

Développement de nouvelles stratégies de croissance pour réduire la densité de dislocations dans les monocristaux de diamant CVD

Mehdi NAAMOUN, Jocelyn ACHARD, Alexandre TALLAIRE, Vianney MILLE, Pascal DOPPELT, Alix GICQUEL

CNRS, Université Paris 13, Sorbonne Paris Cité, Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux (CNRS UPR 3407), 99 avenue JB Clément, 93430 Villetaneuse, France

RESUME -L'utilisation du diamant comme matériau semiconducteur dans des applications en électronique de puissance est aujourd'hui fortement pénalisé par la difficulté à disposer d'un matériau monocristallin de très haute qualité cristalline en raison notamment de la présence d'une densité de dislocations élevée. L'objectif de ce travail est de développer une nouvelle stratégie de croissance permettant de réduire leur occurrence dans les films de diamant synthétisés par PACVD (Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition). Cette stratégie repose sur le dépôt par MOCVD (Metal Organic Chemical Vapour Deposition) d'un masque de Pt ajouré et sélectivement déposé sur les défauts cristallins du substrat de départ. Ce masque permet alors d'inhiber la propagation de ces défauts dans la couche épitaxiée. Cette technique innovante a permis de réduire de manière significative la densité de dislocations dans les films synthétiques en vue d'ouvrir la voie à leur utilisation en électronique de puissance.

Mots-clés—Diamant monocristallin, Dislocation, ELOG, CVD.

1. INTRODUCTION

Le diamant est un matériau aux caractéristiques physiques exceptionnelles qui pourrait permettre de repousser les frontières de travail des dispositifs électroniques de puissance actuels. En effet, grâce à sa tension de claquage, sa conductivité thermique et sa mobilité de porteurs de charge très élevées, le diamant est le matériau ultime pour des applications en électronique de puissance. Dans cette optique, un engouement très fort de la communauté diamant pour le développement de composants « tout diamant » est palpable. En effet, même si le dopage de type n reste difficile, le dopage de type p en utilisant du bore comme impureté dopante a été largement étudié dans le cadre de la croissance de films minces (< 10 microns) qui sont généralement utilisés pour le développement de composants coplanaires tels que des diodes Schottky [1, 2]. Cependant, les tenues en tension de plusieurs kV très prometteuses ne sont obtenues que sur des diodes dont le diamètre reste de l'ordre de la centaine de micromètres, cette limitation étant essentiellement attribuée à la présence de défauts étendus. En effet, la réalisation de tels dispositifs est grandement limitée par la difficulté à obtenir par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PACVD) des

films de diamant dépourvus de défauts cristallins. Ces défauts tels que les dislocations viennent généralement abaisser fortement les tensions de claquage du matériau et se comportent comme des centres de recombinaison très efficaces en diminuant les mobilités de porteurs [3, 4]. Les dislocations prennent généralement naissance au moment des reprises d'épitaxie, en particulier en raison de la faible qualité des substrats de diamant HPHT (Haute Pression Haute Température) [5] utilisés, et elles se propagent parallèlement à la direction de croissance [6, 7]. Ce problème n'est pas seulement inhérent au cas du diamant, il est également rencontré dans d'autres matériaux semi-conducteurs tels que le nitrure de gallium (GaN). Une technique très efficace a ainsi été développée pour le GaN afin d'abaisser le taux de dislocations en masquant une fraction de la surface du film par une couche discontinue de SiN, et en réalisant une croissance latérale au-dessus de ce masque (en anglais, Epitaxial Lateral Overgrowth ou ELOG). Il a été démontré ainsi que le taux de dislocation peut être diminué de plusieurs ordres de grandeur [8, 9]. L'approche retenue dans ce travail pour le diamant consiste à transposer cette technique en utilisant comme masques des dépôts de films métalliques d'épaisseur nanométrique. L'adaptation de ce procédé au cas du diamant a conduit à une solution plus innovante, car elle est fondée sur le dépôt sélectif de nanoparticules métalliques sur les défauts cristallins des substrats (ou couches CVD). La gravure préalable par un plasma H₂/O₂ du substrat a pour but de révéler les défauts, et notamment les dislocations en surface en faisant apparaître des figures de gravure (FG) typiques. La présence ciblée de particules métalliques (dans notre cas du Pt) sur ces FG doit ensuite permettre de bloquer (ou tout du moins d'infléchir) la propagation des défauts étendus à travers le matériau épitaxié. Ainsi, dans ce travail, nous présenterons dans un premier temps le procédé de fabrication des masques métalliques ajourés puis nous montrerons ensuite des résultats de reprises de croissance sur ces substrats traités. Enfin, nous évaluerons l'effet de ce masquage sur les dislocations émergentes afin de valider cette stratégie de croissance.).

