courbe de ces résistances en fonction de la distance  $L$ , comme on peut le voir sur la Figure III.9. Cette caractéristique est linéaire dans le cas d'un contact ohmique. L'ordonnée à l'origine donne accès à la résistance de contact  $R_C$  et la pente vaut  $R_{SH}/W$  d'après l'Équation III.1.

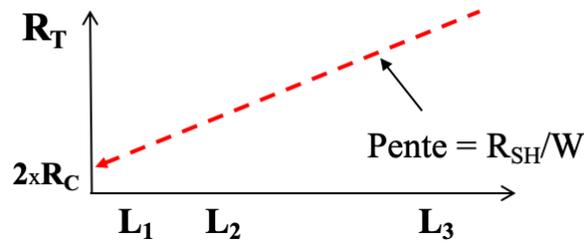


Figure III.9 Caractéristique  $R_T(L)$  classique extraite à partir des mesures d'un motif de TLM droit

Cependant, la détermination de la résistance de contact  $R_C$  n'est pas suffisante, puisque les contacts de TLM droit ont une configuration horizontale pour laquelle les lignes de courant se propageant dans le semiconducteur sont parallèles au contact. La densité de courant passant du semiconducteur au métal n'est pas la même sur toute la largeur de celui-ci. Cela est dû à un phénomène de concentration des lignes de courant en début de contact, comme on peut le voir sur la Figure III.10.

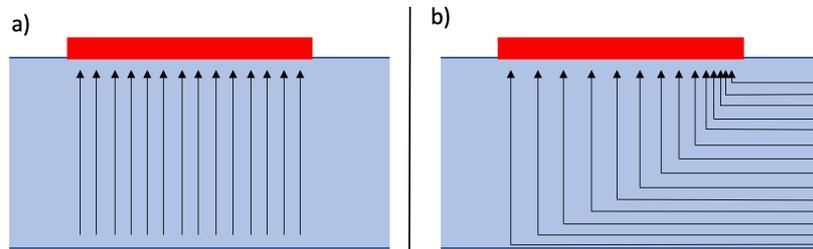


Figure III.10 Schéma de la répartition des lignes de courant dans une contact métal/semiconducteur a) vertical et b) horizontal

La tendance d'un contact horizontal à étaler les lignes de courant est caractérisé par la longueur de transfert  $L_T$ . Une longueur de transfert importante implique que le contact devra avoir une longueur adaptée pour ne pas limiter le passage du courant. Il est donc primordial de connaître approximativement la longueur de transfert attendue afin de dimensionner les contacts. Dans la pratique, on considère qu'une longueur de contact  $L_C$  égale à  $5L_T$  est suffisante pour que celle-ci n'ait plus d'influence sur la résistance du contact.

Il est aussi possible de déterminer la résistance de fin de contact  $R_E$  à l'aide de la méthode présentée sur la Figure III.11. Cette résistance est définie par [Berger72] et correspond à la chute de tension en fin de contact divisée par le courant d'entrée entre les contacts 1 et 2 lorsque le courant entre les contacts 2 et 3 est nul.

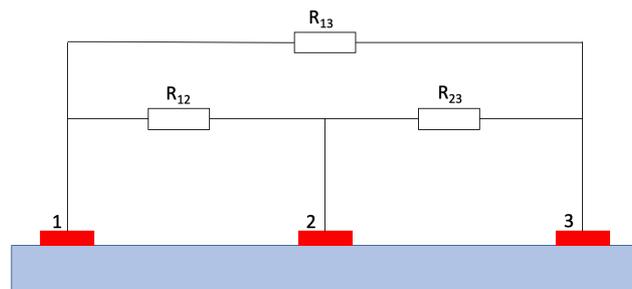


Figure III.11 Schéma de la méthode utilisée pour déterminer la résistance de fin de contact  $R_E$

On mesure les différentes résistances « inter-contacts »  $R_{12}$  et  $R_{23}$  et la résistance « extra-contact »  $R_{13}$ . La résistance de fin de contact  $R_E$  peut alors être calculée par [Reeves82] :

$$R_E = \frac{R_{12} + R_{23} - R_{13}}{2}$$

Équation III.2

La détermination de  $R_C$  et  $R_E$  permet alors enfin de calculer [Reeves82] :

- La résistance spécifique de contact :

$$\rho_C = \frac{L_C \cdot W \cdot \sqrt{R_C^2 - R_E^2}}{\operatorname{argch}\left(\frac{R_C}{R_E}\right)} (\Omega \cdot \text{cm}^2)$$

Équation III.3

- La résistance par carré de la couche modifiée sous le contact :

$$R_{SK} = (R_C \cdot L_C \cdot W) \operatorname{argch}\left(\frac{R_C}{R_E}\right) (\Omega/\blacksquare)$$

Équation III.4

Dans le cas idéal, le semiconducteur sous le contact n'est pas modifié par la fabrication du contact et on a donc :

$$R_{SK} = R_{SH}$$

Équation III.5

- La longueur de transfert dont l'ordre de grandeur est nécessaire pour dimensionner les contacts peut être calculée précisément :

$$L_T = \sqrt{\frac{\rho_C}{R_{SK}}} (\text{cm})$$

Équation III.6

### III.2.2.b. La méthode des TLM circulaires

Le motif de TLM circulaires se présente sous la forme de couronnes ayant des largeurs  $d$  (différence entre le grand rayon et le petit rayon de la couronne) croissantes [Reeves80] [Willis87]. Comme on peut le voir sur Figure III.12.a, la procédure de mesure consiste à injecter du courant entre le centre et l'extérieur de la couronne et de mesurer la tension.

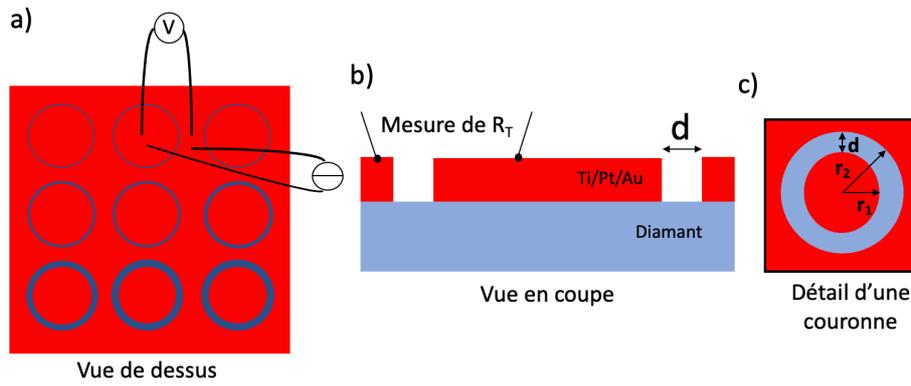


Figure III.12 Schéma d'un motif classique de cTLM a) Motif entier vu de dessus b) Vue en coupe d'une couronne c) Vue de dessus d'une couronne

Les résistances totales mesurées pour chaque espacement sont reportées sur un graphe en fonction de la distance  $d$  entre les plots (centre de la couronne) et le plan de masse (extérieur de la couronne), comme le montre la Figure III.13.

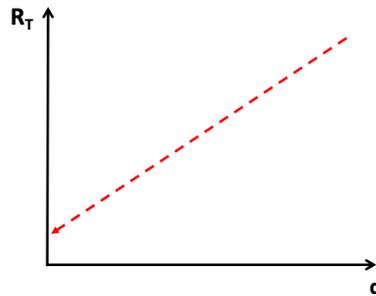


Figure III.13 Résistances totales mesurées en fonction de  $d$  pour un motif type de cTLM

L'extraction des paramètres nécessaires au calcul de la résistance spécifique de contact impose d'effectuer une régression logarithmique. L'Équation III.7 décrit cette variation de la résistance en fonction de la distance [Marlow82] :

$$R_T = \frac{R_S}{2\pi} \left[ L_T \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) + \ln \left( \frac{r_2}{r_1} \right) \right] (\Omega)$$

Équation III.7

Où  $r_1$  représente le rayon constant des plots circulaires et  $r_2 = r_1 + d$ . La régression à partir de cette courbe nous permet de calculer la longueur de transfert  $L_T$  et la résistance du substrat  $R_{Sub}$  ( $\Omega$ ). On peut ainsi remonter à la valeur de la résistivité spécifique de contact en utilisant la formule suivante [Marlow82] :

$$\rho_c = R_{Sub} L_T^2 (\Omega.cm^2)$$

Équation III.8

Cette géométrie circulaire permet aux lignes de courant de s'établir entre le plot central et le plan de masse, en évitant ainsi leur dispersion, comme observé dans le cas de contacts rectangulaires. La méthode cTLM permet donc de s'affranchir de l'étape d'isolation des

couches à caractériser, nécessaire dans le cas de contacts rectangulaires, et qui requiert une gravure du diamant, rajoutant ainsi plusieurs contraintes technologiques au procédé de fabrication (dépôt d'aluminium servant de masque de gravure, photolithographie, gravure de l'aluminium puis gravure du diamant et enfin retrait du masque d'aluminium). Beaucoup d'approximations et d'erreurs de procédé sont donc évitées avec ce motif cTLM, puisqu'une seule étape de photolithographie est nécessaire pour sa fabrication.

### III.2.3 Développement de contacts ohmiques de types N et P sur diamant CVD.

#### III.2.3.a. Contexte de l'étude

Différents types d'échantillons P ou N ont été utilisés lors de cette étude, leurs caractéristiques sont reportées dans le Tableau III.2. Les épitaxies sont faites au LSPM pour le type P et au GEMaC pour le type N.

Tableau III.2 Caractéristiques des échantillons utilisés pour la réalisation de contacts ohmiques

Référence d'épitaixie	Nom de l'échantillon	Type	Orientation cristalline	Épaisseur de la couche épitaixiée	Concentration chimique d'atomes dopants dans la couche épitaixiée	Particularité	Laboratoire de croissance de(s) couche(s)
d182b	N <sub>1</sub>	N	(111)	~1300nm	[P]= 6x10 <sup>17</sup> at.cm <sup>-3</sup>	Echantillon référence	GEMaC
d182i	N <sub>2</sub>	N	(111)	~1300nm	[P]= 6x10 <sup>17</sup> at.cm <sup>-3</sup>	Surdopage par implantation phosphore faisceau à IBS	GEMaC
d182f	N <sub>3</sub>	N	(111)	~1300nm	[P]= 6x10 <sup>17</sup> at.cm <sup>-3</sup>	Surdopage implantation phosphore PIII à IBS	GEMaC
d182c	N <sub>4</sub>	N	(111)	~1300nm	[P]= 6x10 <sup>17</sup> at.cm <sup>-3</sup>	Surdopage implantation phosphore PIII à IBS	GEMaC
d250	N <sub>5</sub>	N	(111)	~197nm	[P]=1,6x10 <sup>20</sup> at.cm <sup>-3</sup>	-	GEMaC
LW1813B	P <sub>1</sub>	P	(100)	8 µm	[B]=1x10 <sup>20</sup> at.cm <sup>-3</sup>	-	LSPM
RI201817	P <sub>2</sub>	P	(100)	8 µm	[B]=1x10 <sup>20</sup> at.cm <sup>-3</sup>	-	LSPM

- L'étude sur diamant de type N

La limite de solubilité du phosphore dans le diamant et le niveau donneur profond du phosphore (avec une énergie d'activation de 0,6 eV) limitent fortement le dopage des couches N. De plus la compensation des atomes dopants peut être très élevée dans ce type de couches, allant même parfois jusqu'à 100% des donneurs compensés en fonction de l'orientation cristalline et de la concentration de phosphore.

Il est donc extrêmement difficile à l'heure actuelle d'obtenir des dopages suffisants (supérieurs à  $10^{20}$  at.cm<sup>-3</sup>) pour permettre la création d'une zone tampon dans laquelle la barrière soit suffisamment étroite pour permettre le passage des porteurs par effet tunnel, et donc obtenir un contact ohmique.

L'étude réalisée ici vise à comparer différentes techniques de surdopage des couches de diamant de type N et à caractériser les contacts métalliques sur ces couches. La croissance des échantillons de type (111) est réalisée au laboratoire GEMaC-CNRS/UVSQ.

Les profils de dopage phosphore obtenus par mesures SIMS (*Secondary Ion Mass Spectroscopy*, [Day80]) sont présentés à la Figure III.14.

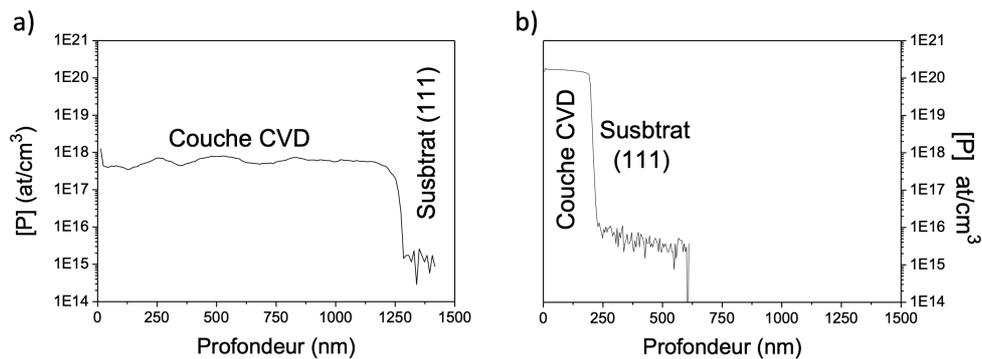


Figure III.14 Mesures SIMS réalisées sur les couches N avant implantation a) échantillons N<sub>1</sub> à N<sub>4</sub> b) échantillon N<sub>5</sub>.

Sur les échantillons N<sub>1</sub> à N<sub>4</sub> de type N dopés au phosphore à  $6 \times 10^{17}$  at.cm<sup>-3</sup>, différents tests ont par la suite été réalisés par la société IBS visant à incorporer du phosphore en surface par implantation ionique. L'échantillon N<sub>1</sub> est l'échantillon référence, aucun surdopage par implantation n'a été réalisé sur celui-ci. L'échantillon N<sub>2</sub> a subi un surdopage par implantation ionique de phosphore avec un pic de surface de dose inférieur à la dose critique de graphitisation. En effet à partir d'une certaine concentration de défauts liés à l'implantation, commune à tous les dopants, le diamant a tendance à se recristalliser en phase graphitique lors du recuit post-implantation. Cette concentration critique de défauts est évaluée à  $N_{crit} = 10^{22}$  cm<sup>-3</sup> à l'aide du logiciel SRIM (Stoppin Range of Ions in Matter). La concentration d'atomes dopants obtenue vaut  $5 \times 10^{19}$  at.cm<sup>-3</sup> sur 100nm. Les échantillons N<sub>3</sub> et N<sub>4</sub> ont subi un surdopage par implantation ionique par immersion plasma PIII, réalisée avec un plasma Ph<sub>3</sub> de 20keV de puissance à température ambiante. Les échantillons N<sub>1</sub> à N<sub>4</sub> ont ensuite été recuits à 1700°C pendant 30 minutes sous atmosphère argon afin d'assurer l'activation des atomes dopants.

Les mesures SIMS réalisées après PIII ne sont pas exploitables car la couche implantée est superficielle et elle se trouve en limite de détection de cette technique.

- L'étude sur diamant de type P

Seulement deux échantillons sont utilisés pour cette étude afin de comparer les deux motifs de test TLM droits et cTLM, et vérifier si la caractérisation des contacts ohmiques avec des cTLM

est pertinente, auquel cas ces motifs de test seraient généralisés sur nos composants car beaucoup plus simples à fabriquer. Nous voulions également vérifier si la température de recuit des contacts métalliques de 500°C est suffisante pour former des contacts ohmiques.

Les épitaxies sur les échantillons P<sub>1</sub> et P<sub>2</sub> ont été faites par le laboratoire LSPM-CNRS. La concentration de Bore est estimée à 1x10<sup>20</sup> at/cm<sup>3</sup> sur une épaisseur d'environ 8µm pour les deux échantillons.

### III.2.3.b. Réalisation technologique des contacts ohmiques

- Procédé de fabrication des motifs de TLM droits avec méso (échantillons N<sub>1</sub> et N<sub>2</sub>)

Les échantillons N<sub>1</sub> et N<sub>2</sub> ont tout d'abord été traités avant que nous ayons optimisé la lithographie sur petits échantillons. Des TLM droits ont été réalisés selon le procédé technologique développé jusque-là, avec la lithographie UV classique (décrite dans le chapitre 2). La caractérisation électrique de ces contacts n'a pas abouti à cause de problèmes liés à la technologie utilisée et qui ont conduit notamment à la rupture des pistes métalliques au franchissement du méso, ainsi qu'à un désalignement entre l'ouverture dans le diélectrique et le plot de TLM.

Les échantillons ont donc été nettoyés et un nouveau procédé a été mis en place une fois les techniques de microfabrication sur diamant optimisées. Un schéma du motif réalisé ainsi que les dimensions choisies sont présentés à la Figure III.15. Ces dimensions ont été optimisées à partir des valeurs de résistances de couche attendues dans le but d'obtenir une courbe R(L) la plus significative possible. En effet c'est à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de cette courbe que les valeurs de résistance de couche et de résistance de contacts sont extraites (Équation III.1).

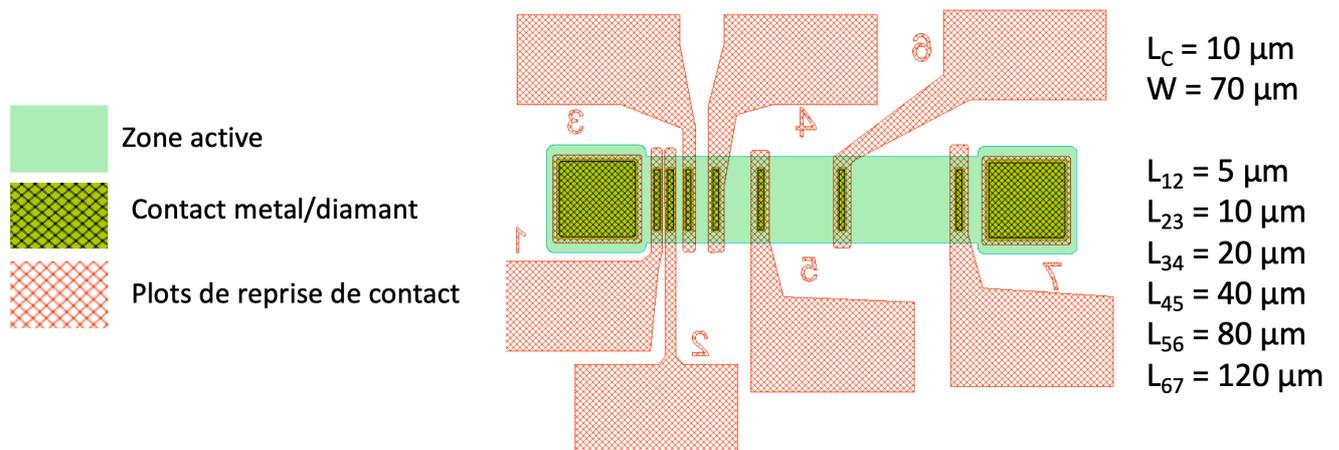


Figure III.15 Schéma et dimensions des motifs de TLM droits réalisés sur les échantillons N<sub>1</sub> et N<sub>2</sub>

La Figure III.16 montre les vues en coupe schématique des différentes étapes de fabrication détaillées ci-dessous :

- La délimitation de la couche à caractériser a été faite lors du premier procédé par gravure RIE (alternance de Ar/O<sub>2</sub> et CHF<sub>3</sub>/O<sub>2</sub>, [Thion12]), avec un masque en aluminium que l'on retire par attaque chimique après la gravure (bain de 80% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 5% CH<sub>3</sub>COOH, 5% HNO<sub>3</sub>, 10% EDI) (Figure III.16a-c). La profondeur gravée est de 1,6µm ;
- Définition des barres de TLM dans la résine NLOF par *lift-off* de Ti/Pt/Au (50/50/500nm) déposé par évaporation thermique, à partir des techniques développées dans le chapitre 2, suivi d'un recuit à 500°C pendant une heure sous atmosphère azote pour former le contact ohmique (Figure III.16.d) ;
- Dépôt d'une couche de SiO<sub>2</sub> de 600nm par *Plasma-Enhanced-Chemical-Vapour-Deposition* (PECVD) sur toute la surface de l'échantillon, suivi d'une lithographie laser avec la résine AZ4999 afin d'ouvrir le diélectrique sur les barres TLM (Figure III.16.e-f). L'épaisseur de SiO<sub>2</sub> a été augmentée dans ce deuxième procédé afin d'éviter les problèmes de rupture des pistes métalliques au franchissement du mesa ;
- Lithographie laser avec la NLOF afin de définir par *lift-off* les plots de reprise de contact avec un dépôt de Ti/Au 50/500nm par évaporation thermique (Figure III.16.g).

La Figure III.16.h montre une vue au microscope optique de l'échantillon N<sub>1</sub> après fabrication.

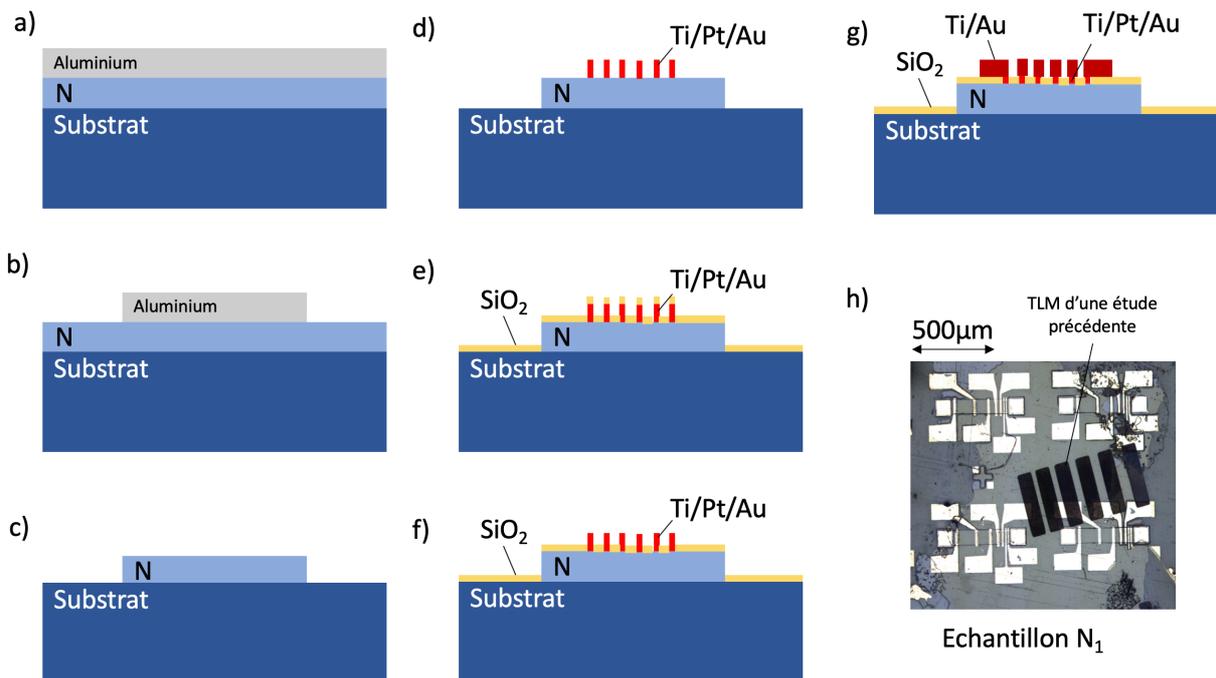


Figure III.16 Procédé de microfabrication des motifs de TLM droits.

- a) Dépôt de 500nm d'aluminium servant de masque de gravure b) photolithographie et gravure de l'aluminium non protégé pour former le masque c) gravure plasma de la couche N non protégée puis gravure chimique de l'aluminium d) photolithographie, dépôt des barres de TLM par évaporation (Ti/Pt/Au 50/50/500nm) et lift-off e) dépôt pleine plaque de 600nm de SiO<sub>2</sub> f) photolithographie et ouverture du SiO<sub>2</sub> au-dessus des barres de TLM g) photolithographie, dépôt par évaporation du métal de contact (Ti/Au 50/500nm) et lift-off h) photo de l'échantillon N<sub>1</sub> en fin de procédé.

- Procédé de fabrication des TLM droits sans gravure méso (échantillons N<sub>4</sub> et N<sub>5</sub>)

Un deuxième procédé technologique a été mis en place sans gravure méso pour isoler la couche de diamant à caractériser et pour séparer les motifs de TLM. Les dimensions des TLM droits ont également été optimisées et le design des plots de reprise de contact a été revu.

Une étude préalable a été menée afin d'analyser l'étalement du courant sous le contact. Un modèle à constantes distribuées d'un contact horizontal a été réalisé sur le simulateur LT Spice en découpant le contact en dix cellules comme le montre la Figure III.17.

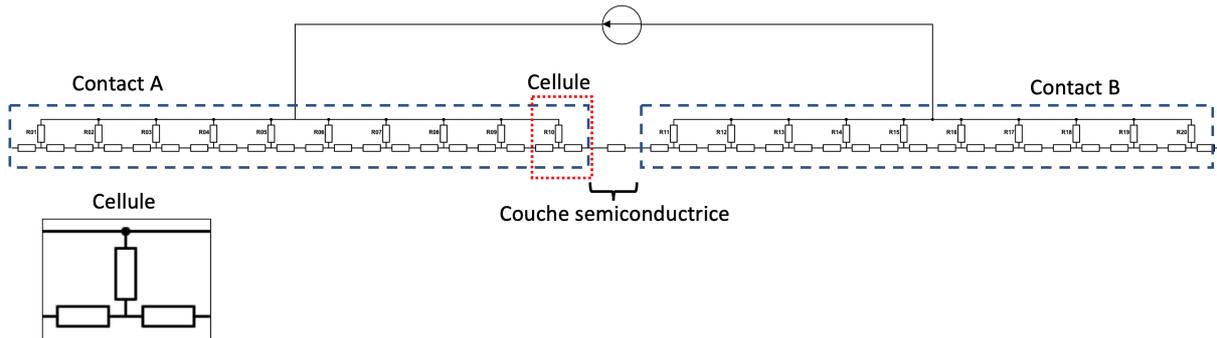


Figure III.17 Modèle électrique équivalent de deux contacts séparés par une couche semiconductrice

La largeur d'une cellule  $W$  est la même que celle du contact, et la longueur d'une cellule  $L_{cell}$  vaut alors un dixième de la longueur du contact  $L_C$  :

$$L_{cell} = \frac{L_C}{10}$$

Équation III.9

A l'aide du simulateur, il est possible d'extraire les courants traversant chaque cellule et de les comparer pour des dimensions de contact données. Les dimensions choisies ont donc été testées puis ajustées pour que les courants dans les dix cellules soient équivalents et égaux à environ un dixième du courant total dans le contact. On s'assure ainsi d'avoir choisi des dimensions pertinentes pour nos échantillons.

Le motif a également été adapté afin de permettre de réaliser des mesures 4 pointes, nécessitant deux plots de métal par barre. Un schéma du motif obtenu et ses dimensions peuvent être observés à la Figure III.18.

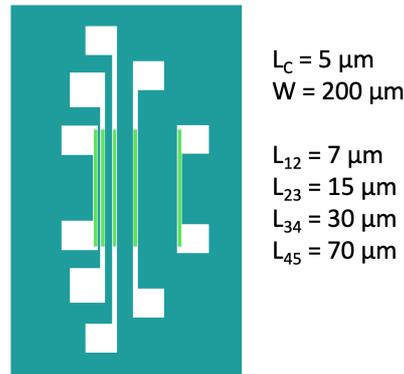


Figure III.18 Schéma et dimension du deuxième motif de TLM droits réalisé

Dans ce cas le procédé technologique est simplifié et se décline comme suit (Figure III.19) :

- Dépôt d'une couche de  $\text{SiO}_2$  de 200nm par *Plasma-Enhanced-Chemical-Vapor-Deposition* (PECVD) sur toute la surface de l'échantillon suivi d'une lithographie laser avec la résine AZ4999 afin d'ouvrir ce diélectrique aux dimensions des barres TLM (Figure III.19.a-b) ;
- Lithographie laser avec la NLOF afin de définir par *lift-off* à la fois les barres TLM et les plots de reprise de contact avec un dépôt de Ti/Pt/Au de 50/50/500nm par évaporation thermique (Figure III.19.c). L'échantillon est enfin recuit à 500°C pendant une heure sous atmosphère azote pour former les contacts ohmiques.

La Figure III.19.d montre une vue au microscope optique d'un échantillon obtenu par ce procédé simplifié de TLM droits. Il a été effectué sur les échantillons  $N_4$  et  $N_5$ .

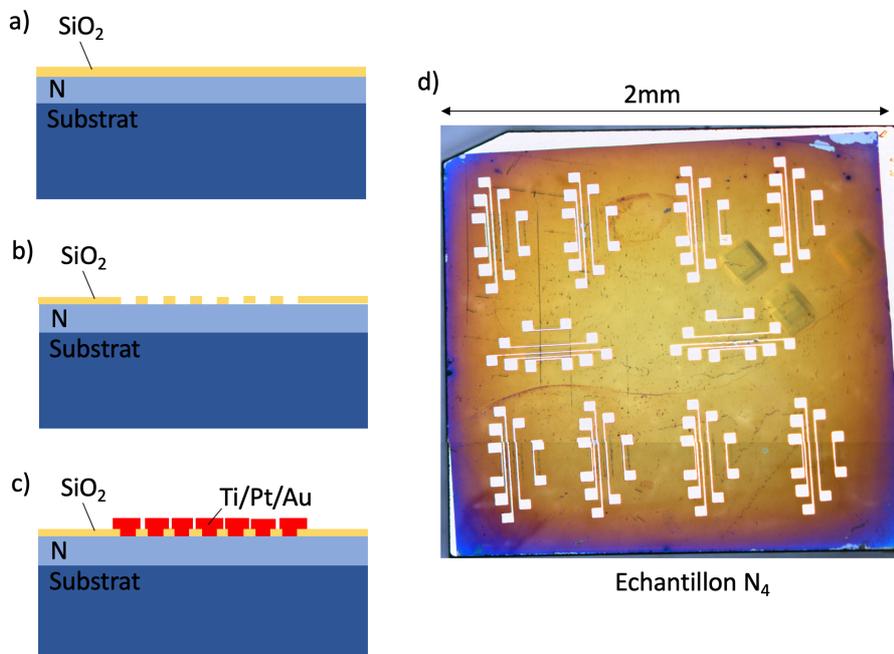


Figure III.19 Procédé simplifié de microfabrication des motifs de TLM droits.

a) dépôt pleine plaque de 200nm de  $\text{SiO}_2$  b) photolithographie et ouverture du  $\text{SiO}_2$  c) photolithographie, dépôt des barres de TLM par évaporation (Ti/Pt/Au 50/50/500nm) et lift-off d) photo de l'échantillon  $N_4$  en fin de procédé de microfabrication des TLM droits.

- Procédé de fabrication des TLM droits et cTLM (échantillons N<sub>3</sub>, P<sub>1</sub> et P<sub>2</sub>)

Les motifs de cTLM n'ayant jamais été réalisés sur diamant au laboratoire, et afin de vérifier la pertinence d'utiliser cette méthode, nous avons conçu un masque permettant de réaliser les motifs de TLM droits (sans mesa) et de cTLM sur un seul et même échantillon. Le procédé de microfabrication est détaillé dans la Figure III.21.

Les différentes dimensions de couronnes de cTLM que nous avons définies sont représentées à la Figure III.20. Les rayons  $r_1$  et  $r_2$  des couronnes ont été choisis de telle manière que  $r_1$  reste constant et largement supérieur à  $30L_T$ . Les valeurs de  $d$  ont été choisies pour permettre de tracer une courbe  $R_T(d)$  cohérente d'après des estimations de résistance de couche des échantillons caractérisés. Les dimensions réelles des couronnes sont mesurées au MEB après fabrication.

