



**HAL**  
open science

# Développement de procédés de gravure plasma sans dommages pour l'intégration de l'InGaAs comme canal tridimensionnel de transistor nMOS non-planaire

Maxime Bizouerne

## ► To cite this version:

Maxime Bizouerne. Développement de procédés de gravure plasma sans dommages pour l'intégration de l'InGaAs comme canal tridimensionnel de transistor nMOS non-planaire. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Grenoble Alpes, 2018. Français. NNT : 2018GREAT030 . tel-01882694

**HAL Id: tel-01882694**

**<https://theses.hal.science/tel-01882694>**

Submitted on 27 Sep 2018

**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**

Pour obtenir le grade de

### **DOCTEUR DE LA COMMUNAUTE UNIVERSITE GRENOBLE ALPES**

Spécialité : **Nanoélectronique et Nanotechnologies**

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

**Maxime BIZOUERNE**

Thèse dirigée par **Erwine Pargon** et  
co-encadrée par **Pauline BURTIN**

préparée au sein du **Laboratoire des Technologies de la  
Microélectronique (LTM-CNRS)**  
dans l'**École Doctorale Electronique, Electrotechnique,  
Automatisme et Traitement du Signal (EEATS)**

## **Développement de procédés de gravure plasma sans dommages pour l'intégration de l'InGaAs comme canal tridimensionnel de transistor nMOS non-planaire**

Thèse soutenue publiquement le **20 Avril 2018**,  
devant le jury composé de :

**M. Christophe CARDINAUD**

Directeur de Recherche CNRS, IMN Nantes, Rapporteur

**M. Gilles PATRIARCHE**

Directeur de Recherche CNRS, C2N Marcoussis, Rapporteur

**M. Christophe VALLEE**

Professeur, Université Grenoble Alpes, LTM, Président

**M. Jean-Pierre LANDESMAN**

Professeur, Université de Rennes 1, IPR, Examineur

**Mme Erwine PARGON**

Chargée de Recherche CNRS, LTM Grenoble, Directrice de Thèse

**Mme Pauline BURTIN**

Ingénieure Gravure, CEA-Leti Grenoble, Co-encadrante





# Développement de procédés de gravure plasma sans dommages pour l'intégration de l'InGaAs comme canal tridimensionnel de transistor nMOS non-planaire

*(Résumé)*

L'augmentation des performances des dispositifs de la microélectronique repose encore pour une dizaine d'années sur une miniaturisation des circuits intégrés. Cette miniaturisation s'accompagne inévitablement d'une complexification des architectures et des empilements de matériaux utilisés. Au début de cette thèse, une des voies envisagées pour poursuivre la miniaturisation était de remplacer, dans une architecture finFET, le canal en silicium par un semi-conducteur à plus forte mobilité électronique, tel que l' $\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}$  pour les transistors nMOS. Une étape essentielle à maîtriser dans la fabrication des transistors finFET à base d'InGaAs est celle de la gravure plasma qui permet d'élaborer l'architecture du canal. En effet, pour assurer un fonctionnement optimal du transistor, il est primordial que les procédés de gravure ne génèrent pas de défauts sur les flancs du canal tels que la création de rugosité ou une perte de stœchiométrie. L'objectif principal de cette thèse est ainsi de réaliser la structuration du canal 3D d'InGaAs par gravure plasma en générant un minimum de défauts sur les flancs. Pour cela, nous avons évalué trois stratégies de gravure. Des premières études ont visé le développement de procédés de gravure en plasmas halogénés à température ambiante ( $55^\circ\text{C}$ ). De tels procédés conduisent à des profils pentus et rugueux du fait de redépôts  $\text{InCl}_x$  peu volatils sur les flancs des motifs. Dans un second temps, des procédés de gravure en plasma  $\text{Cl}_2/\text{CH}_4$  à haute température ( $200^\circ\text{C}$ ) ont été étudiés et développés. Des motifs anisotropes et moins rugueux ont pu être obtenus, grâce à la volatilité des produits  $\text{InCl}_x$  et à la présence d'une passivation des flancs de type  $\text{SiO}_x$ . Enfin, un concept de gravure par couche atomique, qui consiste à alterner deux étapes de procédé au caractère autolimité, a été étudié. Une première étape d'implantation en plasma  $\text{He}/\text{O}_2$  qui permet une modification de l'InGaAs sur une épaisseur définie suivie d'une étape de retrait humide en HF. Pour ces trois stratégies de gravure, une méthodologie permettant de caractériser de manière systématique les défauts engendrés sur les flancs a été mise en place. La spectroscopie Auger a permis d'accéder à la stœchiométrie des flancs tandis que la rugosité a été mesurée par AFM. Les résultats issus de la caractérisation des flancs des motifs gravés ont alors montré la nécessité de mettre en œuvre des procédés de restauration de surface. Un procédé combinant une étape d'oxydation par plasma de la surface d'InGaAs suivie d'un retrait par voie humide de la couche oxydée a ainsi été proposé. Ce traitement permet effectivement de diminuer la rugosité des flancs des motifs mais a accentué un enrichissement en arsenic déjà présent après les procédés de gravure.

**Mots clés :** Procédés de gravure plasma, défauts induits par plasma, InGaAs, transistors finFET, microélectronique.

# Development of free damage plasma etching processes to integrate the InGaAs as tridimensional channel of non-planar nMOS transistor

*(Abstract)*

Increasing the performance of transistors for the next decade still relies on transistor downscaling which is inevitably accompanied by an increasing complexity of the architectures and materials involved. At the beginning of this thesis, one strategy to pursue the downscaling was to replace, in a finFET architecture, the silicon channel with high-mobility semiconductor, such as  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  for the nMOS transistors. The patterning of the channel architecture by plasma etching is an essential step to overcome in the fabrication of InGaAs-based finFET transistors. Indeed, to ensure optimal performances of the device, it is crucial that the plasma etching process do not generate defects on the channel sidewalls such as a loss of stoichiometry and roughness formation. Thus, the major aim of this thesis is to pattern the 3D InGaAs channel by plasma etching with minimal sidewalls damage. For this, we investigated three plasma etching strategies. First, this work focused on the development of plasma etching processes with halogen chemistries at ambient temperature ( $55^\circ\text{C}$ ). Such process leads to sloped and rough patterns due to the redeposition of low volatile  $\text{InCl}_x$  etch by products. Secondly,  $\text{Cl}_2/\text{CH}_4$  plasma etching processes at high temperature ( $200^\circ\text{C}$ ) have been studied and developed. Anisotropic and relatively smooth patterns can be obtained using such plasma process thanks to enhanced volatility of  $\text{InCl}_x$  products and a  $\text{SiO}_x$  sidewall passivation formation. Finally, an atomic layer etching concept has been investigated to pattern InGaAs with minimal damage. This concept consists in alternating two self-limited steps: first, an implantation step using  $\text{He}/\text{O}_2$  plasma modifies the InGaAs surface to a limited thickness. Then, the modified layer is removed by HF wet. For all these etching strategies, a methodology was implemented to perform a systematic characterization of the damage generated on the sidewalls. The Auger spectroscopy was used to determine the sidewall stoichiometry while the sidewall roughness is measured by AFM. The results from the sidewall characterizations revealed the necessity to implement a surface restoration process. It consists in oxidizing the InGaAs sidewalls with  $\text{O}_2$  plasma and to removed the oxidized layer with a HF step. This process was efficient to smooth the InGaAs pattern sidewalls but enhances an arsenic enrichment which was already present after the etching processes.

**Keywords:** plasma etching process, plasma induced damage, InGaAs, finFET transistor, microelectronics

## Liste des acronymes utilisés dans ce manuscrit

<b>AFM :</b>	<i>'Atomic Force Microscope'</i> – Microscope à force atomique
<b>ALD :</b>	<i>'Atomic Layer Deposition'</i> – Dépôt par couche atomique
<b>ARDE :</b>	<i>'Aspect Ratio Dependent Etching'</i> – Gravure plasma dépendante du facteur d'aspect
<b>BOX :</b>	<i>'Buried Oxide'</i> – Couche d'oxyde enterré
<b>CD :</b>	<i>'Critical Dimension'</i> – Dimension critique latérale des motifs
<b>CMOS :</b>	<i>'Complementary Metal-Oxide-Semiconductor'</i>
<b>CNTP :</b>	Conditions Normales de Température et de Pression (273,15 K et $1,013 \cdot 10^5$ Pa)
<b>DIBL :</b>	<i>'Drain Induced Barrier Lowering'</i> – Chute du potentiel de grille induite par la tension de drain
<b>EDX :</b>	<i>'Energy Dispersive X-ray spectrometrie'</i> – Spectrométrie dispersive en énergie de photons X
<b>FDSOI :</b>	<i>'Fully Depleted Silicon-On-Insulator'</i> – Technologie silicium sur isolant totalement déserté
<b>HSQ :</b>	<i>'Hydrogen SilsesQuioxane'</i> – Matériau utilisé comme masque pour les procédés de gravure
<b>ICP :</b>	<i>'Inductively Coupled Plasma'</i> – Plasma généré par induction
<b>ITRS :</b>	<i>'International Technology Roadmap for Semiconductors'</i> – Lignes directrices pour la fabrication de composants semi-conducteurs
<b>LER :</b>	<i>'Line Edge Roughness'</i> – Rugosité de bord de ligne
<b>LWR :</b>	<i>'Line Width Roughness'</i> – Rugosité de ligne
<b>MEB :</b>	'Microscope Electronique à Balayage'
<b>MET :</b>	'Microscope Electronique à Transmission'
<b>MOSFET :</b>	<i>'Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistor'</i> – Transistor à effet de champ dont la grille est isolée par un diélectrique
<b>PECVD :</b>	<i>'Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition'</i> – Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma
<b>RMS :</b>	<i>'Root Mean Square'</i> – Valeur moyenne quadratique utilisé pour mesurer la rugosité
<b>Rmax :</b>	'Rugosité maximale' – Amplitude maximale de la rugosité
<b>sccm :</b>	<i>'standard cubic centimeter per minute'</i> – centimètres cubes par minutes dans les CNTP
<b>SRIM :</b>	<i>'Stopping and Range of Ions in Matter'</i> – Logiciel utilisé pour simuler la pénétration des ions au sein des matériaux
<b>XPS :</b>	<i>'X-ray Photoelectron Spectroscopy'</i> - Spectroscopie de photoélectrons par rayons X



# Table des matières

<b>Chapitre I</b>	<b>Introduction générale et contexte de l'étude .....</b>	<b>11</b>
<b>I.1</b>	<b>Contexte de la thèse .....</b>	<b>12</b>
I.1.1	Historique de la microélectronique .....	12
I.1.2	Le transistor MOS .....	14
I.1.3	La course à la performance .....	17
I.1.4	Intérêt des semi-conducteurs III-V .....	20
<b>I.2</b>	<b>La gravure plasma .....</b>	<b>25</b>
I.2.1	Généralités sur les plasmas .....	25
I.2.2	Génération de plasma par une source inductive .....	25
I.2.3	Les mécanismes de gravure .....	27
I.2.4	Les exigences requises lors de l'étape de gravure .....	30
<b>I.3</b>	<b>Etat de l'art de la gravure plasma de l'InGaAs .....</b>	<b>34</b>
I.3.1	Plasmas à base de méthane .....	35
I.3.2	Plasmas halogénés à haute température (>150°C) .....	37
I.3.3	Mélange Cl <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> .....	39
<b>I.4</b>	<b>Evaluation et restauration des dommages générés lors de la gravure plasma .....</b>	<b>40</b>
I.4.1	Caractérisation des défauts engendrés par le plasma .....	40
I.4.2	Restauration des surfaces gravées .....	41
<b>I.5</b>	<b>Evolution des technologies plasma .....</b>	<b>43</b>
I.5.1	Le concept de gravure par couche atomique .....	43
I.5.2	Mise en œuvre en laboratoire .....	44
<b>I.6</b>	<b>Objectifs de la thèse .....</b>	<b>45</b>
<b>I.7</b>	<b>Bibliographie du chapitre .....</b>	<b>47</b>
<b>Chapitre II</b>	<b>Dispositifs expérimentaux .....</b>	<b>57</b>
<b>II.1</b>	<b>Substrats et masques utilisés pour la gravure de l'InGaAs .....</b>	<b>58</b>
<b>II.2</b>	<b>Les réacteurs de gravure .....</b>	<b>60</b>
II.2.1	La plateforme 200 mm .....	60
II.2.2	La plateforme 300 mm .....	63
<b>II.3</b>	<b>Les outils de caractérisation .....</b>	<b>64</b>
II.3.1	Caractérisations du procédé plasma .....	65
II.3.1.1	Système de détection de fin d'attaque .....	65
II.3.1.2	Sonde de flux ionique .....	66
II.3.2	Caractérisations morphologiques .....	67
II.3.2.1	Ellipsométrie .....	67
II.3.2.2	Microscopie électronique .....	68
II.3.2.3	Microscopie à force atomique .....	70
II.3.3	Caractérisations chimiques .....	73
II.3.3.1	Spectroscopie de photoélectrons à rayon X .....	73
II.3.3.2	Spectroscopie d'électrons Auger .....	83

II.3.3.2 Spectrométrie dispersive en énergie de photons X .....	86
<b>II.4 Simulation du bombardement ionique avec le logiciel SRIM.....</b>	<b>87</b>
<b>II.5 Bibliographie du chapitre .....</b>	<b>89</b>
<b>Chapitre III      Développement de procédés de gravure en plasmas halogénés à</b>	
<b>température ambiante.....</b>	<b>91</b>
<b>III.1. Protocole expérimental.....</b>	<b>92</b>
<b>III.2 Gravure de films minces d'InGaAs en chimies halogénées .....</b>	<b>93</b>
III.2.1 Vitesses de gravure et sélectivités .....	93
III.2.2 Composition chimique de surface .....	94
III.2.3 Rugosité de surface .....	96
III.2.4 Conclusion .....	97
<b>III.3 Transfert des motifs .....</b>	<b>98</b>
III.3.1 Profils des motifs .....	98
III.3.2 Analyse chimique des voiles .....	99
III.3.3 Facteurs impactant la formation des voiles .....	102
III.3.3.1 Substrat et conditionnement du réacteur .....	103
III.3.3.2 Influence des paramètres plasma .....	104
III.3.4 Conclusion sur les mécanismes de formation des voiles .....	106
<b>III.4 Anisotropie de gravure.....</b>	<b>107</b>
III.4.1 Influence des paramètres plasma sur la pente des motifs .....	107
III.4.2 Influence des voiles sur l'anisotropie des motifs .....	108
III.4.3 Gravures préférentielles de l'InGaAs selon un angle .....	108
III.4.3.1 Pulvérisation préférentielle.....	108
III.4.3.2 Gravure préférentielle selon un plan cristallin.....	109
III.4.4 Présence de produits de gravure non volatils de l'indium .....	111
III.4.5 Conclusion sur l'anisotropie des motifs .....	112
<b>III.5 Analyse des dommages engendrés sur les flancs des motifs d'InGaAs gravés en plasma BCl<sub>3</sub></b>	<b>112</b>
III.5.1 Stœchiométrie des flancs .....	112
III.5.2 Rugosité des flancs.....	113
<b>III.6 Conclusion .....</b>	<b>115</b>
<b>III.7 Bibliographie du chapitre III .....</b>	<b>117</b>
<b>Chapitre IV      Développement de procédés de gravure plasma en Cl<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> à une</b>	
<b>température de 200°C.....</b>	<b>121</b>
<b>IV.1 Protocole expérimental .....</b>	<b>122</b>
<b>IV.2 Mécanismes de gravure verticale .....</b>	<b>123</b>
IV.2.1 Influence du ratio de gaz.....	124
IV.2.1.1 Cinétiques de gravure et sélectivité .....	124
IV.2.1.2 Composition chimique de la surface d'InGaAs .....	127
IV.2.1.3 Rugosité de surface .....	130
IV.2.2 Influence de la puissance de polarisation.....	131
IV.2.2.1 Cinétiques de gravure et sélectivité .....	131
IV.2.2.2 Composition chimique de surface.....	133

