

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
4 mai 2006 (04.05.2006)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2006/045920 A1

(51) Classification internationale des brevets :
H01L 21/20 (2006.01) **C30B 29/36** (2006.01)

RECHERCHE SCIENTIFIQUE (C.N.R.S.) [FR/FR];
3, Rue Michel Ange, F-75794 PARIS CEDEX 16 (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2005/002577

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **FERRO, Gabriel** [FR/FR]; 9, Avenue Condorcet, F-69100 VILLEURBANNE (FR). **MONTEIL, Yves** [FR/FR]; 10, Rue Malesherbes, F-69006 LYON (FR).

(22) Date de dépôt international :
18 octobre 2005 (18.10.2005)

(25) Langue de dépôt : français

(74) Mandataire : **SARLIN, Laure**; Cabinet Beau de Loménie, 51, Avenue Jean Jaurès - B. P. 7073, F-69301 LYON CEDEX 07 (FR).

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0411249 22 octobre 2004 (22.10.2004) FR

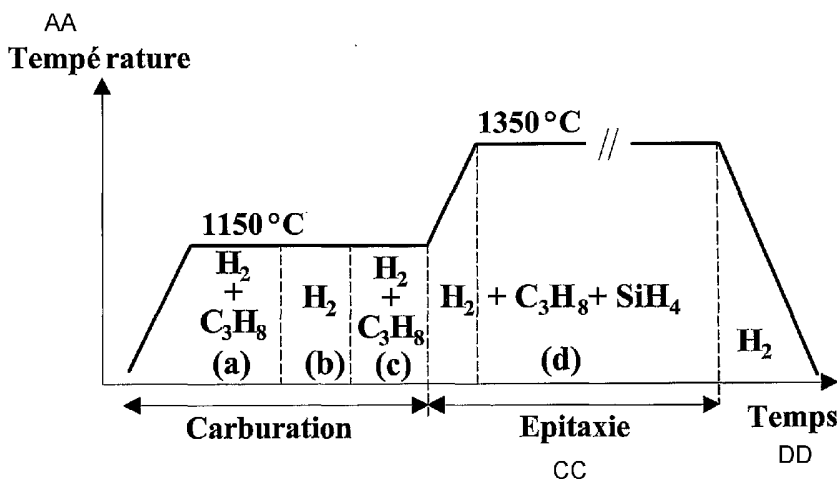
(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,

(71) Déposants (pour tous les États désignés sauf US) : **UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON I** [FR/FR]; 43, Boulevard du 11 Novembre 1918, F-69622 VILLEURBANNE CEDEX (FR). **CENTRE NATIONAL DE LA**

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD FOR GROWING THIN LAYERS OF LOW CURVATURE SILICON CARBIDE ON A SILICON SUBSTRATE

(54) Titre : PROCEDE DE CROISSANCE, SUR SUBSTRAT DE SILICIUM, DE COUCHES MINCES DE CARBURE DE SILICIUM DE FAIBLE COURBURE



AA TEMPERATURE
CC EPITAXY
DD TIME

(57) Abstract: A method for forming a cubic silicon carbide layer on the surface of a monocrystalline silicon substrate, comprising the following steps: a) carburation in conditions enabling the formation of an SiC layer with a compression or tension constraint on the surface of the substrate, b) partial attack of the SiC layer formed in step a), revealing the silicon substrate in certain areas exclusively distributed on the surface of the substrate in a random manner, c) carburation of the silicon substrate areas thus revealed in conditions enabling a SiC layer to be formed on the surface thereof with a constraint opposing that of the first carburation carried out in step a), growth of the silicon carbide by chemical deposition in a vapor phase.

[Suite sur la page suivante]

WO 2006/045920 A1



OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,
VN, YU, ZA, ZM, ZW.

RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT,

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(57) Abrégé : Procédé pour former une couche de carbure de silicium cubique, sur la surface d'un substrat de silicium monocristallin, comprenant les étapes successives suivantes : a) une carburation dans des conditions permettant de former en surface du substrat une couche de SiC avec une contrainte en compression ou en tension, b) une attaque partielle de la couche de SiC formée à l'étape a), révélant le substrat de silicium en certaines zones seulement réparties à la surface du substrat de façon aléatoire c) une carburation des zones de substrat de silicium révélées, dans des conditions permettant de former à leur surface une couche de SiC avec une contrainte opposée à celle de la première carburation réalisée à l'étape a), une croissance du carbure de silicium par dépôt chimique en phase vapeur.

**PROCEDE DE CROISSANCE, SUR SUBSTRAT DE SILICIUM, DE
COUCHES MINCES DE CARBURE DE SILICIUM DE FAIBLE
COURBURE**

La présente invention concerne le domaine technique des matériaux
5 semiconducteurs et des procédés de dépôt de tels matériaux en couche mince. En
particulier, la présente invention a pour objet un procédé pour former une couche de
carbure de silicium cubique, sur la surface d'un substrat de silicium monocristallin,
ainsi que le substrat susceptible d'être obtenu selon un tel procédé.

Le carbure de silicium (SiC) est un matériau semi-conducteur à grand gap très
10 étudié dans le domaine des composants de puissance, fonctionnant à haute
température, à haute fréquence ou encore en environnement hostile. Il peut
notamment être utilisé pour la fabrication de composants optiques, électroniques ou
optoélectroniques. Par exemple, certains composants optoélectroniques pour lasers,
diodes électroluminescentes et des détecteurs optiques sont obtenus par dépôts de
15 couches cristallines de nitrures d'aluminium, de nitrure de gallium, ou de nitrure
d'indium cubiques ou hexagonaux sur des cristaux ou des couches cristallisées de
carbure de silicium (SiC) de même nature cristalline.

Cependant, le développement de cette technologie "stratégique" est sévèrement
freinée à la fois par le prix très important des substrats de SiC commerciaux, la
20 qualité cristalline moyenne de ces substrats et leur faible dimension (< 100 mm de
diamètre). De plus, les germes commerciaux sont tous de type hexagonal,
principalement 6H et 4H qui présentent des propriétés moins intéressantes comparées
aux cristaux de type cubique (encore noté β ou 3C) qui présentent une plus grande
mobilité électronique et une absence de macro-défauts de type micropipes dans les
25 cristaux.