2. REALISATION DE MASQUES METALLIQUES AJOURES

2.1. Métallisation des films de diamant

Les films métalliques ont été déposés par technique MOCVD (Metal Organic Chemical Vapour Deposition) qui s'effectue par le transport d'un précurseur gazeux introduits par un injecteur vers la chambre de réactions via un gaz vecteur (azote ou argon). Les réactifs (les molécules d'oxygène issu du gaz d'oxygène utilisé comme gaz réactif au cours du dépôt et les molécules du précurseur) traversent ensuite la couche limite localisée entre la phase gazeuse et le substrat chauffé, c'est l'étape de diffusion. L'utilisation de l'oxygène facilite la décomposition des molécules du précurseur à la surface du substrat. Une fois sur le substrat, ils vont s'adsorber, puis diffuser sur la surface avant de réagir pour donner le film de platine. Le précurseur de platine (Pt54) est l'un des éléments les plus importants dans le bon déroulement du dépôt CVD et a été développé lors d'études antérieures menées au laboratoire et qui ont permis de définir les paramètres optimaux pour assurer une bonne homogénéité et une bonne conformité des dépôts. A partir de ces derniers, nous nous sommes focalisés sur l'estimation de l'épaisseur de platine déposée en fonction du temps de dépôt en utilisant, dans un premier temps, un substrat de diamant n'ayant pas été gravé par plasma H₂/O₂ de manière à partir d'une surface la plus lisse possible. Après le dépôt réalisé sur le substrat de diamant non traité, nous pouvons observer la présence d'un film continu et uniforme présentant une structure granulaire dont la taille de grain est d'environ 10 nm, cette dernière étant indépendante de l'épaisseur déposée. Après chaque dépôt, en délaminant une partie du film déposé, l'épaisseur a été estimée à partir d'observations en microscopie électronique à balayage. L'évolution de l'épaisseur de platine déposé en fonction du temps de dépôt (nombre de pulses de l'injecteur) est présentée sur la Figure 1.

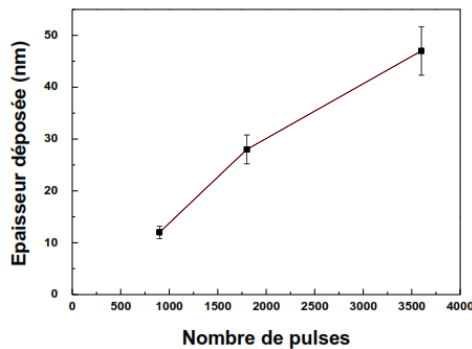


Figure 1 : Evolution de l'épaisseur de Pt déposée sur un film de diamant en fonction du nombre de pulses de l'injecteur de liquide précurseur (obtenu pour une fréquence de 3 Hz)

L'épaisseur évolue quasi-linéairement en fonction de la durée du dépôt et correspond à une vitesse de dépôt (dépendant de la fréquence d'injection) de l'ordre de 3 nm/min. A l'issue de cette étude, nous nous sommes également assurés de la conformité des dépôts en déposant un film de Pt sur un substrat de diamant ayant subi un plasma de gravure H₂/O₂ permettant de révéler les défauts étendus émergents à la surface.

2.2. Métallisation des films de diamant

Après avoir optimisé le dépôt d'un film continu de platine sur les substrats de diamant, la deuxième étape a consisté en la mise en œuvre d'un recuit thermique permettant de démouler

ce film et ainsi obtenir un masque discontinu de platine. L'objectif du dépôt de ce masque ajouré étant de pouvoir bloquer la propagation des dislocations lors de la croissance du diamant, il nous a paru judicieux d'intégrer cette étape de recuit au procédé de croissance lui-même et notre choix s'est porté sur l'utilisation d'un plasma H₂ réalisé *in situ* avant la croissance de diamant, dans des conditions expérimentales de pression, puissance micro-onde et flux gazeux similaires à celles classiquement utilisées lors des dépôts de diamant. De manière à suivre l'évolution du film de platine après recuit, ces plasmas H₂ ont été réalisés pour des durées variant de 5 à 40 minutes. La température de l'échantillon était comprise entre 800 et 850 °C.