IV.2.2.3 Rugosité de surface .....	134
IV.2.3 Influence de la puissance source .....	135
IV.2.3.1 Cinétiques de gravure et sélectivité .....	135
IV.2.3.2 Composition chimique de surface .....	137
IV.2.4 Influence de la pression .....	138
IV.2.4.1 Cinétiques de gravure et sélectivité .....	138
IV.2.4.2 Composition chimique de surface .....	140
IV.2.5 Conclusion sur les mécanismes de gravure verticale .....	141
<b>IV.3 Mécanismes de passivation et d'anisotropie lors du transfert de motifs en Cl<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> .....</b>	<b>142</b>
IV.3.1 Analyse des profils de gravure .....	143
IV.3.1.1 Influence du mélange de gaz .....	143
IV.3.1.2 Influence de la puissance de polarisation .....	144
IV.3.1.3 Influence des autres paramètres plasma .....	145
IV.3.2 Analyse de la couche de passivation .....	147
IV.3.2.1 Observation MET .....	147
IV.3.2.2 Analyse chimique des couches de passivation .....	147
IV.3.2.3 Analyse du dépôt provenant de la phase gazeuse .....	149
IV.3.2.4 Conclusion sur les mécanismes de formation des couches de passivation .....	151
IV.3.3 Retrait de la couche de passivation .....	152
IV.3.4 Anisotropie de gravure .....	154
IV.3.4.1 Pente supérieure .....	155
IV.3.4.2 Pente inférieure .....	156
IV.3.5 Transfert de rugosité .....	159
IV.3.7 Conclusion sur les mécanismes de passivation et d'anisotropie .....	160
<b>IV.4 Conclusion du chapitre .....</b>	<b>161</b>
<b>IV.5 Bibliographie du chapitre .....</b>	<b>163</b>
<b>Chapitre V      <i>Restauration des flancs post-gravure plasma</i> .....</b>	<b>167</b>
<b>V.1 Evaluation du procédé de restauration sur des surfaces planes d'InGaAs .....</b>	<b>168</b>
V.1.1 Choix des paramètres d'oxydation .....	168
V.1.1.1 L'oxydation plasma .....	169
V.1.1.2 L'oxydation humide .....	170
V.1.1.3 L'oxydation thermique .....	170
V.1.2 Comparaison des trois méthodes d'oxydation .....	172
V.1.2.1 Etape d'oxydation .....	172
V.1.2.2 Etape de retrait sélectif .....	175
<b>V.2 Application du procédé de restauration sur les motifs d'InGaAs .....</b>	<b>178</b>
<b>V.3 Conclusion du chapitre .....</b>	<b>180</b>
<b>V.4 Bibliographie du chapitre .....</b>	<b>181</b>
<b>Chapitre VI      <i>Procédé de gravure par couche atomique</i> .....</b>	<b>183</b>
<b>VI.1 Introduction .....</b>	<b>184</b>
VI.1.1 Gravure d'espaceurs SiN avec un concept de gravure par couche atomique .....	184
VI.1.1 Application du procédé à la gravure de motifs d'InGaAs .....	185

<b>VI.2 Détermination des chimies de plasma de l'étape d'implantation et de la chimie humide de l'étape de retrait sélectif.....</b>	<b>186</b>
VI.2.1 Etape de modification par les ions .....	186
VI.2.2 Etape de retrait sélectif par voie humide .....	192
VI.2.3 Solutions pour s'affranchir du silicium .....	194
<b>VI.3 Détermination des paramètres plasma pour l'implantation et conséquences sur l'étape de retrait par voie humide.....</b>	<b>199</b>
VI.3.1 Etude de la première étape : modification par implantation plasma .....	199
VI.3.2 Etude de la seconde étape : retrait sélectif par voie humide .....	203
<b>VI.4 Application du procédé à la gravure de motifs d'InGaAs .....</b>	<b>206</b>
VI.4.1 Enchaînement de cycles sur des surfaces blanket .....	206
VI.4.2 Gravure de motifs d'InGaAs .....	207
VI.4.3 Analyse des dommages engendrés sur les flancs de l'InGaAs .....	209
<b>VI.5 Conclusion du chapitre.....</b>	<b>210</b>
<b>VI.6 Bibliographie du chapitre .....</b>	<b>212</b>
<b><i>Conclusion générale .....</i></b>	<b><i>213</i></b>
<b><i>Annexe.....</i></b>	<b><i>218</i></b>

# *Chapitre I*

## *Introduction générale et contexte de l'étude*

---

Le but de ce chapitre est de situer le sujet de cette thèse dans le contexte technologique actuel de la microélectronique. Dans un premier temps, nous présenterons ainsi l'intérêt de cette thèse pour poursuivre la miniaturisation des transistors MOSFET (Métal-Oxyde-Semi-conducteur Field Effect Transistor). Nous rappellerons également quelques notions sur la gravure plasma, nécessaires pour la compréhension de ce travail. Cette introduction comprendra un état de l'art de la gravure par plasma des semi-conducteurs III-V ainsi que des traitements de restauration de surfaces exposées au plasma, proposés dans la littérature. Un paragraphe présentera ensuite un concept de gravure par couche atomique possédant un potentiel pour graver les matériaux sans les endommager. Enfin, nous fixerons les objectifs de la thèse et présenterons les différentes voies de travail pour y parvenir qui seront développées dans les chapitres suivants.

## I.1 Contexte de la thèse

### I.1.1 Historique de la microélectronique

L'histoire de la microélectronique débute dès les années 1920 avec Julius Edgar Lilienfeld qui dépose un brevet<sup>1</sup> décrivant la conception et le fonctionnement d'un dispositif électronique assez proche du transistor MOSFET que l'on connaît de nos jours. L'invention du premier transistor revient cependant à John Bardeen, Walter Brattain et William Shockley, trois physiciens américains des laboratoires Bell, qui en 1947 présentent un transistor bipolaire en germanium. Cette découverte leur aura valu le prix Nobel de 1956 pour leurs recherches sur les semi-conducteurs et la découverte de l'effet transistor.

La microélectronique connaît ensuite une avancée remarquable grâce à l'apparition d'innovations successives. La fabrication du premier transistor bipolaire sur silicium en 1954 par Texas Instrument permet une élaboration plus simple et bien moins chère que celui en germanium. La réalisation du premier circuit intégré par Jack Kilby en 1958 permet de retrouver dans un même bloc de silicium plusieurs composants tels que des transistors, des diodes et des résistances. La mise au point de la technologie planaire, brevetée<sup>2</sup> par Jean Hoerni en 1959, consistant à mettre en œuvre des procédés de masquage afin de modifier certaines zones du substrat (oxydation, dopage,...) pour réaliser et connecter facilement plusieurs composants dans un même monocristal permet alors une production industrielle des circuits intégrés à base de silicium. En 1960, la microélectronique connaît une révolution majeure grâce à l'élaboration du premier transistor MOS par Dawon Kahng et Martin Atalla. Suite à cette invention, la technologie CMOS (Complementary MOS), qui consiste à intégrer sur un même substrat des transistors MOS de type N et P pour la réalisation de fonctions logiques, est devenu largement prédominante et n'a cessé de progresser grâce à la **possibilité de diminuer les dimensions du transistor**. Cela a été rendu possible par une meilleure maîtrise des matériaux semi-conducteurs ainsi que du développement de nouveaux procédés de fabrications tels que la lithographie et l'utilisation des plasmas pour le dopage, le dépôt de matériaux ou la gravure. La réduction d'échelle des dispositifs a permis d'augmenter leur vitesse de fonctionnement et leurs

performances et de pouvoir réaliser des calculs toujours plus complexes en augmentant le nombre de composants par puces tout en diminuant drastiquement les coûts de production.

Enoncée en 1965 puis réévaluée en 1975, la loi empirique de Gordon Moore, cofondateur d'Intel, qui prévoyait tous les deux ans un doublement du nombre de transistors implémentés sur une même surface de circuit intégré n'a jusqu'ici pas été démentie. Ainsi, pendant plus de quarante ans, l'industrie de la microélectronique s'est alors alignée derrière cette feuille de route et à titre d'exemple, entre 1971 et 2001, la densité des transistors dans un microprocesseur a doublée chaque 1,96 année. Afin de maintenir cette progression, le SIA (Semiconductor Industry Association) publie régulièrement l'ITRS<sup>3</sup> (International Technology Roadmap for Semiconductors) qui fixe l'ensemble des spécifications des futurs circuits intégrés (dimensions, matériaux, performances, architectures...) pour chaque nœud technologique à venir correspondant chacun à une nouvelle génération de composants. Néanmoins, au milieu des années 2000, du fait des très faibles dimensions des transistors, une perte de mobilité des porteurs de charge ou bien des courants de fuite non négligeables sont apparus, compromettant ainsi les performances des dispositifs. Depuis, le suivi de la loi de Moore ne s'établit plus uniquement par une réduction d'échelle des transistors mais également par une modification de leur architecture et l'introduction de nouveaux matériaux. Ces technologies de prolongement de la miniaturisation s'inscrivent dans une nouvelle stratégie directrice appelée « **More Moore**<sup>4</sup> ». Parmi les principales innovations successives, nous pouvons citer par exemple le silicium contraint, les matériaux high-k et les métaux de grille, les substrats SOI (Silicon on Insulator) ou encore les finFET où le canal n'est plus planaire mais possède une structure tridimensionnelle. Le sujet de cette thèse s'inscrit dans cette logique du « More Moore ». L'apparition et le suivi de cette nouvelle ligne directrice ainsi que les différentes raisons de ces principales évolutions technologiques seront détaillées dans la section I.1.3.

Malgré l'introduction de nouveaux matériaux et l'élaboration de nouvelles architectures, il est prévu que la course à la miniaturisation touche à sa fin aux alentours de 2030. L'ensemble des industriels du secteur prévoit en effet la fabrication, dans les prochaines années, de circuits intégrés avec une finesse de gravure de sept voire cinq nanomètres mais n'ose envisager d'aller plus loin car à ces échelles, le comportement du transistor n'obéira non plus à la physique traditionnelle mais aux règles de la physique quantique. Au-delà, il faudra envisager l'utilisation de nouveaux matériaux comme le graphène, ou d'autres concepts de fonctionnement des dispositifs tels que l'informatique quantique, l'électronique moléculaire ou bien encore la spintronique. Cela est appelé le « **Beyond Moore** ». En parallèle, l'ITRS annonçait en 2010 une nouvelle direction de travail appelée « **More than Moore**<sup>5</sup> » qui vise à diversifier les composants à base de semi-conducteurs plutôt qu'à les miniaturiser. Cette stratégie consiste à intégrer des fonctionnalités digitales et non-digitales dans un même système compact afin d'interagir avec l'environnement extérieur. Les technologies développées avec le « More than Moore » couvrent ainsi une grande gamme d'application avec par exemple les microsystèmes qui ont permis l'intégration de divers capteurs et actuateurs, les composants radiofréquence, les imageurs, les LEDs ou bien encore les biopuces. Cela va par exemple pouvoir permettre des développements toujours plus complexes et performants de l'internet des objets ou bien des

intelligences artificielles et entrainer ainsi des révolutions technologiques majeures dans les secteurs des télécommunications, de la santé, de l'énergie ou bien du transport.

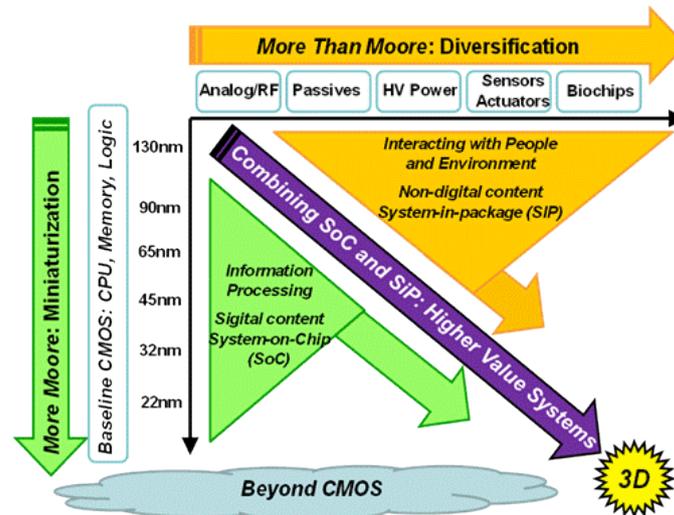


Figure I.1 – Schéma illustrant les différentes lignes directrices « More Moore », « Beyond CMOS » et « More than Moore »

### I.1.2 Le transistor MOS

Unité de base d'un circuit intégré, le transistor MOS est de loin le dispositif le plus répandu dans la production actuelle de composants semi-conducteurs. L'objectif de ce paragraphe est donc de présenter les principes de base du fonctionnement du transistor nécessaires à la compréhension du contexte dans lequel s'inscrit cette thèse.

La structure classique d'un transistor est présentée sur la figure I.2. Ce dernier est composé d'un semi-conducteur dopé appelé le substrat dont deux régions ont été dopées de type opposé, nommées la source et le drain. Le semi-conducteur habituellement utilisé est le silicium. Une fine couche de diélectrique (originellement en SiO<sub>2</sub>) est déposée sur le substrat entre les régions de source et de drain puis est recouverte par une couche de silicium polycristallin dopé qui constitue l'électrode de grille. Le transistor possède ainsi quatre électrodes : le substrat (généralement relié à la masse), la source, le drain et la grille.

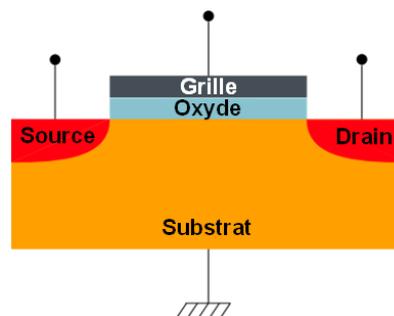


Figure I.2 – Schéma de la structure classique d'un transistor MOS

Il existe deux types de transistors suivant le dopage du substrat et des zones de source et drain. Pour un substrat dopé de type P, les zones de source et drain sont dopées de type N et ce sont les électrons (porteurs de charge minoritaires du substrat) qui assurent la conduction, le

transistor est alors dénommé nMOS. Inversement, dans un substrat de type N, les zones de source et drain sont dopées de type P et la conduction est assurée par les trous, le transistor est alors dénommé pMOS. **Dans la suite de cette partie, nous ne nous intéresserons qu'au transistor nMOS puisque c'est ce dernier qui constitue l'objet du sujet de cette thèse.**

De manière imagée, un transistor se comporte comme un interrupteur en possédant deux régimes distincts de fonctionnement, l'un dit « bloqué » qui ne laisse pas passer de courant électrique en son sein et l'autre dit « passant » qui permet la circulation de charges entre la source et le drain dans une zone de conduction appelée le canal. La séparation entre ces deux modes est communément définie comme étant le seuil du transistor. Un tel fonctionnement est rendu possible par le principe de l'effet de champ, qui consiste à moduler de façon électrostatique une densité de charges mobiles dans un semi-conducteur. En effet, l'empilement métal / oxyde / semi-conducteur peut ainsi être comparé à un condensateur où les électrodes sont constituées par le métal et le substrat. Lorsqu'il est appliqué une tension de grille  $V_g$  négative, les trous qui sont les porteurs de charges majoritaires du substrat sont attirés à l'interface semi-conducteur / oxyde bloquant ainsi le passage du courant entre la source et le drain et le transistor est en régime dit sous le seuil ou bloqué (Figure I.3.a). Lorsque la tension de grille est positive, les trous sont repoussés de cette interface, cependant si cette tension reste inférieure à la tension de seuil, seule une zone de charge d'espace (ZCE) est créée entre la source et le drain ne comportant plus que des charges fixes négatives (les atomes accepteurs ionisés du substrat). La surface est dite en déplétion et aucun courant ne peut encore circuler (Figure I.3.b). Il faut alors appliquer une tension de grille supérieure à la tension de seuil, notée  $V_{th}$ , pour que les électrons (porteurs de charges minoritaires) du substrat soient attirés à l'interface avec l'oxyde entraînant alors une zone d'inversion entre la source et le drain appelée **canal de conduction** (dans le cas d'un transistor finFET, ce canal n'est plus planaire mais en trois dimensions, cf. section I.1.3). En appliquant une différence de potentielle entre la source et le drain ( $V_d > V_s$ ) un courant électrique  $I_d$  peut alors circuler entre ces deux électrodes et la conduction est assurée par les électrons (Figure I.3.c). Pour une description plus détaillée du principe de fonctionnement d'un transistor MOS, le lecteur pourra se référer à l'ouvrage de S.M.Sze<sup>6</sup> ou à la revue de technique de l'ingénieur<sup>7</sup>.