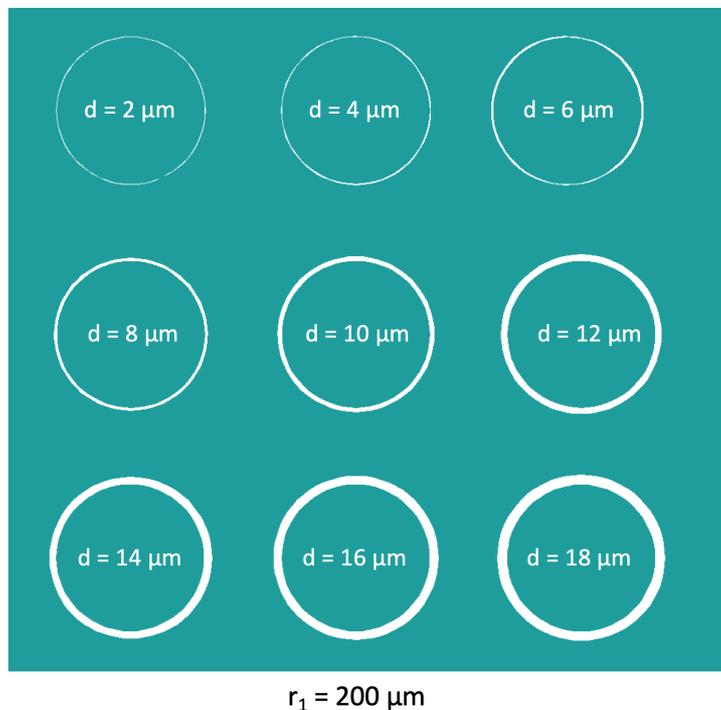


Figure III.20 Dimensions des motifs de cTLM réalisés

La première étape consiste à déposer 200nm de SiO<sub>2</sub> par PECVD sur toute la surface de l'échantillon. Une première lithographie laser avec la résine AZ4999 permet ensuite de créer deux types d'ouvertures dans cette couche : l'une correspondant aux dimensions des barres de TLM droits, l'autre à la zone où seront définies les couronnes de cTLM. Une deuxième lithographie permet ensuite de définir les barres de TLM droits ainsi que les plots de reprise de contact, et les couronnes de cTLM. Le métal est déposé par évaporation thermique (Ti/Pt/Au, 50/50/500nm) et après le *lift-off* un recuit d'une heure sous atmosphère azote est effectué pour former les contacts ohmiques à 500°C pour les échantillons N<sub>3</sub> et P<sub>1</sub> et à 600°C pour l'échantillon P<sub>2</sub>.

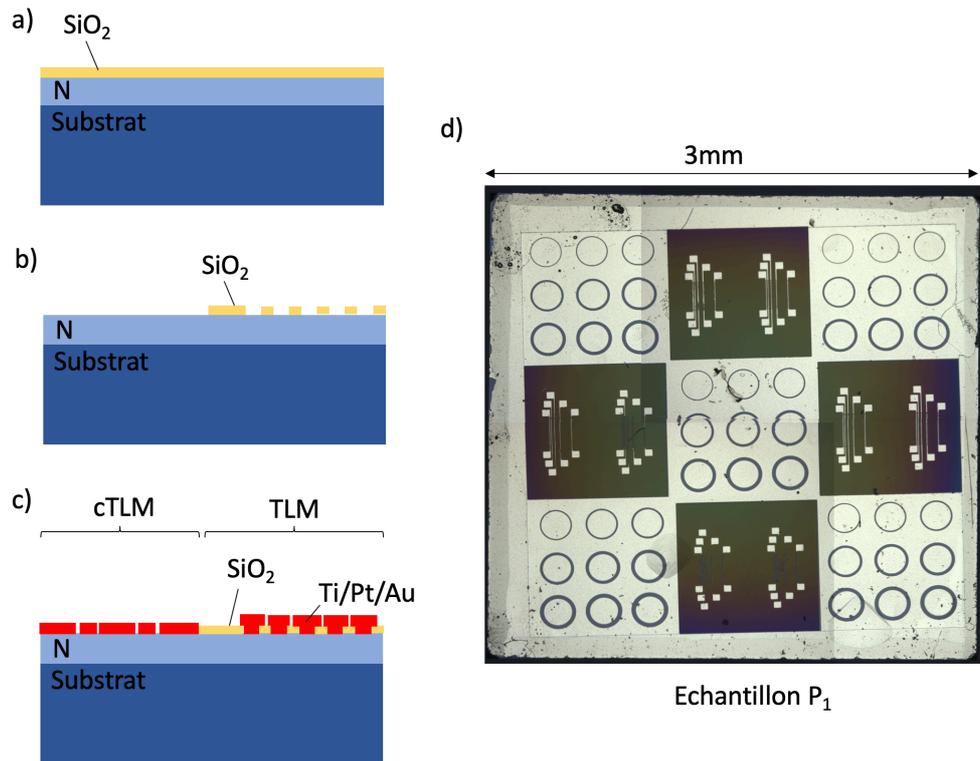


Figure III.21 Procédé de microfabrication des motifs de TLM droits et de cTLM.

a) dépôt pleine plaque de 200nm de SiO<sub>2</sub> b) photolithographie et ouverture du SiO<sub>2</sub> c) photolithographie, dépôt des barres de TLM et des couronnes de cTLM par évaporation (Ti/Pt/Au 50/50/500nm) et lift-off d) photo de l'échantillon P<sub>1</sub>.

## III.2.4 Caractérisation électrique des contacts ohmiques réalisés par la méthode TLM droits et cTLM

Une fois réalisés, ces échantillons ont été caractérisés électriquement par mesures I(V) à l'aide d'une source HP4142 et d'un testeur sous pointes (annexe 5). Un courant est appliqué entre deux barres de TLM ou entre le centre et l'extérieur d'une couronne de cTLM et la tension est mesurée.

### III.2.4.a. Caractérisation électrique des contacts ohmiques réalisés sur diamant de type P

Les contacts réalisés sur les échantillons de type P ont pu être caractérisés de deux manières différentes grâce aux deux types de motifs (TLM droits et cTLM) présents sur les échantillons.

- Caractérisation des motifs de TLM droits :

La Figure III.22 présente les caractéristiques I(V) typiques obtenues pour les deux échantillons P<sub>1</sub> et P<sub>2</sub>. On observe que les courbes sont linéaires, ce qui signifie que les contacts sont purement résistifs et donc ohmiques.

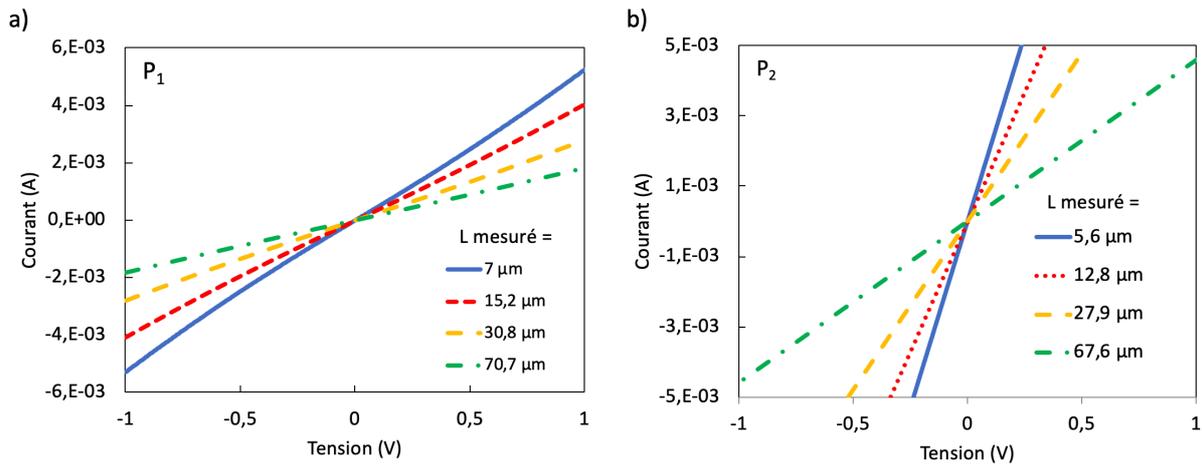


Figure III.22 Caractéristiques I(V) des motifs de TLM droits des échantillons a) P<sub>1</sub> et b) P<sub>2</sub> à température ambiante

La Figure III.23 présente la variation de la résistance totale entre deux contacts consécutifs en fonction de l'espacement L. Les variations sont linéaires pour les deux échantillons.

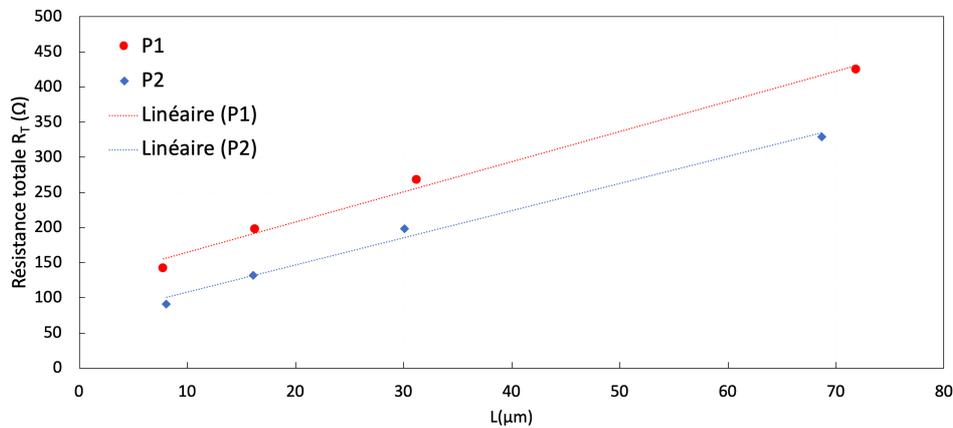


Figure III.23 Résistance totale entre deux contacts consécutifs en fonction de l'espacement L pour les échantillons P<sub>1</sub> et P<sub>2</sub>

Différents paramètres ont été calculés pour chaque motif des échantillons à partir de l'équation Équation III.3, de l'Équation III.4 et de l'Équation III.6.

La résistance par carré des couches  $R_{SH}$  vaut en moyenne  $1070 \Omega/\square$  (écart type de  $198 \Omega/\square$ ) pour l'échantillon P<sub>1</sub> et  $686 \Omega/\square$  (écart type de  $102 \Omega/\square$ ) pour l'échantillon P<sub>2</sub>. Cette légère différence s'explique peut-être par des divergences dans le procédé de fabrication des échantillons (campagnes de croissance différentes) et des contacts (les échantillons n'ont pas été traités en même temps).

La résistance par carré du semiconducteur sous le contact  $R_{SK}$  vaut en moyenne  $33,24 \Omega/\square$  (écart type de  $22,4 \Omega/\square$ ) pour l'échantillon P<sub>1</sub> et  $35,99 \Omega/\square$  (écart type de  $15,2 \Omega/\square$ ) pour l'échantillon P<sub>2</sub>. Ces résultats montrent que la couche modifiée sous le contact est bien moins résistive, indiquant la présence de l'alliage de carbure de titane permettant de former le contact ohmique. Cependant la grande hétérogénéité des résultats montre qu'il est possible que cette couche alliée ne soit pas homogène sur l'échantillon.

Une résistance spécifique de contact moyenne  $\rho_c = 3,55 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}^2$  (écart type de  $5,3 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}^2$ ) est calculée pour l'échantillon P<sub>1</sub> et  $\rho_c = 3,21 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}^2$  (écart type de  $1,24 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}^2$ ) pour l'échantillon P<sub>2</sub>. Ces valeurs sont plutôt élevées par rapport aux contacts ohmiques sur des échantillons P avec ce niveau de dopage ( $1 \times 10^{20} \text{ at/cm}^3$ ) rapportés dans la littérature [Chen04] [Chen05].

On constate cependant que l'augmentation de la température de recuit à 600°C pour l'échantillon P<sub>2</sub> n'a pas significativement amélioré les contacts. Une température de 500°C est donc suffisante.

Plusieurs hypothèses peuvent expliquer la dispersion plutôt importante des résultats présentés. Il est possible que le dopage ne soit pas tout à fait homogène sur l'ensemble de la surface des échantillons. Des erreurs sont aussi induites par les techniques de microfabrication ainsi que par les méthodes de caractérisations utilisées.

Les contacts TLM de l'échantillon P<sub>1</sub> ont été testés en température. La Figure III.24 présente les courbes de résistance totale entre deux contacts consécutifs en fonction de l'espacement L à différentes températures, et les valeurs de résistance spécifique de contact et de résistance de couche calculées à partir de ces mesures.

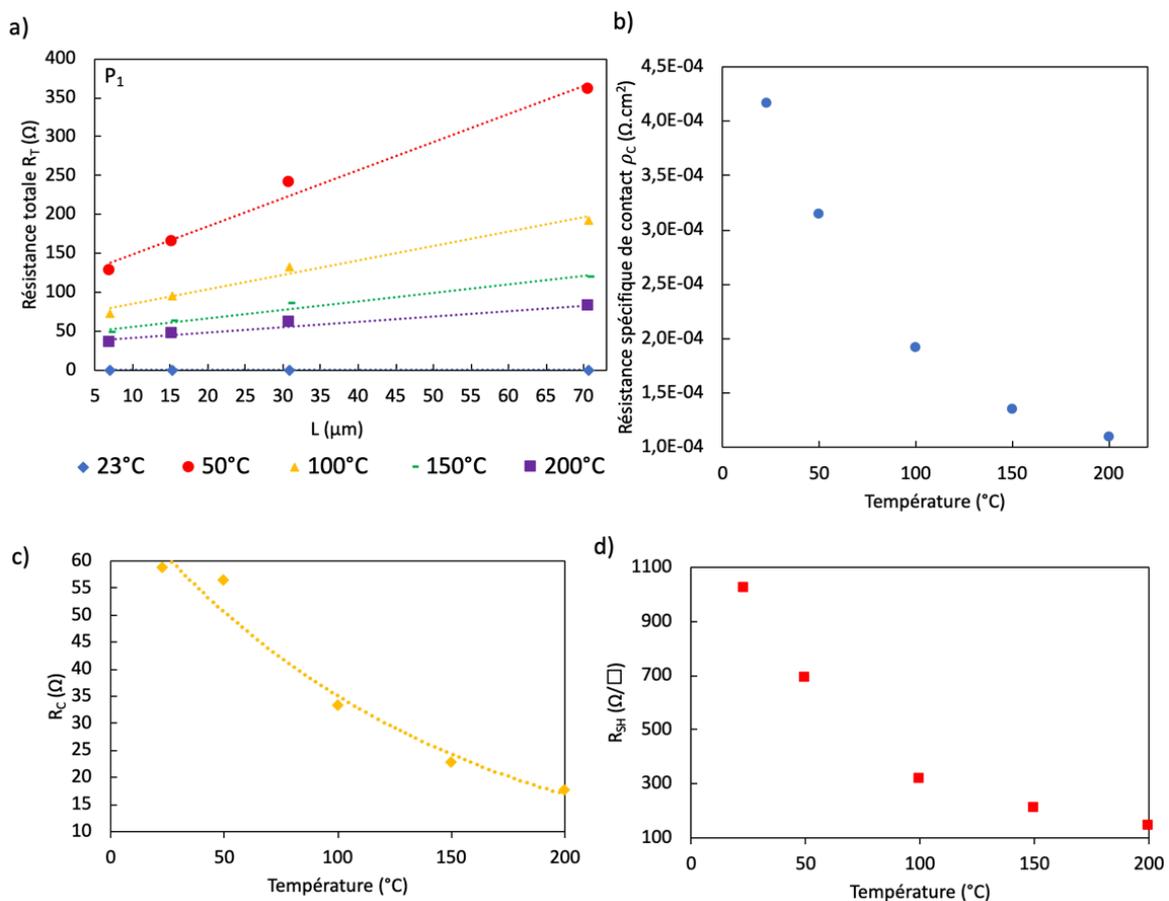


Figure III.24 a) Résistance totale entre deux contacts consécutifs en fonction de l'espacement L à différentes températures b) Variation de la résistance spécifique de contact avec la température c) Variation de la résistance de contact  $R_c$  avec la température d) Variation de la résistance de couche  $R_{SH}$  avec la température pour l'échantillon P<sub>1</sub>

On constate que la résistance spécifique de contact diminue avec la température. Pour cet échantillon, on calcule  $\rho_C = 1,11 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}^2$  à  $200^\circ\text{C}$ . De plus, La résistance de couche  $R_{SH}$  diminue également avec la température jusqu'à atteindre  $146 \Omega/\square$ . C'est également le cas pour la résistance du semiconducteur sous la couche qui atteint  $2,5 \Omega/\square$  à  $200^\circ\text{C}$ .

L'amélioration des contacts et du  $R_{SH}$  avec la température peut être expliquée par l'effet d'ionisation incomplète des atomes dopants [Rachid08]. En effet, dans le diamant à température ambiante, l'énergie thermique n'est pas suffisante pour ioniser complètement tous les atomes accepteurs (à cause de l'énergie d'activation élevée du bore  $E_a=0,18\text{eV}$  pour un échantillon dopé à  $1 \times 10^{20} \text{at}/\text{cm}^3$ ). La concentration de porteurs n'atteint donc pas la concentration d'atomes dopants. L'augmentation de la température va ioniser de plus en plus de dopants et augmenter la concentration de porteurs, et donc diminuer la résistance de couche et améliorer le contact. En effet, à ce niveau de dopage, la mobilité des porteurs est déjà très faible ( $\mu_p = 30 \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  [Maréchal15]) et ne varie quasiment plus avec la température et ne va donc pas dégrader la conductivité.

- Caractérisation des motifs de cTLM :

La Figure III.25 présente les caractéristiques  $I(V)$  issues des mesures réalisées sur un motif typique de cTLM des échantillons  $P_1$  et  $P_2$ . De manière similaire aux mesures réalisées sur les TLM droits, ces courbes sont linéaires, ce qui confirme que les contacts réalisés sont bien ohmiques.

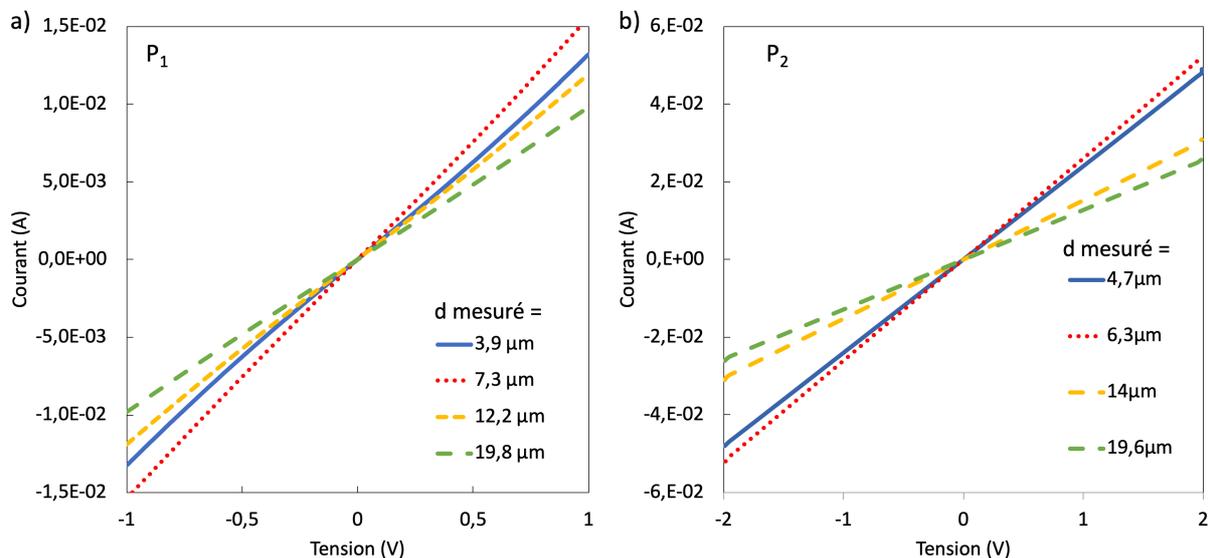


Figure III.25 Caractéristiques  $I(V)$  des motifs de cTLM des échantillons a)  $P_1$  et b)  $P_2$  à température ambiante

La variation de la résistance totale mesurée pour chaque couronne en fonction de l'espacement  $d$  est alors tracé (Figure III.26) pour les deux échantillons.

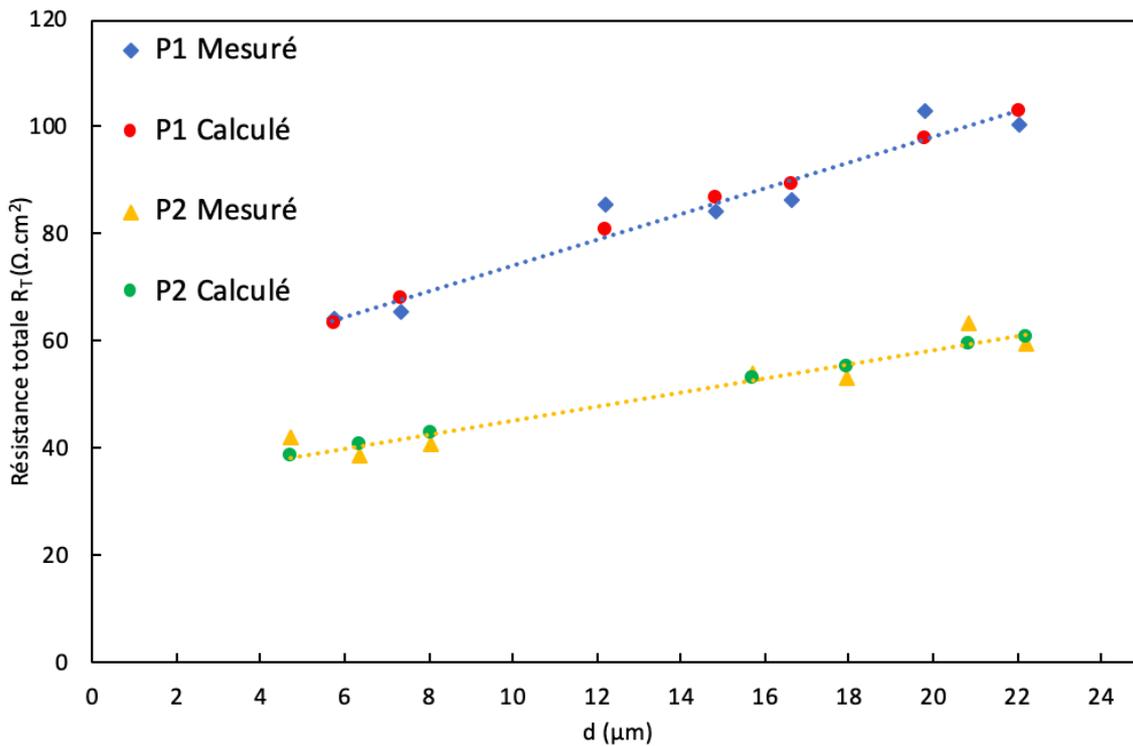


Figure III.26 Résistance totale mesurée et calculée pour chaque couronne en fonction de l'espacement  $d$  pour les échantillons  $P_1$  et  $P_2$

Une régression logarithmique à partir des valeurs de résistance totale mesurées et de l'Équation III.7 nous permet alors d'extraire les valeurs de la résistance de couche  $R_{Sub}$  et de la longueur de transfert  $L_T$ . Pour l'échantillon  $P_1$ , on a en moyenne sur les différents motifs  $R_{Sub} = 1760 \Omega$  (écart type de  $763 \Omega$ ) et  $L_T = 4,48 \mu m$  (écart type de  $2 \mu m$ ). Pour l'échantillon  $P_2$ , on a en moyenne  $R_{Sub} = 1044 \Omega$  (écart type de  $192 \Omega$ ) et  $L_T = 6,88 \mu m$  (écart type de  $3,7 \mu m$ ). On retrouve ici la légère variation entre  $P_1$  et  $P_2$  observée grâce aux motifs de TLM droits.

A partir de ces valeurs, on calcule les résistances totales reportées sur les courbes de la Figure III.26, afin de déterminer l'erreur induite par cette régression. On calcule une erreur moyenne de 3,5% pour l'échantillon  $P_1$  et 4,7% pour l'échantillon  $P_2$ .

On calcule alors les valeurs des résistances spécifiques de contact pour les deux échantillons à l'aide de l'Équation III.8. Pour l'échantillon  $P_1$ , on a en moyenne  $\rho_{CP1} = 5,05 \times 10^{-4} \Omega.cm^2$  (écart type de  $3,54 \times 10^{-4} \Omega.cm^2$ ), contre  $\rho_{CP2} = 6,16 \times 10^{-4} \Omega.cm^2$  (écart type de  $2,77 \times 10^{-4} \Omega.cm^2$ ) pour l'échantillon  $P_2$ . On observe ici encore que ces valeurs sont similaires et plutôt élevées. L'augmentation de la température de recuit à  $600^\circ C$  n'a vraisemblablement pas amélioré les contacts.

Les contacts cTLM de l'échantillon  $P_1$  ont également été testés en température, comme on peut le voir sur les courbes présentées à la Figure III.27.

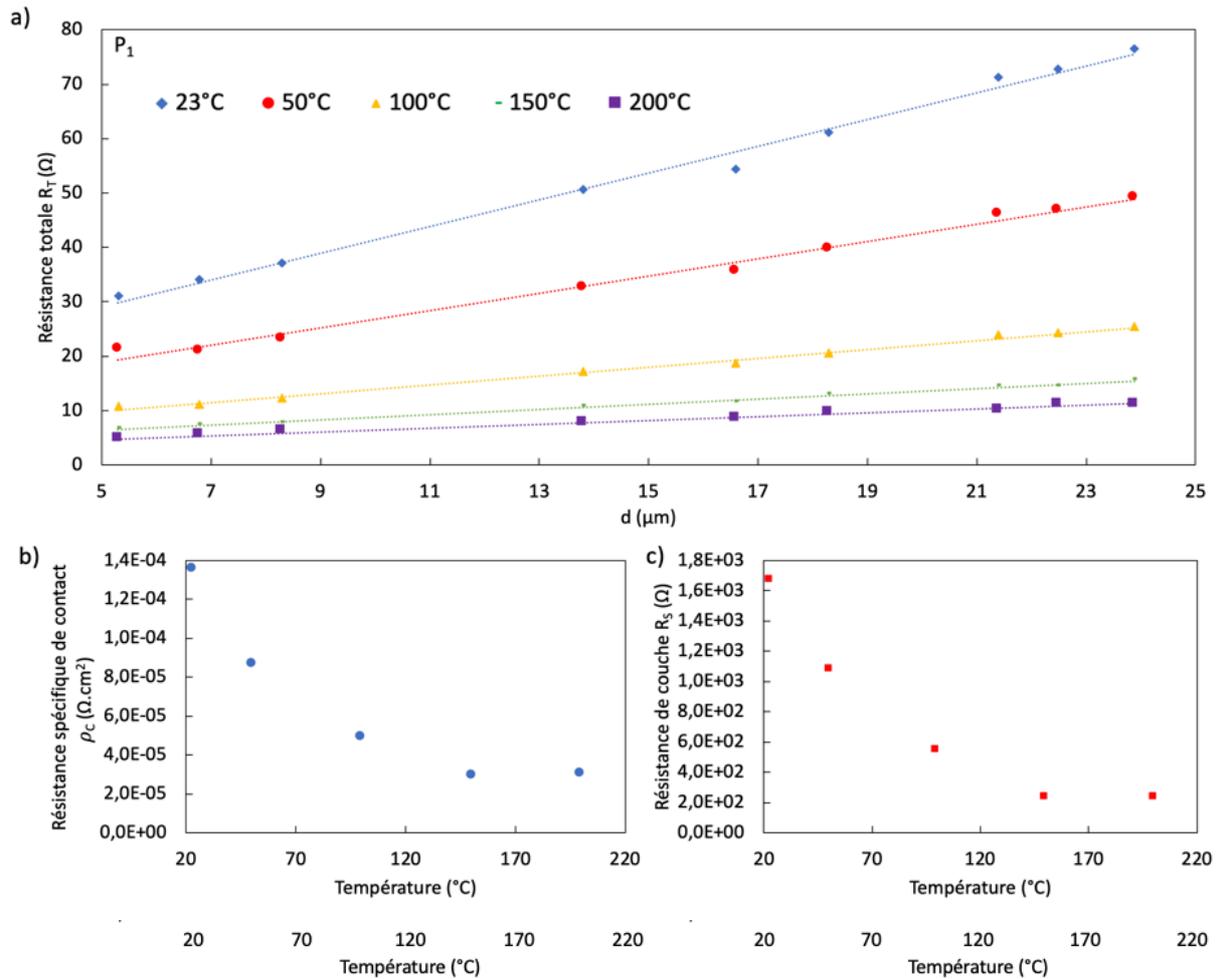


Figure III.27 a) Résistance totale de chaque couronne en fonction de l'espacement  $d$  à différentes températures  
 b) Variation de la résistance spécifique de contact avec la température pour l'échantillon  $P_1$   
 c) Variation de la résistance de couche avec la température pour l'échantillon  $P_1$

De la même manière que pour les TLM droits, on observe une amélioration de la résistance spécifique de contact et de la résistance de couche avec la température. On mesure à 200°C  $\rho_c = 3 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}^2$  et  $R_{\text{Sub}} = 237 \Omega$ . Cependant, contrairement aux TLM droits, l'amélioration de la résistance spécifique du contact est beaucoup plus importante. Cela est peut-être dû à la surface des contacts qui est plus étendue dans le cas des cTLM : une modification de la résistance de couche aura alors plus d'influence sur la résistance spécifique des contacts que dans le cas de petites ouvertures comme les TLM droits.

- Comparaison des résultats obtenus sur les deux motifs :

Les résultats obtenus à température ambiante pour les deux types de motifs en fonction de leur position sur les échantillons sont résumés à la Figure III.28.

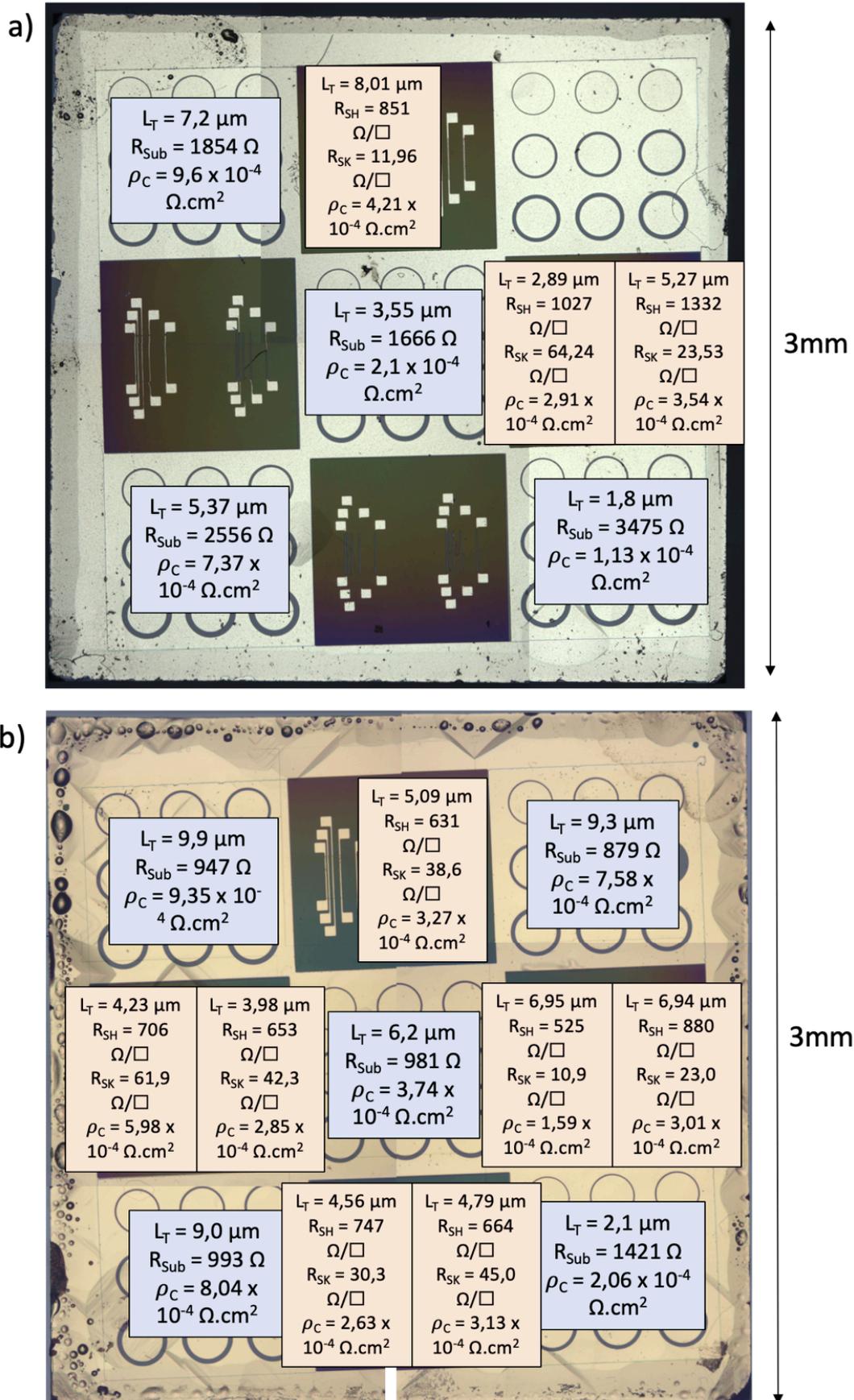


Figure III.28 Résultats des mesures TLM et cTLM sur les échantillons a)  $P_1$  et b)  $P_2$  à température ambiante en fonction de leur position sur l'échantillon.