Après quelques minutes d'exposition au plasma, le film commence à se désagréger pour former des îlots métalliques dont la taille diminue avec le temps d'exposition au plasma comme l'illustre la Figure 2a. Il est important de noter que ces îlots tendent à s'accumuler préférentiellement dans les cavités laissées par les FG permettant ainsi de déposer préférentiellement le métal sur les défauts présents sur le substrat. Après optimisation du procédé en termes d'épaisseur du film de Pt déposé et de durée de recuit sous plasma H₂, il est possible d'avoir un taux de concordance entre les défauts présents dans le diamant et les îlots de Pt voisin de 100% comme l'illustre la Figure 2b.

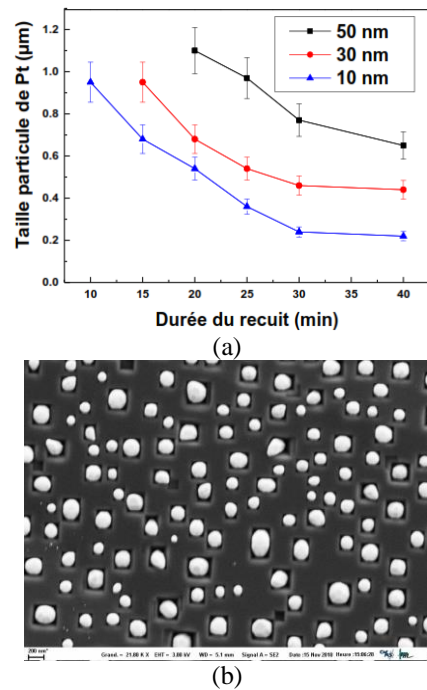


Figure 2 : Taille des particules de Pt en fonction de la durée de recuit et image MEB d'un substrat de diamant gravé et recouvert de 15 nm de platine et exposé à un plasma H₂ de 30 minutes.

3. REPRISE DE CROISSANCE SUR DES SUBSTRATS DE DIAMANT MASQUES.

Afin de comparer directement l'impact du masque de platine sur la croissance homoépitaxiale, nous avons réalisé un dépôt de platine sur la moitié d'un substrat de diamant (Figure 3a). Le substrat a ensuite été recuit dans les conditions

standards optimisées afin de former un masque discontinu avant croissance homoépitaxiale.

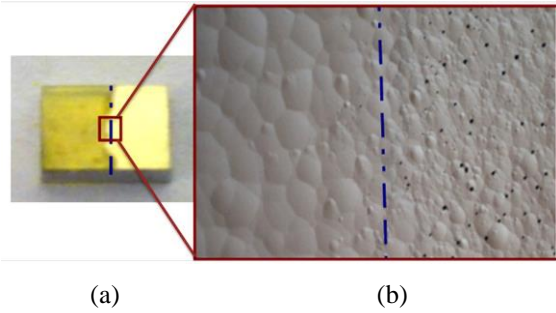


Figure 3 : (a) photo du substrat HPHT de diamant à moitié masqué par un film de platine déposé par MOCVD (a) et (b) image DCIM après une reprise de croissance de diamant. Les pointillées bleues matérialisent l'interface entre la partie masquée et non masquée.

On remarque que le dépôt d'un masque de platine ne perturbe pas ou peu la morphologie de la couche de diamant CVD (Figure 3b). En particulier, il ne conduit pas à une perte du caractère homoépitaxial de cette première courte croissance (80 µm déposée). En effet, les îlots de platine sont bien enterrés au sein de l'échantillon et aucun défaut de croissance tel que des cristallites non épitaxiées ou « hillocks », n'apparaît à la surface de la couche.