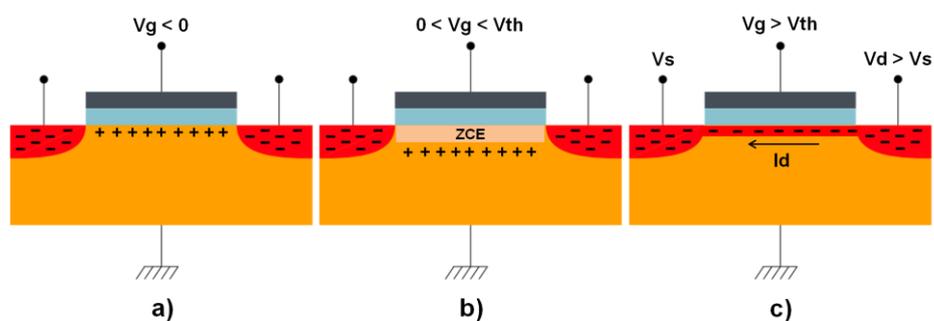


Figure I.3 – Modes de fonctionnement du transistor nMOS

Le passage du courant électrique ( $I_d$ ) dans le transistor est piloté par la tension de grille ( $V_g$ ) et la caractéristique  $I_d(V_g)$  reflète alors les performances du transistor. Cette caractéristique est présentée sur la figure I.4 où les courbes théoriques du courant de drain ( $I_d$ ) sont tracées en fonction de la tension de grille ( $V_g$ ). Les deux courbes montrent ici la même

caractéristique avec l'une en échelle linéaire (à droite, correspondant à la courbe bleue) et l'autre en échelle logarithmique (à gauche, correspondant à la courbe rouge). Quand la tension de grille augmente, le nombre d'électrons dans le canal augmente et le courant de la source au drain s'amplifie. Le courant au minimum de tension de grille ( $V_g = 0V$ ), est le courant à l'état bloqué, appelé  $I_{OFF}$  tandis que le courant à la tension maximum est appelé  $I_{ON}$ . La tension de seuil du transistor est identifiable sur cette caractéristique, en deçà de cette tension, le courant de drain augmente exponentiellement avec la tension de grille tandis qu'au-delà, il augmente linéairement. L'inverse de la valeur de la pente de la courbe exponentielle sur l'échelle logarithmique est appelée pente sous le seuil et notée  $SS$ . Cette grandeur reflète le couplage électrostatique de la grille sur le canal.

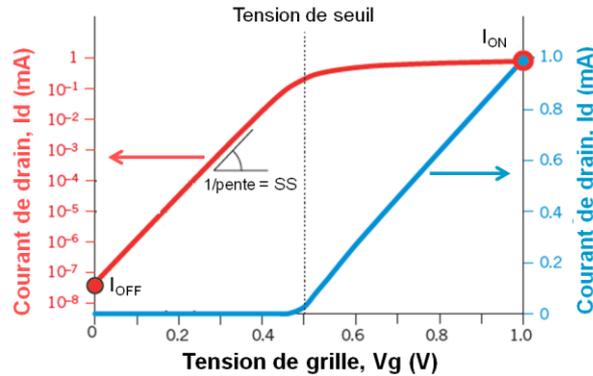


Figure I.4 – Caractéristique  $I_d(V_g)$  d'un transistor MOS (issue de Ferain et al.<sup>8</sup>)

Idéalement, le transistor parfait possède un courant  $I_{OFF}$  nul et une commutation instantanée du mode bloqué au mode passant. En pratique, le courant  $I_{OFF}$  ne vaut pas zéro, le courant  $I_{ON}$  est limité et la commutation n'est pas instantanée mais s'étend sur une plage de tension de grille. L'efficacité de la commutation est représentée par la pente sous le seuil qui peut s'exprimer selon la formule :

$$SS = \frac{k_B T}{q} (\ln 10) n$$

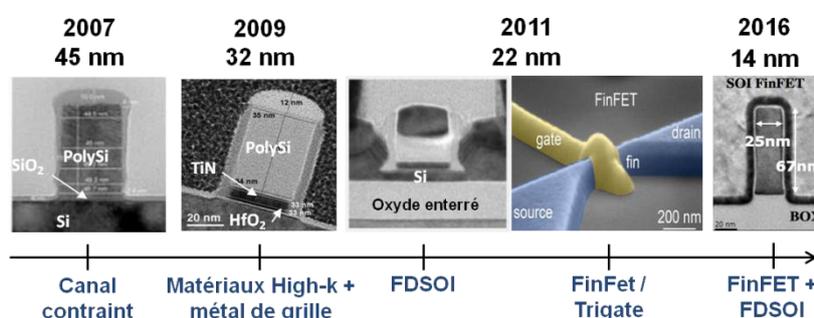
Où  $k_B$  est la constante de Boltzmann,  $T$  la température,  $q$  la charge élémentaire d'un électron et  $n$  le facteur de forme qui traduit l'efficacité du couplage électrostatique. Pour un fonctionnement idéal (une variation de tension de grille entraîne une variation identique du potentiel de surface dans le canal), ce facteur de forme est égal à 1 et à température ambiante ( $T = 300 K$ ), la pente sous le seuil vaut ainsi 59,6 mV/décade. Cela représente une valeur limite en deçà de laquelle il est impossible de descendre. En réalité, le contrôle de la grille sur le canal n'est jamais parfait, dû aux capacités parasites entre d'une part, le canal et le substrat, et d'autre part la source et le drain. Des états d'interface entre la grille et le canal peuvent également créer une capacité parasite supplémentaire. Ainsi, le facteur de forme vaut plutôt entre 1,2 et 1,5, ce qui conduit à une pente sous le seuil entre 70 et 90mV/décade.

Pour un fonctionnement optimal du transistor, les industriels de la microélectronique cherchent alors à minimiser le courant  $I_{OFF}$  (où bien encore à maximiser le rapport  $I_{ON} / I_{OFF}$ ) et à réduire la pente sous le seuil au plus proche de sa valeur limite de 59,6 mV/décade.

### I.1.3 La course à la performance

En 1974, Dennard et son équipe<sup>9</sup> ont montré les bénéfices de la réduction des dimensions du transistor sur ses performances et notamment sur la vitesse de commutation entre l'état bloqué et l'état passant. Idéalement, la miniaturisation doit être effectuée sans dégrader les caractéristiques du transistor. Il faut ainsi adapter les paramètres géométriques (dimensions, épaisseur d'oxyde, etc), électriques (tension d'alimentation) et physiques (dopages) du transistor selon une loi d'échelle. En pratique, toutes les dimensions linéaires (longueur de grille, largeur du canal, épaisseur d'oxyde, profondeur des jonctions, etc) sont alors réduites d'un facteur  $k$ . Les tensions d'alimentation des transistors doivent alors être diminuées de ce même facteur  $k$  tandis que la concentration de dopant doit être augmentée d'un facteur  $k$ . Cette miniaturisation permet alors d'augmenter la vitesse de commutation de  $k$  et de réduire la puissance dissipée par  $k^2$  tout en conservant les champs électriques. Le dispositif bénéficie ainsi des bienfaits de la miniaturisation sans aucune dégradation de ses caractéristiques. De plus, la réduction de la taille des transistors permet une croissance de leur densité par puce (d'un facteur  $k^2$ ) et donc une augmentation de la puissance de calcul. On comprend ainsi tout l'intérêt de l'industrie des semi-conducteurs à miniaturiser les transistors et suivre la loi empirique de Gordon Moore.

Comme énoncé dans la section I.1.1, pendant plus de quarante ans, la densité des transistors dans un microprocesseur a alors doublé chaque 1,96 année et la réduction d'échelle a été la clé dans l'augmentation des capacités du transistor mais cela s'est vite heurté à des difficultés. En effet, au fil des nœuds technologiques, la diminution de la taille des transistors a fait apparaître plusieurs effets indésirables. Ainsi, depuis le milieu des années 2000, à partir du nœud technologique 45 nm, l'amélioration des performances des transistors ne s'effectue plus uniquement par la réduction des dimensions mais également par une modification de leur structure classique. Les différentes innovations technologiques mises en œuvre sont visibles sur la figure I.5 et détaillées dans les paragraphes suivants.



**Figure I.5 – Evolution de la structure du transistor MOS et des innovations mises en œuvre à chaque nœud technologique depuis le milieu des années 2000 afin de poursuivre la miniaturisation**

Un des premiers problèmes constatés avec la réduction des dimensions a été une perte de la mobilité des porteurs de charge au sein du canal, ce qui dégrade la vitesse de commutation. Cela est dû au fait que la mobilité au sein d'un matériau est inversement proportionnelle à sa concentration en dopant<sup>10</sup>. Or, comme nous l'avons précédemment énoncé, la loi d'échelle impose qu'une réduction d'un facteur  $k$  des dimensions soit accompagnée d'une hausse d'un facteur  $k$  de la concentration des dopants. Au fur et à mesure de la réduction de la longueur de

grille, de fortes concentrations en dopant ont alors été nécessaires et d'importants problèmes de transport de charge sont apparus dans les transistors. Pour pallier cette perte de mobilité, l'application de contraintes sur le canal de silicium a été mise en œuvre au milieu des années 2000. La contrainte dans le silicium peut être compressive, ce qui augmentera la mobilité des trous ou en tension, ce qui augmentera la mobilité des électrons. Cela peut se faire en introduisant une contrainte sur tout le canal (épitaxie du canal silicium sur un substrat contraint SiGe) ou bien des contraintes locales (épitaxie de source et drain contraints)<sup>11</sup>.

Lors de la miniaturisation du transistor, la loi d'échelle impose également une réduction de l'épaisseur de l'oxyde de grille, afin d'augmenter la capacité du diélectrique de grille et ainsi améliorer la vitesse de commutation du transistor. Cependant à force de réduire l'épaisseur d'oxyde, un courant tunnel de fuite peut passer au travers de celui-ci et est de moins en moins négligeable dans les dispositifs de petites dimensions. Cela compromet alors le bon fonctionnement du transistor en dégradant le contrôle électrostatique de la grille sur le canal et donc la vitesse de commutation. L'intégration de matériaux à forte permittivité diélectrique (appelés également matériaux « high-k ») à la place du traditionnel SiO<sub>2</sub> (typiquement du HfO<sub>2</sub> ou HfSiON), à partir du nœud technologique 32 nm, a alors répondu à ce problème. Cela permet en effet d'augmenter la valeur de la capacité du diélectrique sans en diminuer son épaisseur, ce qui évite ainsi les fuites de courant par effet tunnel à travers la grille. Cependant, dans la grille en polysilicium, la région près de l'interface avec le diélectrique est faiblement dopée et constitue une zone de déplétion. Cela participe à augmenter l'épaisseur « électrique » du diélectrique de grille et provoque une chute de potentiel qu'il n'est plus possible de négliger dans les dispositifs de petites dimensions. Le fonctionnement du transistor est alors dégradé car ce phénomène diminue la capacité du diélectrique de grille, et donc le courant I<sub>ON</sub> du transistor. Afin de s'affranchir de ce problème, la grille en polysilicium dopé a été remplacée par un empilement polysilicium dopé / métal (typiquement du TiN).

Enfin, à partir du nœud 22 nm, d'importants courants de fuites (à travers la grille ou les jonctions source et drain) et des effets indésirables dits de « canaux courts » sont apparus<sup>8</sup>. Ces effets se traduisent par le fait que ce n'est plus la grille qui est la seule à contrôler le canal. En effet, les jonctions source/substrat et drain/substrat créent des régions de déplétion qui pénètrent dans le canal, réduisant ainsi sa longueur effective. Le potentiel électrostatique du canal est alors dominé par ces zones de charge d'espace et deux effets, présentés sur la figure I.6, résultent alors de cette perte de contrôle de la grille :

- Le DIBL (Drain Induced Barrier Lowering) correspond à l'abaissement de la barrière de potentiel induite par la grille lorsque la tension de drain augmente. Ainsi, lorsque la longueur de grille est réduite, les électrons peuvent plus facilement passer cette barrière ce qui entraîne une diminution de la tension de seuil et une augmentation du courant I<sub>OFF</sub>. Ce phénomène est illustré sur la figure I.6.a, où la caractéristique Id(Vg) est décalée vers la gauche quand Vd augmente.

- La dégradation de la pente sous le seuil lorsque la longueur du canal est réduite, ce qui ralentit la vitesse de commutation du transistor et augmente le courant I<sub>OFF</sub> (figure I.6.b).

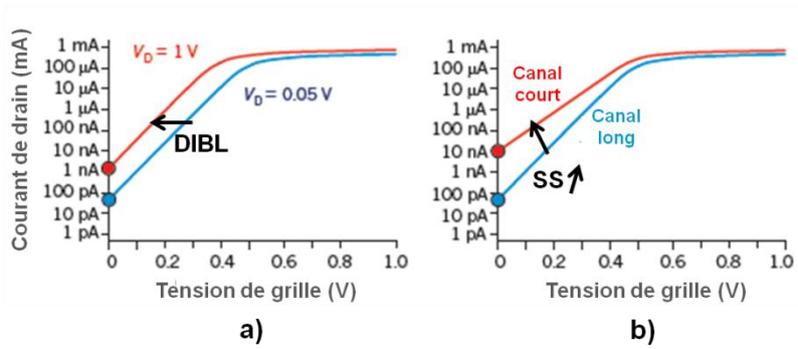


Figure I.6 – Illustration des effets canaux courts sur la caractéristique  $I_d(V_g)$  d'un transistor (issue de Ferain et al<sup>8</sup>)

Afin de renforcer le contrôle de la grille dans les transistors de petites dimensions et atténuer les effets canaux courts deux stratégies différentes ont été développées par les industriels :

- La technologie FDSOI (Fully Depleted Silicon On Insulator) qui consiste à ajouter un oxyde enterré (appelé BOX pour Buried Oxide) sous la zone active du composant pour permettre son isolation électrique complète (figure I.7.a). Cela permet de réduire les courants de fuite et d'améliorer le contrôle électrostatique de la grille sur le canal de conduction. Cette solution est employée par STMicroelectronics.

- La modification de la structure planaire du transistor en une architecture tridimensionnelle (transistors finFET) afin que la grille enveloppe une surface de canal plus grande (figure I.7.b). Dans cette configuration l'amélioration du contrôle électrostatique est directement due à l'augmentation de la surface du canal en contact avec la grille. Ces solutions sont employées par Intel et IBM.

Ces deux solutions se révèlent cependant complémentaire pour les nœuds technologiques les plus avancés où la fabrication de transistors finFET reposant sur un oxyde enterré s'avère nécessaire pour poursuivre la miniaturisation du transistor (figure I.7.c).