Les valeurs calculées pour la longueur de transfert et la résistance spécifique de contacts sont du même ordre de grandeur pour les deux types de motifs. De plus, la variation de la résistance de couche  $R_{SH}$  pour les TLM droits et  $R_{Sub}$  pour les cTLM est également du même ordre de grandeur.

Une variation sur la résistance spécifique de contact est observée dans les deux cas, ce qui peut s'expliquer éventuellement par les erreurs induites par la non-isolation des motifs de TLM droits, mais aussi par les erreurs sur les mesures de distance. En effet, la mesure des distances a été réalisée à l'aide d'un microscope optique et l'erreur est estimée à environ  $0,5\mu m$ , soit au maximum environ 13% d'erreur sur les plus petites distances mesurées, induisant au maximum 5% d'erreur sur les résistances spécifiques de contacts mesurées.

D'après ces résultats, il est tout à fait pertinent d'utiliser les motifs de cTLM, plus simples à réaliser, pour caractériser les contacts ohmiques sur ce type de diamant. Cependant, cela est valable pour le type P mais reste à être validé sur type N, puisque la formation des contacts ohmiques sur ce type de diamant est différente.

Cependant, on observe une dispersion assez importante des résultats sur les différents motifs. Cela est certainement dû à des erreurs induites par les étapes de microfabrication et de caractérisation. De plus amples investigations doivent être menées pour déterminer les étapes causes de ces dispersions.

### III.2.4.b. Caractérisation électrique des contacts ohmiques sur diamant de type N

Les mesures  $I(V)$  réalisées sur les échantillons ont donné deux types de réponses différentes. Les courbes issues des échantillons  $N_1$ ,  $N_2$  et  $N_5$  ne sont pas linéaires alors que les courbes issues des échantillons  $N_3$  et  $N_4$  sont linéaires.

- Caractérisation des échantillons  $N_1$ ,  $N_2$  et  $N_5$

La Figure III.29 présente les résultats des mesures  $I(V)$  réalisées sur les motifs TLM droits des échantillons  $N_1$ ,  $N_2$  et  $N_5$  à température ambiante. Dans les trois cas, les caractéristiques obtenues ne sont pas linéaires, ce qui signifie que les contacts ne sont pas ohmiques.

Tout d'abord, on remarque que le surdopage de l'échantillon  $N_2$  par implantation ionique de phosphore ne semble pas avoir eu d'effet. On calcule la résistance à partir des mesures  $I(V)$  en se plaçant dans la partie linéaire des courbes (éloignée de 0V en tension négative ou positive). Pour cet échantillon, cette résistance est supérieure à celle mesurée pour l'échantillon de référence  $N_1$  ( $1600 M\Omega$  pour l'échantillon  $N_2$  contre  $968 M\Omega$  pour l'échantillon  $N_1$ ). Ces échantillons ayant subi deux procédés de microfabrication de TLM droits accompagnés de nettoyages chimiques et de traitement par plasma  $O_2$ , il est possible que la succession d'étapes technologiques plus ou moins agressives ait endommagé la couche surdopée.

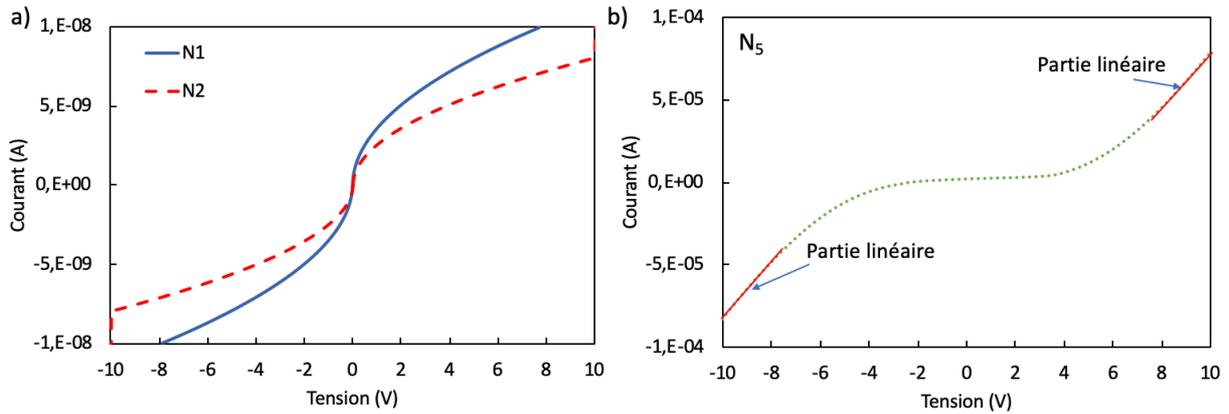


Figure III.29 Mesures I(V) réalisées sur les échantillons a)  $N_1$ ,  $N_2$  et b)  $N_5$  sur des TLM droits

Il est possible toutefois pour l'échantillon  $N_5$  de tracer la résistance totale entre deux contacts consécutifs en fonction de l'espacement  $L$ , en se plaçant sur une des parties linéaires de la courbe I(V) (en rouge sur la Figure III.29.b) pour calculer la résistance totale. La Figure III.30 présente ces résultats.

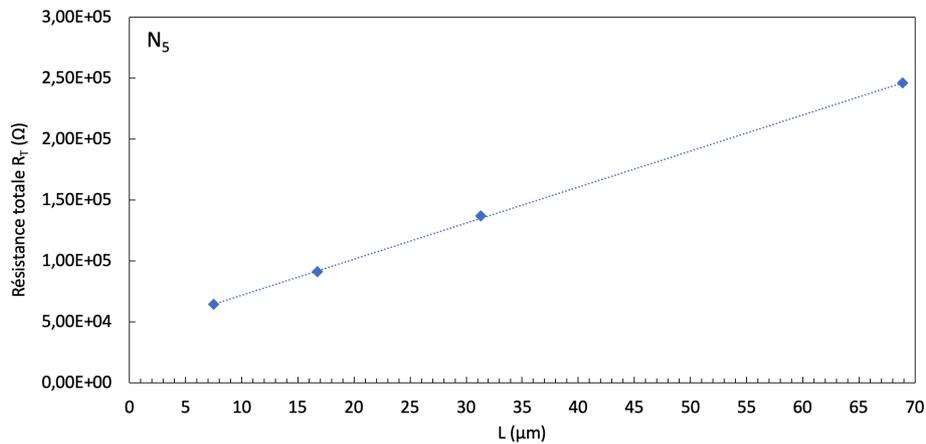


Figure III.30 Résistance totale entre deux contacts consécutifs en fonction de l'espacement  $L$  pour l'échantillon  $N_5$

La résistance par carré de la couche  $R_{SH}$  est extraite à partir de cette courbe et vaut  $0,6M\Omega/\square$ . La résistance modifiée sous le contact  $R_{SK}$  vaut  $15\text{ k}\Omega/\square$  et est donc améliorée, mais encore beaucoup trop importante pour permettre d'obtenir un contact performant. On calcule donc une résistance spécifique de contact de  $4,9 \times 10^{-1}\ \Omega.cm^2$ .

Malgré le fort dopage de cette couche, ces résultats montrent la difficulté de réaliser des contacts ohmiques sur du diamant de type N, comme l'ont également montré les travaux de [Kato04] [Kato05]. De nouvelles stratégies doivent être mises en œuvre.

- Caractérisation des échantillons  $N_3$  et  $N_4$

La Figure III.31 présente les résultats des mesures I(V) réalisées sur un motif de TLM droits des échantillons  $N_3$  et  $N_4$  à température ambiante. Ces échantillons ont été dopés phosphore en surface par une implantation par immersion plasma (PIII) réalisé par IBS (réalisée avec un

plasma Ph<sub>3</sub> de 20keV de puissance à température ambiante). On observe cette fois que les courbes obtenues sont linéaires et que les contacts ont un comportement ohmique.

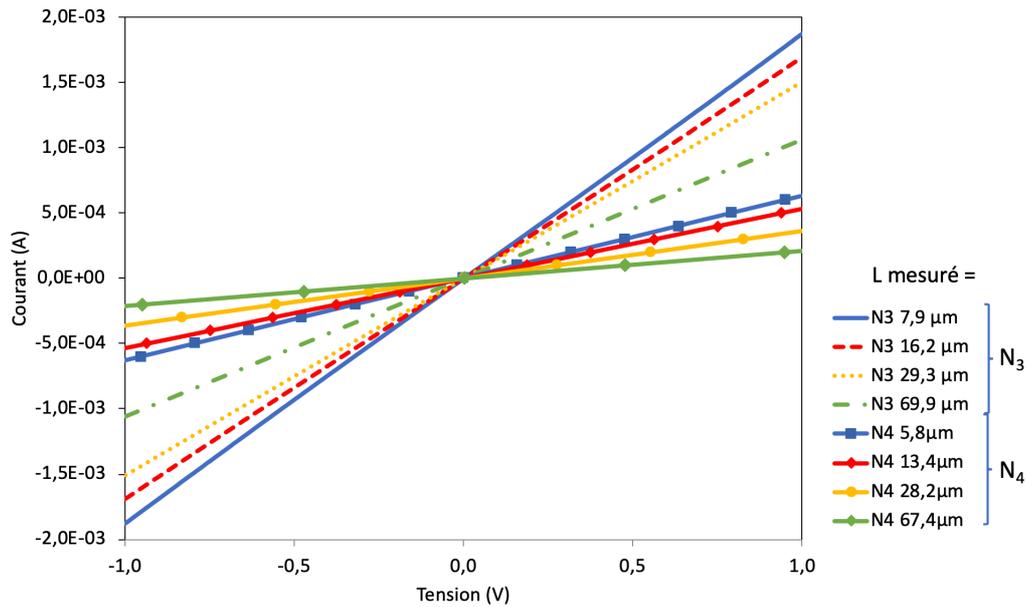


Figure III.31 Mesures I(V) réalisées sur les motifs TLM droits des échantillons N<sub>3</sub> et N<sub>4</sub> à température ambiante

La résistance totale entre deux contacts consécutifs a donc été tracée en fonction de l'espacement L (Figure III.32). Les deux courbes sont linéaires et on peut calculer la résistance spécifique de contact dans les deux cas. On calcule  $\rho_{CN3} = 1,68 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}^2$  pour l'échantillon N<sub>3</sub> et  $\rho_{CN4} = 6,66 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}^2$  pour l'échantillon N<sub>4</sub>. On calcule également la résistance par carré de la couche R<sub>SH</sub> et la résistance modifiée sous le contact R<sub>SK</sub> qui valent R<sub>SHN3</sub> = 1,5 kΩ/□ et R<sub>SKN3</sub> = 19,4 Ω/□ pour l'échantillon N<sub>3</sub> et R<sub>SHN4</sub> = 9,7 kΩ/□ et R<sub>SKN4</sub> = 2933 Ω/□ pour l'échantillon N<sub>4</sub>. Les résultats obtenus divergent, et les contacts de l'échantillon N<sub>4</sub> semblent beaucoup plus résistifs.

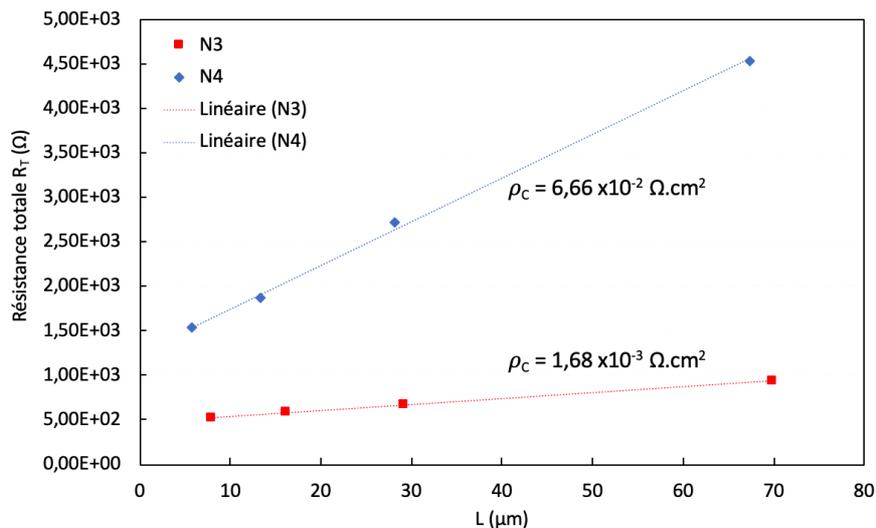


Figure III.32 Résistance totale entre deux contacts consécutifs en fonction de l'espacement L

Les résultats pour les autres motifs sont présentés à la Figure III.33.

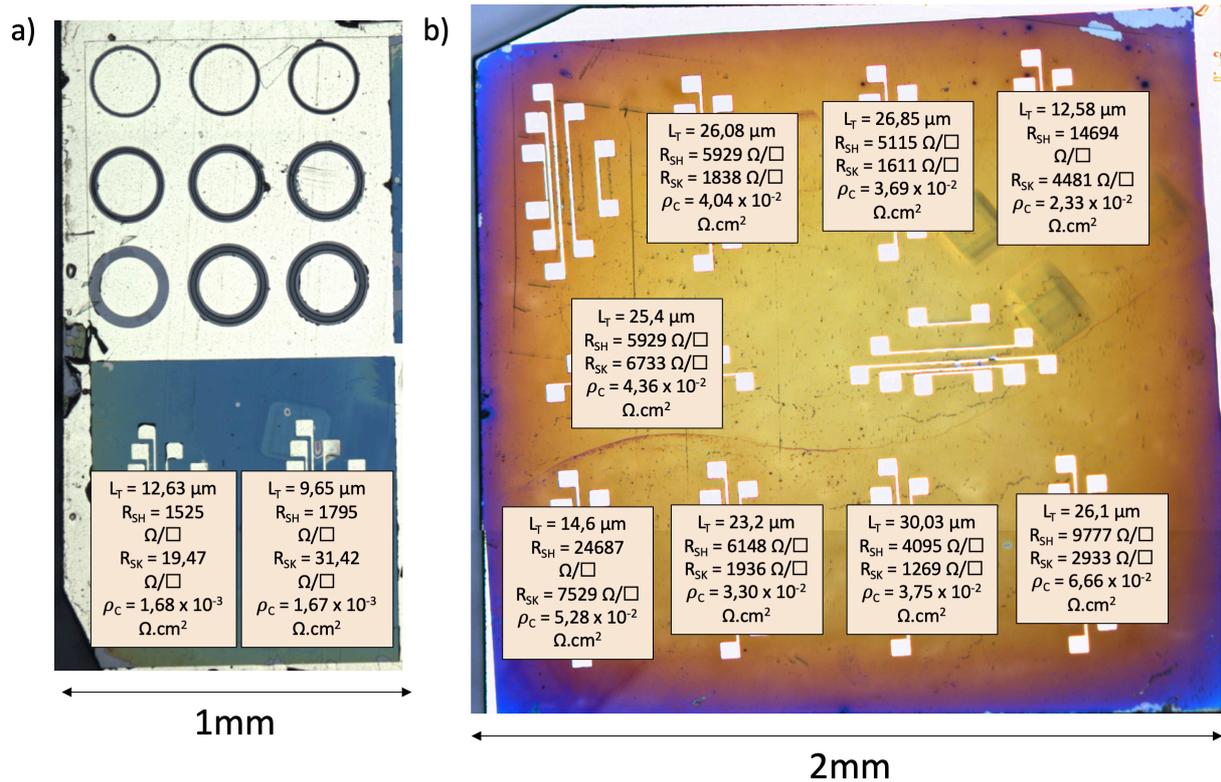


Figure III.33 Résultats obtenus pour les TLM droits des échantillons a) N<sub>3</sub> et b) N<sub>4</sub>.

Des motifs de cTLM avaient été réalisés sur l'échantillon N<sub>3</sub>, en complément des TLM droits. La Figure III.34 présente les résultats des mesures réalisées sur un motif de cTLM de l'échantillon N<sub>3</sub> à température ambiante. On observe cette fois que ces courbes ne sont pas linéaires, et donc que les contacts ne sont pas ohmiques, ce qui est en contradiction avec les résultats obtenus sur les motifs de TLM droits.

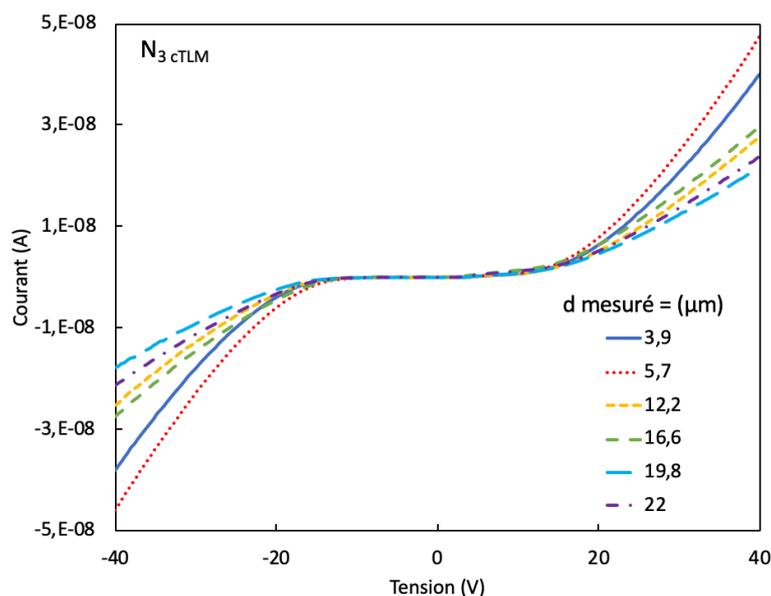


Figure III.34 Mesures I(V) réalisées sur un motif de cTLM de l'échantillon N<sub>3</sub> à température ambiante

Afin de comprendre ces différences de résultats en fonction des motifs, plusieurs lames TEM (*Transmission Electron Microscope*) ont été découpées dans l'échantillon à l'aide d'un FIB (*Focused Ion Beam*) sur l'échantillon N<sub>3</sub>. Dans le but de réaliser ces coupes, une petite épaisseur de carbone est déposée suivie d'une couche de platine pour protéger la zone à étudier du faisceau d'ions. Ces couches ne seront donc pas prises en compte par la suite.

La Figure III.35 présente le positionnement des coupes qui ont été réalisées par FIB ainsi que les images MEB des lames réalisées. Le but est d'observer au TEM les différentes zones de contact entre métal, diamant et SiO<sub>2</sub> afin d'établir par analyse EDX un profil de la concentration en phosphore à la surface du diamant et d'observer la structure cristalline de cette couche.

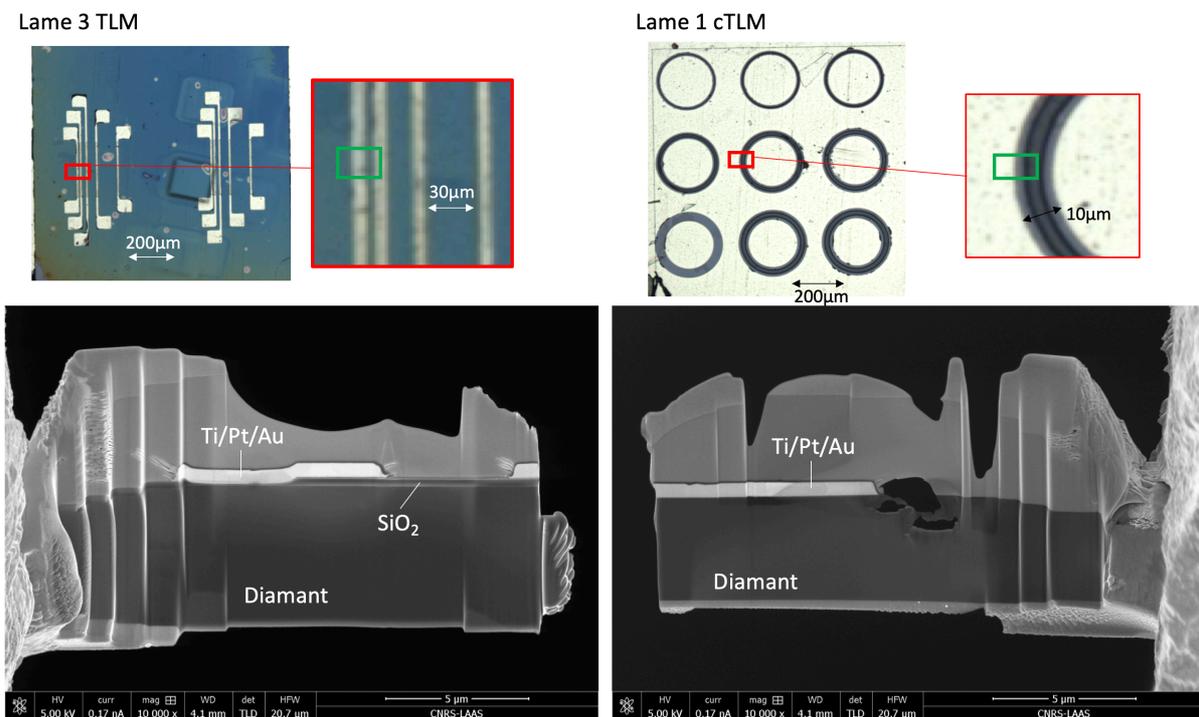


Figure III.35 Positionnement des lames TEM réalisées par FIB sur l'échantillon N<sub>3</sub> et images MEB de ces lames. La première lame a été réalisée sur un motif de TLM droits, la deuxième sur un motif de cTLM

Plusieurs zones des lames TEM ont donc été analysées :

- Interface diamant-SiO<sub>2</sub> (lame 3) :

La première observation a été réalisée au niveau de l'interface diamant-SiO<sub>2</sub> sur la lame 3 sur un TLM droits. En effet à ce niveau-là, aucune gravure plasma n'a été réalisée sur la couche diamant et celle-ci devrait être intacte. Les images TEM réalisées sont présentées à la Figure III.36. On peut voir l'apparition d'une zone graphite à cette interface, ce qui est confirmé par les images focalisées sur cette couche (Figure III.37). L'analyse cristallographique confirme qu'il ne s'agit pas de carbone diamant. La maille diamant est bien identifiable sur ces images grâce à la mesure du paramètre de maille qui vaut bien  $a = 3,6 \text{ \AA}$ . Cette couche est très

irrégulière et son épaisseur est mesurée entre 10 et 25nm, ce qui explique que la transition graphite/diamant ne soit pas nette sur les images.

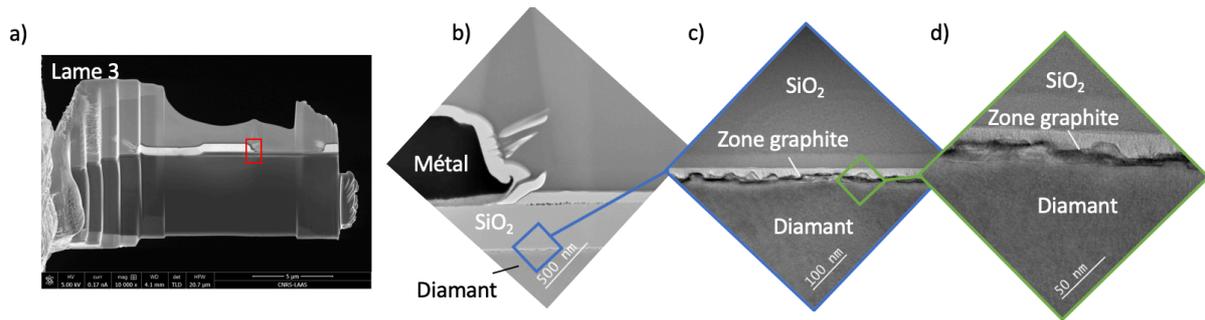


Figure III.36 Observation TEM des lames réalisées a) Photo MEB de la lame 3 indiquant la position des images TEM réalisées b) Vision panoramique de l'interface SiO<sub>2</sub>-diamant c) Image sur l'interface d) Agrandissement de l'interface

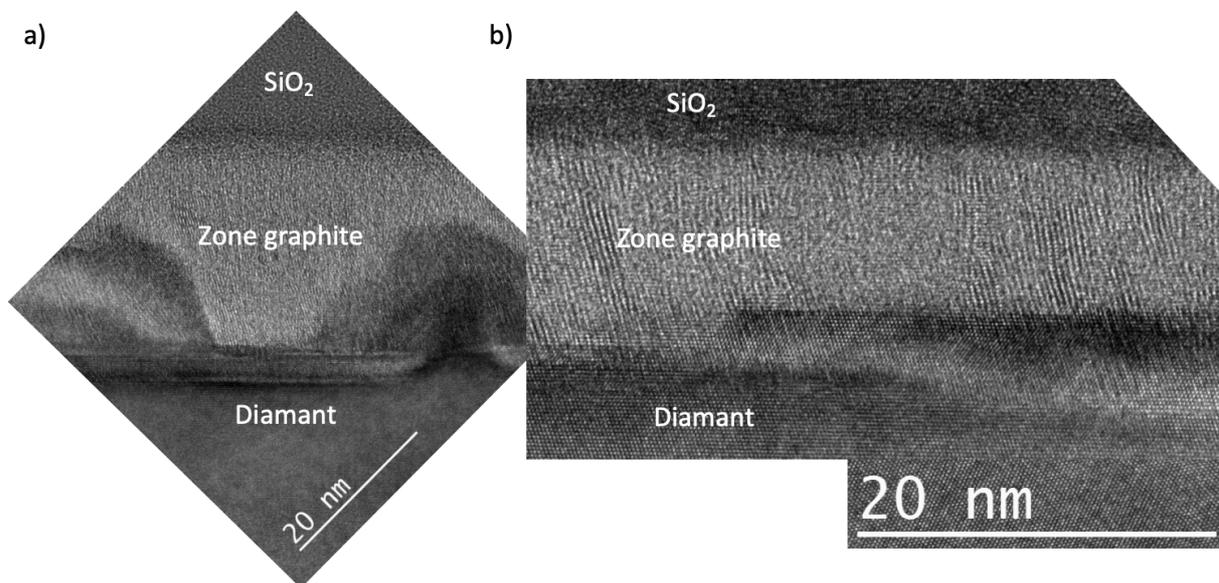


Figure III.37 Images TEM focalisées sur la couche graphite

Une analyse EDX de la zone a été réalisée (Figure III.38) afin de confirmer la composition de cette couche et de vérifier la concentration de phosphore présente. On peut voir sur cette courbe que la couche en question est bien composée de carbone, que la concentration de phosphore n'est pas mesurable par le détecteur EDX et qu'elle est donc inférieure à  $5 \cdot 10^{19} \text{ at.cm}^{-3}$ , seuil de détection.

Ces mesures montrent que la couche surdopée en phosphore n'est pas présente sur cet échantillon. Elle a été remplacée par une couche graphite qui s'est formée lors du procédé de surdopage ou pendant le procédé de fabrication des contacts ohmiques. De futures études sont nécessaires pour comprendre l'apparition de cette couche.

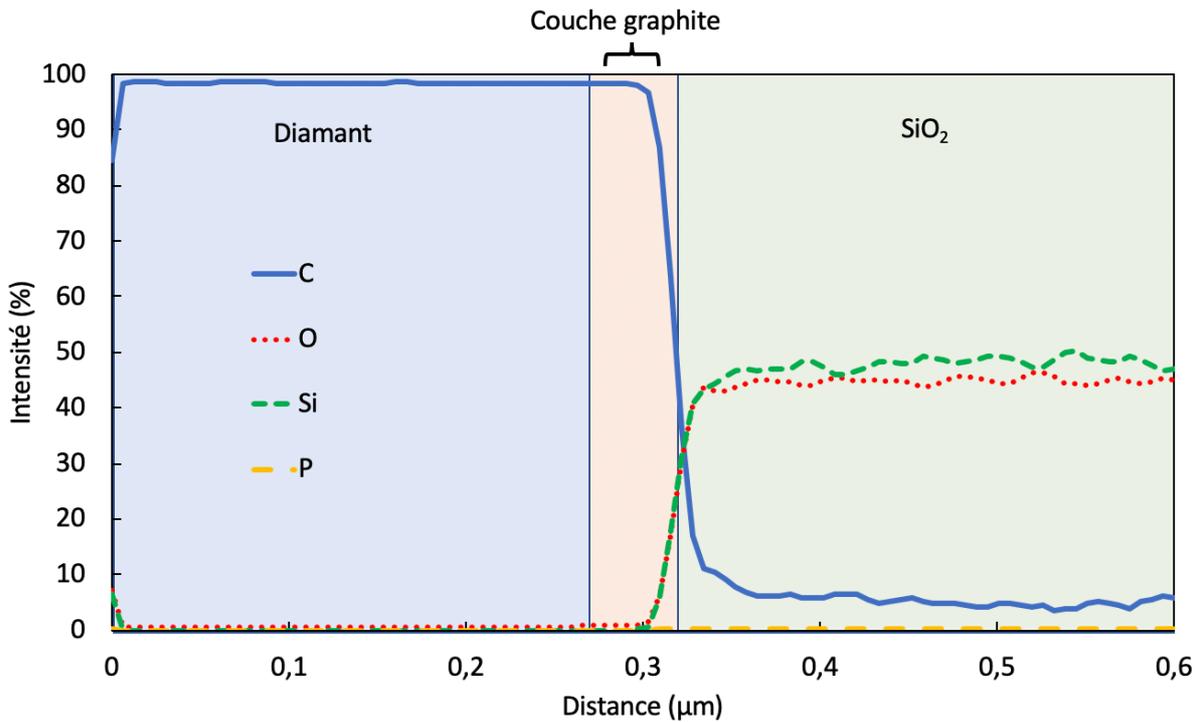


Figure III.38 Analyse EDX réalisée à l'interface diamant-SiO<sub>2</sub>

- Région diamant-métal et diamant-SiO<sub>2</sub>-métal (lame 3) :

Une deuxième observation a été réalisée sur la zone diamant-métal et diamant-SiO<sub>2</sub>-métal de la lame 3. Les images réalisées sont présentées à la Figure III.39. On remarque tout d'abord que la zone graphite observée précédemment est également présente dans cette zone. De plus, sur la partie gauche de l'image, on remarque la présence d'une fine couche de SiO<sub>2</sub> (d'au minimum 5nm d'épaisseur) entre le métal et le diamant. Cette couche aurait dû être gravée lors de l'étape d'ouverture du SiO<sub>2</sub> par gravure plasma.