Des travaux ont alors été réalisés sur la croissance de couches minces de SiC
cubique, et ainsi obtenir des cristaux de grande dimension, à faible coût et présentant
une grande qualité cristalline. Une technique de l'art antérieur consiste à faire croître
des couches minces de SiC sur un substrat de silicium (Si). De plus, le polytype ainsi
30 obtenu est cubique (encore noté β ou 3C). Cependant, les couches minces de 3C-SiC
obtenues sur substrat Si présentent 3 inconvénients :

1) les couches obtenues contiennent une grande concentration de défauts cristallins résultant du fort désaccord de maille entre les deux matériaux ;

2) après dépôt des couches de 3C-SiC, les plaques présentent une importante courbure en raison de la différence de coefficient de dilatation thermique existant
5 entre Si et SiC ;

3) les couches sont généralement rugueuses et nécessitent une étape de polissage finale qui ne peut être faite en raison même de la courbure des plaques.

La densité de défauts cristallins dans les couches de 3C-SiC sur Si peut être réduite notablement en augmentant l'épaisseur du matériau. Toutefois, cette densité
10 plafonne à quelques 10^6 cm^{-2} , même après 200 μm de dépôt (Journal of Crystal Growth 263, p.68, 2004). Cette valeur est encore bien élevée pour la fabrication de composants électroniques performants (haute puissance et haute fréquence). Néanmoins, cette qualité cristalline est suffisante pour des applications assez simples comme des capteurs de température ou de pression en environnement agressif (haute
15 température, milieux corrosifs ou irradiant...).

Par contre, le problème de la courbure des plaques est plus critique puisque cela pose des difficultés techniques lors des étapes de fabrications de composants (polissage, planarisation, photolithographie, métallisation...), difficultés pouvant aller jusqu'à l'impossibilité de finaliser les dits composants. De plus, cette courbure
20 augmente sensiblement avec l'utilisation de substrat de très grande dimension qui est pourtant l'objectif visé par l'emploi de substrats de Si. Des travaux ont été réalisés pour tenter d'éliminer cette courbure.

La croissance de couches minces monocristalline de SiC sur Si est généralement obtenue par dépôt chimique en phase vapeur à partir de gaz siliciés et carbonés dilués dans l'hydrogène à des températures supérieures ou égales à 1300°C.
25 Afin d'améliorer la qualité du dépôt, une carburation préalable de la surface du substrat de Si est généralement réalisée, en chauffant celle-ci sous un précurseur carboné gazeux, par exemple un alcane. Il a été démontré que cette fine couche de SiC obtenue par carburation avait également pour effet de contrôler le signe de la
30 contrainte dans le matériaux déposé au-dessus (Materials Science Forum, 353-356, p. 155, 2001). Ainsi, quand le précurseur carboné est introduit à basse température pendant le chauffage initial lors de l'étape de carburation, les couches de 3C-SiC

sont en compression (courbure convexe des plaques). Par contre, si le précurseur carboné est introduit à une température supérieure à environ 1050°C, les couches résultantes sont en tension (courbure concave des plaques). La **Figure 1** illustre ce phénomène et montre l'évolution de la contrainte résiduelle constatée entre la couche
5 de SiC obtenue par dépôt ultérieur et le substrat de silicium, en fonction de la température T_1 (°C) d'introduction du gaz carboné, lors de l'initiation de la carburation. Il n'a néanmoins pas été possible de trouver une température de transition entre l'obtention d'une contrainte en compression et d'une contrainte en tension, pour laquelle la contrainte observée serait nulle.

10 Ces résultats ont été mis à profit pour réaliser des dépôts de SiC à courbure réduite (Mater. Sci. Forum, 457-460, p.265, 2004). Cette technique de l'art antérieur utilise un masquage alterné (par exemple en damier) du substrat de Si par un matériau protecteur tel que SiO₂. Les zones non protégées sont alors carburées en compression (ou tension). Puis le masque est attaqué sélectivement *ex-situ* par une
15 solution d'acide fluorhydrique, permettant d'ôter la protection. Le substrat est soumis à une nouvelle carburation de signe de contrainte opposée à la première, l'ordre des carburations n'étant *a priori* pas importante. Au final, un patchwork de matériau 3C-SiC contraint en tension et en compression est obtenu. Au niveau macroscopique, le produit en forme de plaque résultant présente une courbure très réduite en raison
20 de la compensation globale de la contrainte. Ce procédé donne, certes, de bons résultats en terme de courbure, cependant il est assez contraignant car nécessite des étapes de photolithographie pour le masque initial, d'attaque de l'oxyde de silicium *ex-situ* après la première carburation, sans compter les étapes répétées d'introduction et de sortie des échantillons du réacteur.

25 Dans ce contexte, la présente invention se propose de palier aux inconvénients de l'art antérieur et de fournir un procédé qui, d'une part, permette le dépôt d'une couche de SiC cubique de qualité cristalline suffisante et présentant une courbure réduite et, d'autre part, soit facile à mettre en œuvre, peu cher et facilement industrialisable.

30 Pour atteindre ces objectifs, la présente invention propose un procédé de formation d'une couche de carbure de silicium cubique, sur la surface d'un substrat de silicium monocristallin, qui comprend les étapes successives suivantes :

- a) une carburation dans des conditions permettant de former en surface du substrat une couche de SiC avec une contrainte en compression ou en tension,
b) une attaque partielle de la couche de SiC formée à l'étape a), révélant le substrat de silicium en certaines zones seulement réparties à la surface du substrat de façon aléatoire
c) une carburation des zones de substrat de silicium révélées, dans des conditions permettant de former à leur surface une couche de SiC avec une contrainte opposée à celle de la première carburation réalisée à l'étape a),
d) une croissance du carbure de silicium par dépôt chimique en phase vapeur.

La présente invention a également pour objet le substrat de silicium monocristallin recouvert d'une couche de carbure de silicium cubique susceptible d'être obtenue selon le procédé tel que défini ci-dessus.