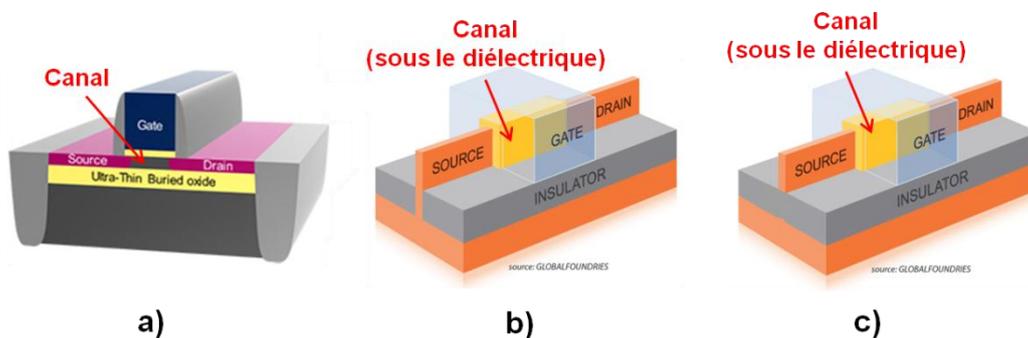


Figure I.7 – Illustration de la technologie FDSOI (a), d'une architecture finFET (b) et d'une architecture finFET sur substrat isolant (c)

En 2014, année du début de cette thèse, les transistors du nœud technologique 14 nm étaient en production et possédaient une architecture de type finFET avec une longueur de grille de 18 nm et une largeur de canal de 6 nm. La poursuite de la miniaturisation est ensuite envisagée au travers de deux axes majeurs : l'évolution de l'architecture en « gate-all-around » où la grille enrobe complètement le canal (figure I.8.a) ou bien l'introduction de semi-conducteurs à plus forte mobilité de porteurs que le silicium (figure I.8.b) comme par exemple

les III-V (pour le nMOS) où le germanium (pour le pMOS). Les travaux de cette thèse portent sur le développement de cette seconde option et visent l'intégration des semi-conducteurs III-V en remplacement du silicium comme canal de transistor nMOS. Dans sa publication de 2013, l'ITRS prévoyait ainsi l'arrivée des semi-conducteurs III-V en 2018 à partir du nœud technologique 7 nm et les transistors devront alors posséder une architecture finFET avec une longueur de grille de 14 nm et une largeur de canal de 8,5 nm (cf. tableau I.1).

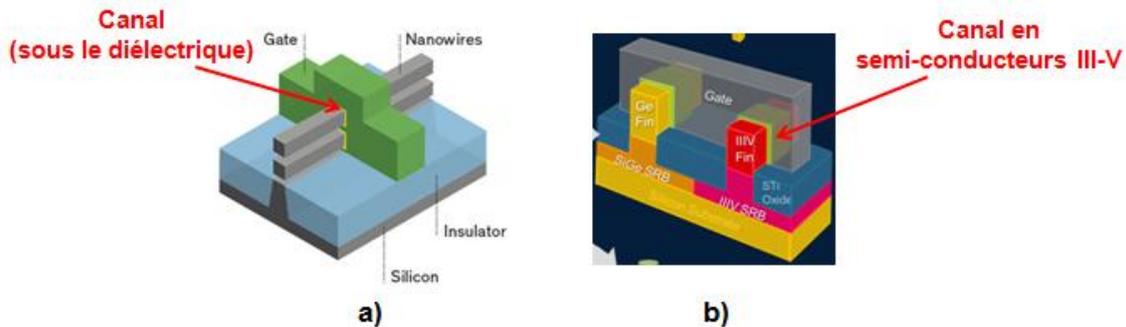


Figure I.8 – Illustration des deux stratégies pour poursuivre la miniaturisation : l'architecture gate-all-around (a) ou l'introduction de semi-conducteurs à plus forte mobilité (b)

Année de production	2018	2020	2022	2024	2026
Nœud Technologique (nm)	7	5	3	2,5	1,5
Longueur de grille (nm)	14	11,7	9,3	7,4	5,8
Largeur du canal (nm)	8,5	7	5,3	4	3

	Solution technologique connue et opérationnelle
	Solution technologique connue, en développement
	Solution technologique encore inconnue

Tableau I.1 – Spécifications de l'ITRS 2013 sur le dimensionnement des transistors finFET intégrant les semi-conducteurs III-V

### I.1.4 Intérêt des semi-conducteurs III-V

Avec l'augmentation du nombre de transistors par unité de surface et des fréquences de commutation de plus en plus importantes à chaque nouvelle génération, la consommation de puissance des puces ne cesse de croître et constitue aujourd'hui un obstacle majeur à la poursuite de la miniaturisation. La puissance totale consommée par un transistor peut se décomposer comme étant la somme des puissances statiques et dynamiques :

$$P_{TOT} = P_{STAT} + P_{DYN}$$

La puissance statique correspond à la consommation du transistor en mode bloqué et est proportionnelle au produit  $I_{OFF} \times V_{DD}$  où  $I_{OFF}$  représente les courants de fuite dans le dispositif et  $V_{DD}$  sa tension d'alimentation. L'utilisation des architectures non planaires (trigate, finFET, nanofil) a permis de diminuer les courants de fuite et donc de réduire la puissance statique. La puissance dynamique est celle dépensée lors de la réalisation de la commutation et est proportionnelle au produit  $C_{ox} \times V_{DD}^2 \times f$  avec  $C_{ox}$  la capacité de l'oxyde de grille et  $f$  la fréquence de commutation. Ces deux grandeurs sont destinées à être augmentées lors de la miniaturisation afin d'améliorer les performances du transistor. Il est alors nécessaire de réduire la tension d'alimentation pour diminuer la puissance consommée. Mais cela entraîne une

dégradation de la fréquence maximale d'utilisation du dispositif qui est définie par la relation suivante, avec  $\mu$  la mobilité des porteurs de charge et  $L_g$  la longueur de grille du dispositif :

$$f_{max} = \mu \frac{V_{DD}}{2\pi L_g^2}$$

La réduction de la tension d'alimentation du transistor provoque alors une diminution de la fréquence maximale de son fonctionnement et donc de sa vitesse de commutation et engendre ainsi une dégradation de ses performances. Cela est la raison principale au fait que la tension d'alimentation ne suive plus la réduction imposée par la loi d'échelle depuis plusieurs nœuds technologiques. Cependant, la fréquence maximale de fonctionnement des dispositifs est directement liée aux propriétés de transport du matériau constituant le canal. En remplaçant le silicium par un matériau possédant une plus forte mobilité, il est alors possible d'obtenir un dispositif pouvant fonctionner à la même fréquence de commutation tout en ayant une tension d'alimentation plus faible. Les semi-conducteurs III-V apparaissent ainsi être de bons candidats pour remplacer le silicium du canal dans les transistors nMOS puisque la mobilité des électrons au sein de ces matériaux est environ dix fois supérieure à celle du silicium. Dans le cas des transistors pMOS, le germanium est envisagé pour remplacer le silicium car la mobilité des trous y est aussi dix fois plus élevée. Cela permet alors de résoudre le problème d'une trop forte consommation de puissance des dispositifs sans dégrader leur vitesse de commutation. Comme le montre le tableau I.2 qui résume les prévisions de l'ITRS sur les performances des transistors nMOS du nœud technologique 7 nm, **le remplacement du silicium par les semi-conducteurs III-V permettrait d'abaisser la tension d'alimentation de 25% mais surtout de diminuer la puissance dynamique de 70% et d'obtenir des vitesses de commutation quasiment quatre fois plus rapide.**

	Si	III-V
Vdd (V)	0,8	0,6
Puissance dynamique (fJ/μm)	0,61	0,18
Temps de commutation (ps)	0,49	0,13

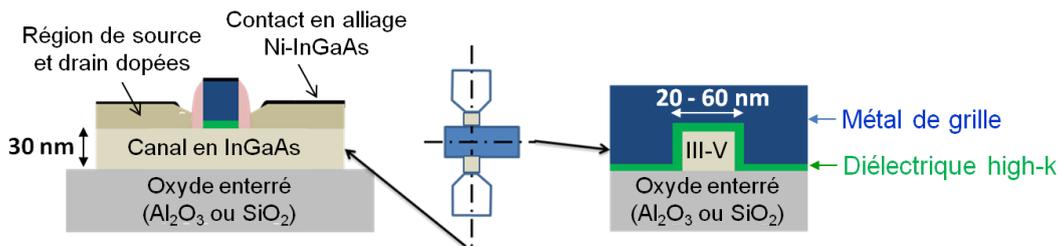
**Tableau I.2 – Comparaison des prévisions de l'ITRS sur les performances des transistors du nœud technologique 7 nm avec un canal en silicium ou en semi-conducteur III-V.**

Le GaN, le GaAs et l'InP sont les composés III-V les plus répandus dans l'industrie des semi-conducteurs et existent sous forme de substrat. Du fait de leur gap direct, ils ont majoritairement été utilisés en optoélectronique comme source électroluminescente pour les fibres optiques. Du point de vue de la microélectronique, quatre matériaux sont particulièrement intéressants pour les applications de logiques du fait de leur grande mobilité électronique : le GaAs, l' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ , l'InAs et l'InSb (cf tableau I.3). Malgré une très forte mobilité, le faible gap de l'InAs et de l'InSb peut conduire à une forte dégradation du courant  $I_{OFF}$  dû à un courant tunnel bande à bande et de plus, leur paramètre de maille ne s'accorde pas avec ceux des substrats classiques (Si, GaAs, InP), ce qui engendrerait des dislocations au sein des matériaux lors de l'épitaxie et dégraderait leur propriétés de transport. Le meilleur candidat apparaît être l' $\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}$  (pour un atome d'arsenic, il y a 0,53 atome d'indium et 0,47 atome de gallium) puisqu'il présente un bon compromis entre une mobilité élevée, un gap pas trop faible et un paramètre de maille qui est cohérent avec celui de l'InP. C'est ainsi qu'il se retrouve depuis

quelques années comme matériau phare pour remplacer le silicium dans le canal des transistors nMOS<sup>12-17</sup>. Lors du commencement de cette thèse, l' $\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}$  a été retenu par le CEA-Leti et le LTM qui envisageaient son intégration comme canal de transistor nMOS dans une architecture finFET, le schéma du dispositif visé est présenté sur la figure I.9. Par soucis de simplification le terme  $\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}$  sera dorénavant désigné par InGaAs dans la suite de manuscrit.

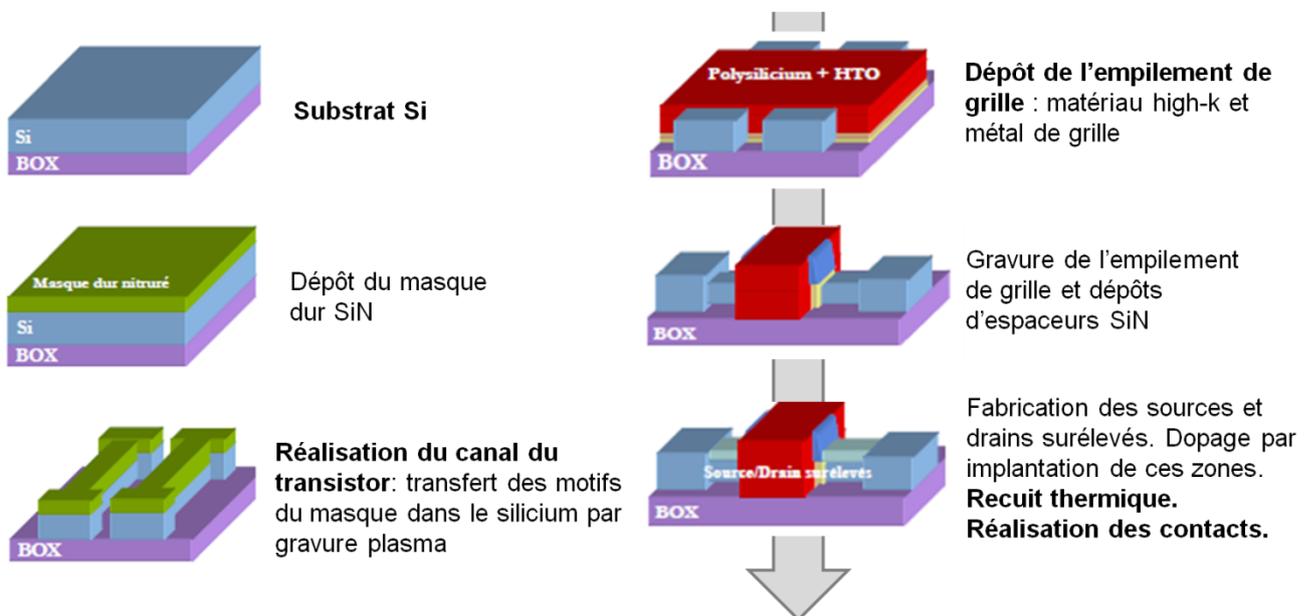
	Si	GaAs	$\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}$	InAs	InSb
$\mu_e$ (cm <sup>2</sup> /V.s)	1400	8500	13000	33000	77000
Gap (eV)	1,1	1,42	0,75	0,35	0,17
Paramètre de maille (Å)	5,43	5,65	5,87	6,06	6,49

**Tableau I.3 – Paramètres des semi-conducteurs III-V potentiellement intéressants pour remplacer le silicium**



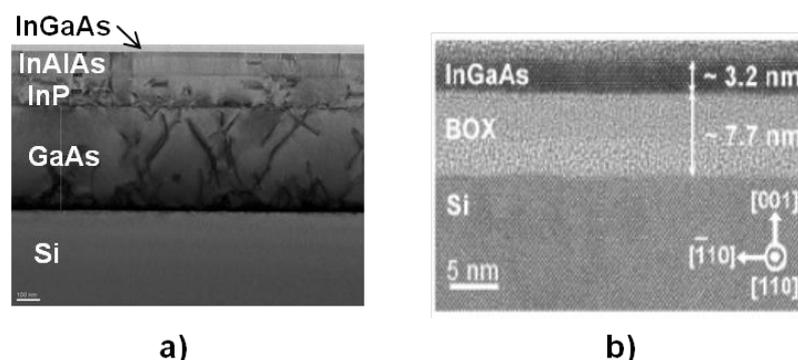
**Figure I.9 – Schéma du transistor finFET à canal d'InGaAs reposant sur un substrat isolant**

Les principales étapes de fabrication de transistors finFET en silicium sur substrat isolant sont présentées sur la figure I.10. L'introduction des semi-conducteurs III-V remet en cause plusieurs de ces étapes, matérialisées en gras, et nécessite le développement de nouveaux procédés et nouvelles techniques afin de lever ces verrous technologiques. La suite de cette partie est dédiée à la présentation des différents problèmes rencontrés et aux solutions mises en œuvre pour aboutir à la fabrication de transistors finFET en III-V sur la plateforme du CEA-Leti.