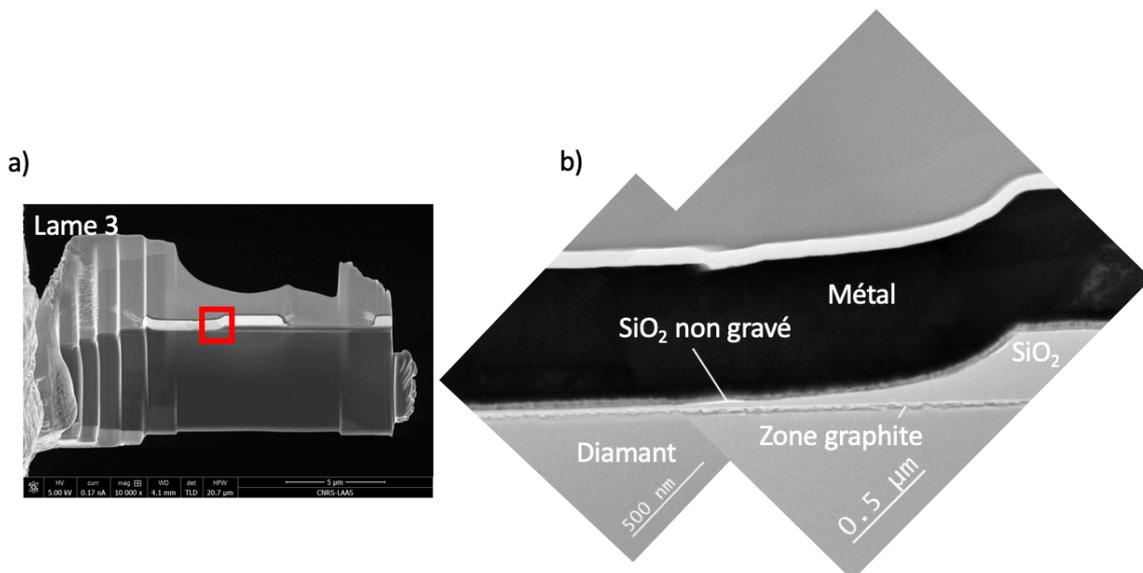


Figure III.39 a) Image MEB de la lame 3 indiquant la position des images TEM réalisées b) Images TEM réalisées sur la zone diamant-SiO<sub>2</sub>-métal. A gauche la zone diamant-métal, à droite la zone diamant-SiO<sub>2</sub>-métal

Une étude EDX confirme qu'il s'agit bien d'une couche de SiO<sub>2</sub>, comme on peut le voir à la Figure III.40.

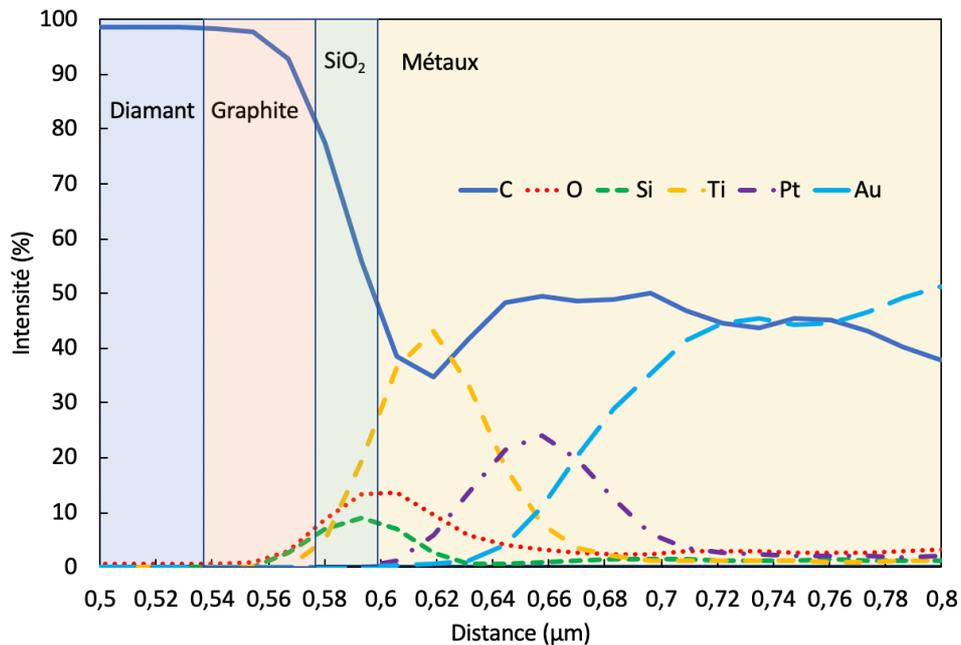


Figure III.40 Analyse EDX de la zone diamant-métal, une couche de SiO<sub>2</sub> est présente

Cette couche résultante est probablement responsable d'une dégradation des résultats électriques obtenus jusqu'ici pour les TLM droits. En effet, il est fort probable que cette couche soit présente dans toutes les ouvertures de SiO<sub>2</sub> réalisées jusqu'à maintenant. Suite à cette observation, une épaisseur de 350nm a été mesurée à l'aide des images TEM. Lors de la réalisation des contacts, un wafer de silicium témoin est placé avec les échantillons de diamant lors des dépôts d'oxyde ou de diélectriques afin de pouvoir mesurer l'épaisseur déposée par ellipsométrie. Une épaisseur de 260nm avait alors été mesurée. Il semble donc qu'un dépôt beaucoup plus important ait eu lieu sur l'échantillon de diamant. Les temps de gravure plasma auraient donc dû être adaptés pour permettre une ouverture complète du SiO<sub>2</sub> avant le dépôt du métal.

- Interface diamant-métal sous les cTLM (lame 1) :

L'observation de l'interface diamant/métal sous les motifs de cTLM de la lame 1 a également montré la présence de la couche graphite à la surface du diamant, comme on peut le voir à la Figure III.41.

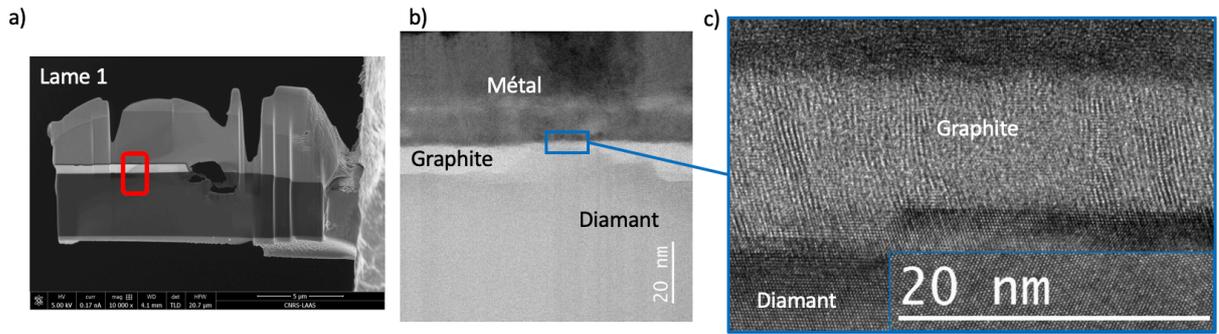


Figure III.41 a) Image MEB de lame 1 indiquant l'endroit où ont été réalisées les observations TEM sur un motif de cTLM b) Image TEM réalisée à l'interface métal/diamant c) Zoom sur la zone graphite

- Région diamant « nue » dans les couronnes de cTLM (lame 1) :

Cependant, l'observation de la couche diamant dans les couronnes de cTLM (entre les contacts métalliques, dans la zone non protégée) montre que cette couche graphite n'est plus présente (Figure III.42). Elle a certainement été gravée lors d'un nettoyage par plasma  $O_2$ , à 800W pendant 5 minutes systématiquement réalisé afin d'éliminer les résidus de résine et autres contaminants avant le recuit des échantillons à haute température.

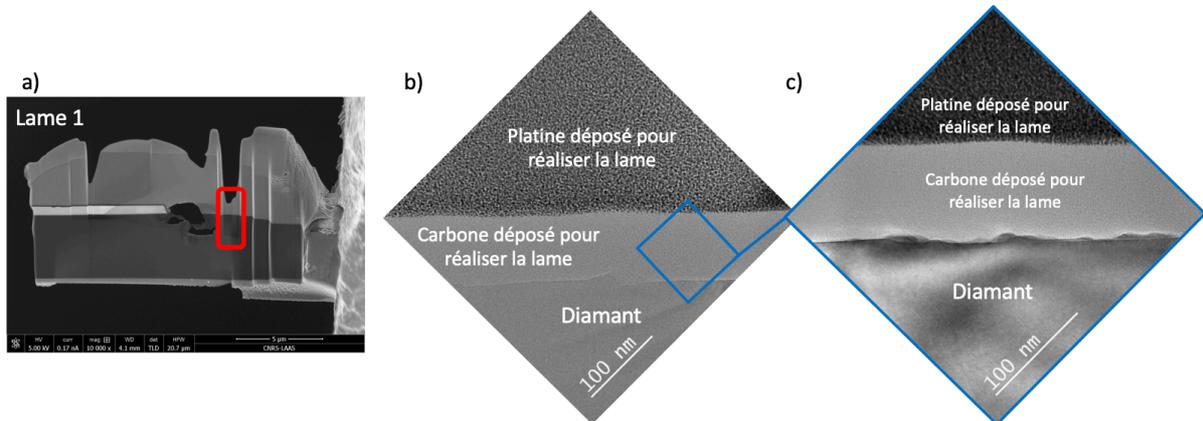


Figure III.42 a) Image MEB de lame 1 indiquant l'endroit où ont été réalisées les observations TEM b) Image TEM réalisée sur la couche diamant c) Zoom sur l'interface diamant/Carbone déposé pour réaliser la lame

L'absence de cette couche conductrice de graphite explique la divergence observée sur les caractéristiques électriques entre les motifs de TLM droits et de cTLM. Cette couche n'étant pas continue entre les deux contacts métalliques pour les motifs de cTLM, aucun comportement ohmique n'a pu être observé.

D'autres investigations sont nécessaires pour analyser plus précisément cette couche graphite et comprendre sa formation.

### III.2.4.c. Conclusion concernant les contacts ohmiques de type P et N

L'étude des lames TEM réalisées sur l'échantillon N<sub>3</sub> nous a permis de voir que le procédé de fabrication des TLM droits n'est pas encore optimisé. En effet, une couche de SiO<sub>2</sub> d'épaisseur bien supérieure à celle attendue a été mesurée. Ce surplus de SiO<sub>2</sub> sous les barres de TLM pourrait expliquer les résistances spécifiques de contact supérieures à celles de la littérature mesurées sur les échantillons de type P. D'autres lames TEM seront prochainement réalisées sur ces échantillons de type P afin de confirmer cette hypothèse.

Plusieurs pistes d'optimisation de ce procédé de fabrication devront être envisagées. Il faudra à l'avenir mesurer et définir la différence d'épaisseur entre l'échantillon témoin du dépôt de SiO<sub>2</sub> et développer une mesure directe de cette épaisseur sur l'échantillon de diamant par ellipsométrie par exemple. Lors de la gravure du SiO<sub>2</sub>, il faudra envisager la vérification systématique au MEB, avec éventuellement une analyse EDX des ouvertures réalisées afin de s'assurer qu'il n'y a plus de SiO<sub>2</sub> dans celles-ci.

L'étude des contacts électriques sur les échantillons de type N surdopés par « faisceaux phosphore » n'a pas donné lieu à l'obtention de contacts ohmiques. La caractérisation des échantillons implantés par PIII a permis d'obtenir des contacts ohmiques, mais l'analyse des lames TEM réalisées a montré que la couche supposément surdopée en phosphore est en fait une couche graphite conductrice. De nouveaux tests devront être réalisés pour définir s'il est possible de contrôler suffisamment la dose d'implantation avec le PIII pour ne pas former cette couche graphite, ce qui reste compliqué à l'heure actuelle pour ces niveaux de dose. Il sera également important de déterminer si cette couche est déjà présente avant le dernier recuit réalisé à 1700°C pendant 30 minutes sous atmosphère d'argon.

## III.3 Conclusion

L'amélioration de la fabrication des contacts ohmiques sur diamant est une étape essentielle au développement de la filière diamant.

L'analyse des différents contacts réalisés sur les deux types de diamant a montré qu'une amélioration du procédé de fabrication des motifs de tests TLM droits est nécessaire. En effet, plusieurs points peuvent être optimisés : l'épaisseur du dépôt d'oxyde servant à isoler les barres doit être contrôlée plus efficacement. De même, la gravure complète de cet oxyde est une étape primordiale : si une faible épaisseur d'oxyde n'est pas gravée, elle empêchera la formation de la couche alliée de carbure de titane à l'interface. Une vérification de la gravure à l'aide d'une étude EDX au MEB semble alors nécessaire. Ces améliorations et optimisations de procédé pourraient alors mener à une amélioration significative des contacts ohmiques sur diamant de type P.

En ce qui concerne le diamant de type N, le dopage important des couches (proche de la transition métallique) ne semble pas suffire à fabriquer des contacts ohmiques. Il est possible que le fort taux de compensation des atomes dopants en soit responsable. On constate cependant une amélioration de la résistance spécifique de contact avec ces forts dopages. Une étude devra également être menée sur l'évolution de la résistance spécifique de contact en fonction du dopage.

Plusieurs techniques de surdopage par implantation ont été testées et des contacts ont été fabriqués sur ces échantillons. Le surdopage par PIII a permis d'obtenir des caractéristiques de contacts ohmiques. La fabrication de lames TEM et une étude TEM et EDX ont montré la présence sur cet échantillon d'une couche graphite conductrice expliquant ces résultats. Les autres contacts obtenus sont de type Schottky.

D'autres investigations doivent être réalisées pour comprendre comment et à quelle étape du procédé s'est formée cette couche de graphite. Différentes doses d'implantation par PIII doivent également être testées pour essayer de contrôler la formation de cette couche afin de s'en servir pour réaliser des contacts ohmiques.

## Bibliographie du chapitre 3 :

- [Berger72] H. H. Berger, « Models for contacts to planar devices », *Solid-State Electronics*, vol. 15, n° 2, p. 145-158, févr. 1972.
- [Chen04] Y.G Chen *et al.*, « Investigation of specific contact resistance of ohmic contacts to B-doped homoepitaxial diamond using transmission line model », *Diamond and Related Materials*, vol. 13, no 11–12, pp 2121-2124, 2004.
- [Chen05] Y. Chen, M. Ogura, S. Yamasaki, and H. Okushi, “Ohmic contacts on p-type homoepitaxial diamond and their thermal stability,” *Semiconductor Science and Technology*, vol. 20, no. 8, pp. 860–863, Aug. 2005.
- [Civrac09] G. Civrac, “Vers la réalisation de composants haute tension, forte puissance sur diamant CVD. Développement des technologies associées,” INP Toulouse, Toulouse, 2009.
- [Day80] R. J. Day, S. E. Unger, et R. G. Cooks, « Molecular secondary ion mass spectrometry », *Anal. Chem.*, vol. 52, n° 4, p. 557-572, avr. 1980.
- [Kato08] H. Kato, H. Umezawa, N. Tokuda, D. Takeuchi, H. Okushi, et S. Yamasaki, « Low specific contact resistance of heavily phosphorus-doped diamond film », *Applied Physics Letters*, vol. 93, n° 20, p. 202103, nov. 2008.
- [Kato09] H. Kato et al., “Characterization of specific contact resistance on heavily phosphorus-doped diamond films,” *Diamond and Related Materials*, vol. 18, no. 5–8, pp. 782–785, may 2009.
- [Koné11] S. Koné, « Développement de briques technologiques pour la réalisation des composants de puissance en diamant monocristallin », Université Paul Sabatier, Toulouse, 2011.
- [Lassabatère87] L. Lassabatère, « Formation et propriétés de l’interface métal-semiconducteur et de la barrière de Schottky », *Revue de Physique Appliquée*, vol. 22, n° 11, p. 1469-1484, 1987.
- [Maréchal15] A. Maréchal, « Metal-oxide-semiconductor capacitor for diamond transistor: simulation, fabrication and electrical analysis », Grenoble, 2015.
- [Marlow82] G. S. Marlow et M. B. Das, « The effects of contact size and non-zero metal resistance on the determination of specific contact resistance », *Solid-State Electronics*, vol. 25, n° 2, p. 91-94, févr. 1982.
- [Mott38] N. F. Mott, « Note on the contact between a metal and an insulator or semiconductor », *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, vol. 34, n° 4, p. 568-572, oct. 1938.

- [Rashid08] S. J. Rashid *et al.*, « Numerical Parameterization of Chemical-Vapor-Deposited (CVD) Single-Crystal Diamond for Device Simulation and Analysis », *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 55, n° 10, p. 2744-2756, oct. 2008.
- [Reeves80] G. K. Reeves, « Specific contact resistance using a circular transmission line model », *Solid-State Electronics*, vol. 23, n° 5, p. 487-490, 1980.
- [Reeves82] G. K. Reeves et H. B. Harrison, « Obtaining the specific contact resistance from transmission line model measurements », *IEEE Electron Device Letters*, vol. 3, n° 5, p. 111-113, mai 1982.
- [Rhoderick70] E. H. Rhoderick, « The physics of Schottky barriers », *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 3, n° 8, p. 1153–1167, août 1970.
- [Shockley49] W. Shockley, « The Theory of p-n Junctions in Semiconductors and p-n Junction Transistors », *Bell System Technical Journal*, vol. 28, n° 3, p. 435-489, 1949.
- [Shockley64] W. Shockley, “Research and investigation of inverse epitaxial UHF power transistors,” Report No. A1-TOR-64-207, Air Force Atomic Laboratory, Wright-Patterson Air Force Base, Ohio, September 1964.
- [Stenger17] I. Stenger *et al.*, « Quantitative analysis of electronic absorption of phosphorus donors in diamond », *Diamond and Related Materials*, vol. 74, p. 24-30, avr. 2017.
- [Tachibana92] T. Tachibana, B. E. Williams, et J. T. Glass, « Correlation of the electrical properties of metal contacts on diamond films with the chemical nature of the metal-diamond interface. II. Titanium contacts: A carbide-forming metal », *Phys. Rev. B*, vol. 45, n° 20, p. 11975-11981, mai 1992.
- [Thion12] F. Thion, « Conception de protections périphériques applicables aux diodes Schottky réalisées sur diamant monocristallin », 2012.
- [Turnbaugh14] D. Turnbaugh, F. Torregrosa, « Advances in Plasma Doping on FinFETS and other Applications Using PULSION® », Semicon West, 2014.
- [Werner95] M. Werner *et al.*, « The effect of metallization on the ohmic contact resistivity to heavily B-doped polycrystalline diamond films », *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 42, n° 7, p. 1344-1351, juill. 1995.
- [Werner98] M. Werner, « CVD-Diamond Sensors for Temperature and Pressure », in *Low-Pressure Synthetic Diamond: Manufacturing and Applications*, B. Dischler et C. Wild, Éd. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1998, p. 243-260.
- [Willis87] A. J. Willis et A. P. Botha, « Investigation of ring structures for metal-semiconductor contact resistance determination », *Thin Solid Films*, vol. 146, n° 1, p. 15-20, janv. 1987.
- [Yu70] A. Y. C. Yu, « Electron tunneling and contact resistance of metal-silicon contact barriers », *Solid-State Electronics*, vol. 13, n° 2, p. 239-247, févr. 1970.

## Chapitre IV: Réalisation et caractérisation de capacités MIS en diamant CVD

Dans le chapitre précédent, nous avons présenté la fabrication et l'optimisation des contacts ohmiques. Nous avons montré l'importance de ces contacts pour la fabrication de composants de puissance en diamant et mis en lumière les difficultés à réaliser des contacts ohmiques sur le diamant de type N. Le motif de test cTLM, permettant de caractériser les contacts ohmiques, a été optimisé et validé sur diamant de type P. Dans ce chapitre, nous allons utiliser les techniques de microfabrication développées au chapitre 2 et l'étude de la fabrication de contacts ohmiques et des cTLM afin de fabriquer et caractériser des capacités MIS (Métal/Isolant/Semiconducteur) pseudo-verticales sur un échantillon de diamant de type P et des capacités MIS « *back-to-back* » (une structure sans contacts ohmiques) sur diamant de type N. Ces structures constituent un premier pas vers les composants MOSFET diamant et les diodes TMBS diamant qui sont les objectifs du projet MOVeToDIAM. Elles permettent notamment d'évaluer la qualité du dépôt du diélectrique qui servira de grille.

Après une étude théorique de ces structures, nous présenterons leur conception et leur réalisation technologique sur les deux échantillons. Enfin, les résultats de la caractérisation électrique de ces deux échantillons seront discutés.

## IV.1 Étude théorique de la capacité MIS

La capacité MIS est une structure électronique qui permet notamment d'étudier les propriétés de l'interface Diélectrique/Semiconducteur mais aussi d'évaluer la qualité de la couche diélectrique utilisée. La capacité MIS est un élément essentiel puisqu'elle fournit le canal de conduction des transistors MOSFETs, mais sa structure est plus simple à réaliser que ces derniers. Elle constitue donc une brique technologique primordiale dans le développement de MOSFETs en diamant.

### IV.1.1 La capacité MIS pseudo-verticale idéale

La Figure IV.1 présente le schéma en coupe d'une capacité MIS pseudo-verticale de type P. L'étude théorique qui va suivre concerne une capacité MIS dont le substrat est de type P mais elle est facilement transposable au cas d'un semiconducteur de type N en changeant les signes des tensions et des charges.

Dans le cas d'une structure idéale, les hypothèses suivantes sont considérées :

- le dopage du semiconducteur (ici P) est tel que les travaux de sortie du métal et du semiconducteur sont identiques  $q\phi_m = q\phi_{sc}$ ,
- le dopage du semiconducteur  $N_A$  est uniforme,
- il n'y a pas d'états d'interface entre le diélectrique et le semiconducteur, ni de charges dans le diélectrique,
- la structure MIS est polarisée par une tension  $V_G$  appliquée entre le métal et le semiconducteur. Cette tension  $V_G$ , appliquée sur la l'électrode appelée ci-après grille, est la somme d'un potentiel de surface  $V_S$  à l'interface isolant-semiconducteur et d'une différence de potentiel  $V_i$  supportée par l'isolant. On a toujours :

$$V_G = V_S + V_i$$

Équation IV.1

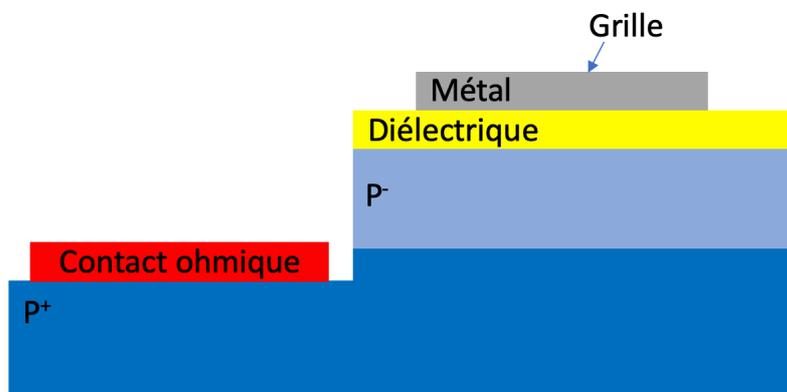


Figure IV.1 Schéma en coupe d'une capacité MIS pseudo-verticale

La polarisation de la capacité par une tension  $V_G$ , entre la grille métallique et le semiconducteur, implique l'apparition d'une charge  $Q_G$  dans la grille et d'une charge opposée  $Q_{sc}$  dans le

semiconducteur. La variation de la tension  $V_G$  modifie la valeur de ces charges, ce qui a pour conséquence les changements de régimes de fonctionnement de la capacité.

On peut décomposer cette capacité  $C$  en deux capacités en série, soit  $C_{diel}$  la capacité du diélectrique fixe et  $C_{SC}$  la capacité du semiconducteur qui va varier. L'Équation IV.2 nous donne alors la valeur de  $C$  en fonction de  $C_{diel}$  et  $C_{SC}$ .

$$C = \frac{C_{diel} \cdot C_{SC}}{C_{diel} + C_{SC}}$$

Équation IV.2

Une variation  $\delta V_S$  du potentiel de surface engendrée par une variation de la polarisation  $dV_G$  induit une variation de charge  $\delta Q_{SC}$  dans le semiconducteur. On peut alors définir la capacité du semiconducteur comme :

$$C_{SC} = \frac{\delta Q_{SC}}{\delta V_S}$$

Équation IV.3

La résolution de l'équation de Poisson unidimensionnelle permet d'exprimer la charge par unité de surface  $Q_{SC}$  dans le semiconducteur à l'équilibre en fonction du potentiel de surface  $V_S$  pour différents niveaux de polarisation  $V_G$  de la structure. Trois régimes de fonctionnement apparaissent alors en fonction du niveau de polarisation de surface, comme le montre la Figure IV.2 [Nicollian82].

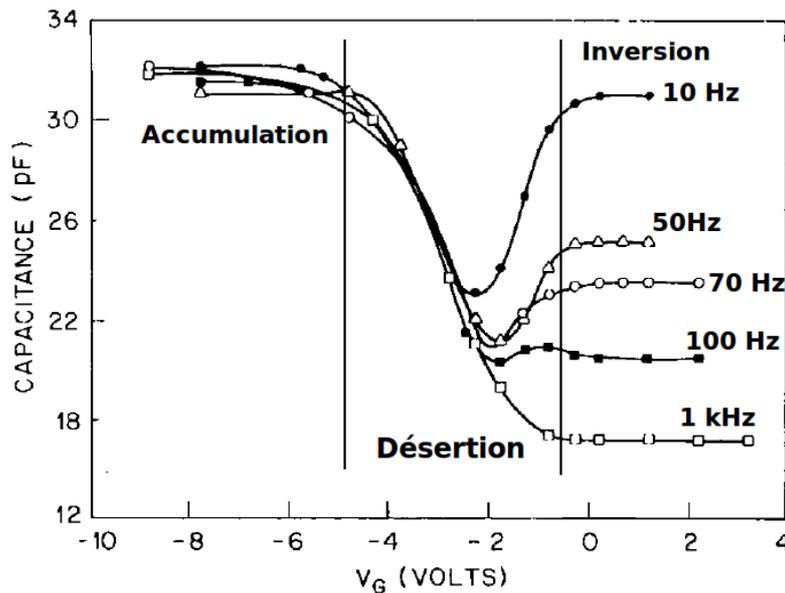


Figure IV.2 Variation théorique de la capacité mesurée en fonction de la tension de polarisation pour un semiconducteur de type P à différentes fréquences du signal d'après [Nicollian82].

### IV.1.1.a. Le régime d'accumulation

Le régime d'accumulation apparaît pour un potentiel de surface négatif, c'est-à-dire lorsque  $Q_{SC}$  est positif. On a alors [Aubard99] :

$$Q_{SC} \approx \sqrt{2\varepsilon_{SC}kTN_A^-} \exp\left(-\frac{qV_S}{2kT}\right)$$

Équation IV.4

Avec  $\varepsilon_{SC}$  la constante diélectrique du semiconducteur,  $k$  la constante de Boltzmann,  $T$  la température,  $N_A^-$  la concentration d'accepteurs ionisés et  $V_S$  le potentiel de surface.

La capacité du semiconducteur vaut donc :

$$C_{SC} \approx \sqrt{\frac{q^2\varepsilon_{SC}N_A^-}{2kT}} \exp\left(-\frac{qV_S}{2kT}\right)$$

Équation IV.5

Dans ce régime, les porteurs libres (ici les trous), s'accumulent en une couche de très faible épaisseur dans le semiconducteur de sorte que dans ce régime  $C_{SC} \gg C_{diel}$ , donc d'après l'Équation IV.2 :

$$C \approx C_{diel} = \frac{\varepsilon_{diel}\varepsilon_0}{e_{diel}} S$$

Équation IV.6

Avec  $\varepsilon_{diel}$  la constante diélectrique,  $\varepsilon_0$  la permittivité du vide,  $e_{diel}$  l'épaisseur du diélectrique et  $S$  la surface.

Lors de la mise en accumulation, en fonction de la polarisation et du dopage du semiconducteur, la zone de charge d'espace (ou ZCE) s'étend sur quelques nanomètres dans le semiconducteur. Le temps de relaxation diélectrique des porteurs majoritaires est le temps nécessaire au rétablissement de la neutralité électrique après une perturbation. Il est ici de l'ordre de quelques picosecondes, ce qui signifie que la valeur de la capacité ne varie pas en fonction de la fréquence du signal, puisqu'une variation rapide de la charge de l'électrode métallique sera compensée par une variation aussi rapide de l'épaisseur de la ZCE.

### IV.1.1.b. Le régime de désertion (ou déplétion)

Lorsque le potentiel de surface est positif et inférieur à  $2\Phi_{Fi}$ ,  $q\Phi_{Fi}$  étant la différence d'énergie entre le niveau de Fermi et le niveau de Fermi intrinsèque, c'est-à-dire que  $Q_{SC}$  est positif, le régime de désertion (ou de déplétion) apparaît. On a alors [Aubard99] :

$$Q_{SC} \approx -\sqrt{2qN_A^- \varepsilon_{SC} V_S}$$

Équation IV.7

Avec :

$$\phi_{Fi} = \frac{kT \ln\left(\frac{N_A^-}{ni}\right)}{q}$$

Équation IV.8

Les trous sont repoussés de l'interface diélectrique/semiconducteur, il se crée donc cette charge négative qui s'étend dans la ZCE sur une épaisseur bien plus importante (de l'ordre de quelques microns en fonction de la tension et du dopage). Il se forme une désertion des porteurs majoritaires à l'interface diélectrique/semiconducteur.

Pour  $\Phi_{Fi} < V_S < 2\Phi_{Fi}$ , une couche d'électrons libres commence à apparaître en surface (régime de faible inversion) mais leur densité reste inférieure à la densité de trous. Les ions accepteurs constituent l'essentiel de la ZCE.

La capacité du semiconducteur vaut alors :

$$C_{SC} \approx \sqrt{\frac{q \epsilon_{SC} N_A^-}{2V_S}}$$

Équation IV.9

La capacité de la structure complète est obtenue en combinant l'Équation IV.2 et l'Équation IV.9 :

$$C \approx \frac{C_{diel}}{1 + \sqrt{\frac{2C_{diel}^2 V_S}{q \epsilon_{SC} N_A^-}}}$$

Équation IV.10

Le temps de relaxation diélectrique des porteurs majoritaires étant toujours très faible (toujours de l'ordre de quelques picosecondes), la valeur de la capacité sera encore la même à basse et haute fréquence.

#### IV.1.1.c. Le régime d'inversion ou de déplétion profonde

Lorsque  $V_S > 2\Phi_{Fi}$ , les trous sont de plus en plus repoussés de l'interface diélectrique-semiconducteur pendant que les électrons sont de plus en plus attirés, à tel point que les électrons minoritaires dans le semiconducteur de type P deviennent majoritaires à l'interface diélectrique-semiconducteur. C'est le phénomène d'inversion. Une couche d'électrons libres (appelée la couche d'inversion) ayant une épaisseur très faible vient s'ajouter à la charge de déplétion par génération thermique de paires électrons/trous. On a alors [Aubard99]:

$$Q_{SC} \approx -\sqrt{2\varepsilon_{SC}kTN_A^-} \exp\left(\frac{q(V_S - 2\Phi_{Fi})}{2kT}\right)$$

Équation IV.11

La capacité dynamique du semiconducteur vaut alors :

$$C_{SC} = \sqrt{\frac{q^2\varepsilon_{SC}N_A^-}{2kT}} \exp\left(\frac{q(V_S - 2\Phi_{Fi})}{2kT}\right)$$

Équation IV.12

Une condition de forte inversion a été arbitrairement définie quand la densité des porteurs négatifs à l'interface diélectrique-semiconducteur est égale à celle des dopants ionisés dans le semiconducteur  $N_A^-$ .

La variation de la charge d'inversion est un mécanisme lent. Pour que cette valeur augmente, il faut attendre que des électrons minoritaires soient créés par l'agitation thermique ou par photogénération ou encore apportés par une source extérieure (zone  $N^+$  proche par exemple) et viennent se plaquer sur l'interface diélectrique-semiconducteur. La valeur de la capacité va donc varier en fonction de la fréquence du signal. A basse fréquence (quelques Hertz), les variations de la charge d'inversion peuvent compenser les variations de la charge sur l'électrode métallique. On a alors comme dans le cas du régime d'accumulation,  $C_{SC} \gg C_{diel}$  donc la capacité complète peut être assimilée à la capacité diélectrique  $C_{diel}$ .

Au contraire, à haute fréquence (quelques MHz), les variations rapides de la charge sur l'électrode métallique ne peuvent pas être compensées par une variation de la charge d'inversion.

La valeur de tension particulière pour laquelle ce régime est atteint est appelée tension de seuil. L'Équation IV.13 décrit cette tension de seuil  $V_{th\ idéal}$ .

$$V_{th\ idéal} = 2|\phi_{Fi}| + \frac{\sqrt{4\varepsilon_{SC}qN_A^-|\phi_{Fi}|}}{\frac{C_{diel}}{S}} \quad (V)$$

Équation IV.13

Dans le cas où le taux de génération d'électrons est extrêmement faible (ou le taux de recombinaison d'électrons élevé), la densité de porteurs minoritaires ne peut pas dépasser la densité de porteurs majoritaires à l'interface. La capacité est alors en régime de déplétion profonde et l'étendue de la ZCE augmente en outre avec la polarisation de la grille [Goetzberger68].