L'invention sera mieux comprise, grâce à la description détaillée qui va suivre et qui se réfère aux figures annexées.

La **Figure 1**, déjà commentée, montre l'influence de la température T_1 d'introduction du gaz carboné sur la contrainte résiduelle constatée entre la couche de SiC obtenue et le substrat de silicium.

Les **Figures 2A** et **2B** montrent, de façon schématique, deux exemples de cycle de température pouvant être mis en œuvre dans les étapes (a), (b), (c) et (d) du procédé selon l'invention.

La **Figure 2A** illustre une mise en œuvre du procédé avec une carburation initiale (étape (a)) en compression, alors que la **Figure 2B** illustre une mise en œuvre du procédé avec une carburation initiale en tension.

La **Figure 3** représente la hauteur h (μm) du dépôt de SiC obtenue à une distance D (mm) mesurée par rapport à un point du substrat (dans le cas présent d'un substrat en forme de disque, la distance par rapport au centre du disque).

Les **Figures 4A**, **4B** et **4C** sont des photos prises au microscope optique à contraste de phase montrant la morphologie de surface de couches de 3C-SiC de $6\text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur déposées sur un substrat de Si et obtenues respectivement, selon le procédé de l'invention directement après croissance, selon le procédé de l'invention après polissage et selon un procédé de l'art antérieur avec uniquement une carburation en compression.

Le principe du procédé selon l'invention repose sur la formation *in situ* d'un patchwork, à la surface du substrat de Si, de zones contraintes en tension et en compression, et ce sans faire appel à un système de masque.

La première étape a) consiste en une première carburation de la surface du substrat de silicium avec une contrainte en compression ou en tension. Une carburation avec une contrainte en compression conduit à la formation d'une couche de SiC de forme convexe, alors qu'une carburation avec une contrainte en tension conduit à la formation d'une couche de SiC de forme concave.

Cette étape a) est réalisée par introduction d'un gaz carboné à une température inférieure ou égale à 1000°C, si l'on souhaite obtenir une contrainte en compression. Cette température d'introduction du précurseur carboné sera supérieure ou égale à 1100°C si l'on souhaite obtenir une contrainte en tension. Un chauffage à une température comprise dans la gamme allant de 1100 à 1350 °C, est ensuite maintenu pendant quelques minutes, par exemple de 1 à 10 minutes. Ce traitement permet de recouvrir la surface du substrat de Si d'une fine couche de SiC dont la courbure dépend du signe de la contrainte (tension ou compression). Cette couche de SiC présente généralement une épaisseur moyenne de 3 à 10 nm. On forme donc, lors de cette étape, une couche de SiC, sur la totalité de la surface du substrat que l'on souhaite recouvrir.

La seconde étape consiste en une attaque de la couche de SiC ainsi formée, de façon à faire apparaître le silicium sur certaines zones réparties de façon aléatoire à la surface, les autres zones étant toujours recouverte de SiC. Avantageusement, cette étape b) est réalisée par traitement thermique sous hydrogène dans le même réacteur. L'étape b) d'attaque partielle de la couche de SiC obtenue grâce à la première carburation est cruciale puisqu'elle doit permettre une élimination douce et en certains endroits seulement, répartis sur toutes la surface traitée du SiC présent. L'étape b) est, de préférence, réalisée de façon à révéler de 30 à 70 % de la surface du substrat de silicium, de préférence, de 40 à 60 % et préférentiellement d'environ 50 %. En effet, si le traitement thermique sous hydrogène entraîne une attaque trop importante, toute la couche de SiC formée va être éliminée et la seconde carburation se fera alors sur tout le substrat donnant lieu à une courbure très importante, concave ou convexe suivant le signe de contrainte engendrée par cette deuxième. A l'inverse,

si l'attaque n'est pas suffisante, la couche de SiC aura une contrainte provenant principalement de la première carburation et la courbure sera, là encore, très importante. Il existe une large combinaison de couple température-temps permettant d'obtenir une attaque optimale de la première couche de carburation. Ainsi, plus la

5 température de recuit sous hydrogène est importante, plus la vitesse d'attaque du SiC est rapide et plus la durée de ce recuit devra être courte. On peut également ajouter à l'hydrogène des gaz connus pour leur effet corrosif tels que des composés chlorés (HCl) ou bromés (HBr) afin d'accélérer la vitesse d'attaque mais il faut adapter alors le temps et la température à cette nouvelle vitesse d'attaque afin d'éviter d'ôter toute

10 la couche de SiC. La température du recuit peut varier de 1000 à 1350°C et la durée peut s'étendre de quelques dizaines de secondes à 30 min suivant la température choisie. Le plus simple est de conserver la même température de recuit que celle de carburation, et donc d'ajuster le temps de ce recuit à cette température. Si la première carburation est en tension, il est important d'abaisser la température après l'étape b) et

15 avant l'étape c), comme illustré **Figure 2B**, afin que l'introduction du propane se fasse en dessous de 1000°C pour obtenir une carburation en compression des zones révélées par l'attaque. De ce fait, il est avantageux de commencer par une carburation en compression, car cela simplifie le procédé, puisqu'aucune étape de refroidissement n'est alors nécessaire (**Figure 2A**).

20 L'étape c) consiste en une seconde carburation de contrainte opposée à celle de l'étape a). C'est-à-dire que si l'étape a) consiste en une carburation en compression, l'étape c) consiste en une carburation en tension et inversement. Pour cela, un gaz carboné est de nouveau introduit à une température appropriée (inférieure ou égale à 1000°C pour la compression, ou supérieure ou égale à 1100°C pour la tension), ce

25 qui nécessite, dans certains cas, un ajustement de la température au sein du réacteur. Puis, le substrat est porté à la température de palier de carburation comprise dans la gamme allant de 1100 à 1350 °C, pendant quelques minutes, par exemple, de 1 à 10 minutes, pour obtenir la carburation des zones du substrat non déjà recouvertes de SiC. On obtient alors une couche de SiC formée d'un réseau aléatoire de zones en

30 tension et en compression. Généralement, les couches de carburation obtenues en tension sont plus épaisses que celles en compression : elles sont généralement inférieures à 10 nm pour la compression et de 10 à 20 nm pour la tension. Cependant,

cette différence d'épaisseur n'affecte pas significativement le dépôt réalisé à l'étape d).