**Figure I.10 – Principales étapes technologiques de fabrication d'un transistor finFET en silicium sur substrat isolant (issu de Ritzenthaler<sup>18</sup>)**

Le premier point bloquant concerne les substrats III-V car pour être compatible avec la production en microélectronique, les semi-conducteurs III-V doivent être présents sous forme de substrats 200 ou 300 mm. Or, de nos jours, ils ne sont disponibles qu'avec une taille maximum de 100 mm. Il est alors nécessaire d'intégrer les semi-conducteurs III-V sur des substrats de silicium 200 ou 300 mm. Des avancées technologiques récentes semblent démontrer que cette intégration est possible et deux principales approches sont étudiées : l'hétéro-épitaxie<sup>19</sup> ou le collage moléculaire<sup>20</sup>. Au début de cette thèse, les équipes du CEA-Leti travaillaient sur le report par collage moléculaire et celles du LTM sur l'épitaxie directe sur substrat de silicium. Le principe de l'hétéro-épitaxie consiste à épitaxier des couches tampons entre le substrat de silicium et l'InGaAs afin d'adapter progressivement le paramètre de maille et confiner les défauts cristallins dans les couches inférieures (figure I.11.a). L'inconvénient de cette méthode est qu'avec la grande différence de paramètre de maille entre l'InGaAs et le silicium, la rugosité des couches se trouve élevée et des défauts peuvent toujours être présents au sein de l'InGaAs, ce qui dégrade les propriétés de transport. La meilleure solution pour s'affranchir des défauts cristallins est d'opérer l'intégration par collage moléculaire. Cette technique consiste à faire croître un diélectrique à la fois sur une couche d'InGaAs (épitaxiée sur substrat InP) et sur un substrat silicium puis de réaliser un collage moléculaire entre les deux couches de diélectrique. Le substrat InP est ensuite retiré par voie mécanique ou chimique. Cette technique permet ainsi d'obtenir un substrat InGaAs-OI, possédant les avantages de la technologie FDSOI et des propriétés de transport des III-V (figure I.11.b). Bien que cela présente l'inconvénient de ne pas exploiter au maximum le substrat silicium 200 ou 300 mm du fait de la taille limitée à 100 mm des substrats III-V, elle est la technique privilégiée par les filières du CEA-Leti pour la fabrication de transistors finFET en InGaAs.



**Figure I.11 – Intégration des semi-conducteurs III-V sur substrat silicium par hétéro-épitaxie (a) ou collage moléculaire (b)**

Une fois l'intégration des semi-conducteurs III-V avec le silicium réussie, les étapes technologiques pour réaliser le transistor sont similaires à celles d'un finFET en silicium mais nécessitent quelques ajustements car l'introduction des III-V n'est pas sans conséquences sur les procédés de gravure plasma, de réalisation de l'interface avec l'oxyde de grille ou bien encore des contacts.

La fabrication de transistors finFET à base de semi-conducteurs III-V sur la plateforme du CEA-Leti nécessite d'utiliser les mêmes équipements que ceux dédiés à la fabrication de transistors en silicium. Cependant, le traitement de plaques contenant des semi-conducteurs III-

V au sein d'une plateforme silicium n'est possible que sous certaines conditions pour éviter une contamination entre les deux filières. Le principal problème concerne la montée en température des semi-conducteurs III-V qui peut engendrer une décomposition du matériau et la formation de sous produits ( $\text{AsH}_3$  par exemple) relâchés dans l'équipement. Des études effectuées au CEA ont montré que pour éviter toute contamination, la température des procédés devait être limitée à  $500^\circ\text{C}$ <sup>21</sup>. Une conséquence directe de cela a été de devoir adapter les étapes classiques nécessitant des températures élevées tels que les recuits thermiques par exemple.

Une étape essentielle à maîtriser dans la fabrication des transistors finFET à base d'InGaAs est celle de la gravure plasma qui permet d'élaborer l'architecture du canal. Il est alors nécessaire de développer de nouveaux procédés de gravure, avec de nouvelles chimies de plasma, propres à ce matériau. De plus, pour assurer un bon fonctionnement du transistor, il est primordial que les procédés de gravure ne génèrent pas de défauts sur les flancs du canal comme la création de rugosité ou une perte de stœchiométrie. En effet, les semi-conducteurs III-V introduisent une nouvelle contrainte par rapport au silicium qui est celle de la conservation de la stœchiométrie du matériau. Cela est crucial car les propriétés de transport de l'InGaAs découlent directement de sa stœchiométrie. **Le développement de procédés de gravure plasma de l'InGaAs sans générer de défauts sur le matériau afin de réaliser le canal du transistor finFET est l'objectif de cette thèse.**

L'étape suivante à maîtriser est celle d'obtenir une bonne qualité d'interface entre le III-V et l'oxyde de grille, qui est un point critique du fonctionnement du transistor. Contrairement à l'interface Si/SiO<sub>2</sub> qui présente peu de défauts, les semi-conducteurs III-V ne présentent pas une bonne qualité d'interface avec leurs oxydes natifs ce qui génère alors une forte densité d'états d'interface. Ces états d'interface sont dus à des liaisons pendantes, des liaisons métalliques (As-As, In-In) ou bien encore à des liaisons Ga-O ou As-O<sup>22</sup>. Ces défauts introduisent alors des niveaux d'énergie dans la bande interdite du matériau ce qui participe à un décalage de la tension de seuil, à l'augmentation de la pente sous le seuil ou encore à la réduction du courant  $I_{\text{ON}}$ . La solution choisie par le Leti pour limiter les états d'interface est de retirer par voie chimique les oxydes de III-V puis de réaliser un dépôt de diélectrique par ALD (Atomic Layer Deposition). Le précurseur du dépôt Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> possède un effet réducteur avec les oxydes de III-V, réduisant ainsi leur concentration et donc les états d'interface<sup>21</sup>. Les travaux effectués lors de la thèse de Mathilde Billaud<sup>21</sup>, en parallèle de celle-ci, ont permis d'obtenir une qualité d'interface comparable à celles de la littérature.

Enfin, une dernière étape à surmonter est celle des résistances de contacts. La problématique est identique à celle des transistors en silicium car à mesure que la taille des dispositifs diminue, les résistances séries des contacts deviennent prépondérantes et limitent le courant de transfert. Afin de tirer profit de la forte mobilité des semi-conducteurs III-V, il est indispensable de réduire la résistance de contact de la source et du drain. Pour ce faire, un alliage métal/semi-conducteur est réalisé à l'interface entre l'électrode et le semi-conducteur. L'alliage à base de nickel est couramment utilisé pour la siliciuration des contacts sur silicium et a donc été naturellement étudié pour les contacts sur InGaAs. Les travaux de la thèse de

Mathilde Billaud ont montré que des alliages Ni-InGaAs ou NiCo<sub>10%</sub>-InGaAs ont des propriétés intéressantes pour les contacts des MOSFET III-V<sup>21,23</sup>.

## I.2 La gravure plasma

L'objectif de cette thèse repose sur l'élaboration de l'architecture tridimensionnelle du canal en InGaAs. Ce canal possède des dimensions nanométriques et est réalisé grâce à une approche top down qui consiste à transférer des motifs de lithographie dans le matériau par gravure plasma (cf. figure I.12). Dans la suite de cette section, nous allons d'abord présenter quelques notions sur les plasmas et les mécanismes élémentaires impliqués dans la gravure puis nous finirons par évoquer les défis et les exigences requises lors de la structuration, par plasma, du canal en InGaAs.

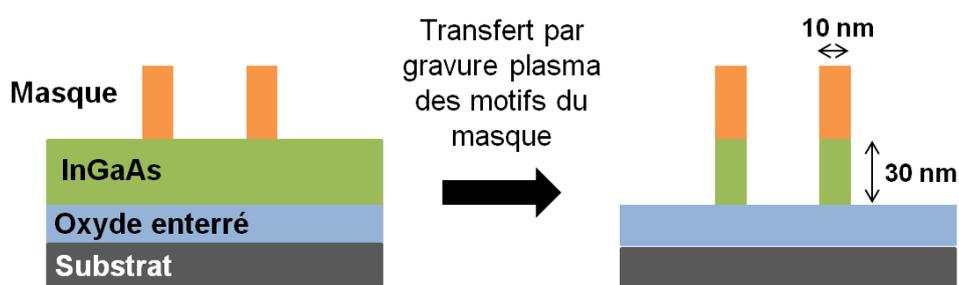


Figure I.12 – Illustration du transfert par gravure plasma des motifs du masque au sein de la couche d'InGaAs

### I.2.1 Généralités sur les plasmas

Le plasma est un milieu gazeux partiellement ionisé constitué de neutres (atomes, molécules ou radicaux) et de particules chargées (ions et d'électrons) présentant un comportement collectif. Le terme plasma a été proposé par Langmuir en 1928<sup>24</sup>, il constitue le 4<sup>ème</sup> état de la matière et compose 99% de la matière visible de l'univers sous une forme plus ou moins dense. Il existe plusieurs types de plasma suivant leur degré d'ionisation. Lorsque celui-ci est proche de 1, les interactions entre particules chargées sont alors dominantes et le plasma est dit « chaud ». Lorsque le degré d'ionisation est plus faible, de l'ordre de  $10^{-2}$ , les particules chargées du plasma interagissent principalement avec les espèces neutres et le plasma est dit « froid ». Les plasmas froids peuvent être également subdivisés en deux groupes. Lorsque les températures électroniques des électrons, des ions et des neutres sont voisines, ces espèces sont à l'équilibre thermodynamique entre elles. Il s'agit alors de plasmas « thermiques », comme dans les arcs électriques par exemple. Lorsque ces espèces ne sont pas à l'équilibre thermodynamique il s'agit alors de plasmas « basse pression ». Dans ce cas, la température des électrons (quelques  $10^5$  K) est nettement supérieure à celle des ions et des neutres (environ 300 K). Les plasmas mis en jeu en microélectronique font partie de cette dernière catégorie.

### I.2.2 Génération de plasma par une source inductive

L'ensemble des travaux présentés dans ce manuscrit a été réalisé dans des réacteurs de gravure dans lequel le plasma est généré par une source inductive (Inductive Coupled Plasma ou

ICP). Dans de tels réacteurs, le plasma est entretenu par des décharges inductives à basse pression (1 à 100 mTorr). Un courant variable circule dans une antenne, séparée du plasma par une paroi diélectrique ce qui induit dans la chambre du réacteur un champ magnétique induisant à son tour un champ électrique. Le champ obtenu possède une haute fréquence (de l'ordre de 10 MHz) dont l'énergie est essentiellement transmise aux électrons<sup>25</sup> (l'inertie des ions étant trop importante, ils ne peuvent « suivre » les variations du champ électrique dans cette gamme de fréquence, et n'acquièrent donc que peu d'énergie). Les électrons énergétiques entrent ensuite en collision avec les espèces neutres du plasma et entraînent de nombreuses réactions physico-chimiques, notamment la dissociation de molécules aboutissant à la création de radicaux très réactifs, et l'ionisation de molécules ou d'atomes. Nous pouvons souligner que dans un plasma ICP la densité de neutres est 100 à 10000 fois plus importante que celle des particules chargées. Enfin, une des caractéristiques primordiales d'existence d'un plasma est la notion de quasi-neutralité électrique à l'échelle macroscopique, ce qui signifie que la densité des ions doit être égale à celle des électrons. Cependant, ces deux espèces sont perdues en permanence sur les surfaces en contact avec le plasma (parois du réacteur et substrat) et la très faible masse des électrons devant celle des ions induit un flux thermique des électrons vers ces surfaces très supérieur au flux des ions. Dans cette situation, le plasma perd donc plus d'électrons que d'ions alors qu'il doit rester neutre. Pour pallier cela, une zone de charge d'espace (appelée la gaine) se forme sur les surfaces en contact avec le plasma pour limiter la perte des électrons. Les surfaces se chargent alors négativement par rapport au plasma et le champ électrique normal confine les électrons de basse énergie dans le volume du plasma, tandis que les ions positifs sont accélérés vers ces surfaces. La conséquence de cela est qu'il existe une différence de potentiel entre toutes les surfaces en contact avec le plasma (parois du réacteur et substrat) et le plasma même si le substrat n'est pas polarisé, c'est ce qui est appelé le potentiel plasma ( $V_{\text{plasma}}$ ). Dans nos réacteurs, cette différence de potentiel est de l'ordre de 15 V et donc même avec une puissance de polarisation du substrat nulle, les ions sont accélérés perpendiculairement au substrat (ainsi qu'aux autres surfaces exposées au plasma comme les parois du réacteur) et acquièrent une énergie de l'ordre de 15 eV. **Le point primordial pour la gravure plasma, découlant de la formation de ces gaines électrostatiques, est que les ions sont accélérés par la chute de potentiel entre la gaine et le substrat et la surface du matériau à graver reçoit ainsi un flux d'ions quasiment perpendiculaire.**

Dans un plasma basse pression, deux types d'espèces sont très intéressantes pour la gravure :

- des radicaux, très réactifs, issus de la dissociation des molécules par des collisions neutres/électrons. Ces radicaux ont une distribution isotrope dans le plasma et vont pouvoir enclencher des réactions chimiques au contact des surfaces à graver.
- des ions, issus de l'ionisation des molécules ou atomes présents due également à des collisions neutres/électrons. Ces ions ont une distribution anisotrope de par la formation de la gaine et sont accélérés vers les surfaces par la différence de potentiel entre le substrat et le plasma.

Dans un réacteur ICP, le substrat repose sur une électrode qui peut être polarisée négativement (tension d'autopolarisation) en lui appliquant une puissance périodique (appelée puissance de

polarisation ou puissance bias) à travers une capacité présentant une faible impédance. Les ions vont ainsi être accélérés vers le substrat avec une tension équivalente à  $V_{\text{bias}} + V_{\text{plasma}}$ . L'énergie des ions est pilotée par la puissance bias, indépendamment de la puissance source utilisée pour allumer le plasma. Les flux d'ions et de radicaux dans la chambre de gravure sont pilotés par la puissance source et la pression du réacteur.

### I.2.3 Les mécanismes de gravure

Comme nous l'avons précédemment évoqué, un plasma génère deux espèces intéressantes pour la gravure. D'une part les espèces neutres réactives capables de réagir chimiquement avec les atomes du substrat vont pouvoir réaliser une gravure chimique en permettant la formation de produits de gravure volatils tandis que d'autre part, les ions accélérés vers le substrat capables de pulvériser ses atomes vont pouvoir réaliser une gravure physique. La gravure plasma résulte alors d'une synergie entre les ions et les neutres. Cette synergie a été mise en évidence par Coburn et al<sup>26,27</sup> en 1979 (cf. figure I.13) avec l'obtention de vitesses de gravure 10 à 30 fois supérieures à celles obtenues par gravure physique ou chimique séparément.

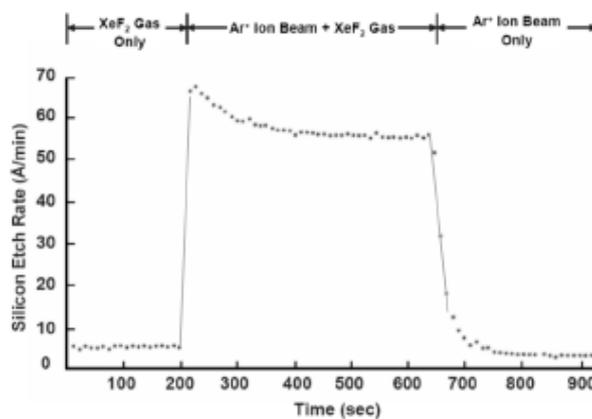


Figure I.13 – Mise en évidence de la synergie ions/neutres entrant en jeu dans la gravure plasma<sup>26</sup>

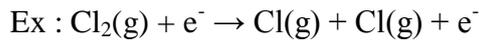
Cette synergie entre les ions (aspect physique) et les neutres (aspect chimique) peut se traduire par deux types de mécanismes de gravure :

- ✚ La gravure chimique assistée par les ions (ou gravure chimique réactive)

C'est un mécanisme qui a été décrit pour la première fois par J. Coburn et H.F. Winters<sup>26</sup>. Dans ce processus, **les cinétiques de gravure des étapes élémentaires de la gravure chimique (adsorption, réaction, désorption) sont accélérées par les ions**. La gravure chimique correspond à une interaction entre les espèces neutres réactives générées par le plasma et les atomes de la surface du matériau à graver<sup>28</sup>. Cette réaction de gravure spontanée n'est possible que si la réaction est thermodynamiquement réalisable. Le mécanisme d'une gravure chimique peut se décomposer en quatre étapes élémentaires :

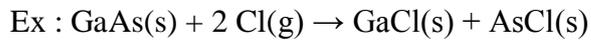
- Création d'espèces chimiquement réactives dans le plasma :

Les électrons énergétiques dissocient les molécules du gaz en radicaux extrêmement réactifs.