C'est le cas des semiconducteurs à large bande interdite. Leur comportement face à une mesure  $C(V)$  peut être comparé à celui du silicium à très basse température [Thion12]. En effet, on n'observe pas de phénomène d'inversion mais plutôt ce régime de désertion profonde. La

Figure IV.3 montre bien l'augmentation de la ZCE puisqu'il n'y a pas de saturation vers une valeur minimale de la capacité lorsque la polarisation devient positive.

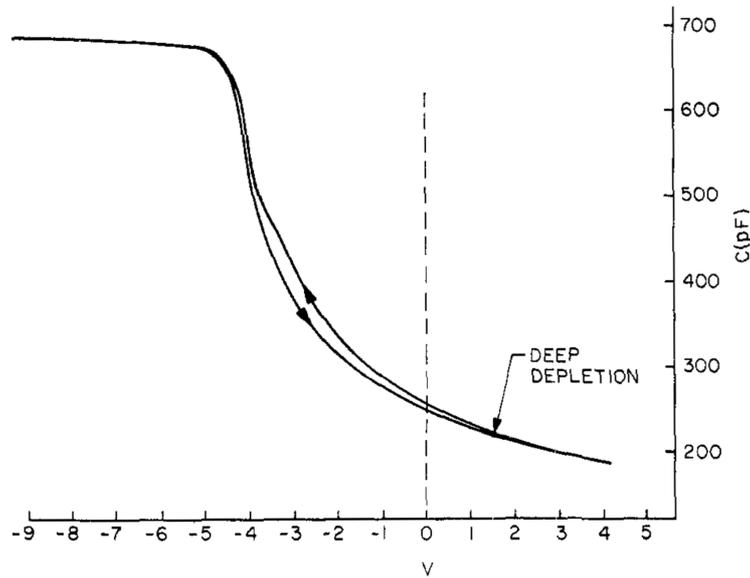


Figure IV.3 Mesures  $C(V)$  haute fréquence réalisée à 79K sur une capacité en silicium d'après [Goetzberger68]

Ce régime de déplétion profonde peut être utilisé pour extraire des courbes  $C(V)$  le niveau de dopage des couches ainsi que la tension de bande plate  $V_{BP}$ . Comme l'a montré [Muret14], la variation de  $(\frac{1}{C^2} - \frac{1}{C_{diel}^2})$  avec la tension de polarisation  $V_G$  (dont l'équation est donnée par l'Équation IV.14) permet d'extraire le niveau de dopage ( $N_A^- - N_D^+$ ), qui est donné par la pente, et la tension de bande plate, qui correspond à la tension à l'abscisse à l'origine.

$$\frac{1}{C^2} - \frac{1}{C_{diel}^2} = \frac{2}{q(N_A - N_D)\epsilon_0\epsilon_{SC}}(V_G - V_{BP})$$

Équation IV.14

Avec  $C$  la capacité totale mesurée et  $C_{diel}$  la capacité du diélectrique mesurée en régime d'accumulation.

### IV.1.2 La capacité MIS réelle

Le modèle présenté ci-dessus néglige un certain nombre de paramètres. Par exemple, il a été considéré que les travaux de sortie du métal et du semiconducteur avaient la même valeur, ce qui n'est pas le cas. Dans la réalité, ces travaux de sortie étant différents, un champ électrique s'établit localement au voisinage de l'interface diélectrique-semiconducteur et implique une déviation des bandes à l'interface. Le régime de bande plate, qui correspond à la limite des régimes d'accumulation et de déplétion ne sera alors atteint que pour une tension  $V_G$  non nulle. Pour compenser, il suffit alors d'appliquer une tension sur la grille appelée tension de bande plate du premier ordre :

$$V_{BP1} = \frac{\phi_M - \phi_{SC}}{q} \text{ (V)}$$

Équation IV.15

La tension de seuil réelle au premier ordre (c'est-à-dire en considérant un diélectrique parfait) est donc exprimée par l'Équation IV.16.

$$V_{th1} = V_{th\text{ idéale}} + V_{BP1} \text{ (V)}$$

Équation IV.16

De plus, il a été supposé que le diélectrique utilisé pour former cette structure était parfait. Dans la réalité, ce diélectrique contient une certaine densité de charges de plusieurs types (Figure IV.4.a). Les charges mobiles  $Q_M$  provoquent un phénomène d'hystérésis qui translate la courbe en fonction du sens de balayage des tensions (Figure IV.4.b). Des charges à l'interface  $Q_{it}$  dues aux pièges à l'interface diélectrique-semiconducteur peuvent également apparaître. Ces pièges ont tendance à déformer ou étaler la courbe  $C(V)$  mesurée et peuvent provoquer l'effet d'hystérésis (Figure IV.4.c). Enfin, les charges fixes  $Q_F$  et les charges piégées dans le diélectrique  $Q_{diel}$  produisent un décalage de la courbe  $C(V)$  selon l'axe des tensions (Figure IV.4.d).

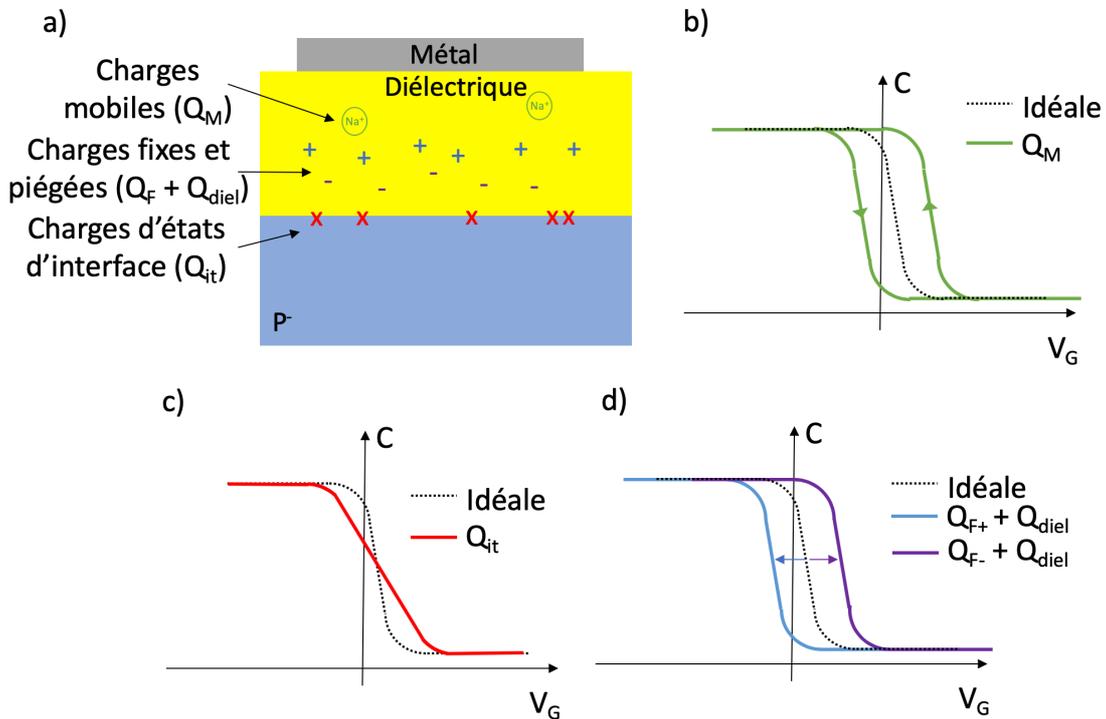


Figure IV.4 a) Schéma en coupe de la structure avec représentation des charges présentes dans le diélectrique b) Modification de la courbe  $C(V)$  induite par les charges mobiles c) Modification de la courbe  $C(V)$  induite par les charges d'états d'interface d) Modification de la courbe  $C(V)$  induite par les charges fixes et piégées

Ces charges provoquent donc un nouveau décalage de la tension de seuil appelée tension de bande plate du second ordre. Les deux décalages de la tension de seuil sont représentés à la Figure IV.5.

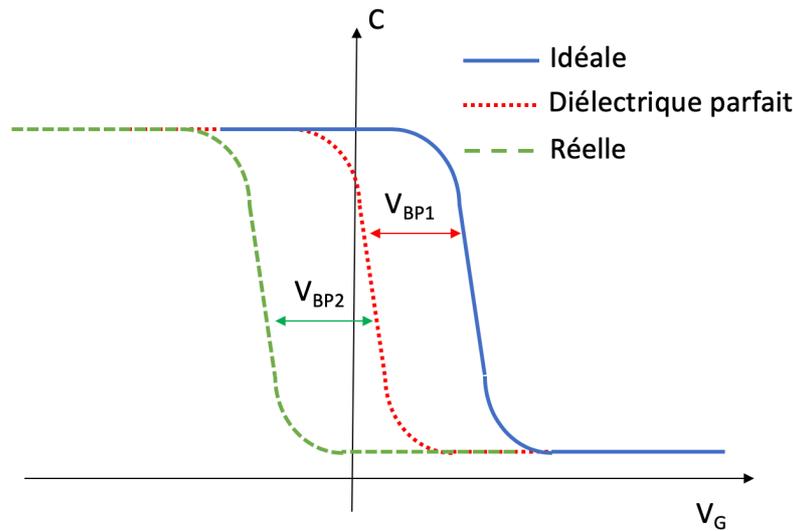


Figure IV.5 Représentation graphique des tensions de bandes plates du premier et second ordre. La courbe intitulée « Diélectrique parfait » représente la caractéristique  $C(V)$  d'une capacité avec un diélectrique parfait (pas de pièges) mais pour laquelle la différence de travaux de sortie entre le métal et le semiconducteur est prise en compte.

### IV.1.3 La mesure capacitive $C(V)$

La mesure capacitive est une technique de caractérisation des dispositifs MIS : les variations de la capacité MIS avec la tension permettent de revenir à l'épaisseur du diélectrique et à la caractérisation des pièges à l'interface diélectrique/semiconducteur. Un paramètre fondamental est le courant de fuite direct (effet Tunnel) qui croît très fortement si le diélectrique est de mauvaise qualité ou de trop faible épaisseur (quelques nanomètres). Ce courant de fuite peut être représenté par une résistance en parallèle de la capacité. Il convient alors d'effectuer la mesure à fréquence suffisamment élevée pour que le courant capacitif soit dominant. Cependant, à trop haute fréquence, l'influence de la résistance de la couche devient non négligeable. Cette résistance peut être modélisée par une résistance en série. Il est alors nécessaire de tenir compte de ces deux résistances parasites : la résistance série et la résistance parallèle. Le schéma équivalent qui en résulte est présenté à la Figure IV.6.a. ([Lønnum86]).

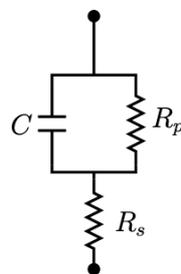


Figure IV.6 Modèles du circuit équivalent à 3 éléments, avec  $C$  la capacité indépendante de la fréquence,  $R_p$  la résistance parallèle qui représente les fuites dans le semiconducteur et  $R_s$  la résistance série modélisant la résistivité du semiconducteur.

Dans le but de déterminer les valeurs de ces trois éléments, il est alors important de mesurer l'impédance  $Z$  des capacités à deux fréquences différentes.

L'impédance du circuit équivalent est exprimée de la façon suivante :

$$Z(\omega) = R_s + \frac{R_p}{1 + \omega^2 R_p^2 C^2} - j \frac{\omega R_p^2 C}{1 + \omega^2 R_p^2 C^2}$$

Équation IV.17

On peut alors exprimer l'amplitude de la partie imaginaire de  $Z$  comme suit :

$$|im(Z)| = |Z| \sin(\theta) = \frac{\omega R_p^2 C}{1 + \omega^2 R_p^2 C^2} = K(\omega)$$

Équation IV.18

Ainsi, en mesurant  $Z$  et  $\theta$  à deux pulsations différentes,  $\omega_1$  et  $\omega_2$ , les valeurs suivantes de  $K(\omega)$  seront obtenues par les relations suivantes :

$$K(\omega_1) = |Z_1| \sin(\theta_1)$$

Équation IV.19

$$K(\omega_2) = |Z_2| \sin(\theta_2)$$

Équation IV.20

Il est alors possible, en combinant l'Équation IV.17, l'Équation IV.18, l'Équation IV.19 et l'Équation IV.20, d'exprimer les trois éléments du modèle :

$$C = \frac{\frac{\omega_2}{|Z_2| \sin(\theta_2)} - \frac{\omega_1}{|Z_1| \sin(\theta_1)}}{\omega_2^2 - \omega_1^2}$$

Équation IV.21

$$R_p = \sqrt{\frac{1}{\omega C} \cdot \frac{|Z| \sin(\theta)}{1 - \omega C |Z| \sin(\theta)}}$$

Équation IV.22

$$R_s = |Z| \cos(\theta) - \frac{R_p}{1 + \omega^2 R_p^2 C^2}$$

Équation IV.23

Dans le cas où la résistance série est négligeable, le modèle équivalent se simplifie en un modèle à deux éléments en parallèle comme suit :

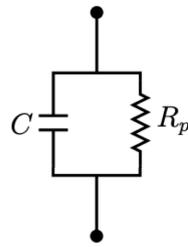


Figure IV.7 Schéma électrique équivalent à deux éléments en parallèle avec C la capacité indépendante de la fréquence et  $R_p$  la résistance parallèle

L'impédance mesurée peut alors s'écrire :

$$Z(\omega) = \frac{R_p}{1 + \omega^2 R_p^2 C^2} - j \frac{\omega R_p^2 C}{1 + \omega^2 R_p^2 C^2}$$

Équation IV.24

#### IV.1.4 Méthode de la conductance pour l'extraction de la densité d'états d'interface

La méthode de la conductance [Nicollian82] permet d'extraire la densité d'états d'interface à partir d'une mesure de la conductance en fonction de la tension de polarisation et de la fréquence. Cette méthode est la plus sensible et permet d'évaluer une densité de pièges en dessous de  $10^9 \text{ cm}^{-2}\text{eV}^{-1}$ . Elle est également utilisée dans le cas où les mesures à basses fréquences ne peuvent pas être réalisées.

La Figure IV.8 présente de façon simplifiée le circuit équivalent lors de la mesure de la conductance.

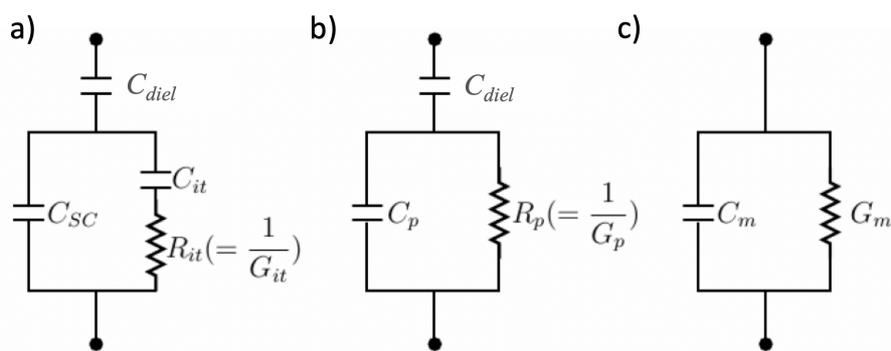


Figure IV.8 Circuit équivalent lors de la mesure de la conductance pour une résistance série négligeable avec a) le circuit complet, b) une première simplification c) les résultats de mesure obtenus

On a ici  $C_{it} = qD_{it}$  qui est la capacité due à la densité de pièges à l'interface et  $R_{it}$  la résistance induite par ces pièges. En remplaçant le circuit de la Figure IV.8.a par celui de la Figure IV.8.b et en identifiant les éléments, on peut exprimer :

$$C_P = C_{SC} + \frac{C_{it}}{1 + (\omega\tau_{it})}$$

Équation IV.25

$$\frac{G_P}{\omega} = \frac{q\omega\tau_{it}D_{it}}{1 + (\omega\tau_{it})^2}$$

Équation IV.26

Avec  $\omega = 2\pi f$  la pulsation et  $\tau_{it} = R_{it}C_{it}$  la constante de temps.

Par identification des différents paramètres avec le circuit de la Figure IV.8.c, on obtient :

$$\frac{G_P}{\omega} = \frac{\omega G_m C_{diel}^2}{G_m^2 + \omega^2 (C_{diel} - C_m)^2}$$

Équation IV.27

On voit donc que cette méthode ne nécessite pas la connaissance de  $C_{SC}$ . Il suffit alors de mesurer la conductance en fonction de la tension de polarisation à différentes pulsations. On peut alors tracer la courbe  $\frac{G_P}{\omega}(\omega)$ . Cette fonction atteint un maximum pour les différentes pulsations  $\omega \approx \frac{2}{\tau_{it}}$  et la densité d'états d'interface est donnée par [Nicollian82] :

$$D_{it} \approx \frac{2,5}{q} \left( \frac{G_P}{\omega} \right)_{maximum}$$

Équation IV.28

## IV.2 Conception et mise en œuvre technologique

Le but de l'étude est de fabriquer, caractériser et comparer des capacités MIS réalisées sur les deux types de diamant afin d'ouvrir la voie au développement des composants proposés dans le projet MOVEToDIAM, c'est-à-dire un MOSFET à canal N et une diode TMBS de type P. La grille du MOSFET sera verticale et réalisée sur une orientation de type (111). Il est donc nécessaire d'étudier le dépôt de diélectrique sur ces deux types de diamant à l'aide de capacités MIS pour en évaluer la qualité.

Deux échantillons ont été utilisés pour réaliser cette étude. Des capacités MIS pseudo-verticales classiques (le schéma en coupe à la Figure IV.1) ont été réalisées sur un empilement de type substrat IIB/P<sup>+</sup>/P<sup>-</sup> réalisé au LSPM (échantillon MIS<sub>P</sub>, référence d'épitaxie RI201818), d'orientation cristalline (100) et de dimensions 3x3mm<sup>2</sup>. La couche P<sup>+</sup> a une épaisseur d'environ 10µm et un dopage estimé à [B] = 1x10<sup>20</sup> at.cm<sup>-3</sup>. Par-dessus cette dernière se trouve la couche P<sup>-</sup> d'une épaisseur d'environ 4µm et de dopage [B] = 1x10<sup>17</sup> at.cm<sup>-3</sup>.

Un autre type de structure de capacité a été fabriqué sur l'échantillon MIS<sub>N</sub> (référence d'épitaxie d182a), échantillon de type N réalisé au GEMaC. Une configuration en « *back-to-back* » a été

préférée [Huang06] dans le but d'éviter la fabrication de contacts ohmiques, qui ne sont pas maîtrisés à l'heure actuelle. Dans cette configuration, le contact ohmique est remplacé par un contact face avant permettant d'avoir une capacité ( $C_2$ ) dont la surface est considérée comme infinie devant celle de la capacité à mesurer ( $C_1$ ). Un schéma en coupe et vu de dessus de cette structure est montré à la Figure IV.9.

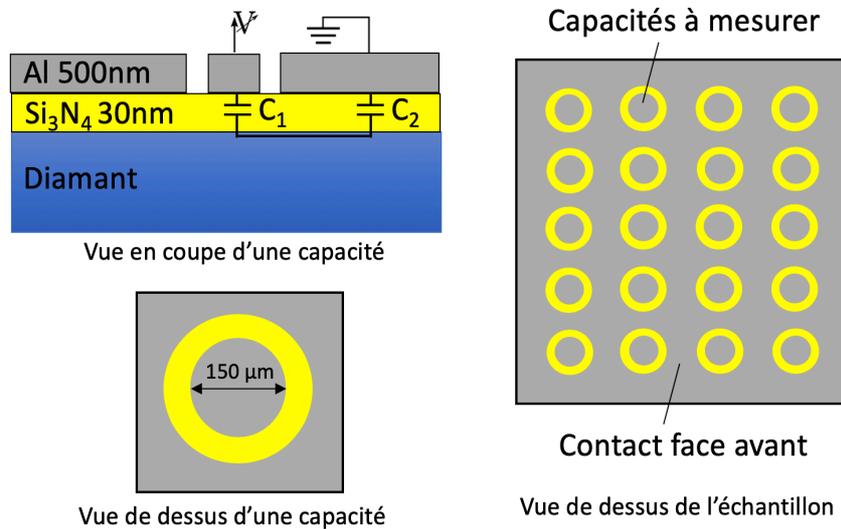


Figure IV.9 Schéma en coupe et vu de dessus des capacités back-to-back réalisées

Le rapport des aires étant de 194 avec les dimensions choisies, l'erreur qui résulte de cette méthode est alors pratiquement négligeable et l'on peut appliquer la relation décrite par l'Équation IV.29.

$$C_{eq} = \frac{C_1 C_2}{C_1 + C_2} \approx C_1 \text{ puisque } C_1 \gg C_2$$

Équation IV.29

La croissance de cet échantillon a été réalisée sur un substrat Ib d'orientation cristalline (111) et de dimensions  $2 \times 2 \text{ mm}^2$ . La couche N a une épaisseur de 1270nm et un dopage de  $[P] = 6 \times 10^{17} \text{ at.cm}^{-3}$ .

### IV.2.1 Nettoyage et traitement de surface des échantillons

Avant tout procédé de microfabrication, une étude de la surface des échantillons a été effectuée afin de s'assurer d'inclure le moins de charges d'état d'interface possible. En effet, après la croissance des couches, de nombreuses espèces sont présentes en surface des échantillons, causant la formation de pièges lorsque le diélectrique est déposé. De plus, de nombreuses liaisons restent pendantes en fin de croissance, ce qui signifie qu'aucun atome (hydrogène ou oxygène) ne vient terminer la couche. Ces liaisons pendantes sont aussi une cause de formation de pièges à l'interface diamant/diélectrique.

Le nettoyage des échantillons avant la réalisation d'un procédé de fabrication MIS est donc primordial pour assurer le fonctionnement et les performances des composants fabriqués.

Pour la même raison, il est également important de combler les liaisons pendantes qui peuvent subsister à la surface du diamant. Il est nécessaire d'avoir le plus de liaisons C-O à cette interface pour éviter la formation de pièges [Teraji09].

#### IV.2.1.a. Nettoyage des échantillons

Une fois la croissance des échantillons réalisée, leur surface est nettoyée chimiquement afin d'obtenir une surface la moins contaminée possible. La succession d'étapes utilisée est la suivante :

- Solvants à température ambiante (ultrasons 5 min) :
  - Xylène
  - Acétone
  - Eau déminéralisée (EDI)
- Mélange d'acides
  - Piranha ( $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$  30%) (2 min)
  - HF 5% (30 s) + rinçage EDI (2 min)
  - HF 50% /  $\text{HNO}_3$  69.5% (1/1) (2 min)
  - $\text{HNO}_3$  69.5% / HCl 37% (1/3) (2 min)
  - HCl dilué (1/5) (2min)
  - Rinçage EDI

Une série de mesures de spectrométrie photoélectronique X (*X-Ray Photoelectron spectroscopy* ou XPS) a été réalisée sur les échantillons au laboratoire CIRIMAT pour évaluer l'impact de ce nettoyage.

Les résultats des premières mesures avant nettoyage des échantillons sont présentés à la Figure IV.10. Sur les deux échantillons, des quantités non négligeables (entre 0,18 et 5,72%) d'éléments contaminants comme du silicium (0,9% pour MIS<sub>P</sub> et 5,72% pour MIS<sub>N</sub>) sont présents en surface de l'échantillon. On peut également remarquer la présence de molybdène, d'oxyde de cuivre et de traces de calcium sur l'échantillon MIS<sub>P</sub>.

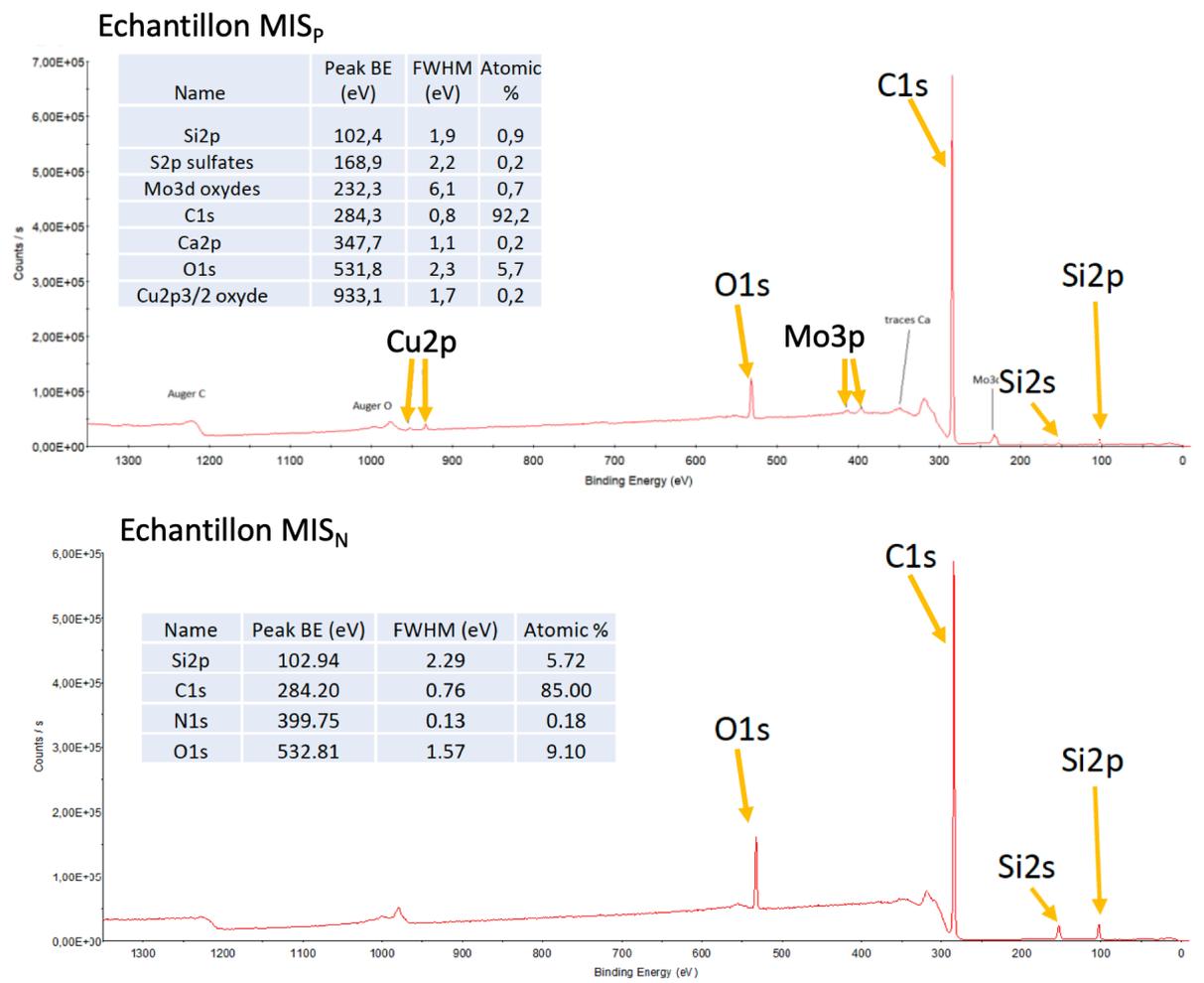


Figure IV.10 Mesures XPS réalisées avant nettoyage des échantillons

Après nettoyage cependant, on peut voir sur la Figure IV.11 que les espèces présentes en surface sont le carbone en grande majorité et l'oxygène. On peut également voir des traces de chlore sur l'échantillon MIS<sub>N</sub> probablement dû à un résidu de nettoyage (HCl), ce qui montre l'importance de bien rincer l'échantillon en fin de nettoyage. Il apparaît que ce nettoyage chimique est efficace pour décontaminer la surface des échantillons.

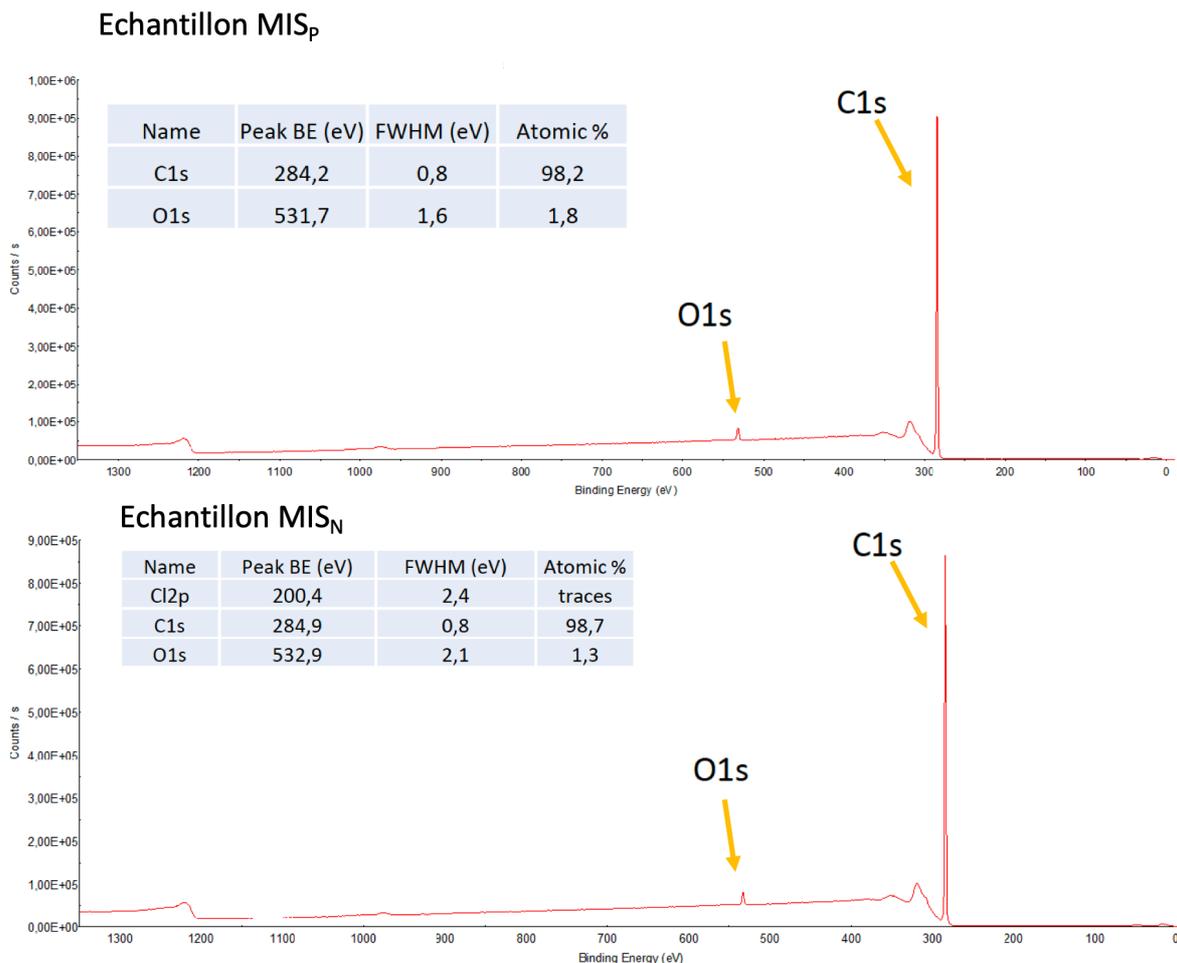


Figure IV.11 Mesures XPS réalisées après nettoyage des échantillons

### IV.2.1.b. Le traitement à l'UV Ozone

Le traitement par UV Ozone est une technique efficace pour nettoyer facilement les surfaces et enlever les contaminations organiques [Vig76].

Sur diamant, le traitement par UV Ozone peut aussi servir à changer la terminaison de la couche. En effet, l'ozone activé par la lumière UV va réagir avec le carbone en surface des couches pour former une terminaison oxygène. Le taux d'oxygène présent en surface va donc faire varier l'affinité électronique de la couche, et donc sa conductivité [Riedel04] [Sakai03] [Teraji09].