Avantageusement, les deux carburations de l'étape a) et de l'étape c) sont réalisées dans les mêmes conditions, à l'exception, bien entendu, de la température d'introduction du gaz carboné qui détermine la contrainte obtenue. Le chauffage, après introduction du gaz carboné, est, préférentiellement, réalisé à une température de 1150°C environ. A titre d'exemple de gaz carboné, on peut citer le propane, l'éthylène, l'acétylène, des dérivés chlorés tel le chlorométhane. Le gaz carboné utilisé est généralement dilué dans l'hydrogène.

Enfin, la dernière l'étape d) consiste en une croissance par épitaxie standard de 3C-SiC en phase gazeuse de la couche de SiC souhaitée. Cette croissance est obtenue par dépôt chimique à partir d'un mélange gazeux carboné et silicié, par exemple un mélange silane/propane dans l'hydrogène, à une température comprise entre 1300 et 1400°C. Pour cela, le précurseur silicié est ajouté à la phase gazeuse utilisé pour la carburation et la température ajustée, si celle-ci n'est pas la même que celle de carburation.

Au final, comme le montre la **Figure 3**, la couche (E₃) de 3C-SiC sur substrat de Si présente une plus faible courbure que celles ayant subies une carburation standard (E₁). L'amplitude de courbure est du même ordre que celle obtenue avec la technique damier (E₂) de l'art antérieur damier décrite dans Mater. Sci. Forum, 457-460, p.265, 2004.

Le procédé selon l'invention est donc entièrement réalisé en phase gazeuse, et ne nécessite pas d'étape lourde de photolithographie ou de traitement au HF, par exemple, comme la technique à damier de l'art antérieur. De plus, toutes les étapes du procédé peuvent être réalisées au sein du réacteur et évite donc des étapes de manipulation et de traitement *ex-situ* ce qui limite les sources de pollution. Les différentes étapes du procédé sont avantageusement réalisées sous pression atmosphérique, et les valeurs de température, temps de traitement, sont données pour de telles conditions de pression.

Le procédé selon l'invention peut être mis en œuvre sur des substrats de silicium de grande dimension : classiquement, le procédé selon l'invention sera mis

en œuvre sur des plaques ou disques de silicium, afin de recouvrir une de leur grande face de SiC.

Les substrats de silicium monocristallin recouverts d'une couche de carbure de silicium cubique susceptibles d'être obtenus selon le procédé de l'invention sont
5 nouveaux et font partie intégrante de l'invention. Ces substrats sont caractérisés par une couche de carbure de silicium cubique qui présente, localement, des zones de courbure concave et des zones de courbure convexe, les différentes zones étant réparties de façon homogène et aléatoire. Ces zones peuvent être de forme arrondie et présentent des tailles plus ou moins grandes. Les zones de courbure convexe
10 représentent de 30 à 70 %, de préférence de 40 à 60 % de la surface totale de la plaque recouverte de SiC, et les zones de courbure concave de 70 à 30 % de préférence de 60 à 40 % de la surface totale. Bien entendu, une répartition de l'ordre de 50/50 est préférée.

De telles plaques présentent une courbure totale de la couche de carbure de silicium assez faible. On peut définir la courbure d'une plaque comme étant la
15 différence de hauteur entre le point le plus bas et le point le plus haut de la surface de cette plaque. On peut théoriquement déposer l'épaisseur de 3C-SiC que l'on désire (de quelques microns à quelques centaines de microns) sur de telles plaques, suivant l'application visée. Par exemple, dans le cas d'une épaisseur de couche de 3C-SiC de
20 6 μm environ, la courbure totale sera inférieure à 30 μm . Le support ainsi obtenu présente une certaine rugosité et sera donc poli avant d'être utilisé dans les applications visées, telles que les composants fonctionnant en environnement hostile.

L'exemple de réalisation ci-après permet de mieux comprendre l'invention.

Le procédé est mis en œuvre dans un appareillage de dépôt chimique en phase
25 vapeur comprenant un réacteur vertical en quartz à parois froides fonctionnant à pression atmosphérique. Les plaques de silicium sont placées sur un suscepteur en graphite chauffé par induction. La mesure de la température est réalisée par pyrométrie optique directement sur le suscepteur. Les différentes séquences de chauffage sont réalisées automatiquement à l'aide d'un programmeur de
30 température couplé au pyromètre et au générateur HF. Les gaz réactifs, silane et propane sont de la plus haute pureté disponible commercialement. Le gaz vecteur est l'hydrogène. Les débits de ces gaz sont régulés par des débitmètres massiques. Les

plaques de silicium orientés (100) disque de 35 mm de diamètre et 375 μm d'épaisseur subissent un nettoyage méthanol+ultrason avant introduction dans un sas de chargement balayé sous argon ultrapur. Après pompage pendant 10 minutes et remplissage de ce sas à nouveau sous argon jusqu'à la pression atmosphérique, la plaque de Si est transférée dans le réacteur en quartz lui-même balayé sous hydrogène. Cette plaque subit alors un recuit à 1000°C pendant 5 minutes sous 12 slm (litre standard par min) d'H₂, afin de désoxyder *in situ* sa surface. Ce débit d'H₂ restera constant tout au long du procédé. A la fin du recuit, la température est réduite à 750°C en 1 minute, température à laquelle le propane est introduit dans le réacteur sous un débit de 12 sccm (cm³ standard par minute). Ce débit restera le même tout au long de la carburation. La plaque est alors portée à 1150°C en 1 minute sous ce mélange H₂+C₃H₈. Ces conditions de carburation de la surface de Si permettent d'obtenir une couche de SiC en compression. Après un palier de 10 min à cette température, le propane est retiré de la phase gazeuse pour effectuer l'étape d'attaque *in situ* sous H₂. Celle-ci se fait à la même température de 1150°C pendant 3 minutes. Le propane est alors introduit à nouveau en fin d'attaque, pendant 2 minutes pour réaliser la deuxième carburation. Les zones du silicium mises à nue pendant l'attaque sont alors carburées en tension. L'étape d'épitaxie au dessus de cette couche de carburation débute en augmentant ensuite la température de 1150°C à 1350°C en 45 secondes, sous un mélange SiH₄-C₃H₈ (0,1 sccm et 1,1 sccm respectivement). Enfin, lorsque la température atteint 1350°C, seul le débit de silane est modifié pour être fixé à 1 sccm. Le 3C-SiC est déposé à une vitesse de croissance de 3 $\mu\text{m}/\text{h}$ environ dans ces conditions. Les valeurs d'épaisseur des couches, et donc de vitesse de croissance, ont été déterminées par spectrométrie infrarouge en réflexion. En raison de la différence d'indice de réfraction entre SiC et Si, on obtient des franges d'interférence dont la période dépend de l'épaisseur de la couche suivant la relation :