4. EVALUATION DE L'EFFET DU MASQUAGE SUR LA DENSITE DE DISLOCATIONS

Afin de valider l'efficacité de notre procédé, nous avons réalisé une étude sur 2 échantillons distincts (échantillon A et échantillon témoin B), pour lesquels nous avons suivi le procédé de fabrication décrit Figure 4. Ce procédé a consisté à répéter le processus de dépôt de platine et de masquage sélectif suivi de la croissance homoépitaxiale de diamant. Après chaque étape, les échantillons sont analysés et caractérisés par microscopie à balayage laser. La morphologie des échantillons après croissance et la densité de FG après traitement par plasma H₂/O₂ ont alors pu être évaluées. L'échantillon témoin (B) a subi exactement les mêmes traitements (en respectant scrupuleusement les conditions de dépôt de diamant et de traitement par plasma H₂/O₂) à l'exception des dépôts de platine.

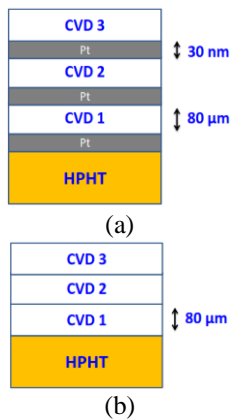


Figure 4 : schéma illustrant les échantillons traités après les différentes étapes (80 µm déposée pour chaque couche de diamant CVD) de croissance, gravure et dépôt.

Les morphologies des échantillons A et B à la fin du processus sont présentées sur la Figure 5. Les surfaces sont lisses, les faces et arêtes bien définies et aucun défaut de croissance du type cristallite non épitaxié ou « hillocks » ne peuvent être observés montrant ainsi que les différentes étapes réalisées lors de cette étude n'ont pas perturbé la croissance homoépitaxiale du diamant.

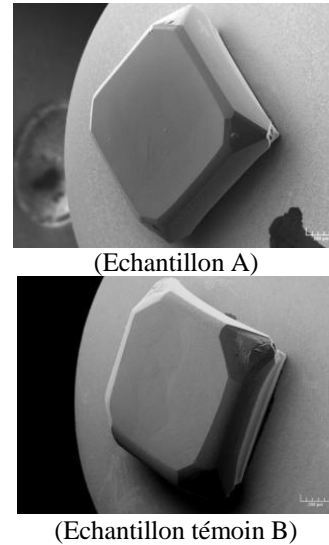


Figure 5 : Morphologie des films de diamant obtenus à l'issue des 3 étapes de croissance.

On s'intéresse maintenant à l'évolution de la densité de défauts au sein des différentes couches réalisées par la méthode décrite précédemment. Les morphologies de surface de l'échantillon traité par notre procédé et l'échantillon témoin sont présentées sur la Figure 6 après chaque traitement par plasma H₂/O₂.

	Echantillon A	Echantillon B
CVD 1		
CVD 2		
CVD 3		

Figure 6 : images obtenues par microscope à balayage laser des échantillons A et B (échantillon témoin) après chaque traitement par plasma H₂/O₂.

Nous constatons clairement deux comportements différents. Pour l'échantillon traité nous observons une diminution significative du nombre de FG d'un facteur 5 tandis que pour l'échantillon témoin on note une augmentation d'un facteur 6 de la densité de FG révélées sur la surface entre la couche CVD 1 et la couche CVD 3. Cette méthode a été validée de manière statistique sur 4 autres échantillons. Pour chacun d'entre eux, une diminution importante du nombre de défauts cristallins a été mise en évidence. Néanmoins, malgré cette amélioration notable, la densité de dislocations présente dans les monocristaux de diamant reste encore très élevée. En effet, elle est dans la majorité des cas supérieure à $1 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ ce qui, si l'on souhaite réaliser des composants électroniques de dimension raisonnable (quelques centaines de micromètres de diamètre de manière à pouvoir obtenir des courants de l'ordre de quelques ampères), reste trop élevée. En effet, pour qu'il y ait une probabilité raisonnable que la diode ne soit pas réalisée sur une dislocation traversante, il faudrait que l'on arrive à des densités de l'ordre de $1 \times 10^3 \text{ cm}^{-2}$. On voit donc que le chemin est encore long pour arriver à une densité de défauts étendus compatible avec des applications en électronique de puissance. Néanmoins, il est important de noter que jusqu'à présent, la signature des défauts « tueurs » dans le diamant n'a pas été clairement mise en évidence même si des travaux allant dans ce sens ont débuté [10]. Ainsi, l'ensemble des défauts émergents à la surface ne sont donc pas forcément rédhibitoires même s'il est évident qu'il est encore important de progresser dans la maîtrise et la compréhension de la formation des dislocations dans le diamant.