- Adsorption des espèces réactives sur la surface :

Les atomes ou molécules réactives se lient aux atomes de la surface après avoir éventuellement diffusé sur quelques monocouches. Le bombardement ionique permet de faciliter l'incorporation d'espèces réactives dans la couche de surface.



- Réaction et formation de produits de gravure volatils :

La création de liaisons pendantes et de défauts de structure en surface du substrat par le bombardement ionique accroît la probabilité de réaction des espèces réactives du plasma. De plus, l'apport d'énergie fourni par les ions facilite les réactions chimiques grâce notamment à la migration des atomes adsorbés ou bien par l'activation des espèces en surface.



- Désorption des produits de gravure:

Le bombardement ionique stimule la désorption des produits de gravure, pulvérise les espèces faiblement liées et retire de la surface les précurseurs de dépôts inhibiteurs de la gravure.

Il est primordial que les produits de gravure formés ( $\text{GaCl}_3$  ou  $\text{AsCl}_3$  par exemple) soient volatils et stables afin qu'ils puissent rapidement quitter la surface puis être évacués du milieu par le système de pompage. Le gaz, ou mélange de gaz, du plasma doit donc être choisi de manière adéquate pour chaque matériau en fonction de la volatilité et de la stabilité des produits de gravure. Par exemple, les chimies à base de chlore sont souvent utilisées dans la gravure de différents composés III-V tels que GaAs, AlGaAs, GaP, GaSb car elles permettent la formation de produits de gravure volatils de type  $\text{XCl}_3$  (où X désigne un élément III ou V). En revanche, les chimies à base de fluor sont à proscrire car les composés formés avec les éléments III ( $\text{GaF}_x$  ou  $\text{InF}_x$  par exemple) ne sont pas volatils dans les conditions de températures et de pression utilisées.

 La pulvérisation activée chimiquement (ou gravure ionique réactive)

Lorsque les ions sont extraits du plasma et accélérés vers la surface, ils arrivent alors sur celle-ci avec une certaine énergie puis entrent en collision avec les atomes du substrat. Lors de l'interaction ion-surface, l'ion est alors neutralisé et peut se fragmenter s'il s'agit d'un ion moléculaire (l'énergie se répartit alors entre les différents fragments en fonction de leur masse). Deux principaux phénomènes peuvent alors se produire :

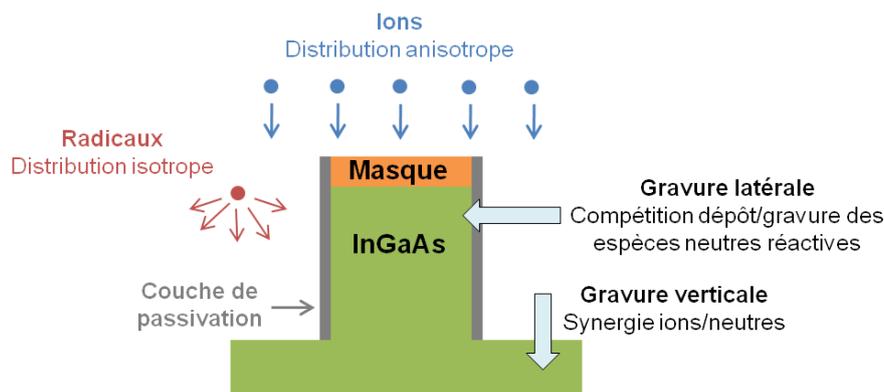
- Pulvérisation physique :

Lorsque les ions bombardant la surface possèdent une énergie supérieure au seuil de pulvérisation du matériau (typiquement 20 à 50 eV), les atomes du substrat peuvent gagner assez d'énergie sous l'impact ionique pour pouvoir quitter la surface de l'échantillon. Le transfert d'énergie de l'ion vers le substrat n'est cependant efficace que si la masse de l'ion est voisine de celle des atomes du solide. Ce mécanisme correspond à la gravure purement physique du substrat par les ions inertes de plasma. La gravure en plasma de gaz rare est l'exemple type d'une gravure purement ionique et physique.

- Réaction chimique :

Au voisinage de la surface, les ions peuvent capturer des électrons libres, se neutraliser et devenir des radicaux hautement énergétiques qui participent directement à la gravure chimique du matériau. Ce mécanisme se situe entre la gravure physique et la gravure chimique et correspond à la gravure ionique réactive<sup>29</sup>. Pour que ce processus soit non négligeable, il faut que le flux d'ions sur la surface soit comparable au flux de neutres, ce qui requiert un plasma à basse pression (< 10 mT) et haute densité ( $10^{11}$  à  $10^{12}$  cm<sup>-3</sup>).

**La synergie ions/radicaux pilote ainsi les mécanismes de gravure de surfaces planes. Lorsqu'il s'agit de structurer des motifs, les mécanismes se déroulant sur les flancs sont différents dans le sens où ceux-ci sont principalement bombardés par un flux isotrope de radicaux réactifs et un faible flux d'ions en incidence rasante (cf. figure 14).**

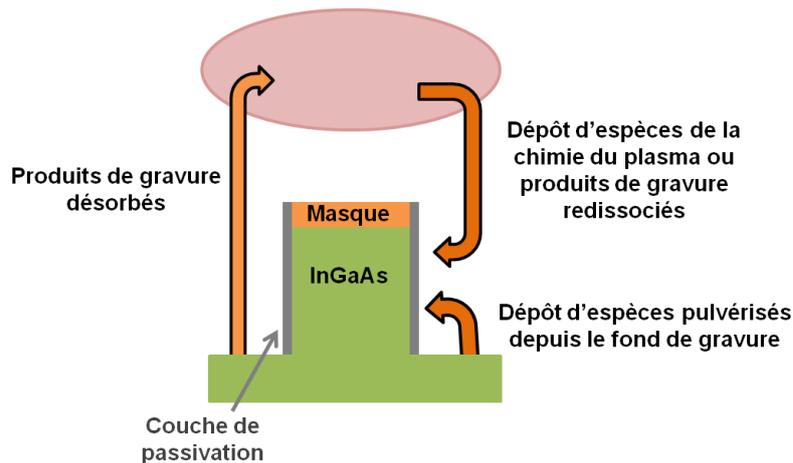


**Figure I.14 – Représentation schématique des mécanismes impliqués dans la gravure plasma pour structurer la matière**

Ce flux de neutres réactifs au niveau des flancs peut conduire à une attaque chimique latérale des motifs s'ils ne sont pas protégés par une couche inhibitrice, appelée couche de passivation. Deux principaux mécanismes conduisent à la formation de ces couches de passivation (cf. figure 15) :

- un dépôt d'espèces provenant de la phase gazeuse. Ces espèces peuvent être issues de produits de gravure des surfaces exposées au plasma qui sont éjectés dans la phase gazeuse, redissociés puis redéposés sur les flancs, ou bien cela peut être des espèces volontairement injectées dans la chimie de plasma et qui ont tendance à coller sur les surfaces (comme les fluorocarbones).

- un dépôt provenant d'espèces pulvérisés depuis le fond des structures et qui viennent se coller sur les flancs



**Figure I.15 – Illustration des mécanismes conduisant à la formation des couches de passivation**

Il ne faut cependant pas que le dépôt créé sur les flancs soit trop important car cela induit une pente dans le profil de gravure<sup>30</sup>. En effet, le dépôt formé sur le masque puis sur les flancs du canal au cours de la gravure entraîne une perte de contrôle de la dimension du motif par rapport à la dimension définie initialement par la lithographie. Le procédé de gravure doit alors être optimisé afin de générer la formation d'une fine couche de passivation sur les flancs de gravure.

#### I.2.4 Les exigences requises lors de l'étape de gravure

Afin de structurer des motifs nanométriques d'InGaAs de manière anisotrope et sans défaut, les procédés plasma doivent satisfaire de nombreuses exigences. Les différents critères à vérifier dans ces travaux de thèse sont les suivants :

##### A) La sélectivité :

L'étape de gravure consiste à éliminer une couche mince sélectivement par rapport à une ou plusieurs autres. La sélectivité s'exprime alors sous la forme du rapport entre les vitesses de gravure de deux matériaux différents. Dans notre cas, lors de la gravure du canal d'InGaAs avec un arrêt sur l'oxyde enterré, deux sélectivités entrent en jeu : celle avec le masque de gravure,

$$S_1 = \frac{V(\text{InGaAs})}{V(\text{Masque})} \text{ et celle avec l'oxyde enterré, } S_2 = \frac{V(\text{InGaAs})}{V(\text{oxyde})} .$$

Un critère essentiel de la gravure plasma est alors d'obtenir les meilleures sélectivités possibles ( $S \gg 1$ ). Cela permet de minimiser l'épaisseur du masque et la consommation de l'oxyde enterré.

**Dans notre étude, nous considérerons la sélectivité satisfaisante lorsqu'elle sera supérieure à 2.**

### B) L'anisotropie de gravure :

L'anisotropie de gravure est mesurée par la formule  $1 - \frac{V_L}{V_V}$  où  $V_L$  et  $V_V$  sont les vitesses de gravure latérale et verticale du matériau. Une anisotropie de gravure parfaite correspond à une vitesse de gravure latérale nulle, d'où un profil de gravure final vertical. L'anisotropie de la gravure peut également être définie avec l'angle formé par la pente des flancs (cf. figure I.16.a) et l'obtention de flancs droit correspond alors à un angle de  $90^\circ$ . Dans notre étude, l'anisotropie sera ainsi déterminée en mesurant cet angle à partir d'images obtenues par microscopie électronique. Lors de la structuration du canal d'InGaAs, il est primordial que le procédé de gravure ne génère pas une pente trop importante car si le canal perd son caractère tridimensionnel pour tendre vers une architecture planaire alors cela amoindrit le contrôle électrostatique de la grille sur le canal, ce qui dégrade les performances du dispositif (vitesse de commutation, courants de fuites, etc.). A l'inverse, il ne faut pas non plus que le procédé plasma engendre une gravure latérale des motifs car cela sera problématique pour réaliser ensuite les dépôts de diélectrique et de métal de grille. En pratique, lors de la fabrication des finFET, les flancs du canal ne sont jamais parfaitement anisotropes mais présentent toujours un angle d'environ  $85^\circ$ , comme par exemple pour les transistors finFET fabriqués par Intel<sup>31</sup> (cf. figure I.16.b). **Dans notre étude, nous chercherons alors à obtenir des motifs dont les flancs présentent un angle d'environ  $85^\circ$ .**

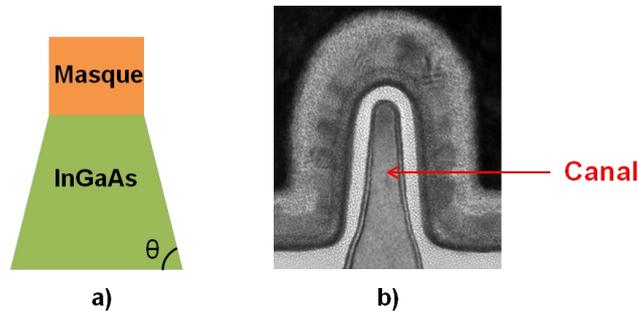


Figure I.16 – Illustration de l'angle définissant l'anisotropie des motifs (a) et image d'un transistor finFET fabriqué par Intel<sup>31</sup> où les flancs du canal possèdent un angle de  $85^\circ$  (b)

### C) La rugosité des flancs :

La rugosité des flancs correspond à l'irrégularité du bord de ligne d'un motif induisant des variations de sa largeur moyenne. Elle peut être caractérisée par deux paramètres (figure I.17), le LWR (Line Width Roughness) qui correspond à la déviation de la largeur du motif et le LER (Line Edge Roughness) qui traduit la variation d'un bord de ligne.

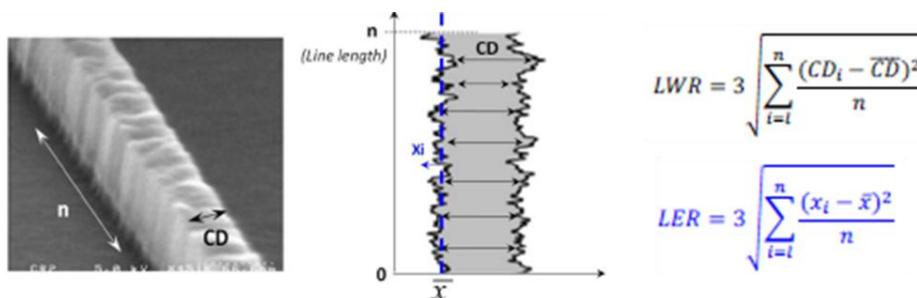
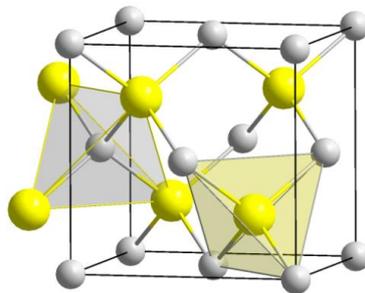


Figure I.17 – Représentation schématique des paramètres de rugosité

Plusieurs travaux, tant théoriques qu'expérimentaux, ont montré que la rugosité des flancs du canal a un impact négatif sur les performances électriques des transistors<sup>32,33</sup>. Une hausse du LWR ou du LER sur le canal entraîne en particulier une dégradation du courant  $I_{ON}$ , des variations plus importantes de la tension de seuil et une augmentation du courant  $I_{OFF}$  ainsi que des courants de fuite à travers la grille. De plus, Bello et al.<sup>34</sup> ont montré qu'une hausse de la rugosité des flancs du canal entraînait également une perte de mobilité des porteurs au sein du canal. **Dans notre étude, nous chercherons alors à obtenir des valeurs de rugosité des flancs les plus faibles possibles.**

#### D) La Stœchiométrie de l'InGaAs :

Comme la plupart des semi-conducteurs III-V, l'InGaAs possède une structure cristalline de type zinc blende (figure I.18). Elle est constituée de deux sous-réseaux cubiques faces centrées décalés l'un par rapport à l'autre du quart de la diagonale principale. Un réseau est constitué par l'arsenic (en gris sur l'exemple de la figure I.18) et l'autre par l'indium et le gallium (en jaune) de telle sorte que les atomes du groupe III occupent les sites tétraédriques du réseau cristallin de l'arsenic et inversement. Dans ces travaux de thèse, le réseau cristallin des éléments III est constitué à 53% d'indium et à 47% de gallium.



**Figure I.18 – Représentation de la structure cristalline de l'InGaAs. Les atomes d'arsenic sont matérialisés en gris tandis ceux d'indium et de gallium sont en jaune.**

Contrairement au silicium, les liaisons atomiques au sein des semi-conducteurs III-V, ne sont pas simplement covalentes et reposent sur le transfert d'électrons des atomes du groupe V sur ceux du groupe III. Dans le cas de l'InGaAs, l'arsenic possède cinq électrons périphériques tandis que l'indium et le gallium n'en ont que trois. Dans le cristal, chaque atome d'arsenic est entouré de quatre atomes d'indium (ou de gallium), et chaque atome d'indium (ou de gallium) est entouré de quatre atomes d'arsenic. Il se produit alors un échange d'électrons, et le cristal se construit avec les ions  $As^+$ ,  $In^-$  et  $Ga^-$  qui ont tous quatre électrons périphériques. L'InGaAs est ainsi uniquement constitué de liaisons In-As et Ga-As.