$$E_p = 1/(2nT)$$

Avec E_p l'épaisseur (en cm), n l'indice de réfraction de SiC (2,59), et T la période d'oscillation (en cm⁻¹).

Le graphe **E₃** de la **Figure 3** illustre la courbure obtenue en montrant l'évolution de la hauteur h , en fonction de la distance D à partir du centre du disque. La droite passant par les deux bords de la plaque définit le « zéro » de cette hauteur.

En **Figure 4A** est montrée la morphologie typique d'une couche obtenue avec ce procédé, en commençant par la carburation en compression puis celle en tension. Les zones sombres correspondent à celles en tension et les zones les plus claires à celles en compression. La **Figure 4** met en évidence le caractère aléatoire de la
5 répartition tension/compression. On remarque la formation de zone circulaires de plus ou moins grande taille. Ces zones circulaires n'apparaissent jamais dans les conditions classiques de l'art antérieur utilisant une seule carburation (**Figure 4C**) et sont donc des caractéristiques intrinsèques du matériau obtenu par le procédé. Cependant, après polissage mécano-chimique (effectué ici par la société Novasic
10 S.A.), on ne retrouve ni la rugosité moyenne de la couche, ni les zones circulaires (**Figure 4B**). En effet, les rugosités RMS mesurées par microscopie à force atomique sur un scan de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ sont de 15 nm pour la couche présentée **Figure 4A**, de 0,4 nm pour la couche présentée **Figure 4B** (correspondant à la couche de la **Figure 4A** après polissage) et de 5 nm pour la couche présentée **Figure 4C**.

REVENDICATIONS :

1 - Procédé pour former une couche de carbure de silicium cubique, sur la surface d'un substrat de silicium monocristallin, comprenant les étapes successives suivantes :

- 5 a) une carburation dans des conditions permettant de former en surface du substrat une couche de SiC avec une contrainte en compression ou en tension,
- b) une attaque partielle de la couche de SiC formée à l'étape a), révélant le substrat de silicium en certaines zones seulement réparties à la surface du substrat de façon aléatoire
- 10 c) une carburation des zones de substrat de silicium révélées, dans des conditions permettant de former à leur surface une couche de SiC avec une contrainte opposée à celle de la première carburation réalisée à l'étape a),
- d) une croissance du carbure de silicium par dépôt chimique en phase vapeur.

2 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'étape b) est réalisée
15 par traitement thermique sous hydrogène.

3 - Procédé selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce que l'étape b) est réalisée de façon à révéler de 30 à 70 % de la surface du substrat de silicium, de préférence, environ 50 %.

4 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que l'étape a)
20 est réalisée par introduction d'un gaz carboné à une température inférieure ou égale à 1000°C, puis chauffage à une température comprise dans la gamme allant de 1100 à 1350 °C, pendant 1 à 10 minutes pour obtenir une couche de SiC en compression et l'étape c) est réalisée par introduction d'un gaz carboné à une température supérieure ou égale à 1100°C, puis chauffage à une température comprise dans la gamme allant
25 de 1100 à 1350 °C, pendant 1 à 10 minutes pour obtenir une couche de SiC en tension.

5 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que l'étape a)
est réalisée par introduction d'un gaz carboné à une température supérieure ou égale à 1100°C, puis chauffage à une température comprise dans la gamme allant de 1100
30 à 1350 °C, pendant 1 à 10 minutes pour obtenir une couche de SiC en compression et l'étape c) est réalisée par introduction d'un gaz carboné à une température inférieure ou égale à 1000°C, puis chauffage à une température comprise dans la gamme allant

de 1100 à 1350 °C, pendant 1 à 10 minutes pour obtenir une couche de SiC en tension.

6 - Procédé selon la revendication 4 ou 5 caractérisé en ce que le chauffage de l'étape a), et/ou de l'étape c), après introduction du gaz carboné, est réalisé à une température de 1150°C environ.

7 - Procédé selon l'une des revendications 4 à 6 caractérisé en ce que le gaz carboné utilisé à l'étape a), et/ou à l'étape c), est du propane.

8 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 7 caractérisé en ce que l'étape b) est réalisée par traitement thermique sous hydrogène, à une température comprise dans la gamme allant de 1000 à 1350 °C, et, de préférence, égale à la température de chauffage de l'étape a), pendant une durée comprise dans la gamme allant de 10 secondes à 30 minutes, durée choisie en fonction de la température du traitement thermique.

9 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 8 caractérisé en ce que l'étape d) est réalisé par dépôt chimique à partir d'un mélange gazeux carboné et silicié, par exemple un mélange silane/propane dilué dans l'hydrogène, à une température comprise entre 1300 et 1400°C.

10 - Substrat de silicium recouvert d'une couche de carbure de silicium cubique susceptible d'être obtenue selon le procédé tel que défini à l'une des revendications 1 à 9.

11 - Substrat de silicium selon la revendication 10 caractérisé en ce que la couche de carbure de silicium cubique présente, localement, des zones de courbure concave et des zones de courbure convexe réparties de façon homogène et aléatoire.