Un traitement à l'UV Ozone a été réalisé sur les deux échantillons précédemment présentés. L'ozone est activé par lumière UV à 253,7nm et les échantillons ont été exposés pendant 15 minutes. Des mesures XPS ont permis de vérifier que le nombre de liaisons C-O ou C=O en surface augmente dans les deux cas (Figure IV.12). En ce qui concerne l'échantillon MIS<sub>P</sub>, une augmentation de 166% a été mesurée. Pour l'échantillon MIS<sub>N</sub>, une augmentation de 345% a été observée. Le traitement ozone permet donc bien de modifier la surface du diamant afin d'augmenter le taux de liaisons oxygène présentes sur cette surface.

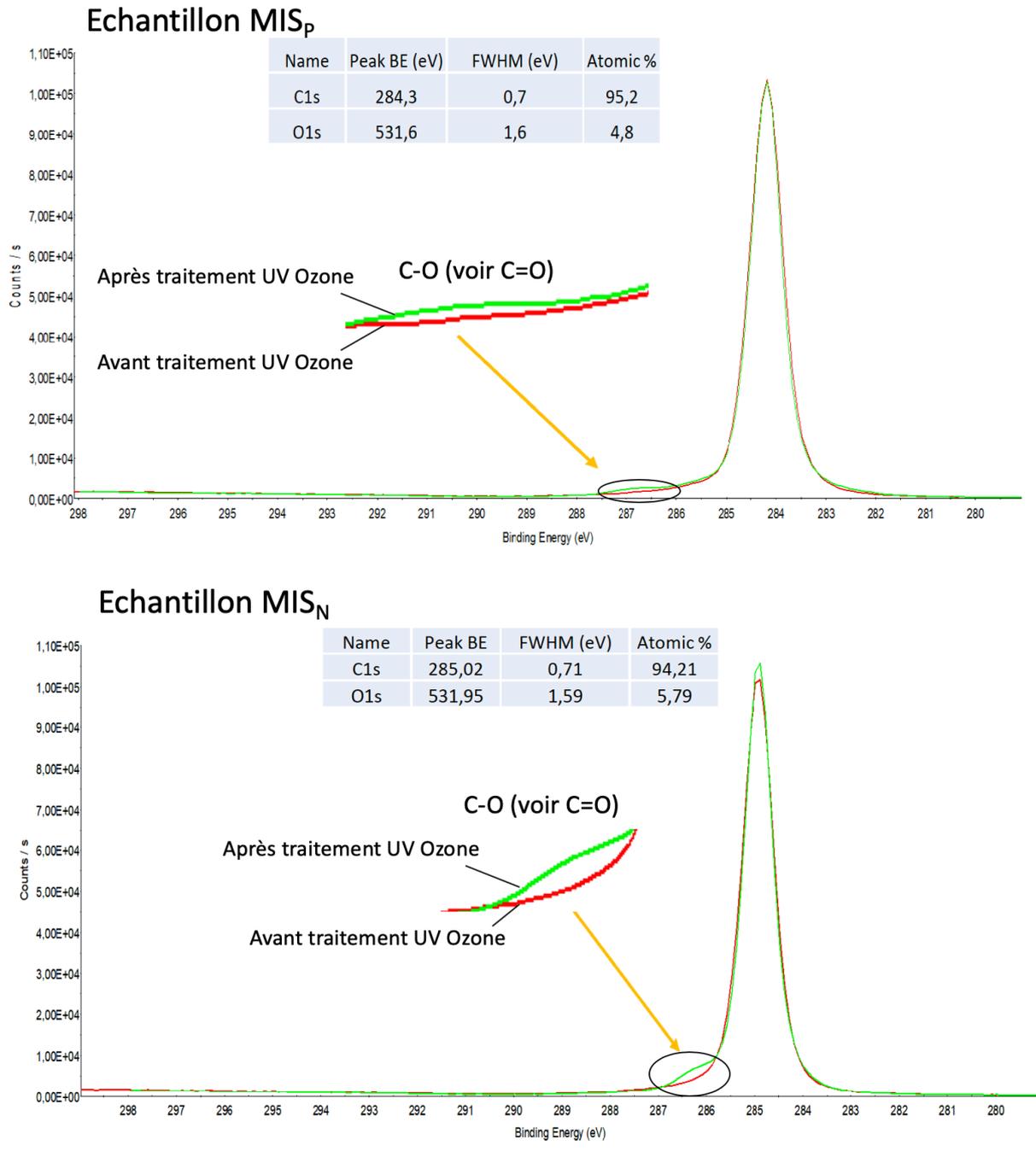


Figure IV.12 Mesures XPS réalisées après traitement à l'UV Ozone

## IV.2.2 Choix du diélectrique utilisé pour la fabrication des capacités MIS

Les diélectriques envisagés pour cette étude sont le SiO<sub>2</sub> déposé par ICPECVD et le Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> déposé par LPCVD. En effet, ces deux dépôts étant maîtrisés au laboratoire, il est intéressant de les utiliser pour la fabrication de ces capacités MIS.

Deux critères ont alors été définis afin de choisir le diélectrique qui allait être testé pour la réalisation de ces premières capacités MIS. Un premier facteur de mérite a été défini afin

d'étudier les propriétés physiques des diélectriques, puis un critère de faisabilité nous a permis de juger de la facilité de réalisation des différents procédés.

Le facteur de mérite défini ici prend en compte les propriétés physiques théoriques des deux diélectriques envisagés. Il est présenté à l'Équation IV.30.

$$FM = \frac{\epsilon_{diel} E_{CR}}{|V_{th1}|} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$$

Équation IV.30

Avec  $\epsilon_{diel}$  la constante diélectrique qui vaut 4,1 pour le SiO<sub>2</sub> et 7,25 pour le Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>,  $E_{CR}$  le champ critique du diélectrique fixé à 9MV/cm pour le SiO<sub>2</sub> [Wei17] et 6,7MV/cm pour le Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et  $V_{th1}$  la tension de seuil réelle à l'ordre 1 calculée à partir de l'Équation IV.16.

On calcule alors pour les deux diélectriques à 300K et 600K :

- $FM_{SiO_2\ 300K} = 8,9 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$ ;  $FM_{SiO_2\ 600K} = 9,7 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$
- $FM_{Si_3N_4\ 300K} = 1,6 \times 10^7 \text{ cm}^{-1}$ ;  $FM_{Si_3N_4\ 600K} = 1,8 \times 10^7 \text{ cm}^{-1}$

D'après ce critère le diélectrique à privilégier est le Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

Cependant, même s'il est théoriquement meilleur, il est important de prendre également en compte la faisabilité pratique de la réalisation de capacités MIS avec ce diélectrique. Un critère de faisabilité a donc été défini (Équation IV.31).

$$CF = \frac{1}{l \cdot l_0}$$

Équation IV.31

Avec  $l$  le nombre de photolithographies à réaliser lors du procédé de fabrication et  $l_0$  le nombre d'étapes de *lift-off* nécessaires. En effet ce sont ces étapes qui impliquent le plus de problèmes lors des procédés de fabrication malgré toutes les optimisations réalisées. Moins il y aura de photolithographies et de *lift-off* à réaliser, moins il y aura de risque de contamination des surfaces (résidus de résine par exemple) et plus le procédé aura de chances de réussir.

On calcule alors pour les deux diélectriques :

- $CF_{SiO_2} = 0,125$  ( $l = 4$  et  $l_0 = 2$ )
- $CF_{Si_3N_4} = 0,33$  ( $l = 3$  et  $l_0 = 1$ )

D'après ce critère, le diélectrique à privilégier est également le Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. C'est donc celui-ci qui a été choisi pour la suite.

Le dimensionnement de l'épaisseur de la couche à déposer a été optimisé en calculant la variation de la capacité et de la tension de claquage théorique du diélectrique avec l'épaisseur de la couche. Les courbes sont présentées à la Figure IV.13. En effet pour obtenir des valeurs

de capacités mesurables tout en maximisant la tension de claquage de la couche diélectrique, il est nécessaire de faire un compromis. Une épaisseur de 30nm a donc été choisie.

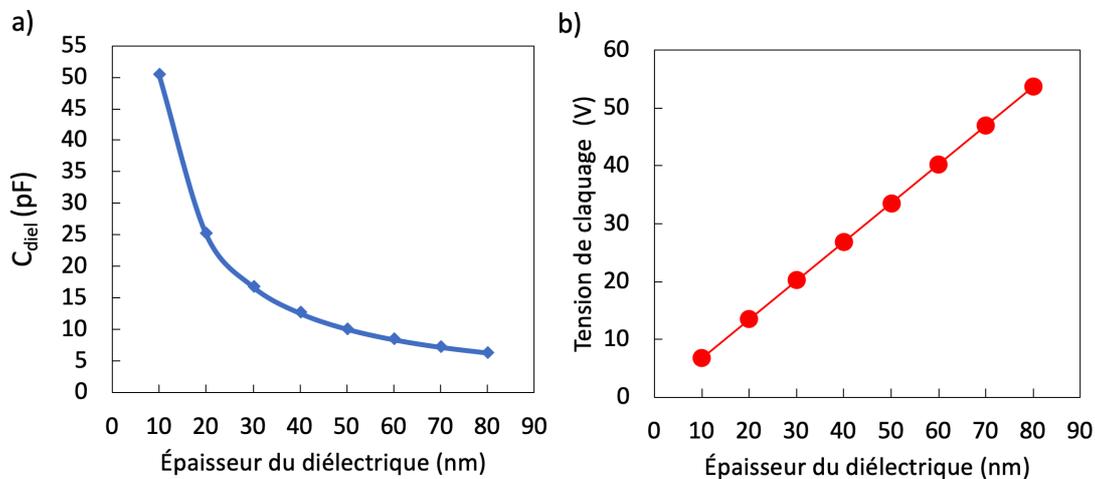


Figure IV.13 a) Capacité du diélectrique de constante diélectrique calculée en fonction de son épaisseur pour une capacité de  $100\mu\text{m}$  de diamètre à température ambiante ( $\epsilon_{\text{diel}} = 7,25$ ) b) Tension de claquage du diélectrique en fonction de son épaisseur à température ambiante ( $E_{\text{CR}} = 6,7 \text{ MV/cm}$ )

### IV.2.3 Procédé de microfabrication des capacités MIS

- Procédé de microfabrication des capacités MIS pseudo-verticales (MIS<sub>P</sub>) :

Après nettoyage et traitement de surface à l'UV Ozone de l'échantillon, un dépôt LPCVD (*Low Pressure Chemical Vapour Deposition*) à  $770^\circ\text{C}$  de 30nm de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  a été réalisé en utilisant des rampes de montée et de descente en température optimisées. L'échantillon a été enfourné à  $300^\circ\text{C}$  et la montée en température s'est faite progressivement pendant l'établissement du vide afin d'éviter la présence d'oxygène à haute température. En effet, au-dessus de  $700^\circ\text{C}$  et en présence d'oxygène, le diamant réagit pour former du  $\text{CO}_2$ . La descente en température s'est également faite progressivement jusqu'à  $400^\circ\text{C}$  par sécurité. La procédure totale a duré environ cinq heures.

Un dépôt de 700nm d'aluminium a été réalisé directement après la sortie du bâti de dépôt de diélectrique par évaporation afin de protéger cette couche de diélectrique et d'éviter sa contamination.

Une première photolithographie a été réalisée avec une résine positive afin de protéger le carré central de l'échantillon. L'aluminium non protégé a ensuite été gravé chimiquement (bain de 80%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 5%  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 5%  $\text{HNO}_3$ , 10% EDI).

L'aluminium restant a servi de masque de gravure RIE pour la couche de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ( $\text{CF}_4$ , 40W pendant 30 secondes) suivi du diamant de type P<sup>-</sup> (recette développée par [Thion12], voir chapitre 1), afin d'atteindre la couche P<sup>+</sup>. Une deuxième photolithographie avec de la résine positive a permis de définir les contacts de grille et une gravure chimique a enlevé l'aluminium autour de ces contacts (bain de 80%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 5%  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 5%  $\text{HNO}_3$ , 10% EDI). Une mesure

I(V) à cette étape a montré qu'une fine couche de diamant de type P<sup>-</sup> semblait toujours être présente dans la zone gravée due à un arrêt inopiné du bâti de gravure. Il a donc été nécessaire de refaire une étape de gravure RIE afin d'atteindre la zone P<sup>+</sup> et y déposer les contacts ohmiques. Cette gravure RIE a également gravé le Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et une partie du diamant de type P<sup>-</sup> qui n'étaient plus protégés par l'aluminium. Ceci a donc isolé les capacités MIS (Figure IV.14.f).

Enfin, une dernière étape de photolithographie avec de la résine négative a été réalisée pour définir le contact ohmique (en y incluant un motif de cTLM afin de pouvoir caractériser ces contacts par la suite) sur la couche P<sup>+</sup>. Un empilement de Ti/Pt/Au (50/50/500nm) a été déposé par évaporation et un *lift-off* a été réalisé. Ces contacts ont été recuits à 450°C pendant une heure sous atmosphère azote pour permettre la formation du contact ohmique. La température de recuit habituelle de 500°C a été abaissée à 450°C afin de limiter son impact sur la couche d'aluminium. Les schémas en coupe de chacune de ces étapes peuvent être observés à la Figure IV.14.

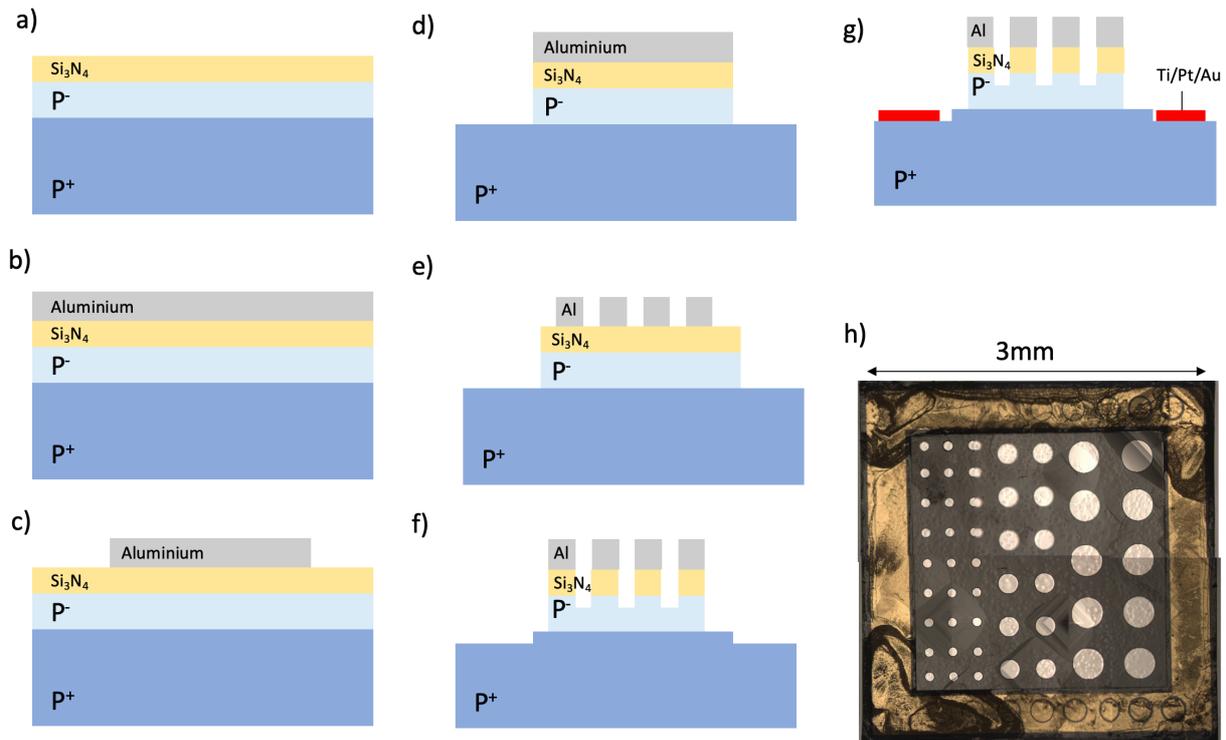


Figure IV.14 Procédé de fabrication des capacités MIS pseudo-verticales sur l'échantillon MIS<sub>p</sub>

a) Dépôt de 30nm de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> par LPCVD b) Dépôt de 500nm d'aluminium par évaporation c) Photolithographie et gravure de l'aluminium d) Gravure plasma du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et de la couche P<sup>-</sup> non protégés par l'aluminium e) Gravure de l'aluminium pour définir les contacts de grille f) Gravure du diamant pour atteindre la couche P<sup>+</sup>, cette gravure attaque également si Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et une partie de la zone P<sup>-</sup> non protégée par l'aluminium g) Dépôt par évaporation des contacts Ti/Pt/Au (50/50/500nm), lift-off et recuit à 450°C pendant 1h sous N<sub>2</sub> h) Photo de l'échantillon en fin de procédé.

- Procédé de microfabrication des capacités MIS *back-to-back* (MIS<sub>N</sub>) :

Après avoir déposé 30nm de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et 700nm d'aluminium de la même manière que pour l'échantillon précédent, une photolithographie avec de la résine positive a permis de définir les différents contacts. L'aluminium non protégé a alors été gravé par voie humide (bain de 80%

H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 5% CH<sub>3</sub>COOH, 5% HNO<sub>3</sub>, 10% EDI). Des schémas en coupe de l'échantillon aux différentes étapes du procédé peuvent être observés à la Figure IV.15.

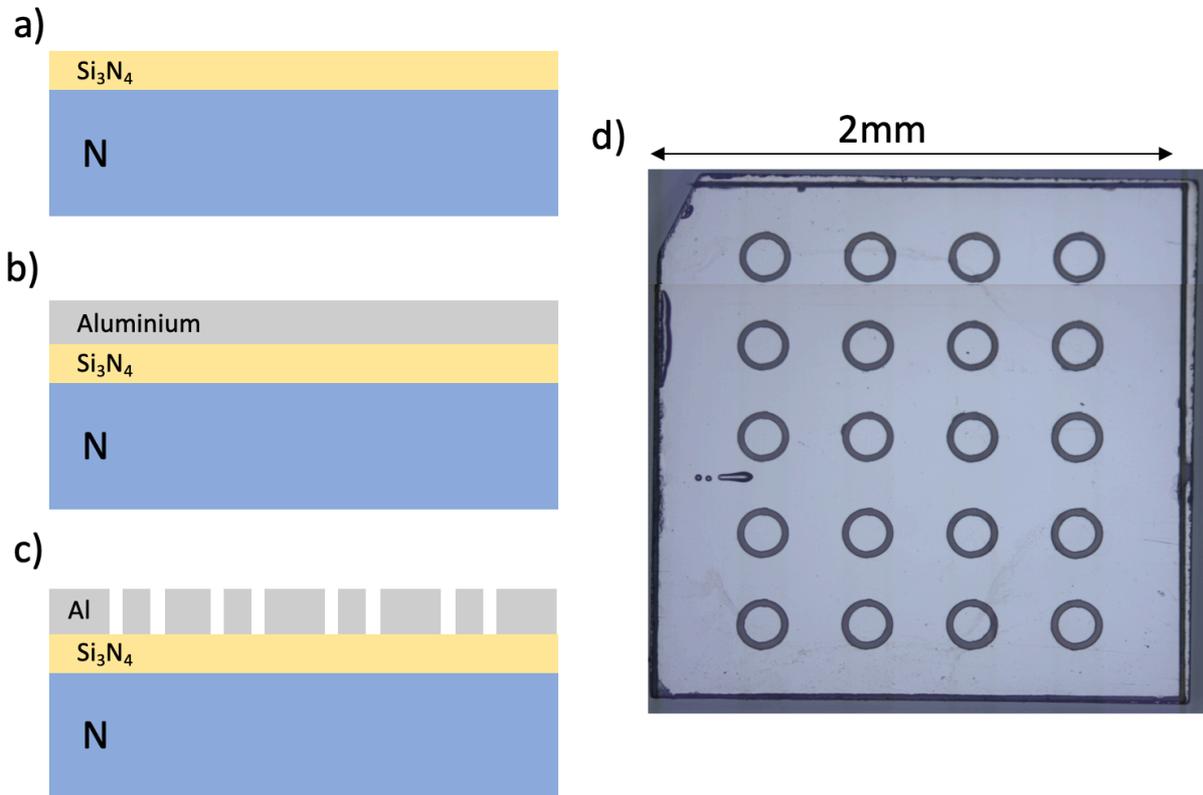


Figure IV.15 Procédé de fabrication des capacités MIS back-to-back sur l'échantillon MIS<sub>N</sub>  
 a) Dépôt de 31nm de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> b) Dépôt par évaporation de 500nm d'aluminium c) Photolithographie et gravure humide de l'aluminium d) Photo de l'échantillon en fin de procédé.

### IV.3 Caractérisations électriques des échantillons

Une fois ces échantillons fabriqués, une caractérisation électrique a été réalisée. Les contacts ohmiques de l'échantillon MIS<sub>p</sub> ont été caractérisés par le biais des motifs de cTLM, et les capacités MIS des deux échantillons ont été caractérisées par des mesures C(V) et I(V).

#### IV.3.1 Caractérisation électrique des contacts ohmiques

Les motifs de cTLM qui ont été inclus au dessin du masque sur le contact ohmique nous permettent de caractériser celui-ci. Des mesures I(V) ont été réalisées par mesures 4 pointes (annexe 5) et les courbes obtenues sont linéaires, indiquant ainsi que le contact fabriqué est bien ohmique. La résistance spécifique de contact extraite à partir de ces mesures vaut  $\rho_c = 1,7 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}^2$ . Cette bonne valeur de résistance spécifique de contact implique qu'il n'y aura pas de chute de potentiel importante sur les mesures C(V) due aux contacts ohmiques réalisés. Cette faible valeur nous confirme également que l'on peut ici se placer dans l'hypothèse où la résistance série est très faible et négligeable. On se reportera donc pour les mesures de C(V) à un modèle à deux éléments.

## IV.3.2 Caractérisation électrique des capacités MIS

### IV.3.2.a. Caractérisation des capacités MIS réalisées sur diamant de type P

Un balayage en fréquence est réalisé à l'aide d'une station sous pointes Signatone CM210 et d'un analyseur d'impédance Agilent 4294a afin de tracer l'évolution du module et de la phase de l'impédance  $Z$  à température ambiante. La Figure IV.16 présente les variations de module et d'argument de l'impédance pour les capacités de  $300\mu\text{m}$  de diamètre présentes sur l'échantillon à une tension de polarisation de  $0\text{V}$  (à l'équilibre), et  $-16\text{V}$  (en régime d'accumulation), pour une amplitude du signal ac de  $30\text{mV}$ . Ces caractéristiques montrent le caractère purement capacitif des structures réalisées sur une large bande de fréquence allant de  $1\text{kHz}$  à  $100\text{kHz}$  puisqu'une phase à  $-90^\circ$  est bien mesurée. Ceci signifie que sur cette gamme de fréquence, la résistance série  $R_S$  associée au modèle à trois éléments présenté à la Figure IV.6 est négligeable. On utilisera donc pour les mesures de capacités le modèle à deux éléments présenté à la Figure IV.7. Cette hypothèse est par ailleurs vérifiée par l'extraction de la résistance série à partir de deux mesures d'impédances réalisées à deux fréquences différentes ( $10\text{kHz}$  et  $100\text{kHz}$ ) et de l'Équation IV.23. On extrait  $R_S = 1\text{k}\Omega$ , ce qui implique une chute de tension aux bornes de cette résistance négligeable devant la tension totale aux bornes de la capacité, confirmant ainsi l'hypothèse qu'il est possible de modéliser ce système par un modèle à deux éléments en parallèle. Au-delà de  $100\text{kHz}$ , cette résistance doit être prise en compte, comme le montre l'augmentation de la phase.

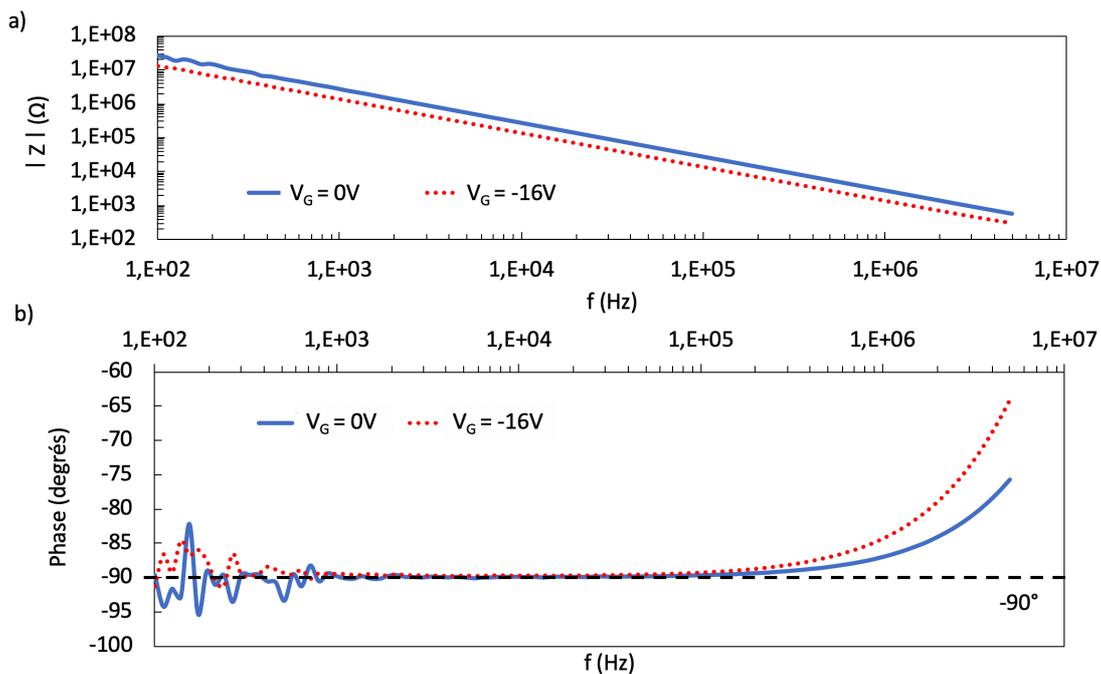


Figure IV.16 a) Module et b) argument de l'impédance mesurée en fonction de la fréquence pour les capacités de  $300\mu\text{m}$  de diamètre de l'échantillon  $\text{MOS}_P$  à température ambiante

Les mesures  $C(V)$  ont ensuite été réalisées pour des tensions de polarisation de  $-15V$  à  $+35V$ , une amplitude du signal ac de  $30mV$  et une rampe de  $0,1V/s$  permettant d'observer l'effet d'hystérésis. Une caractéristique  $C(V)$  à  $10kHz$  d'une capacité de diamètre de  $300\mu m$  à température ambiante est comparée à la Figure IV.17 à la courbe théorique calculée à partir du modèle classique de la capacité MIS idéale pour laquelle la différence de travaux de sortie entre métal et semiconducteur est prise en compte. Cette comparaison met en lumière la présence d'une quantité non négligeable de pièges. Les charges mobiles dans le diélectrique causent l'apparition d'un effet d'hystérésis. Un décalage de la courbe vers les tensions positives apparaît lors du balayage des tensions positives vers négatives, signe de l'injection d'électrons depuis le substrat dans le diélectrique [Thion12]. Les charges fixes et piégées dans le diélectrique provoquent un décalage de la courbe selon l'axe des tensions, et les charges à l'interface entre le diélectrique et le diamant causent un étalement de la courbe par rapport à la courbe théorique.

Différents régimes peuvent être identifiés à l'aide de ces caractéristiques : le régime d'accumulation, le régime de déplétion, et le régime de déplétion profonde. Comme on pouvait s'y attendre, le manque de porteurs minoritaires ne permet pas d'atteindre un régime d'inversion.

Une anomalie est également observable sur cette courbe à environ  $-10V$ . Plusieurs théories sont envisagées pour expliquer la présence de cette anomalie. Comme les différentes capacités ne sont pas complètement isolées par une gravure complète de la couche P, il est possible que cette anomalie corresponde à une capacité parasite due à une extension de la zone de charge d'espace aux structures voisines. Il est également possible que celle-ci soit due aux nombreux pièges présents dans la couche diélectrique et à l'interface diélectrique-diamant.

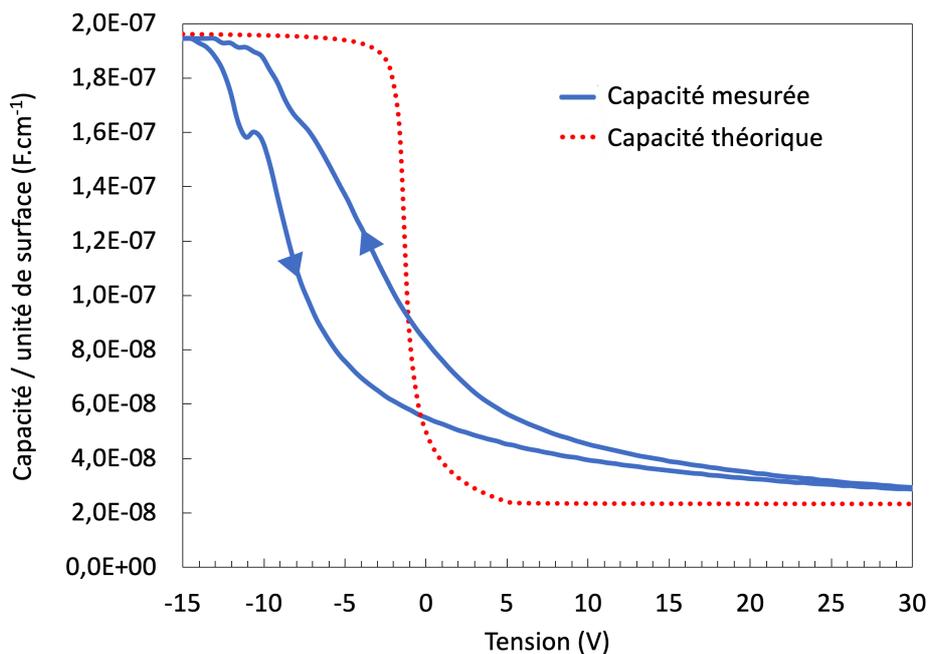


Figure IV.17 Caractéristiques  $C(V)$  mesurées à  $10kHz$  à température ambiante comparées à la courbe théorique pour une capacité de  $300\mu m$  de diamètre.

La comparaison de ces courbes permet également d'extraire des caractéristiques de la couche diélectrique déposée, comme son épaisseur. En effet l'épaisseur de la couche diélectrique, qui est un paramètre incertain, est ajustée pour faire correspondre le  $C_{\max}$  théorique avec le  $C_{\max}$  mesuré. Une épaisseur de diélectrique de 33,5nm est alors extraite, pour une constante diélectrique  $\epsilon_r$  de 7,25 (correspondant à la valeur mesurée au laboratoire pour ce type de dépôt sur des capacités silicium). Cette épaisseur est légèrement plus épaisse que celle mesurée après dépôt sur l'échantillon témoin de silicium (31nm), ce qui est cohérent avec les observations TEM réalisées au chapitre 3. En effet, un dépôt plus important d'oxyde avait été observé sur l'échantillon de diamant par rapport à l'échantillon témoin en silicium. Pour vérifier l'épaisseur réelle de la couche de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , il conviendrait donc de réaliser une lame TEM sur cet échantillon.

Les capacités diélectriques mesurées pour les structures de 100 $\mu\text{m}$ , 200 $\mu\text{m}$  et 300 $\mu\text{m}$  de diamètre valent  $C_{\text{diel}100} = 10,5\text{pF}$ ,  $C_{\text{diel}200} = 50,8\text{ pF}$  et  $C_{\text{diel}300} = 121\text{ pF}$ , valeurs cohérentes avec les valeurs théoriques calculées pour ce dépôt de 33,5nm de diélectrique.

La tension théorique de claquage de la couche diélectrique est calculée à 22,4V pour une épaisseur de 33,5nm, mais dans la pratique il semble que les capacités deviennent extrêmement fuitesuses à partir de 15V à 17V en fonction des capacités. Cela confirme également la présence de défauts dans la couche diélectrique, altérant ses performances.

La réponse en fréquence de la capacité est également étudiée. Pour cela, plusieurs caractéristiques  $C(V)$  mesurées à différentes fréquences pour des capacités de 300 $\mu\text{m}$  de diamètre à température ambiante sont représentées à la Figure IV.18.