Comme énoncé précédemment, la gravure plasma est la combinaison d'une gravure chimique et d'une gravure physique. Ces deux mécanismes peuvent tous deux être à l'origine d'une gravure préférentielle des éléments et donc d'une perte de stœchiométrie du matériau, bien que la gravure chimique ait tout de même un rôle prépondérant. Lors du bombardement ionique, les rendements de pulvérisation des trois constituants de l'InGaAs peuvent être

légèrement différents, engendrant ainsi alors une perte préférentielle aboutissant à une dégradation de la stœchiométrie. Par exemple, lors de la gravure en plasma d'argon, les atomes d'arsenic sont les plus pulvérisés tandis que ceux d'indium le sont moins<sup>35</sup>. Le caractère sélectif de la gravure chimique peut conduire les différents produits de gravure entre les espèces du plasma et les composants de l'InGaAs à ne pas avoir la même volatilité. Par exemple, dans le cas d'une gravure en chlore, les produits  $\text{InCl}_3$  sont moins volatils que les produits  $\text{GaCl}_3$  et  $\text{AsCl}_3$ . Le matériau sera alors fortement enrichi en indium et appauvri en gallium et en arsenic. Lors de la réalisation du canal d'InGaAs il est primordial de préserver la stœchiométrie des flancs des motifs afin de ne pas dégrader les performances électriques du dispositif final. La dégradation des flancs peut survenir sur une distance de 2 à 3 nm, ce qui devient extrêmement problématique pour les dispositifs de petites dimensions où la largeur du canal est de l'ordre de 10 nm. La mobilité des électrons est en effet directement reliée à la stœchiométrie du matériau et notamment au rapport entre l'indium et le gallium<sup>36</sup>. Dans les transistors de petites dimensions, une perte de stœchiométrie entrainerait alors une dégradation des propriétés de transport des électrons et donc une diminution de la vitesse de commutation du transistor. De plus, la gravure préférentielle d'un élément peut entraîner la formation de liaisons métalliques (As-As, In-In, Ga-Ga) ou bien de liaisons pendantes qui engendrent alors la formation d'états d'interface et dégrade le contrôle électrostatique de la grille sur le canal. Enfin, la gravure préférentielle peut entraîner une hausse de la rugosité de surface<sup>37</sup>. **Dans notre étude, nous chercherons ainsi à préserver au mieux la stœchiométrie des flancs de l'InGaAs.**

#### E) L'uniformité macroscopique :

L'uniformité macroscopique est le fait que la gravure doit être uniforme sur l'ensemble du substrat (actuellement 200 ou 300 mm de diamètre). Or les densités de neutres réactifs et d'ions ne sont pas parfaitement homogènes dans le réacteur. Il peut donc apparaître des inhomogénéités de gravure entre le centre et le bord des plaques. Un autre effet macroscopique, appelé « macroloading », peut également survenir lors de la gravure. Il caractérise la dépendance de la vitesse de gravure moyenne avec le taux d'ouverture (surface du matériau à graver non masquée par la lithographie par rapport à la surface totale de la plaque) sur l'ensemble de la plaque. Les vitesses tendent à diminuer avec l'augmentation du taux d'ouverture. Cet effet peut être minimisé en travaillant à flux de gaz élevé dans le réacteur afin que la vitesse de gravure ne soit pas limitée par l'apport de radicaux ou l'évacuation des produits de gravure. Cependant, le procédé de gravure doit généralement être optimisé en fonction du taux d'ouverture imposé par la lithographie.

#### F) L'uniformité microscopique :

Deux types d'effets peuvent poser des problèmes d'uniformité selon la taille et la densité des structures. Le premier est appelé « ARDE » (Aspect Ratio Dependent Etching) et correspond à la dépendance de la vitesse de gravure en fonction du facteur d'aspect de la structure à graver<sup>38</sup>. Ce phénomène se traduit par une vitesse de gravure plus faible pour les structures ayant un rapport profondeur/largeur élevé. Cet effet est caractéristique d'une gravure limitée par le flux de neutres réactifs dans les structures. La vitesse de gravure est donc

fortement dépendante de l'angle solide de collection des neutres. Le second est appelé « microloading » et désigne la dépendance locale de la vitesse de gravure en fonction de la densité des structures à graver<sup>39</sup>. Ainsi, les structures denses sont gravées moins rapidement que les structures isolées, même si elles présentent les mêmes dimensions.

### G) La reproductibilité :

Enfin, un dernier point important de la gravure plasma est la reproductibilité des procédés. Lors de la gravure, les interactions entre le plasma et les surfaces avec lesquelles il est en contact peuvent se résumer à trois types de réactions : les recombinaisons, le « collage » d'espèces réactives, et la gravure. Au sein du réacteur, puisque la surface des parois est très importante par rapport à la surface du substrat, la composition chimique du plasma va alors être fortement influencée par la nature des parois, ce qui peut mener à des dérives de procédés<sup>40</sup> et aboutir à un manque de reproductibilité d'une plaque à l'autre. Il est donc nécessaire de mettre au point des procédés de nettoyage et/ou conditionnement adéquats afin de retrouver des parois identiques en début de procédé d'une plaque à l'autre.

## I.3 Etat de l'art de la gravure plasma de l'InGaAs

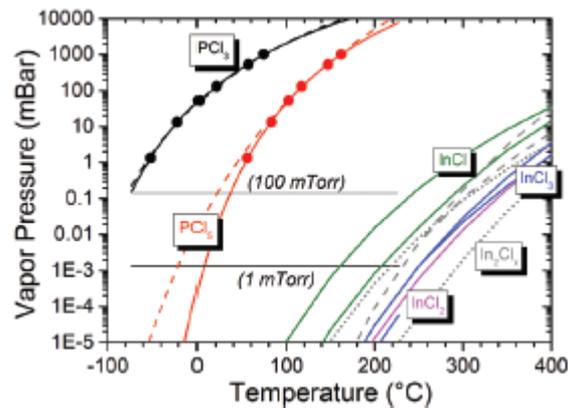
La gravure plasma des semi-conducteurs III-V et notamment celle de l'InGaAs est étudiée depuis plusieurs décennies. Ces matériaux ont d'abord été utilisés pour des applications en photonique comme dans la réalisation de guide d'ondes<sup>40</sup> puis ont fait leur apparition en photovoltaïque pour la conception de cellules solaires<sup>41</sup> et finalement en microélectronique pour leur intégration en tant que canal de transistor MOS<sup>42</sup>. Pour tous ces domaines, la problématique de gravure commune est d'aboutir à un motif tridimensionnel, parfaitement anisotrope avec des flancs peu rugueux et une stœchiométrie du matériau préservée. Pour mener à bien la gravure de l'InGaAs, il est nécessaire de savoir quel sera son comportement avec les chimies classiquement utilisées pour la gravure plasma. Le tableau I.4 regroupe ainsi les valeurs indicatives des températures d'ébullition (dans les conditions normales de température et de pression) des produits de gravure les plus probables que peuvent former les composants de l'InGaAs avec les espèces présentes dans la chimie du plasma. Les grandeurs présentées ici fournissent alors une indication sur la propension de ces produits de gravure à être volatils.

	<b>Chlorure</b>	<b>Bromure</b>	<b>Métalo-organique</b>	<b>Fluorure</b>	<b>Hydruure</b>
<b>In</b>	InCl <sub>3</sub> , 800°C	InBr <sub>3</sub> , 656°C	In(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , 134°C	InF <sub>3</sub> , >1200°C	
<b>Ga</b>	Ga <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> , 201°C	GaBr <sub>3</sub> , 279°C	Ga(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , 56°C	GaF <sub>3</sub> , 1000°C	[GaH <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> , 0°C
<b>As</b>	AsCl <sub>3</sub> , 130°C	AsBr <sub>3</sub> , 221°C		AsF <sub>3</sub> , 63°C	AsH <sub>3</sub> , -62°C

**Tableau I.4 – Température d'ébullition des différents produits de gravure probables des composants de l'InGaAs. Les valeurs sont données dans les CNTP.**

La première constatation issue de ce tableau est que les plasmas à base de fluor (SF<sub>6</sub>, CF<sub>4</sub>) majoritairement adoptés pour la gravure du silicium ne sont pas compatibles avec les semi-conducteurs III-V du fait que les produits formés avec les éléments III ne sont pas volatils dans

la gamme de températures et de pressions utilisées au sein de nos réacteurs plasma<sup>43</sup>. La gravure des semi-conducteurs III-V ne contenant pas d'indium (GaAs, AlAs) est classiquement opérée avec des chimies halogénées ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{HBr}$ ) du fait de la grande volatilité des produits de gravure formés<sup>44</sup>. En revanche, pour obtenir une gravure efficace de l'indium avec ces chimies, il est nécessaire d'augmenter la température du substrat au-delà de  $150^\circ\text{C}$  pour obtenir la désorption des produits de gravure formés, qui ne sont pas volatils à température ambiante<sup>45</sup>. Cette température de désorption dépend cependant de la pression de travail au sein du réacteur. Comme le montre le graphe de la figure I.19, tracé par Chanson et al.<sup>46</sup> en regroupant différentes données de la littérature, les produits  $\text{InCl}$  sont volatils à partir de  $180^\circ\text{C}$  pour une pression de travail de 5 mTorr (qui constitue la limite basse de notre réacteur). Une augmentation de la pression du procédé de gravure nécessite alors des températures plus élevées, par exemple à 10 mTorr, les  $\text{InCl}$  ne sont volatils qu'à partir de  $200^\circ\text{C}$ , et pour 20 mTorr seulement au-delà de  $220^\circ\text{C}$ . **Pour la gravure des semi-conducteurs III-V contenant de l'indium, deux grandes stratégies sont alors habituellement adoptées<sup>47</sup> : un plasma à base de méthane à température ambiante ( $50\text{-}60^\circ\text{C}$ ) ou bien un plasma à base d'halogène en chauffant le substrat à plus de  $150^\circ\text{C}$ .**

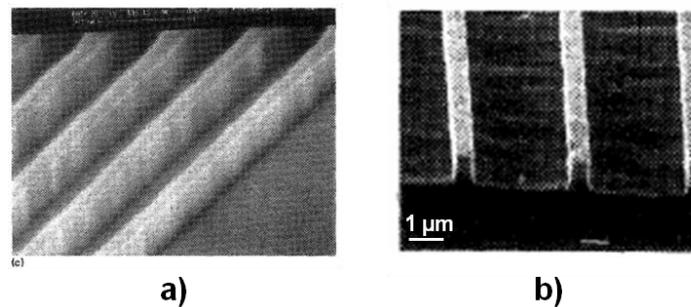


**Figure I.19 – Valeurs des pressions de vapeur saturante de différents composés de chlorure d'indium et de phosphore en fonction de la température (issu de Chanson et al.<sup>46</sup>)**

### I.3.1 Plasmas à base de méthane

La gravure plasma à base de méthane de semi-conducteurs III-V contenant de l'indium a été démontrée pour la première fois par Niggerbrügge et al.<sup>48</sup> et représente alors la principale alternative aux chimies halogénées. La gravure des semi-conducteurs III-V en méthane est réalisable à température ambiante ( $50\text{-}60^\circ$ ) avec des vitesses de l'ordre de quelques dizaines de nm/min, ce qui est totalement adapté pour notre étude et la réalisation du canal d' $\text{InGaAs}$ . Le méthane présente cependant l'inconvénient majeur de pouvoir engendrer des dépôts polymères sur les flancs des motifs ce qui génère alors des couches de passivation épaisses et donc une perte de contrôle dimensionnel. De plus, dans des conditions de débits de  $\text{CH}_4$  importants et de haute pression (quelques dizaines de mTorr) le dépôt polymère peut également se faire en surface du matériau, bloquant ainsi toute gravure<sup>49</sup>. Pour pallier à cela, une solution possible est d'ajouter de l'hydrogène dans la phase gazeuse.

Pour atténuer les dépôts polymère, la majorité des auteurs opte ainsi pour un mélange  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  avec une possible dilution dans l'argon. Adesida et al.<sup>50</sup> ont démontré l'obtention d'une gravure verticale et d'apparence lisse de motifs InP/InGaAs de 50 nm en plasma  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  (cf. figure I.20.a). De plus, pour éviter des dépôts polymères trop importants et permettre une gravure profonde tout en conservant l'anisotropie des motifs, les auteurs ont opté pour la réalisation de différents cycles de gravure  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  suivis par une étape de nettoyage en plasma d'oxygène. Pearton et son équipe<sup>51</sup> ont également démontré une gravure anisotrope de motifs d'InGaAs en plasma  $\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{Ar}$  (cf. figure I.20.b) tout en conservant une puissance source basse pour préserver la stœchiométrie et éviter une perte préférentielle de l'arsenic trop importante. Il convient de préciser que l'étude de la stœchiométrie a uniquement été effectuée sur les surfaces planes du fond de gravure, aucune information n'est donnée pour les flancs des motifs.



**Figure I.20 – Images MEB des motifs d'InGaAs gravés par Adesida et al.<sup>50</sup> en  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  (a) et par Pearton et al.<sup>51</sup> en  $\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{Ar}$  (b)**

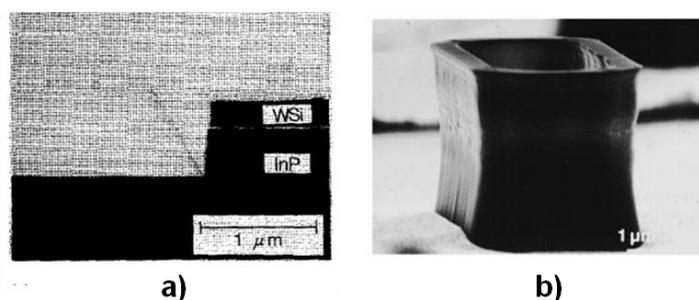
L'ajout d'hydrogène permet de réduire sensiblement la formation des dépôts et de contrôler l'anisotropie des motifs. Cependant, cela provoque généralement un appauvrissement de la surface en éléments V du fait de leur forte réactivité avec l'hydrogène comme le montrent les mesures de stœchiométrie effectuées sur des surfaces planes d'InP par Feurprier et al.<sup>49</sup>. L'ajout d'argon dans la phase gazeuse est alors employé afin d'améliorer d'une part la dissociation et l'ionisation des molécules et d'autre part, la désorption des produits de gravure des éléments III. En effet, en plasma de  $\text{CH}_4/\text{H}_2$ , l'arsenic est principalement retiré par la formation d' $\text{AsH}_3$  tandis que les composés  $\text{In}(\text{CH}_3)_3$  et  $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$  sont les produits de réaction majeurs des éléments du groupe III<sup>52</sup>. Bien que l'ajout d'hydrogène soit bénéfique pour réduire les dépôts polymères, s'il est présent en trop grande quantité dans le plasma, cela génère alors une surface riche en indium et gallium et dans des cas extrêmes il se peut même que de l'indium métallique (liaisons In-In) se regroupe sous forme de structures sphériques sur la surface gravée dégradant fortement la rugosité ainsi que la stœchiométrie<sup>47</sup>.

Aux vues de la littérature, il apparaît que le contrôle dimensionnel et la stœchiométrie des surfaces soit déterminés par le ratio  $\text{CH}_4/\text{H}_2$ . Il semble alors que la condition optimale pour la gravure de l'InGaAs soit un ratio de  $\text{CH}_4$  par rapport à  $\text{H}_2$  situé entre 0,1 et 0,4. Une valeur plus faible entraîne des surfaces rugueuses et riches en indium tandis que des valeurs plus élevées favorisent les dépôts polymères bloquant la gravure. Avec les plasmas  $\text{CH}_4/\text{H}_2$ , les vitesses de gravure de l'InGaAs se situent entre 20 et 60 nm/min selon les conditions.