1/3

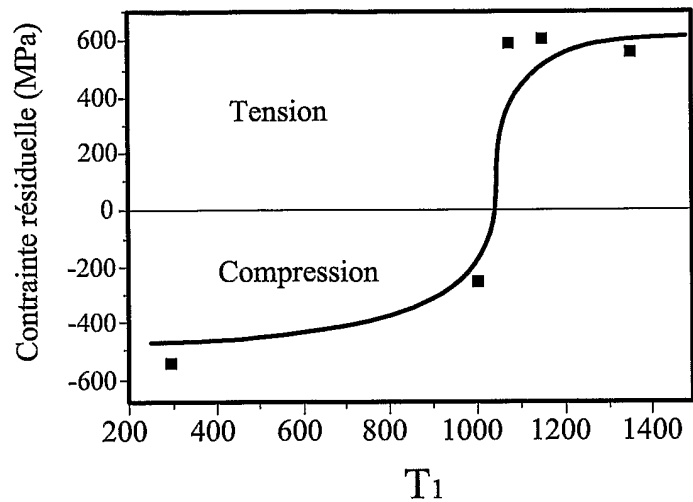


FIG.1

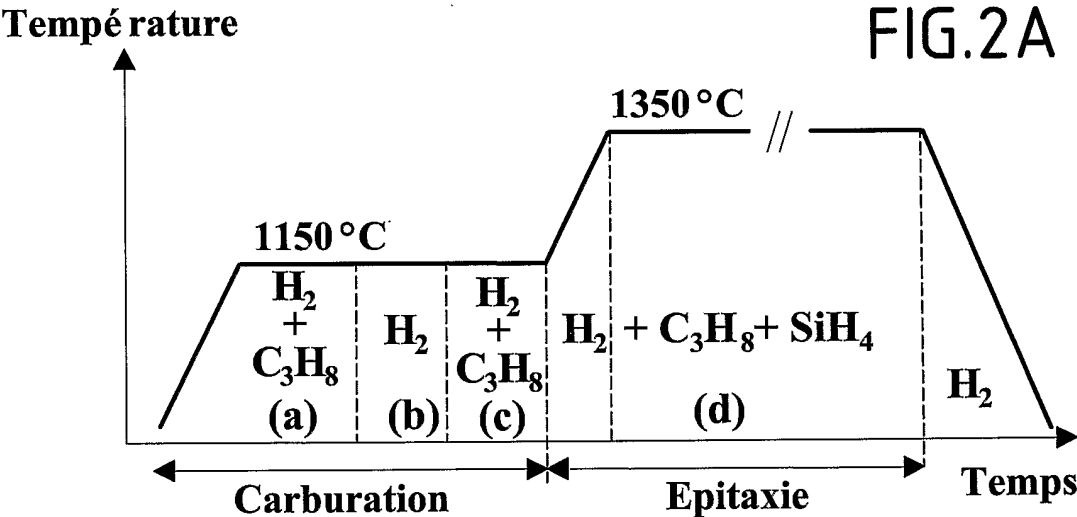
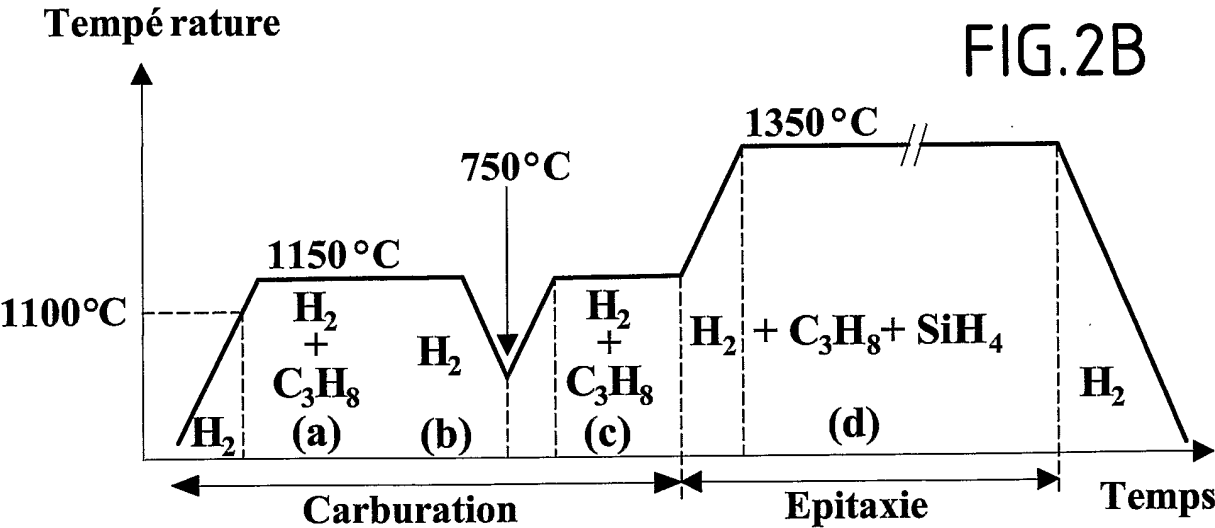