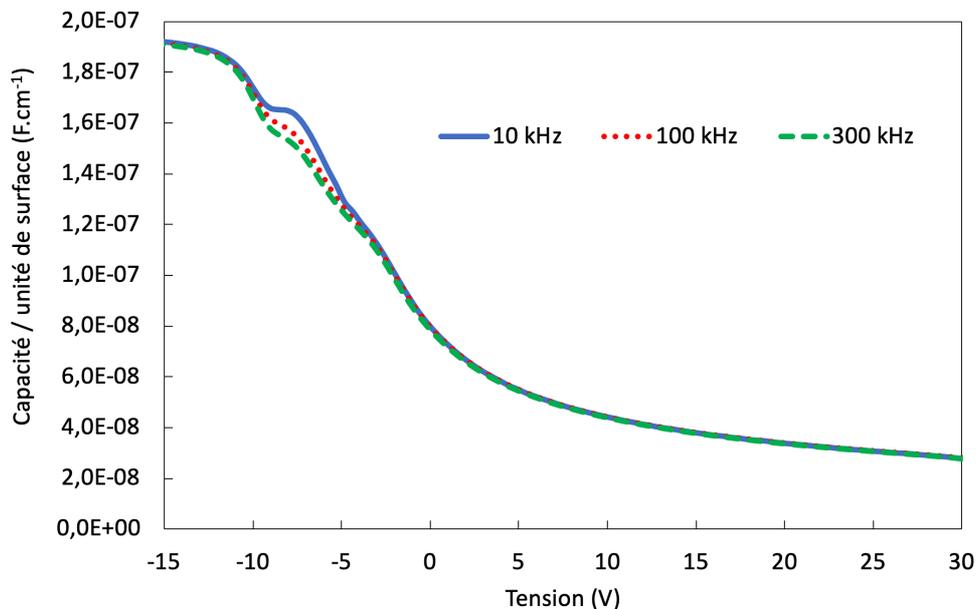


Figure IV.18 Caractéristiques  $C(V)$  des capacités de 300 $\mu\text{m}$  de diamètre pour l'échantillon  $\text{MOS}_p$  à température ambiante en descente à différentes fréquences

Cette étude montre que les capacités sont stables sur toute la gamme de fréquence. Cependant, l'anomalie observée varie en fonction de la fréquence de mesure. Cela pourrait confirmer

l’hypothèse selon laquelle celle-ci est due aux structures alentour. En effet, à haute fréquence, il n’y a pas suffisamment de temps pour dépléter la zone de charge d’espace de ces capacités parasites, expliquant que la capacité diminue avec la fréquence. Cependant, il faudrait le vérifier en polarisant les structures voisines lors des mesures, ce qui nécessite l’ajout de pointes de mesure à la station utilisée actuellement (trois pointes sont nécessaires au minimum pour seulement deux installées).

Une étude en température de la capacité à 10kHz en descente est présentée à la Figure IV.19. Celle-ci montre que la réponse des capacités devient légèrement sensible à la température à partir de 150°C. Au niveau de l’anomalie, la capacité augmente avec la température, ce qui est également cohérent avec les hypothèses énoncées.

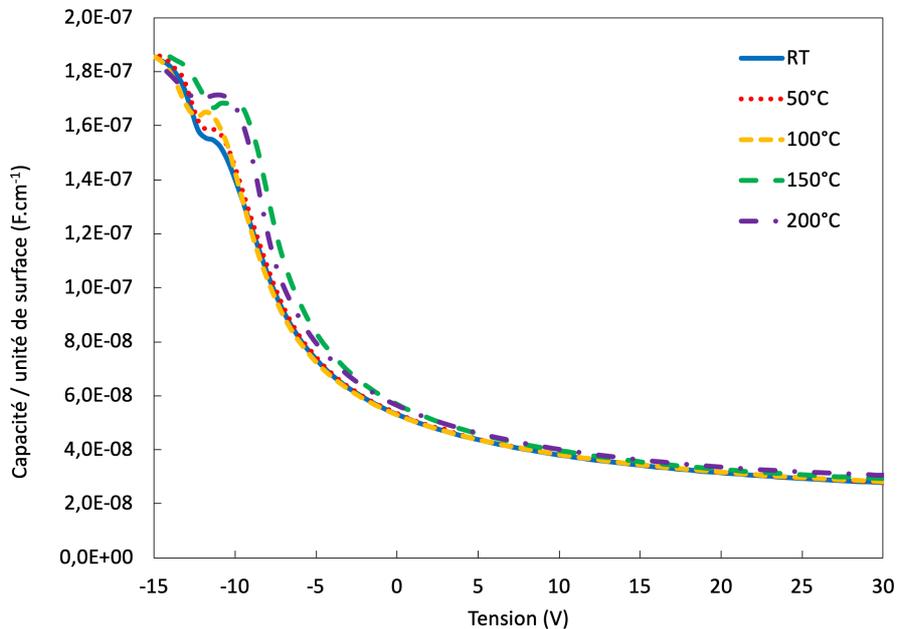


Figure IV.19 Caractéristiques C(V) des capacités de 300µm de diamètre pour l’échantillon MOS<sub>p</sub> à différentes températures en descente à 10kHz

Les variations de  $\frac{1}{C^2} - \frac{1}{C_{diel}^2}$  avec V sont tracées pour une capacité de 300µm de diamètre à température ambiante (Figure IV.20). La tension de bande plate au second ordre est ensuite extraite et vaut  $V_{BP2} = -6,6V$ . Cela correspond au décalage de la tension de seuil dû aux charges présentes dans le diélectrique et à l’interface diélectrique/semiconducteur. A partir de cette valeur, il est possible de calculer la densité de charges fixes dans la couche diélectrique à partir de l’équation suivante [Schroder05] :

$$N_f = \frac{C_{diel}(\phi_{MS} - V_{BP2})}{qS}$$

Équation IV.32

avec  $\phi_{MS} = \phi_M - \phi_{SC}$  la différence de travaux de sortie entre le métal et le semiconducteur qui vaut 3,67 eV. On calcule ici  $N_f = 1,23 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  soit  $3,67 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  pour une épaisseur

de diélectrique de 33,5nm. Cette valeur est très élevée et du même ordre de grandeur que celle obtenue par [Maréchal15] avec une couche d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, confirmant ainsi que de nombreuses charges fixes et piégées sont présentes dans le volume de la couche diélectrique, impliquant un courant de fuite par effet tunnel.

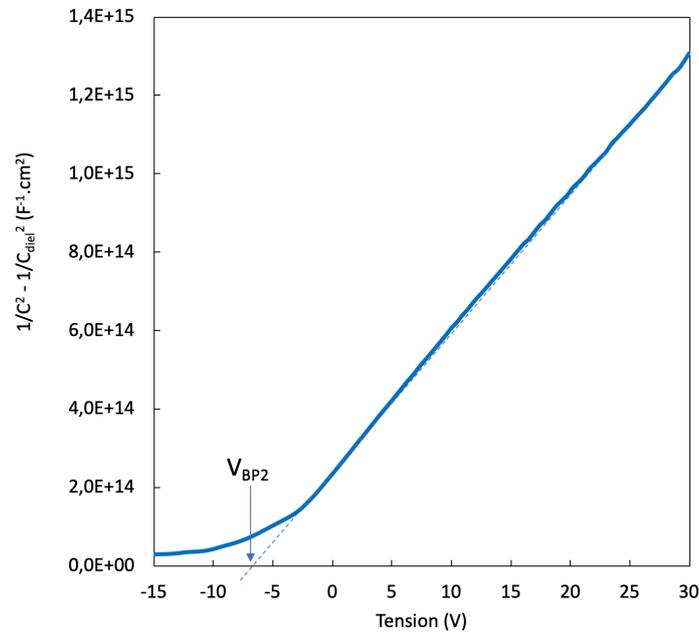


Figure IV.20 Caractéristique  $\frac{1}{C^2} - \frac{1}{C_{diel}^2}$  en fonction de la tension de polarisation pour une capacité de 300 $\mu\text{m}$  de diamètre pour l'échantillon MIS<sub>p</sub> à température ambiante en descente à 10kHz

La méthode de la conductance décrite au paragraphe IV.1.4 est ensuite appliquée pour déterminer la densité de pièges à l'interface  $D_{it}$  pour cet échantillon. La densité de pièges ramenée à l'interface est supérieure à  $10^{14} \text{ cm}^{-2}$ . Cette valeur très élevée indique qu'il y a plus de pièges que de porteurs dans la couche, altérant ainsi fortement les performances des capacités.

Ces pièges peuvent provenir de différentes sources. Les charges fixes et mobiles dans le diélectrique peuvent être dues au procédé de dépôt utilisé. Il est par exemple possible qu'il y ait eu une migration des atomes d'aluminium servant de contact métallique lors du recuit de l'échantillon, ou une contamination durant le dépôt en lui-même. En effet, les rampes de température adaptées qui ont été utilisées impliquent que le temps de dépôt est de plusieurs heures, ce qui augmente la probabilité de contamination. Les pièges à l'interface peuvent correspondre à des espèces contaminantes ou à des liaisons C-H ou pendantes encore présentes après le traitement de surface.

Il semble donc primordial d'améliorer le procédé de fabrication de ces capacités avant d'envisager la fabrication de MOSFET en diamant. Pour cela, plusieurs voies sont à suivre, un traitement de surface adapté pourrait être mis en place pour éviter le changement de bâti entre le traitement et le dépôt du diélectrique de grille, afin de limiter encore davantage les risques

de contamination. Un dépôt d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  par ALD (*Atomic Layer Deposition*) pourrait permettre de déposer un diélectrique avec une constante diélectrique plus élevée afin d'augmenter la capacité de la grille sans effet de fuite. De plus, ce dépôt pourrait également permettre d'étudier la qualité du traitement de surface effectué sur les échantillons avant dépôt de façon plus précise que les analyses XPS réalisées. En effet, même si une forte augmentation de l'oxygène présent en surface avait été observée, il était impossible de quantifier la quantité d'hydrogène restant. La présence de liaison hydrogène en surface change la cinétique de dépôt de l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  par ALD, ce qui permettrait de mener une étude pour connaître le taux de liaisons C-H toujours présentes après ce traitement de surface.

Une injection de porteurs de la couche semiconductrice vers le diélectrique a pu être observée, ce qui favorise notamment les courants de fuite par effet tunnel. Il pourrait alors être envisagé de déposer un autre diélectrique comme barrière afin d'éviter ce phénomène.

Les essais seront menés prochainement au laboratoire.

#### IV.3.2.b. Caractérisation $C(V)$ des capacités MIS réalisées sur diamant de type N

De la même manière que pour l'échantillon  $\text{MIS}_P$ , un balayage en fréquence est réalisé à l'aide d'une station sous pointes Signatone CM210 et d'un analyseur d'impédance Agilent 4294a afin de tracer l'évolution du module et de la phase de l'impédance  $Z$  à température ambiante sur l'échantillon  $\text{MIS}_N$ . La Figure IV.21 montre la variation du module et de la phase de l'impédance mesurée en fonction de la fréquence. Le comportement observé est capacitif sur une gamme de fréquence de 10kHz à 3 Mhz mais une forte résistance série semble parasiter le système puisque la phase ne vaut pas exactement  $-90^\circ$  mais varie entre  $-60^\circ$  et  $-100^\circ$ .

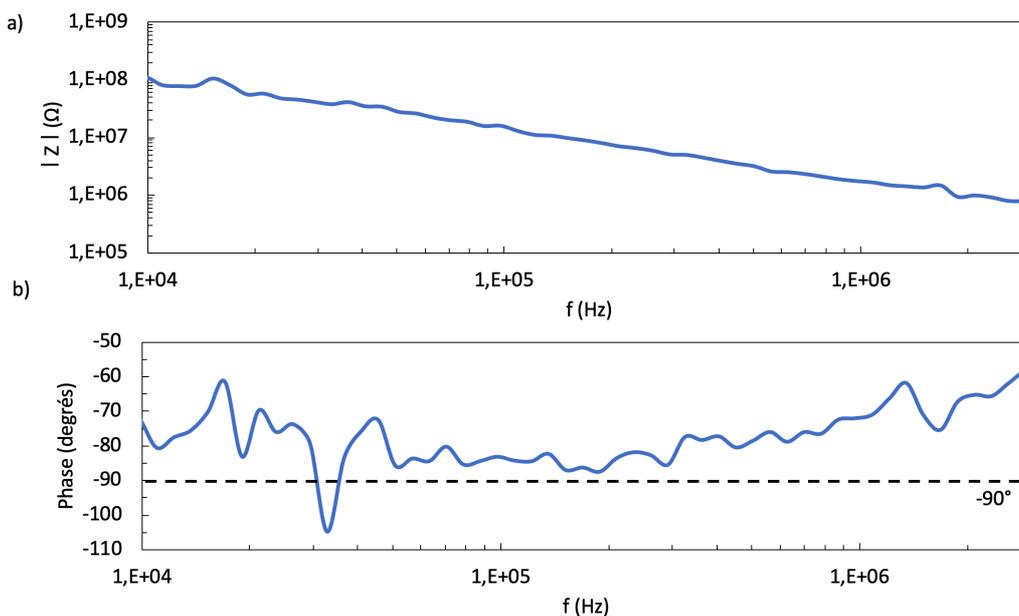


Figure IV.21 a) Module et b) phase de l'impédance mesurée en fonction de la fréquence pour l'échantillon MOSN

Les mesures  $C(V)$  sur l'échantillon  $MIS_N$  ont été réalisées dans la gamme  $-15V$  à  $+15V$  pour une amplitude du signal ac du  $30mV$  et une rampe de  $0,1V/s$  à  $100\text{ kHz}$ ,  $200\text{ kHz}$  et  $1\text{ Mhz}$ . La capacité mesurée vaut  $40fF$ , proche de la limite de détection de quelques femtofarads de l'appareil et celle-ci ne varie pas avec la tension de polarisation. Cette capacité très faible est très éloignée des  $34pF$  théoriques calculés pour  $C_{diel}$ . Cela signifie que la capacité mesurée correspond à une capacité parasite qui n'est pas contrôlée par la tension de polarisation appliquée. Il ne s'agit pas de la capacité de l'air mesurée à quelques femtofarads.

En tenant compte des résistances représentant les fuites pour les deux capacités ainsi que la résistance série, le schéma électrique équivalent de la structure est représenté à la Figure IV.22. Le faible dopage et la forte résistivité des couches N que nous avons étudiées précédemment nous permettent d'envisager une résistance série  $R_S$  très élevée et donc non négligeable.

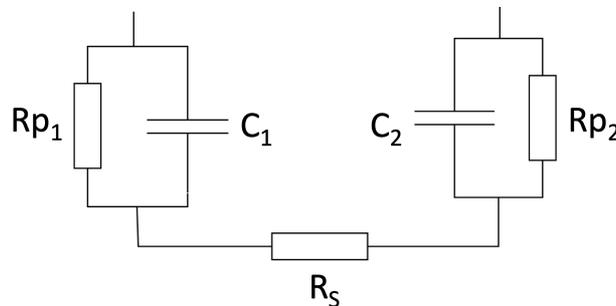


Figure IV.22 Schéma électrique équivalent de la structure  $MIS_N$ .

D'autres investigations sont nécessaires afin de déterminer quel est le chemin de conduction menant à ces mesures de capacités.

#### IV.4 Conclusion

Plusieurs capacités MIS ont été réalisées sur un échantillon de type P et un échantillon de type N, grâce notamment aux techniques de microfabrication décrites au chapitre 2. Une étude des nettoyages et traitement de surface à l'UV Ozone a permis de montrer l'efficacité de ceux-ci quant à l'élimination des espèces contaminantes et à la diminution des liaisons pendantes qui causent des pièges à l'interface entre la couche semiconductrice et la couche diélectrique. Cependant, une étude quantitative de la quantité de liaisons pendantes et de liaisons hydrogène restantes après le traitement de surface est nécessaire.

Le  $Si_3N_4$  a été choisi comme couche diélectrique pour ses propriétés ainsi que pour la maîtrise de son dépôt au laboratoire. L'épaisseur de la couche a été optimisée à  $30nm$  afin de garantir l'obtention de valeurs de capacités mesurables sans trop dégrader la tenue en tension de la couche.

Les mesures  $Z(f)$  et  $C(V)$  réalisées sur l'échantillon  $MIS_P$  ont montré un comportement capacitif et l'établissement des différents régimes d'accumulation, de déplétion et de déplétion profonde. Une capacité en accumulation de  $200nF/cm^2$  a été mesurée en accord avec la théorie pour cette

couche diélectrique. Cependant, une forte densité de pièges limite fortement les performances de cette capacité. Ces défauts induisent une augmentation des courants de fuites par effet tunnel. Une optimisation du procédé de dépôt du diélectrique est encore nécessaire pour limiter la formation de ces pièges à l'interface et pour améliorer la qualité du diélectrique afin de limiter les charges fixes et mobiles dans celui-ci. Des tests avec un dépôt de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  par ALD sont envisagés afin de remplir ces objectifs et de pouvoir caractériser plus précisément le traitement de surface du diamant avant dépôt de la couche diélectrique. Le dépôt d'un autre diélectrique agissant comme barrière pour éviter l'injection de porteurs dans la couche diélectrique servant de grille est également envisagé.

Les mesures sur l'échantillon  $\text{MOS}_\text{N}$  n'ont pas montré de variation de capacité avec la tension de polarisation et cette capacité, d'une valeur de 40 fF, est très faible. D'autres investigations sont nécessaires pour comprendre le chemin de conduction réellement emprunté lors des mesures réalisées et pour caractériser ces capacités. Les prochaines capacités sur type N devront être réalisées sur des couches plus fortement dopées pour minimiser l'impact de la résistance série.

## Bibliographie du chapitre 4 :

- [Alam11] E. A. Alam, « Développement de briques technologiques pour la réalisation de transistors MIS de puissance en Nitrure de Gallium », 2011.
- [Aubard99] L. Aubard, « Modélisation des Transistors MIS de puissance pour l'électronique de commutation », Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG, 1999.
- [Cooper97] J. Cooper, "Advances in sic mos technology," *Physica Status Solidi (a)*, vol. 162, pp. 305–320, 1997.
- [Goetzberger68] Goetzberger, "Low-temperature hysteresis effects in metal-oxide-silicon capacitors caused by surface-state trapping," *IEEE Transactions on electronic devices*, vol. 12, pp. 1009–1014, 1968.
- [Huang06] W. Huang, T. Khan, et T. Paul Chow, « Comparison of MIS capacitors on n- and p-type GaN », *Journal of Elec Materi*, vol. 35, n° 4, p. 726-732, avr. 2006.
- [Lønnum86] L. F. Lønnum et J. S. Johannessen, « Dual-frequency modified C/V technique », *Electronics Letters*, vol. 22, n° 9, p. 456-457, avr. 1986.
- [Maréchal15] A. Maréchal, « Metal-oxide-semiconductor capacitor for diamond transistor: simulation, fabrication and electrical analysis », thesis, Grenoble Alpes, 2015.
- [Muret14] P. Muret. « Comprehensive characterization of interface and oxide states in metal/oxide/semiconductor capacitors by pulsed mode capacitance and differential isothermal capacitance spectroscopy », *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 2014, 32 (3), 2014.
- [Nicollian82] E. Nicollian and J. Brews, « MIS physics and technology ». *Wiley-Interscience*, 1982.
- [Riedel04] M. Riedel, J. Ristein, et L. Ley, « The impact of ozone on the surface conductivity of single crystal diamond », *Diamond and Related Materials*, vol. 13, p. 746-750, avr. 2004.
- [Sakai03] T. Sakai *et al.*, « Ozone-treated channel diamond field-effect transistors », *Diamond and related materials*, vol. 12, n° 10-11, p. 1971–1975, 2003.
- [Schroder05] D. Schroder « Oxide and Interface Trapped Charges, Oxide Thickness », in *Semiconductor Material and Device Characterization*, John Wiley & Sons, Ltd, 2005, p. 319-387.
- [Teraji09] T. Teraji, Y. Garino, Y. Koide, et T. Ito, « Low-leakage p-type diamond Schottky diodes prepared using vacuum ultraviolet light/ozone treatment », *Journal of Applied Physics*, vol. 105, n° 12, p. 126109, juin 2009.
- [Thion12] F. Thion, « Conception de protections périphériques applicables aux diodes Schottky réalisées sur diamant monocristallin », 2012.

[Vig76] J. Vig et J. LeBus, « UV/ozone cleaning of surfaces », *IEEE Transactions on Parts, hybrids, and packaging*, vol. 12, n° 4, p. 365–370, 1976.

[Wei17] L. Wei, « Etude de l'impact des paramètres de protection périphérique et environnementaux de composants de puissance en carbure de silicium en vue de leur montée en tension », phd, Université de Toulouse, Université Toulouse III - Paul Sabatier, 2017.



## Conclusion générale

Les défis liés à la production, à la gestion et à la mise en forme de l'énergie électrique sont à l'heure actuelle au cœur de nombreux travaux de recherche. Dans l'optique d'améliorer le rendement de la chaîne de conversion de cette énergie, les travaux de l'équipe ISGE du LAAS-CNRS s'intéressent particulièrement aux matériaux à large bande interdite pour la réalisation de composants de puissance à semiconducteurs.

Depuis 2005, plusieurs projets nationaux ont permis d'engager au laboratoire des travaux sur le diamant, semiconducteur à large bande interdite, particulièrement indiqué pour des applications de très forte puissance et pour des températures de fonctionnement élevées.

Dans ce contexte, les travaux de thèse présentés dans ce mémoire se sont concentrés sur le développement et l'optimisation des étapes technologiques permettant la réalisation de composants de puissance MOS sur diamant, dans le cadre du projet ANR MOVeToDIAM visant à développer un MOSFET diamant à canal P et une diode P-TMBS. Les laboratoires GEMaC et LSPM pour la croissance des couches de diamant, le laboratoire Ampère pour la modélisation des structures et l'entreprise IBS pour les implantations ioniques, ainsi que sur la plateforme de caractérisation du LAAS-CNRS et sur la plateforme technologique du LAAS-CNRS, membre du réseau Renatech ont permis de mener à bien ces travaux.

Dans le premier chapitre de ce mémoire, nous avons présenté les propriétés électriques prometteuses du diamant (fortes mobilités de porteurs de  $2200 \text{ cm}^2/\text{V.s}$  pour les électrons et  $2050 \text{ cm}^2/\text{V.s}$  pour les trous, un champ de rupture élevé de  $E_c \sim 10 \text{ MV/cm}$  et une forte conductivité thermique de  $\lambda \sim 20 \text{ W.cm}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) qui en font un candidat sérieux pour remplacer le silicium pour la réalisation de composants à semiconducteurs de très forte puissance.

La taille des échantillons, l'orientation cristalline, la terminaison chimique de surface et les défauts cristallins des couches ont été présentés ainsi que les techniques de dopage in-situ pour le diamant de type P et de type N. Nous avons alors fait apparaître que de nombreux verrous technologiques liés notamment à la petite taille des échantillons ( $2 \times 2 \text{ mm}^2$  à  $3 \times 3 \text{ mm}^2$ ), à la nature du diamant et à la difficulté de doper le diamant de type N sont encore à lever pour permettre la fabrication de composants de puissance performants.

Un état de l'art présentant les techniques de gravure du diamant et particulièrement la gravure par ICP-RIE a été dressé. La technique retenue pour ces travaux consiste à graver le diamant avec une succession d'étapes de gravure à l' $\text{Ar}/\text{O}_2$  et au  $\text{CF}_4/\text{O}_2$ .

Nous avons également montré la difficulté de fabriquer des contacts ohmiques performants sur diamant. Pour le diamant de type P, cette fabrication est maîtrisée mais l'amélioration de la

résistance spécifique de contact est encore nécessaire. Pour le diamant de type N, aucun contact ohmique n'a été présenté à ce jour dans la littérature. Cela reste donc un verrou majeur.

Les progrès de ces dernières années ont tout de même permis la fabrication de certains composants en diamant comme des diodes PN et des capacités MIS. Pour autant, il reste de nombreuses optimisations à réaliser pour améliorer ces structures et pouvoir les intégrer dans des systèmes de puissance.

Le deuxième chapitre s'est focalisé sur l'amélioration des techniques de lithographie utilisées au laboratoire sur de petits échantillons. En effet, les techniques classiques comme le dépôt de résine par *spin-coating* et l'insolation avec masque physique limitent fortement la surface utile de l'échantillon ainsi que la résolution minimale atteignable. Ainsi, environ 50% de la surface de l'échantillon pouvait jusqu'à présent être inutilisable à cause des effets de bords causés par le dépôt de résine par *spin-coating* et une résolution minimale d'insolation d'environ  $5\mu\text{m}$  était envisageable.

L'optimisation de la photolithographie sur diamant CVD a donc tout d'abord concerné ces deux étapes. Nous avons tout d'abord opté pour le dépôt de résine par *spray-coater*, c'est-à-dire par pulvérisation de microgouttelettes de résine. Cette technique déjà existante au laboratoire pour la résine positive AZ4999 a été adaptée pour permettre le dépôt d'une résine photosensible négative, la NLOF 2035 diluée dans de l'acétone, afin de pouvoir obtenir des flancs inversés nécessaires à l'utilisation de la technique du *lift-off* pour les dépôts métalliques.

Nous avons ensuite mis au point l'insolation de ces résines par écriture directe par faisceau laser. Les influences des différents recuits et de la modulation électrique du laser sur la largeur des flancs inversés pour la résine négative NLOF 2035 modifiée ont été étudiées.

Les optimisations des techniques de dépôt de résine par *spray-coater* et d'insolation par écriture directe par faisceau laser nous permettent d'utiliser la totalité de la surface de l'échantillon et d'atteindre des résolutions de l'ordre de  $1\mu\text{m}$ . Les différentes études effectuées ont permis d'établir des protocoles précis pour la lithographie sur petits échantillons en fonction des différents types de motifs à réaliser.

La troisième partie de ce mémoire a concerné la fabrication de contacts ohmiques sur diamant de type P et de type N.

Pour ce faire, deux types de motifs de tests, les TLM droits, déjà réalisés auparavant, et les TLM circulaires développés grâce aux nouvelles techniques de lithographie ont été fabriqués et comparés. Sur les échantillons de type P, des résistances spécifiques de contacts d'environ  $3 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}^2$  pour les motifs de TLM droits et de  $6 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}^2$  pour les motifs de cTLM ont été obtenues. Nous avons également montré que, pour notre procédé de fabrication, une augmentation de  $500^\circ\text{C}$  à  $600^\circ\text{C}$  de la température de recuit n'améliore pas significativement

les contacts formés et qu'un recuit à 500°C pendant une heure est suffisant. L'utilisation des motifs de TLM circulaire a été validée puisque les ordres de grandeur des valeurs calculées, aux erreurs de mesure près, sont équivalentes pour les deux types motifs TLM. Cependant, les valeurs plutôt élevées des résistances spécifiques mesurées indiquent qu'il est encore nécessaire d'apporter des optimisations au procédé de fabrication des motifs de test, notamment en ce qui concerne les motifs de TLM droits.

En ce qui concerne les échantillons de type N, les contacts ont été fabriqués sur des échantillons pour lesquels différentes techniques de surdopage par implantation ionique avaient été testées. Le surdopage par PIII a permis d'obtenir des caractéristiques courant/tension mesurées linéaires, représentatives de contacts ohmiques. Une étude TEM et EDX a montré la présence d'une couche de graphite conductrice expliquant ces résultats. D'autres investigations devront être réalisées pour comprendre comment et à quelle étape du procédé s'est formée cette couche de graphite. Différentes doses d'implantation par PIII devront également être testées pour tenter de contrôler la formation de cette couche. Les contacts obtenus sur les autres échantillons sont de type Schottky, indiquant que même un fort dopage des couches (proche de la transition métallique) ne suffit pas à garantir l'ohmicité des contacts. Cela est peut-être dû au fort taux de compensation des atomes dopants dans ces couches.

Dans la dernière partie de ces travaux, nous avons présenté une description détaillée du procédé de fabrication de capacités MIS sur deux échantillons de diamant prenant en compte toutes les optimisations précédentes. Une étude XPS de la surface des échantillons avant et après nettoyage chimique et traitement de surface à l'UV Ozone a permis de montrer l'efficacité de ces procédés. Nous avons en effet éliminé l'intégralité des espèces contaminantes présentes à la surface des échantillons et augmenté la proportion d'oxygène en surface de 166% à 345% sur les deux échantillons.

Le  $\text{Si}_3\text{N}_4$  a été choisi comme couche diélectrique pour ses propriétés physiques et électriques ainsi que pour la maîtrise de son dépôt au laboratoire. L'épaisseur de la couche a été optimisée à 30nm afin de garantir l'obtention de valeurs de capacités mesurables sans trop dégrader la tenue en tension de la couche.

La caractérisation électrique des structures MIS a montré que les variations du module et de la phase de l'impédance en fonction de la fréquence présentent un comportement capacitif. Ces mesures combinées à l'extraction de la résistance série due à la couche P ( $R_S = 1\text{k}\Omega$ ) ont permis de montrer que son influence est négligeable. Nous avons donc utilisé un modèle simple à deux éléments d'une résistance et d'une capacité en parallèle. Les mesures  $C(V)$  réalisées sur cet échantillon ont montré l'établissement des différents régimes d'accumulation, de déplétion et de déplétion profonde. Cependant, une densité très élevée de pièges à l'interface calculée à  $D_{it} > 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  et de charges mobiles dans l'oxyde ( $N_f = 1,23 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ ) a été extraite des mesures réalisées. Un tel taux de pièges dans un composant MOS limite fortement ses

performances puisqu'il favorise l'apparition de courants de fuite par effet tunnel. Il est donc nécessaire d'améliorer le procédé de traitement de la surface du diamant et du dépôt du diélectrique. Pour cela, le diélectrique  $\text{Al}_2\text{O}_3$  déposé par ALD, sera prochainement testé. Cela nous permettra notamment de traiter la surface du diamant *in-situ* avant le dépôt du diélectrique et de quantifier son efficacité. Le dépôt d'un diélectrique supplémentaire agissant comme barrière pourrait également être envisagé afin d'éviter l'injection de porteurs de la couche semiconductrice vers le diélectrique de grille, comme cela a pu être observé.

Les résultats obtenus dans ces travaux de thèse permettent d'envisager au LAAS-CNRS la réalisation d'un premier démonstrateur de type diode P-TMBS.

Cependant, les procédés de fabrication devront être encore améliorés. Le dépôt de diélectrique devra être mieux contrôlé et sa gravure optimisée. Il est également nécessaire d'optimiser la recette de gravure du diamant pour l'adapter à une gravure profonde de tranchées avec des flancs contrôlés et sans phénomène de surgravure aux pieds des flancs. Une méthode de gravure sans masque métallique pourrait également être envisagée afin de simplifier ce procédé et d'améliorer la résolution.

Les contacts ohmiques sur diamant de type N constituent encore un verrou majeur de la filière diamant. Des essais sont actuellement en cours et devront être poursuivis sur la fabrication de ces contacts sur les échantillons (100) microstructurés développés par le GEMaC et présentés au premier chapitre.

Les contacts ohmiques sur diamant de type P devront également être encore améliorés. Une étude de la résistance spécifique de contact en fonction du dopage des couches peut être envisagée.

En ce qui concerne les capacités MIS, le dépôt de diélectrique devra également être optimisé afin de limiter la densité d'états de surface et de pièges dans cette couche pour éviter les courants de fuite. Une étude quantitative du traitement de surface devra aussi être envisagée.

## Annexes

## Annexe 1. Synthèse du diamant

Afin que le diamant soit compétitif par rapport à d'autres matériaux comme le SiC ou le GaN, il est primordial de pouvoir obtenir des couches de diamant intrinsèques ou dopées de haute qualité électronique.

Différentes méthodes ont été mises en œuvre au cours du temps pour synthétiser et améliorer ces couches.

### Annexe 1.1 Le diamant Haute Pression Haute Température (HPHT)

La synthèse du diamant par Haute Pression Haute Température (HPHT) consiste à convertir le carbone graphite en carbone diamant dans des conditions similaires à celles de la formation du diamant naturel ( $>5$  GPa et  $1500^{\circ}\text{C}$ ) pour lesquelles le diamant est la phase stable du carbone, comme on peut le voir sur le diagramme de phase du diamant présenté à la Figure annexe 1.1 (zone A).