5. CONCLUSIONS

A travers ce travail, il a ainsi été montré qu'il était possible de réaliser un masquage sélectif des défauts étendus émergents à la surface des films de diamant par dépôt MOCVD de Pt et que la présence de ces particules de Pt à la surface du diamant ne perturbe pas la morphologie de la couche de diamant CVD. La répétition à l'identique de cette étape de masquage sur un film de diamant a conduit à une réduction significative de la densité de dislocation émergents à la surface, même si cette amélioration reste moins nette que celle atteinte dans le cas du GaN. Par ailleurs, il est important de noter qu'à ce jour, les densités de défauts étendus émergents à la surface dans le diamant CVD restent encore élevées même s'il reste encore à clairement à identifier si l'ensemble de ces défauts sont

pénalisant pour la réalisation de dispositifs électroniques de puissance.

6. REMERCIEMENTS

Les auteurs souhaitent remercier l'Agence Nationale de la recherche (ANR), le Fond Unique Interministériel (FUI) et le Commissariat à l'Investissement d'Avenir (CGI) pour leur soutien financier à travers les programmes Croisad n° ANR-11-ASTR-020, DIAMONIX 2 n° F1110024 M et le Labex SEAM (ANR 11 LABX 086, ANR 11 IDEX 05 02).

7. REFERENCES

- [1] J.E. Butler, M.W. Geis, K.E. Krohn, J. Lawless, S. Deneault, T.M. Lyszczarz, D. Flechtner, R. Wright, Exceptionally high voltage Schottky diamond diodes and low boron doping, *Semiconductor Science and Technology*, 18 (2003) S67-S71.
- [2] P.-N. Volpe, P. Muret, J. Pernot, F. Omnès, T. Teraji, F. Jomard, D. Planson, P. Brosselard, N. Dheilley, B. Vergne, S. Scharnholtz, High breakdown voltage Schottky diodes synthesized on p-type CVD diamond layer, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 207 (2010) 2088-2092.
- [3] S. Koné, H. Schneider, K. Isoird, F. Thion, J. Achard, R. Issaoui, S. Msolli, J. Alexis, An assessment of contact metallization for high power and high temperature diamond Schottky devices, *Diam. Relat. Mat.*, 27-28 (2012) 23-28.
- [4] R. Kumaresan, H. Umezawa, S. Shikata, Vertical structure Schottky barrier diode fabrication using insulating diamond substrate, *Diam. Relat. Mat.*, 19 (2010) 1324-1329.
- [5] P.M. Martineau, M.P. Gaukroger, K.B. Guy, S.C. Lawson, D.J. Twitchen, I. Friel, J.O. Hansen, G.C. Summerton, T.P.G. Addison, R. Burns, High crystalline quality single crystal chemical vapour deposition diamond, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21 (2009) 364205.
- [6] P.M. Martineau, M.P. Gaukroger, R. Khan, D.A. Evans, Effect of steps on dislocations in CVD diamond grown on {001} substrates, *Phys. Stat. Sol. (c)*, 6 (2009) 1953-1956.
- [7] M.P. Gaukroger, P.M. Martineau, M.J. Crowder, I. Friel, S.D. Williams, D.J. Twitchen, X-ray topography studies of dislocations in single crystal CVD diamond, *Diam. Relat. Mat.*, 17 (2008) 262-269.
- [8] R. Datta, M.J. Kappers, M.E. Vickers, J.S. Barnard, C.J. Humphreys, Growth and characterisation of GaN with reduced dislocation density, *Superlattices and Microstructures* 36 (2004) 393-401.
- [9] M.J. Kappers, R. Datta, R.A. Oliver, F.D.G. Rayment, M.E. Vickers, C.J. Humphreys, Threading dislocation reduction in (0 0 01) GaN thin films using SiNx interlayers, *J. Cryst. Growth*, 300 (2007) 70-74.
- [10] H. Umezawa, N. Tatsumi, Y. Kato, S.-i. Shikata, Leakage current analysis of diamond Schottky barrier diodes by defect imaging, *Diam. Relat. Mat.*, 40 (2013) 56-59.