FIG.2B



2/3

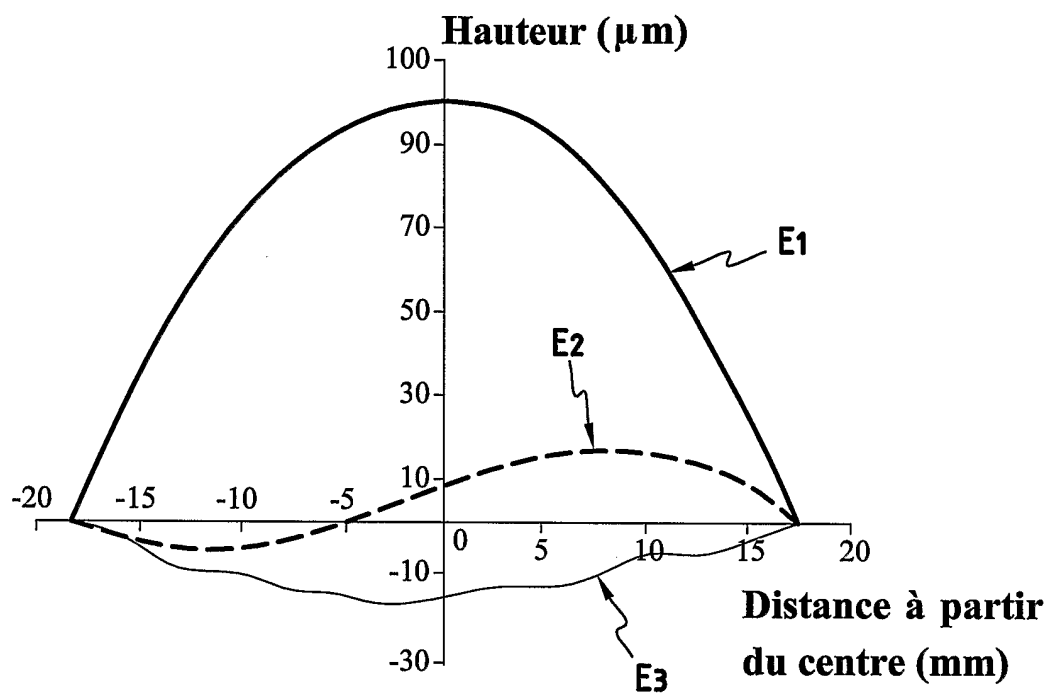


FIG.3

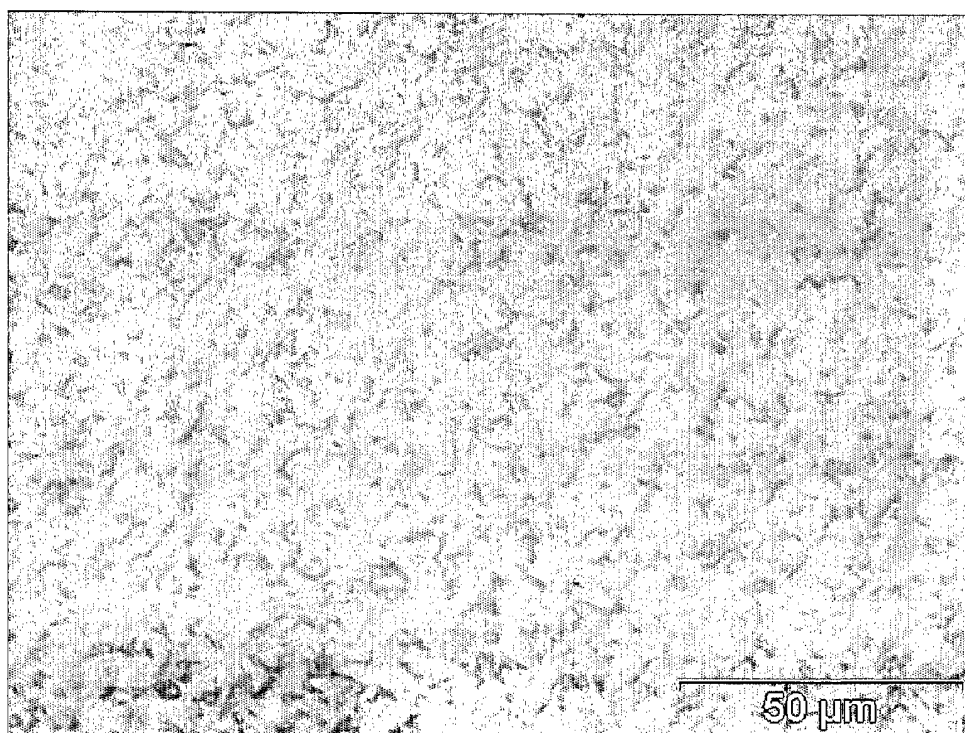


FIG.4A

3/3

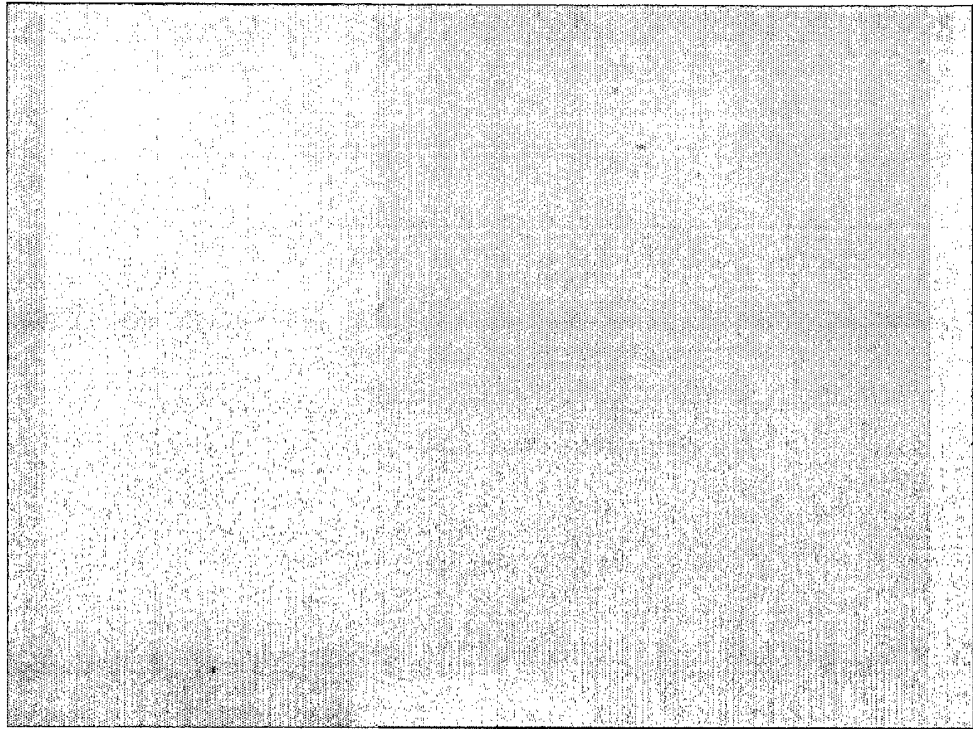


FIG.4B

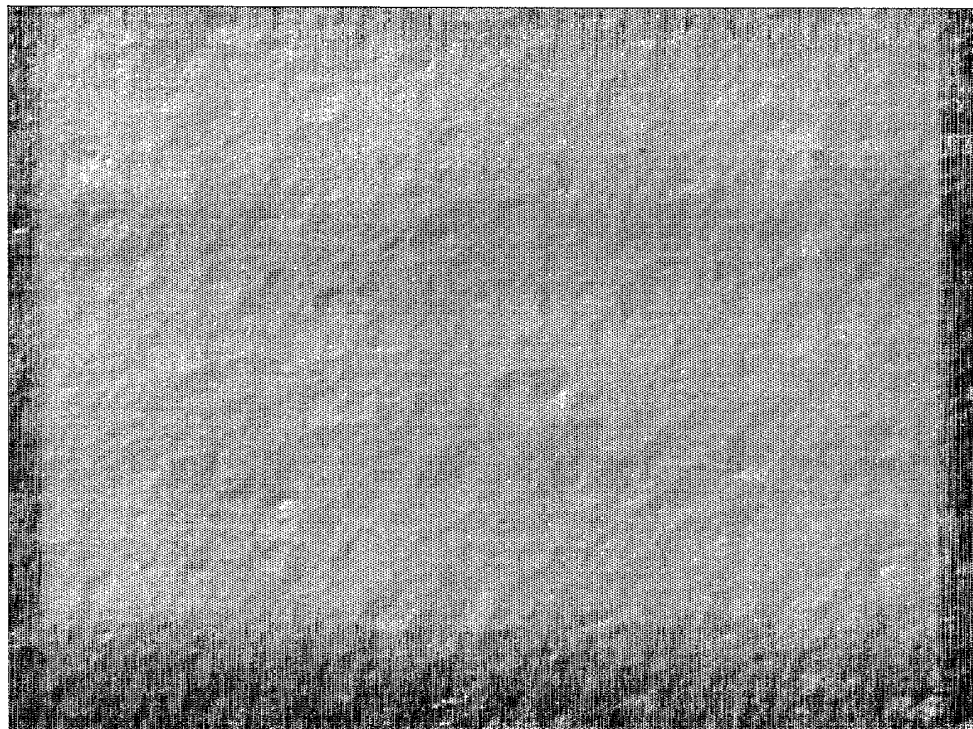


FIG.4C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR2005/002577

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01L21/20 C30B29/36

*According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01L C30B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	WO 2004/099471 A (CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE; LEYCURAS, ANDRE) 18 November 2004 (2004-11-18) the whole document	1-11
A	EP 0 322 615 A (FUJITSU LIMITED) 5 July 1989 (1989-07-05) claims	1-11
A	WISCHMEYER F ET AL: "CVD growth of 3C-SiC on SOI (100) substrates with optimized interface structure" MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING B, ELSEVIER SEQUOIA, LAUSANNE, CH, vol. 61-62, 30 July 1999 (1999-07-30), pages 563-566, XP004363409 ISSN: 0921-5107 abstract	1-11

-/-

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

* & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 January 2006

Date of mailing of the international search report

27/01/2006

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Wolff, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR2005/002577

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	LEYCURAS A: "Optical monitoring of the growth of 3C SiC on Si in a CVD reactor" DIAMOND AND RELATED MATERIALS, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, NL, vol. 6, no. 12, December 1997 (1997-12), pages 1857-1861, XP004100741 ISSN: 0925-9635 the whole document -----	1-11
A	PAZIK J C ET AL: "CHEMICAL VAPOR DEPOSITION OF -SiC ON SILICON-ON-SAPPHIRE AND SILICON-ON-INSULATOR SUBSTRATES" MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING B, ELSEVIER SEQUOIA, LAUSANNE, CH, vol. B11, no. 1 / 4, 15 January 1992 (1992-01-15), pages 125-129, XP000361981 ISSN: 0921-5107 abstract -----	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR2005/002577

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
WO 2004099471	A	18-11-2004	FR	2854641 A1		12-11-2004
EP 0322615	A	05-07-1989	DE	3879143 D1		15-04-1993
			DE	3879143 T2		17-06-1993