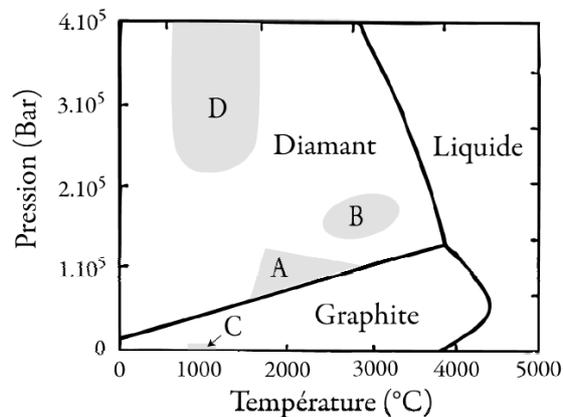


Figure annexe 1.1 Diagramme de phase du carbone d'après [Davis93]

L'énergie d'activation de la transformation solide-solide du graphite au diamant est très élevée. Pour contrer le caractère métastable du graphite à ces conditions de température et de pression, celui-ci est dissout dans un solvant métallique dans lequel il est fortement soluble. Ce solvant est composé de catalyseurs métalliques, des métaux de transition en fusion, comme le cobalt le nickel ou le fer.

Ce procédé permet de faire croître des cristaux de diamant à la surface d'un germe de diamant naturel. C'est ce germe qui leur confère leur limitation en taille, de  $2 \times 2 \text{mm}^2$  à  $8 \times 8 \text{mm}^2$  actuellement. Ces couches sont également très impures, à cause des catalyseurs métalliques utilisés et de la grande quantité d'azote utilisé pendant la croissance. Ils ne sont donc pas utilisables pour l'électronique de puissance.

Afin de se passer de catalyseur métallique sans augmenter fortement la pression et la température (zones B et D de la Figure annexe 1.1), il est nécessaire d'utiliser la méthode de synthèse du diamant par CVD (zone C de la Figure annexe 1.1).

## Annexe 1.2 Le diamant CVD

Ces méthodes de croissance sont remarquables car elles interviennent hors de la zone de stabilité du diamant. Il en existe plusieurs sortes (HFCVD, dépôt par torche, PACVD...) qui sont explicitées dans l'ouvrage « *Diamond chemical vapor deposition* » de Liu et Dandy.

Nous allons nous intéresser plus particulièrement à la méthode par MPCVD (*Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition*), technique choisie pour la majorité des couches utilisées en électronique de puissance.

La croissance repose sur le dépôt d'atomes de carbone issus de la dissociation de gaz carbonés précurseurs ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ , ...). L'activation du plasma (phase gazeuse) se fait ici par micro-onde à une fréquence qui vaut généralement 2,45Ghz. La température du substrat est fixée entre 800°C et 1100°C et la pression peut varier entre 10 torr et 100 torr. Dans ces conditions, la forme stable du carbone est le graphite, et la proportion de carbone non-diamant déposée est donc beaucoup plus importante. La forte concentration d'hydrogène dans le bâti permet cependant de graver sélectivement les phases graphitiques et amorphes et de garder seulement le carbone diamant.

D'autres paramètres que la température et la pression entrent en jeu dans la cinétique de croissance et la qualité du diamant MPCVD. Les concentrations partielles des différentes espèces introduites dans le plasma, la densité de celui-ci, l'orientation cristalline du substrat ont également un impact.

La Figure annexe 1.2 présente une photographie d'un échantillon d'une épaisseur de 40 $\mu\text{m}$  déposé sur un substrat de croissance d'une épaisseur de 1,5mm et d'une surface de 3x3mm<sup>2</sup>, synthétisé au LSPM (Villetanneuse, France).

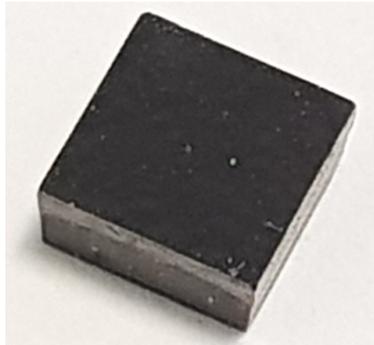


Figure annexe 1.2 Photo d'un échantillon de 3x3x1,5mm<sup>3</sup> fabriqué par MPCVD au LSPM (Villetanneuse, France).

L'amélioration de la croissance de diamant par homoépitaxie repose sur le perfectionnement des procédés de fabrication de diamant HPHT pour augmenter la taille des substrats, ainsi que par le développement de la croissance horizontale du diamant, qui permettrait d'augmenter la surface finale à partir d'un petit substrat.

## Annexe 2. Propriétés électroniques des couches de diamant MPCVD

### Annexe 2.1 Largeur de la bande interdite

Les propriétés électroniques d'un matériau semiconducteur sont déterminées par sa bande interdite ainsi que ces bandes de conduction et de valence. Les résultats expérimentaux montrent que la bande interdite de la plupart des semiconducteurs diminue avec l'augmentation de la température.

Le diamant a une bande interdite indirecte dont la dépendance avec la température peut être modélisée par l'équation semi-empirique de Varshni :

$$E_g(T) = E_g(300K) + \alpha \frac{300^2}{\beta + 300} - \alpha \frac{T^2}{\beta + T}$$

Équation annexe 2.1

En utilisant les données expérimentales de [Clark64], il est possible d'évaluer les valeurs des paramètres  $\alpha$  et  $\beta$  :

Tableau annexe 2.1 Paramètres utilisés pour calculer la variation de la largeur de la bande interdite du diamant avec la température.

	$E_g(300K)$	$\alpha$	$\beta$
Valeur	5,46	1,01007	3,95198x10 <sup>6</sup>
Unité	eV	eV.K <sup>-1</sup>	K

La Figure annexe 2.1 présente donc la variation de la largeur de la bande interdite du diamant avec la température.

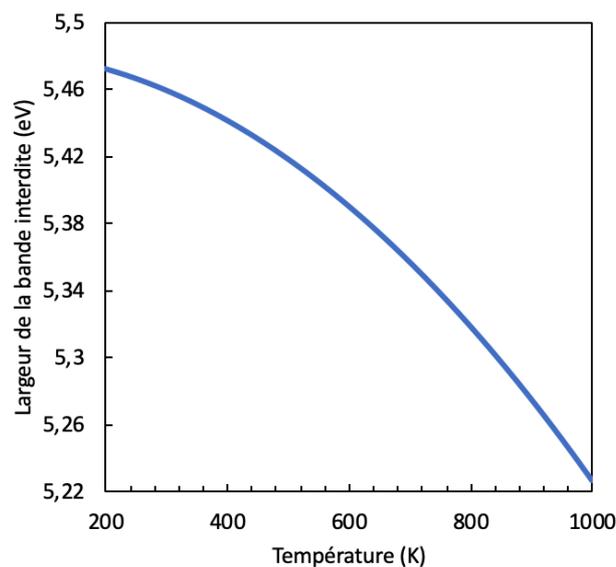


Figure annexe 2.1 Largeur de la bande interdite  $E_g$  en fonction de la température.

## Annexe 2.2 Densités d'états du diamant et concentration intrinsèque de porteurs

La densité d'état de la bande de conduction est donnée par :

$$N_c = \frac{2(2\pi kT m_e^*)^{3/2}}{h^3}$$

Équation annexe 2.2

Avec  $k$  la constante de Boltzmann et  $h$  la constante de Planck et  $m_e^*$  la masse effective d'un électron qui peut être exprimée par :

$$m_e^* = \left[ M_C (m_{//} m_0)^{1/2} (m_{\perp} m_0) \right]^{2/3}$$

Équation annexe 2.3

Où  $M_C = 6$  correspond au nombre de minimums sur la bande de conduction,  $m_0$  est la masse d'un électron libre,  $m_{//} m_0$  la masse effective longitudinale d'un électron et  $m_{\perp} m_0$  sa masse effective transversale.

De la même manière, la densité d'état de la bande de valence est donnée par :

$$N_v = \frac{2(2\pi kT m_h^*)^{3/2}}{h^3}$$

Équation annexe 2.4

Avec  $m_h^*$  la masse effective d'un trou, exprimée par :

$$m_h^* = \left[ (m_{hh} m_0)^{3/2} + (m_{lh} m_0)^{3/2} + (m_{so} m_0)^{3/2} \right]^{2/3}$$

Équation annexe 2.5

Où  $m_{hh} m_0$  est la masse effective d'un trou lourd (heavy hole ou hh) et  $m_{lh} m_0$  est la masse effective d'un trou léger (light hole ou lh).

Les valeurs des différents coefficients permettant de calculer les masses effectives des électrons et des trous sont répertoriées sur le Tableau annexe 2.2. Ces données expérimentales peuvent être mesurées par résonance cyclotron de porteurs excités optiquement dans du diamant ultra-pur, comme pour [Naka13].

Tableau annexe 2.2 Masses effectives des électrons et des trous d'après [Willatzen94] et [Naka13].

	Electrons		Trous		
	$m_{\perp}$	$m_{//}$	$m_{hh}^*$	$m_{lh}^*$	$m_{so}^*$
[Willatzen94]	0,341	1,5	0,588	0,303	0,394
[Naka13]	0,28	1,56	0,642	0,266	0,375

La concentration intrinsèque de porteurs  $n_i$  peut être calculée en utilisant l'Équation annexe 2.6.

$$n_i = \sqrt{N_c N_v} \exp\left(\frac{-E_G}{2kT}\right)$$

Équation annexe 2.6

La valeur pour le diamant est très faible à cause de la large bande interdite, par rapport à celle d'autres matériaux comme le silicium, le GaN ou le SiC. En effet à 300K, la concentration intrinsèque de porteurs vaut  $2 \times 10^{27} \text{ cm}^{-3}$  pour le diamant, contre  $3 \times 10^{-10} \text{ cm}^{-3}$  dans le GaN,  $3 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-3}$  dans le SiC et  $1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$  dans le silicium.

L'évolution de la concentration intrinsèque de porteurs dans le diamant avec la température est représentée sur la Figure annexe 2.2.

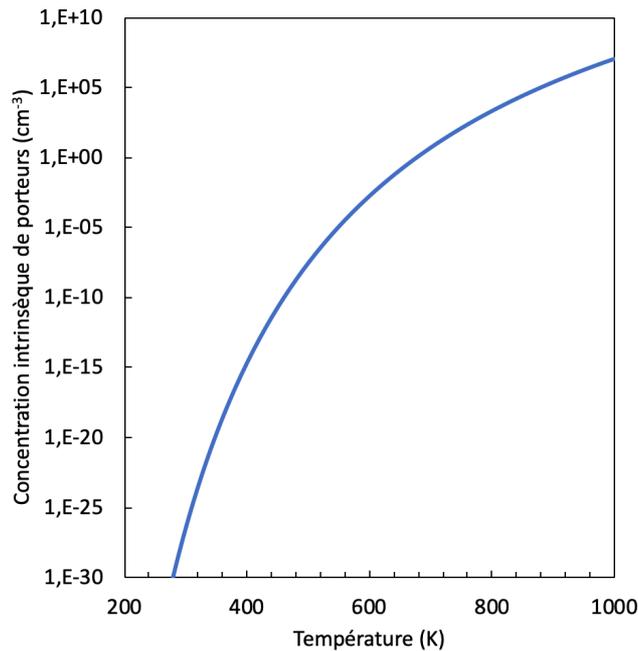


Figure annexe 2.2 Évolution de la concentration intrinsèque de porteurs dans le diamant avec la température.

### Annexe 2.3 Mobilité des porteurs

Le modèle d'étude de la mobilité présenté ci-après a l'avantage de prédire avec précision la mobilité des porteurs en fonction de la température et du dopage (ou concentration d'impureté). Le modèle est décrit par les trois équations suivantes :

$$\mu(T, N_{imp}) = \mu(300, N_{imp}) \times \left(\frac{T}{300}\right)^{-\beta(N_{imp})}$$

Équation annexe 2.7

$$\beta(N_{imp}) = \beta_{min} + \frac{\beta_{max} - \beta_{min}}{1 + \left(\frac{N_{imp}}{N_{\beta}}\right)^{\gamma_{\beta}}}$$

Équation annexe 2.8

$$\mu(300, N_{imp}) = \mu_{min} + \frac{\mu_{max} - \mu_{min}}{1 + \left(\frac{N_{imp}}{N_{\mu}}\right)^{\gamma_{\mu}}}$$

Équation annexe 2.9

La Figure annexe 2.3 présente la variation de la mobilité des trous et des électrons à 300K et à 500K.

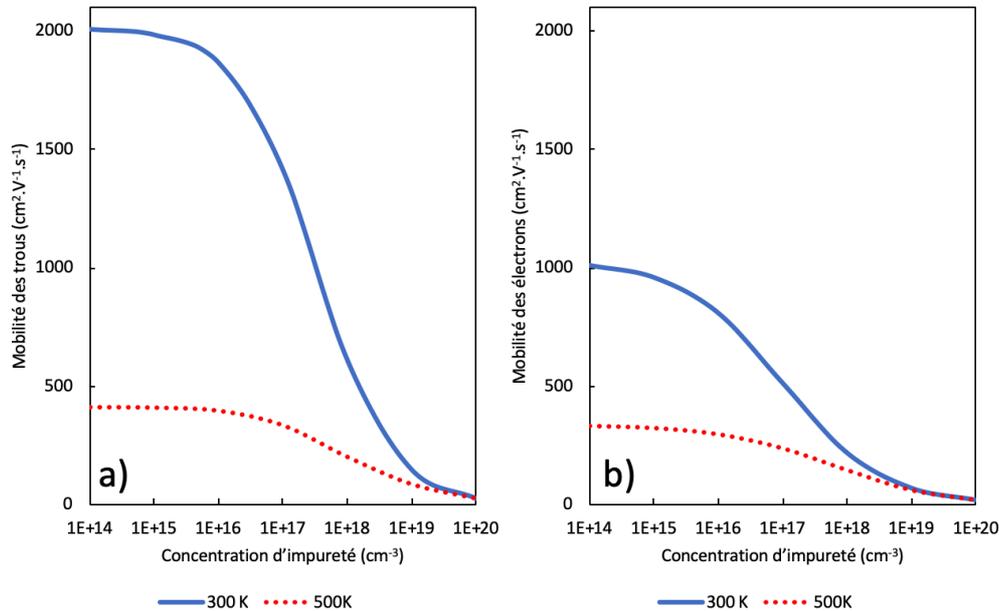


Figure annexe 2.3 Mobilité théorique des a) trous et b) électrons, calculées à 300K et 500K

#### Annexe 2.4 Ionisation incomplète des dopants

Les énergies d'activation des dopants dans le diamant étant élevées, le phénomène d'ionisation incomplète doit être pris en compte car il est significatif. En effet contrairement au silicium, la totalité des atomes dopants présents en site de conduction ne sont pas ionisés.

La densité totale de donneurs peut s'écrire :

$$N_D = N_D^0 + N_D^+$$

Équation annexe 2.10

Avec  $N_D^0$  la densité totale de donneurs neutres, et  $N_D^+$  la densité de donneurs activés.

En considérant la probabilité d'occupation des niveaux  $N_D$  avec l'énergie  $E_D$ , la densité de donneurs neutre est :

$$N_D^0 = \int_{E_D}^{E_V} N_D(E_D - E) f_F(E) dE = N_D f_F(E_D)$$

Équation annexe 2.11

Avec  $f_F(E_D)$  la fonction de distribution de Fermi-Dirac pour les états localisés qui s'exprime par :

$$f_F(E_D) = \frac{1}{1 + g_D \exp\left(\frac{E_F - E_D}{kT}\right)}$$

Équation annexe 2.12

Où  $g_D = 2$  est le facteur de dégénérescence pour les électrons et  $E_D$  l'énergie d'activation thermique des donneurs.

On peut alors exprimer :

$$N_D^+ = \frac{N_D}{1 + g_D \exp\left(\frac{E_F - E_D}{kT}\right)} = \frac{N_D}{1 + g_D \exp\left(\frac{E_D - kT \ln\left(\frac{N_C}{N_D}\right)}{kT}\right)}$$

Équation annexe 2.13

L'énergie d'activation en fonction de la concentration de phosphore dans le diamant a été étudiée expérimentalement. Les données sont résumées sur la Figure annexe 2.4.

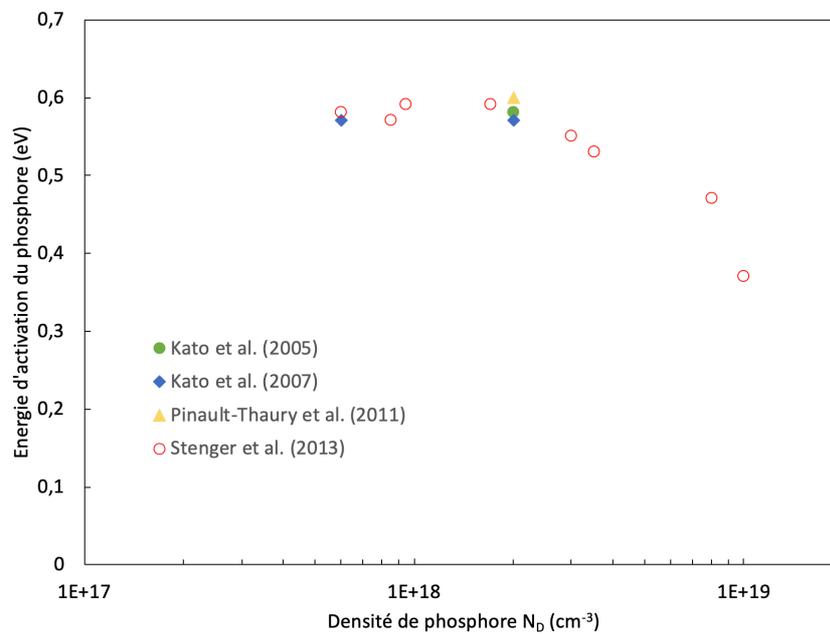


Figure annexe 2.4 Énergie d'activation en fonction de la densité de phosphore dans le diamant. Les valeurs sont obtenues à partir de données expérimentales recueillies dans la littérature.

De la même manière, la densité totale d'accepteurs peut s'écrire :

$$N_A = N_A^0 + N_A^-$$

Équation annexe 2.14

Avec  $N_A^0$  la densité totale d'accepteurs neutres, et  $N_A^-$  la densité d'accepteurs activés.

En considérant la probabilité d'occupation des niveaux  $N_A$  avec l'énergie  $E_A$ , la densité de donneurs neutres est :

$$N_A^0 = \int_{E_V}^{E_C} N_A(E - E_A) f_F(E) dE = N_A f_F(E_A)$$

Équation annexe 2.15

Avec  $f_F(E_A)$  la fonction de distribution de Fermi-Dirac pour les états localisés qui s'exprime par :

$$f_F(E_A) = \frac{1}{1 + g_A \exp\left(\frac{E_A - E_F}{kT}\right)}$$

Équation annexe 2.16

Où  $g_A = 4$  est le facteur de dégénérescence pour les trous et  $E_A$  l'énergie d'activation thermique des accepteurs.

On peut alors exprimer :

$$N_A^- = \frac{N_A}{1 + g_A \exp\left(\frac{E_A - E_F}{kT}\right)} = \frac{N_A}{1 + g_A \exp\left(\frac{E_A - kT \ln\left(\frac{N_V}{N_A}\right)}{kT}\right)}$$

Équation annexe 2.17

Le modèle empirique de Pearson et Bardeen [Pearson49] permet de décrire la variation de l'énergie d'activation du bore dans le diamant :

$$E_A = 0,37 - 4,1 \times 10^{-8} \times N_A^{1/3}$$

Équation annexe 2.18

La Figure annexe 2.5 montre cette évolution.

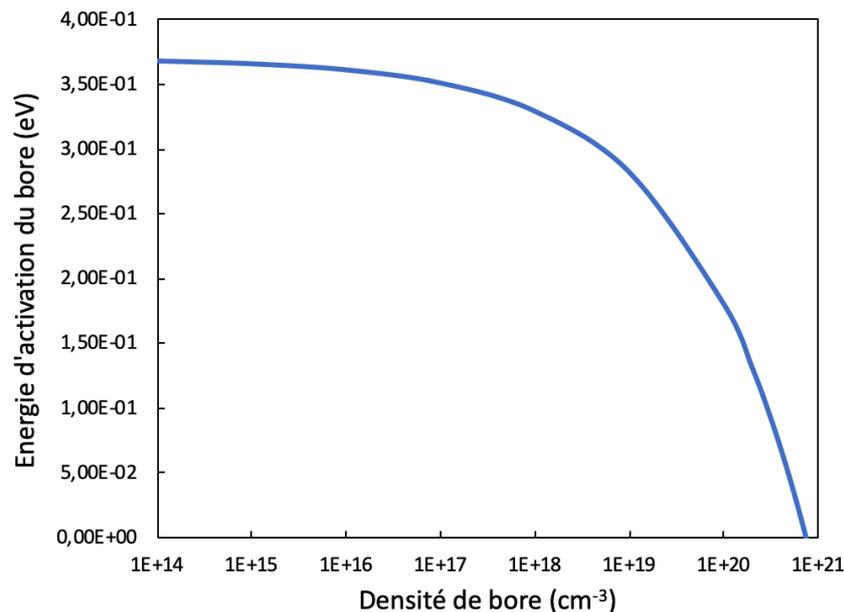


Figure annexe 2.5 Évolution de l'énergie d'activation avec la densité de bore, d'après le modèle empirique de [Pearson49]

### Annexe 3. La technique du lift-off

La technique du *lift-off* permet de créer des motifs métalliques à la surface d'un échantillon à l'aide d'une résine photosensible sacrificielle. L'utilisation de métaux difficiles à graver chimiquement comme l'empilement Ti/Pt/Au souvent utilisé dans ces travaux pour former des contacts métalliques implique l'utilisation de cette technique qui consiste à déposer un masque de résine sur la surface de l'échantillon avant de déposer le métal. L'échantillon est ensuite plongé dans un bain chimique de solvant (dans notre cas du DMSO à 90°C), ce qui permet d'attaquer la résine et d'enlever le métal qui s'est déposé par-dessus. Les schémas en coupe de chaque étape sont présentés à la Figure annexe 3.1.

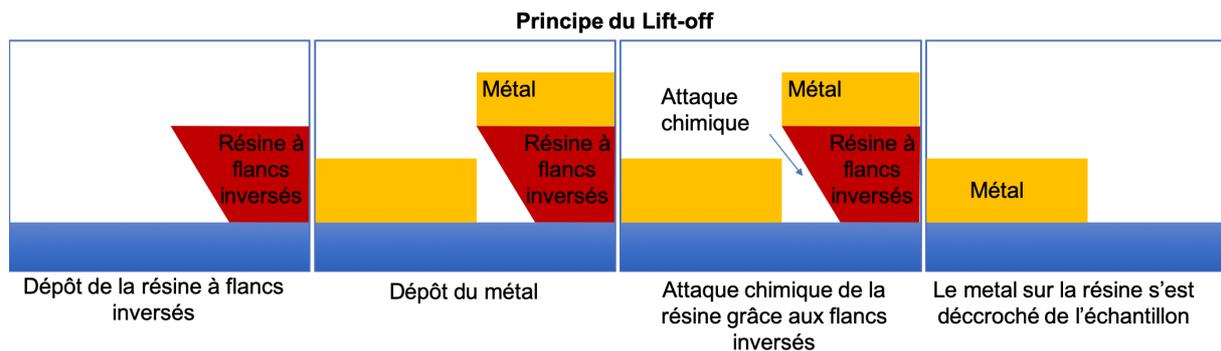


Figure annexe 3.1 Principe de la technique du lift-off

Cette technique nécessite le dépôt d'une résine dite « à flancs inversés » et plutôt épaisse, permettant au bain chimique d'avoir un accès à la résine et de pouvoir la dissoudre. Dans notre cas, un dépôt de 5 $\mu$ m de résine négative NLOF 2035 modifiée (c'est-à-dire diluée avec de l'acétone pour permettre son dépôt par Spray-Coater) a été utilisé.

## Annexe 4. Le Spray-Coater

Le dépôt de résine photosensible par Spray-Coater consiste à déposer des microgouttelettes de résine par pulvérisation à travers une buse. Cette buse va se déplacer au-dessus de l'échantillon de manière optimisée pour garantir un dépôt uniforme sur toute la surface de l'échantillon. Une photo de l'équipement utilisé pour ces travaux, un Altaspray de Süss Microtec, est présenté à la Figure annexe 4.1.a.

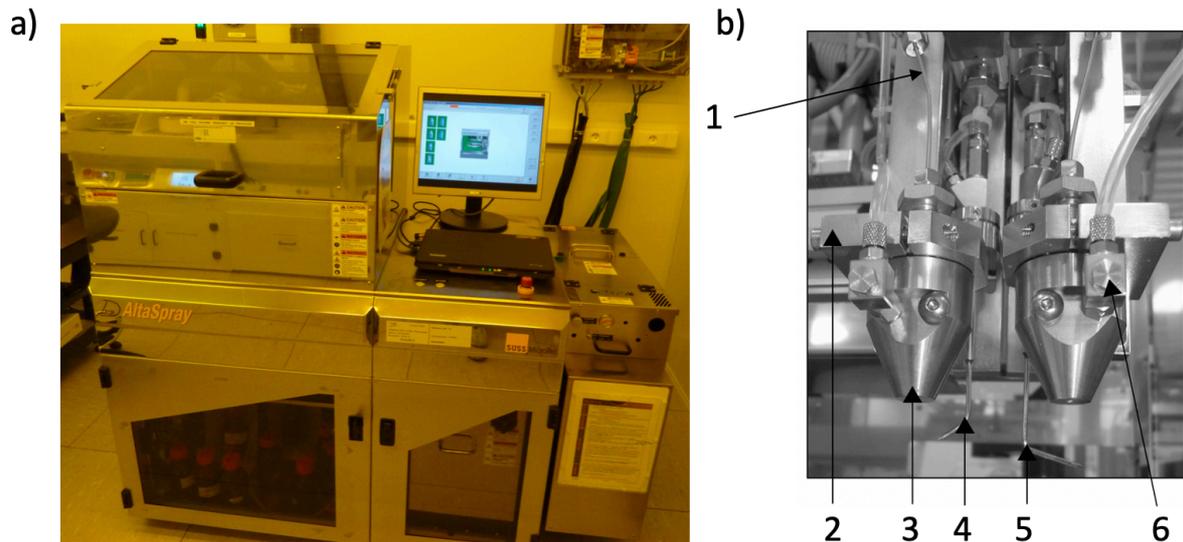


Figure annexe 4.1 a) Photo du Spray-Coater Altaspray Süss Microtec et b) Photo zoomée d'un module de deux buses  
1- Capillaire 2- Porte buse 3- Buse de pulvérisation de résine 4- Buse de rinçage de la face arrière 5- Buse de rinçage du chuck  
6- Tube d'apport de solvant (acétone) pour nettoyage de la buse

Une photo d'un module de deux buses est présentée à la Figure annexe 4.1.b. On peut y voir les buses (3) servant à dispenser la résine arrivant par le capillaire (1) en microgouttelettes ainsi que les différents éléments servant au nettoyage des résidus de résine par de l'acétone (4, 5, 6).

Cet équipement nécessite l'utilisation de résine à faible viscosité afin de ne pas boucher les capillaires et de pouvoir former les microgouttelettes. Dans notre cas, nous avons utilisé la résine positive AZ4999 et développé un dépôt de résine négative à flancs inversés en diluant de la NLOF 2035 avec de l'acétone pour rendre cette dernière plus fluide.

Le dépôt de résine par pulvérisation assure un dépôt uniforme de résine photosensible même en cas de forte topographie ou d'échantillons de forme ou taille particulière, ce qui en fait une méthode parfaite pour nos échantillons de diamant carrés de très petite taille. Plusieurs dizaines d'échantillons peuvent même être traités en une seule fois en les fixant à un wafer silicium (de 6 pouces maximum), ce qui permet de réduire le coût de dépôt.

## Annexe 5. Présentation du banc de mesure I(V) 4 pointes

### Annexe 5.1 La station sous pointes Karl Süss PA200 et le testeur paramétrique dc Agilent 4142B

Les équipements utilisés pour réaliser les différentes mesures courant/tension présentées dans ces travaux sont présentés ci-dessous. Il s'agit d'un testeur paramétrique Agilent 4142B associé à un testeur sous pointe Karl Süss PA200.

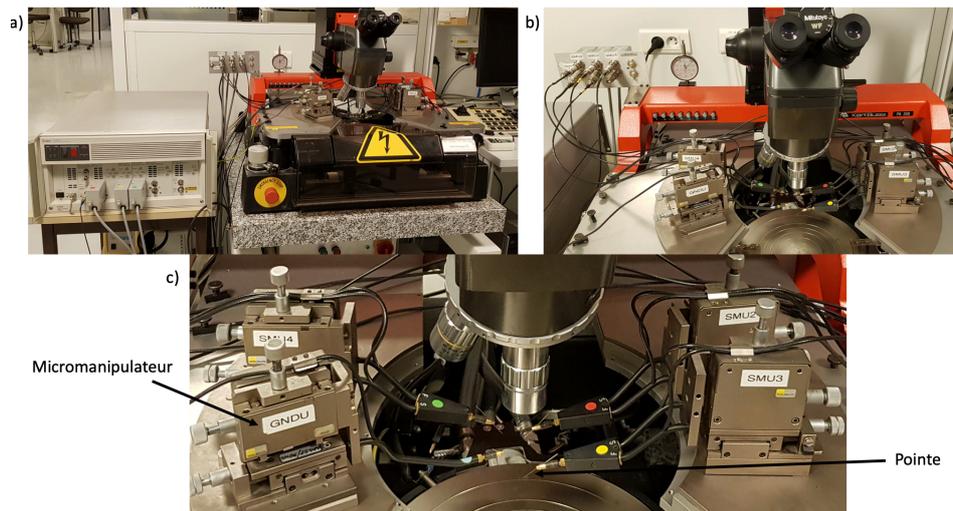


Figure annexe 5.1 a) Photo du testeur paramétrique Agilent 4142B et de la station sous pointe Karl Süss PA200 b) Photo de la station Karl Süss PA200, branchement des pointes c) Zoom sur l'organisation des micromanipulateurs

La Figure annexe 5.1.c montre les quatre pointes contrôlées par les micromanipulateurs permettant de les déplacer précisément sur l'échantillon. Il y a un module GNDU (pour « Ground » ou Terre) et trois modules SMU permettant de piloter le courant ou la tension.

### Annexe 5.2 Mesure I(V) à 4 pointes

La mesure à 4 pointes est schématisée à la Figure annexe 5.2. Le principe de la méthode des 4 pointes est expliqué dès 1954 par Valdes. Une source de courant délivre du courant entre les pointes 1 et 4 et la tension est mesurée entre les pointes 2 et 3.

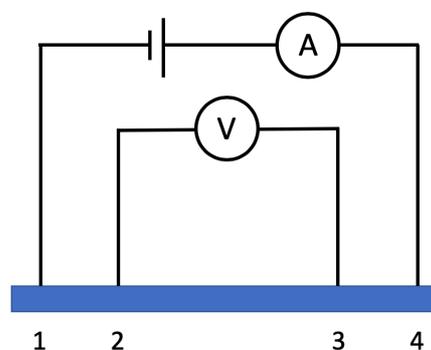


Figure annexe 5.2 Schéma du principe de la mesure à 4 pointes

L'utilisation de 4 pointes permet de minimiser les résistances de contact parasites car alors un faible courant circule dans les pointes de mesure (pointes 2 et 3).

Dans la pratique, la méthode de mesure consiste à utiliser les quatre pointes disponibles en injectant le courant entre la pointe GNDU (*Ground*) et une pointe SMU, et en mesurant la tension entre les deux modules « *Sense* » des autre SMU (en fixant les modules « *Force* » à des sources de courant à 0A).

## **Bibliographie des annexes :**

[Clark64] C. D. Clark, P. J. Dean, et P. V. Harris, « Intrinsic edge absorption in diamond », *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, vol. 277, n° 1370, p. 312–329, 1964.

[Davis93] Davis, “Diamond films and coatings: development, properties and applications” Noyes publications, 1993.

[Naka13] N. Naka, K. Fukai, Y. Handa, et I. Akimoto, « Direct measurement via cyclotron resonance of the carrier effective masses in pristine diamond », *Phys. Rev. B*, vol. 88, n° 3, p. 035205, juill. 2013.

[Pearson49] G. L. Pearson et J. Bardeen, « Electrical Properties of Pure Silicon and Silicon Alloys Containing Boron and Phosphorus », *Phys. Rev.*, vol. 75, n° 5, p. 865-883, mars 1949.

[Willatzen94] M. Willatzen, M. Cardona, et N. E. Christensen, « Linear muffin-tin-orbital and k.p calculations of effective masses and band structure of semiconducting diamond », *Phys. Rev. B*, vol. 50, n° 24, p. 18054-18059, déc. 1994.