			JP	1162326 A		26-06-1989
			JP	2534525 B2		18-09-1996
			KR	9204173 B1		30-05-1992
			US	4855254 A		08-08-1989

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR2005/002577

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
H01L21/20 C30B29/36

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
H01L C30B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
P, X	WO 2004/099471 A (CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE; LEYCURAS, ANDRE) 18 novembre 2004 (2004-11-18) le document en entier	1-11
A	EP 0 322 615 A (FUJITSU LIMITED) 5 juillet 1989 (1989-07-05) revendications	1-11
A	WISCHMEYER F ET AL: "CVD growth of 3C-SiC on SOI (100) substrates with optimized interface structure" MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING B, ELSEVIER SEQUOIA, LAUSANNE, CH, vol. 61-62, 30 juillet 1999 (1999-07-30), pages 563-566, XP004363409 ISSN: 0921-5107 abrégé	1-11
	----- -/--	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

Z document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

20 janvier 2006

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

27/01/2006

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Wolff, G

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	LEYCURAS A: "Optical monitoring of the growth of 3C SiC on Si in a CVD reactor" DIAMOND AND RELATED MATERIALS, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, NL, vol. 6, no. 12, décembre 1997 (1997-12), pages 1857-1861, XP004100741 ISSN: 0925-9635 le document en entier -----	1-11
A	PAZIK J C ET AL: "CHEMICAL VAPOR DEPOSITION OF -SIC ON SILICON-ON-SAPPHIRE AND SILICON-ON-INSULATOR SUBSTRATES" MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING B, ELSEVIER SEQUOIA, LAUSANNE, CH, vol. B11, no. 1 / 4, 15 janvier 1992 (1992-01-15), pages 125-129, XP000361981 ISSN: 0921-5107 abrégé -----	1-11

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No

PCT/FR2005/002577

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2004099471 A	18-11-2004	FR 2854641 A1	12-11-2004
EP 0322615 A	05-07-1989	DE 3879143 D1	15-04-1993
		DE 3879143 T2	17-06-1993
		JP 1162326 A	26-06-1989
		JP 2534525 B2	18-09-1996
		KR 9204173 B1	30-05-1992
		US 4855254 A	08-08-1989