### I.3.2 Plasmas halogénés à haute température (>150°C)

Les plasmas à base de  $\text{Cl}_2$ <sup>53</sup>,  $\text{BCl}_3$ <sup>54</sup>, ou  $\text{HBr}$ <sup>55</sup> ont massivement été utilisés pour des applications en photoniques du fait des vitesses de gravure élevées obtenues avec ces chimies (de l'ordre du  $\mu\text{m}/\text{min}$ ) ce qui permet de graver rapidement les grandes dimensions requises des dispositifs (souvent plusieurs  $\mu\text{m}$ ). Le matériau phare de la photonique se révèle être l'InP et donc peu d'études sur l'InGaAs avec des telles chimies sont disponibles dans la littérature. Cependant, le phosphore réagit avec les chimies de gravure quasiment de la même manière que l'arsenic, les mécanismes de gravure de l'InP sont alors identiques à ceux de l'InGaAs et les études effectuées sur l'InP peuvent finalement être transposables à l'InGaAs. Il apparaît cependant que l'inconvénient majeur des plasmas halogénés est d'engendrer une gravure latérale des motifs par manque de passivation<sup>56</sup>. Diverses solutions ont alors été mises en œuvre pour obtenir des gravures anisotropes.

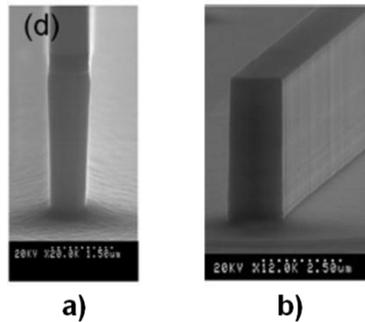
Plusieurs auteurs ont choisi d'ajouter de l'azote dans la phase gazeuse pour permettre une passivation des flancs des motifs<sup>57-58</sup> par altération de l'extrême surface. Par exemple, en réalisant la gravure de l'InP avec un mélange  $\text{Cl}_2/\text{N}_2$ , Miyakuni et al.<sup>57</sup> ont réussi à obtenir des flancs verticaux avec un aspect visuel relativement lisse lorsque la concentration d'azote était supérieure à 60% tout en conservant des vitesses de gravure élevées de plus de  $1\mu\text{m}/\text{min}$  (cf. figure I.21.a). La préservation des flancs a été attribuée au fait d'une réduction de la densité des radicaux de chlore et de la nitruration de l'indium et du phosphore. Des résultats similaires ont été obtenus par Ren et al.<sup>59</sup>, lors de la gravure de l'InP en plasma  $\text{BCl}_3/\text{N}_2$  (cf. figure I.21.b) où ils ont montré qu'une concentration de 25% d'azote permettait de réduire de façon significative la gravure latérale des motifs mais également d'obtenir une meilleure dissociation du plasma. Une passivation identique pourrait être obtenue sur l'InGaAs avec la nitruration de l'indium et du gallium protégeant ainsi l'attaque chimique latérale du chlore.



**Figure I.21 – Images MEB des motifs d'InGaAs gravés par Miyakuni et al.<sup>57</sup> en  $\text{Cl}_2/\text{N}_2$  (a) et par Ren et al.<sup>58</sup> en  $\text{BCl}_3/\text{N}_2$  (b)**

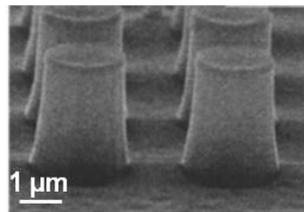
La passivation des flancs des semi-conducteurs III-V via un apport en silicium est une seconde méthode à avoir été explorée notamment par Bouchoule et al.<sup>55</sup> et Guilet et al.<sup>60</sup> qui ont gravé de l'InP par plasma  $\text{Cl}_2/\text{H}_2$  et  $\text{HBr}$  (cf. figure I.22). Dans ces études, la gravure est réalisée sur des échantillons d'InP qui sont collés sur des substrats de silicium. Les auteurs montrent alors que la présence de ce substrat permet, lors du procédé plasma, la formation par dépôt d'une couche de passivation riche en silicium sur les flancs de l'InP et que de plus, l'hydrogène contenu dans la phase gazeuse est un catalyseur accélérant le dépôt de silicium sur le matériau gravé. La passivation chimique des flancs est également améliorée avec l'ajout d'oxygène dans

le mélange de gaz car cela permet la formation d'une couche de silicium beaucoup plus riche en oxygène et ainsi bien plus imperméable au chlore ou au brome. Le mécanisme de passivation consiste alors en la formation d'un dépôt  $\text{SiOCl}$  ou  $\text{SiOBr}$  sur les flancs. Ces résultats ne sont cependant possibles qu'avec l'utilisation d'un substrat contenant du silicium mais pour la gravure de semi-conducteurs III-V sur pleine plaque, les auteurs concluent alors que l'ajout  $\text{SiH}_4$  ou  $\text{SiCl}_4$  dans la phase gazeuse pourrait permettre d'obtenir les mêmes mécanismes de passivation. Les études menées ici ont été réalisées sur l'InP mais des résultats similaires seraient obtenus avec de l'InGaAs.



**Figure I.22 – Images MEB des motifs d'InP gravés par Bouchoule et al.<sup>55</sup> en HBr (a) et par Guilet et al.<sup>60</sup> en  $\text{Cl}_2/\text{H}_2$  (b)**

L'utilisation d'un mélange  $\text{Cl}_2/\text{SiCl}_4$  a été étudiée par Matsutani et al.<sup>61,62</sup>. Les auteurs montrent alors qu'il est possible d'obtenir une gravure anisotrope de l'InP avec des flancs visuellement lisses lorsque la quantité de  $\text{Cl}_2$  est faible par rapport à celle du  $\text{SiCl}_4$  (cf. figure I.23). Malheureusement, aucune information sur les mécanismes d'anisotropie et de passivation notamment par l'action du silicium n'est évoquée dans ces publications.



**Figure I.23 – Image MEB des motifs d'InP gravés par Matsutani et al.<sup>62</sup> en  $\text{Cl}_2/\text{SiCl}_4$**

Pour les applications visées au sein de cette thèse, l'inconvénient majeur de la gravure des semi-conducteurs III-V en plasma halogénés à haute température est une vitesse extrêmement rapide, de l'ordre du micromètre par minute. Ces chimies sont donc inadaptées à la gravure du canal d'InGaAs d'un transistor finFET qui présente des dimensions nanométriques (environ 30 nm de hauteur) puisque les temps de procédés devraient alors être de l'ordre de 2 ou 3 secondes. Au sein des réacteurs à notre disposition, le plasma acquiert une certaine stabilité au bout de 6 à 8 secondes seulement. Pour éviter un problème d'instabilité du plasma et donc de non reproductibilité des procédés de gravure, la diminution des vitesses de gravure est nécessaire. Cela est rendu possible par l'ajout d'un gaz polymérisant dans la phase gazeuse tel que le méthane.

### I.3.3 Mélange $\text{Cl}_2/\text{CH}_4$

Comme nous l'avons vu précédemment, la présence de méthane dans la phase gazeuse peut bloquer la gravure des semi-conducteurs III-V et générer un dépôt polymère en leur surface dans des conditions plasma spécifiques (fort débit et haute pression). Du fait de ce caractère polymérisant, l'ajout de  $\text{CH}_4$  dans un plasma de  $\text{Cl}_2$  permet alors de passiver les flancs des motifs et de diminuer drastiquement les vitesses de gravure. Comme le montre Constantine et son équipe<sup>40</sup>, il est alors possible d'obtenir une gravure anisotrope en utilisant un mélange  $\text{Cl}_2/\text{CH}_4/\text{H}_2$  à  $150^\circ\text{C}$  avec des vitesses de gravure comprises entre 50 et 200 nm/min. Nous pouvons cependant souligner que contrairement au fond de gravure, la surface des flancs est ici extrêmement rugueuse.

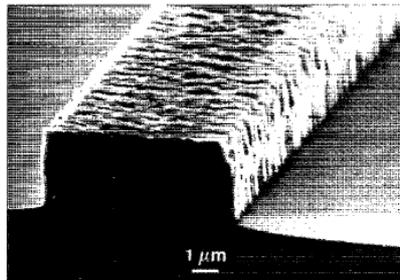


Figure I.24 – Image MEB des motifs d'InP gravés par Constantine et al.<sup>40</sup> en  $\text{Cl}_2/\text{CH}_4/\text{H}_2$

Plusieurs auteurs ont également montré que cette chimie de gravure pouvait être utilisée à température ambiante ( $20\text{-}50^\circ\text{C}$ ). Wiczorek et al.<sup>63</sup> ainsi que Sun et al.<sup>64</sup> ont alors démontré que la gravure de l'InP en plasma  $\text{Cl}_2/\text{CH}_4/\text{H}_2$  induit la formation d'un dépôt de carbone à la surface des flancs du matériau gravé qui bloque l'attaque latérale du matériau. Il est ainsi possible d'obtenir des flancs anisotropes avec un aspect visuel relativement lisse. Les auteurs ne contrôlent cependant pas la température du substrat et lorsqu'ils travaillent avec des échantillons de semi-conducteurs, ces derniers ne sont pas en contact thermique avec les substrats de support. De plus, aucun système de refroidissement en face arrière des substrats n'est utilisé. Aux vues des épaisseurs gravées et des vitesses de gravure obtenues, il y a de fortes chances pour que le substrat chauffe durant le procédé plasma et que les gravures ne soient finalement pas opérées à température ambiante comme annoncé. Peralagu et al.<sup>65</sup> ont également étudié la gravure de l'InGaAs avec une chimie  $\text{Cl}_2/\text{CH}_4/\text{H}_2$  et une température de  $60^\circ\text{C}$  (aucun contrôle de la température n'est cependant mentionné par les auteurs). Ils obtiennent une gravure quasiment anisotrope (pente de  $87^\circ$ ) pour le sommet des motifs d'InGaAs mais la moitié inférieure des motifs présente une forte pente de  $72^\circ$  sans que les auteurs n'en précisent la raison. Enfin, ils montrent également que cette chimie de gravure dégrade les propriétés électriques du transistor et qu'une étape de restauration en enchainant des cycles d'oxydation puis de retrait de l'oxyde formé permettait de réparer les dommages générés lors de la gravure.

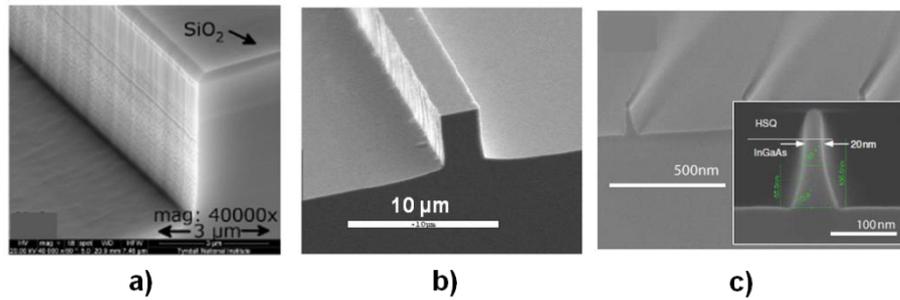


Figure I.25 – Image MEB de la gravure en  $\text{Cl}_2/\text{CH}_4/\text{H}_2$  des motifs d'InP gravés par Wieczorek et al.<sup>63</sup> (a) et Sun et al.<sup>64</sup> (b) et des motifs d'InGaAs gravés par Peralagu et al.<sup>65</sup> (c)

## I.4 Evaluation et restauration des dommages générés lors de la gravure plasma

Les procédés de gravure plasma peuvent induire de nombreux défauts sur les surfaces des matériaux gravés dégradant alors les performances des dispositifs finaux. Diverses techniques de caractérisation ont ainsi été mises en œuvre pour visualiser ces défauts et des méthodes de restauration de surface ont été développées afin de les supprimer ou de les atténuer.

### I.4.1 Caractérisation des défauts engendrés par le plasma

Le bombardement ionique se révèle être la cause principale de la création de défauts. Comme le montre Seaward<sup>66</sup>, la puissance de polarisation joue un rôle prépondérant dans la dégradation de la surface et l'épaisseur de la couche endommagée est proportionnelle à l'énergie des ions. La profondeur des défauts est de plus inversement proportionnelle à la racine carrée de la masse de l'ion incident car plus l'ion est léger, plus il pénètre facilement dans le matériau. Le bombardement ionique crée alors en surface une fine couche désordonnée s'étendant sur quelques nanomètres, pouvant de plus être amorphe, rugueuse et non-stœchiométrique. En plus des défauts surfaciques, les procédés plasma peuvent engendrer des défauts en profondeur<sup>67</sup>. Il a en effet été montré qu'une fraction des ions, de l'ordre de 0,1%, arrivant sur la surface ne participe pas à la gravure mais se propage au travers du matériau selon une orientation cristalline moins dense. Dans le cas des semi-conducteurs III-V, cela s'effectue principalement suivant les directions  $\langle 110 \rangle$  car elles présentent une plus large ouverture dans la maille<sup>68,69</sup>. Les ions pénétrant dans le matériau peuvent alors créer des défauts jusqu'à une profondeur d'une centaine de nanomètres. Dans une plus faible mesure, la diffusion des défauts peut également influencer leur distribution finale<sup>70</sup>. La présence de ces défauts en profondeur peut affecter la mobilité des porteurs de charge dans le canal de conduction, dégradant ainsi les propriétés de transports et diminuant alors la vitesse de commutation et les performances du dispositif.

Diverses méthodes ont alors été développées afin de caractériser les défauts. Nous pouvons par exemple citer la spectroscopie Raman qui permet notamment de mesurer la profondeur de la zone de déplétion en surface créée par la gravure plasma<sup>71</sup>, ou bien la microscopie électronique en transmission qui permet de révéler directement la présence de défauts à la fois en surface et en profondeur<sup>72</sup>. D'autres techniques telles que l'utilisation de

diodes Schottky<sup>73</sup>, la photoluminescence<sup>74</sup> ou bien des mesures de conductance électrique<sup>75</sup> permettent également de mettre en évidence des modifications en surface et en profondeur dans le matériau.

De nombreux travaux ont été effectués sur la caractérisation des défauts générés dans les semi-conducteurs III-V par la gravure plasma, mais uniquement sur des surfaces planes. A l'instar d'Etrillard et al.<sup>76</sup>, de nombreux auteurs analysent ainsi la perte de stœchiométrie et la création de rugosité sur le fond de gravure mais l'évaluation des dommages engendrés par le procédé plasma sur les flancs du canal n'est quasiment jamais évoquée. La caractérisation des flancs se limite essentiellement à l'étude de l'anisotropie et à l'épaisseur de la couche de passivation créée par le plasma. Nous avons précédemment évoqué que **le bombardement ionique est la cause principale de la création de défauts, or, contrairement au fond de gravure, la surface des flancs reçoit uniquement des ions en incidence rasante. L'état de surface des flancs, suite à la gravure plasma, peut ainsi être complètement différent de celui du fond de gravure.** L'étude des défauts générés sur la surface des flancs est primordiale car l'efficacité du contrôle électrostatique de la grille sur le canal et donc les performances du transistor dépendent directement de la qualité de l'interface entre le semi-conducteur III-V et l'oxyde de grille. **Plusieurs dégradations sont particulièrement problématiques : la création de rugosité, la présence d'états d'interface et une perte de stœchiométrie.** Pour préserver les performances des dispositifs, la surface des flancs doit alors être la plus lisse possible. La gravure plasma peut générer en surface des matériaux des liaisons pendantes, ou bien métalliques (par exemple As-As ou In-In dans le cas de l'InGaAs) ce qui provoque l'apparition d'états d'interfaces. Ces défauts introduisent alors des niveaux d'énergie dans la bande interdite du matériau, ce qui participe à un décalage de la tension de seuil, à l'augmentation de la pente sous le seuil ou encore à la réduction du courant  $I_{ON}$ . De plus, une forte densité d'états d'interface localisés dans la bande interdite peut causer l'ancrage du niveau de Fermi. Le niveau de Fermi désigne le niveau d'énergie pour lequel la probabilité d'occupation d'un état vaut 0,5. Lorsque la densité d'états d'interface est trop élevée, les électrons de la bande de valence remplissent ces états mais pas en totalité, ce qui bloque alors le niveau de Fermi dans la bande interdite. L'origine de ce phénomène sur les III-V a été découverte en 1986 par une équipe d'IBM qui montre que cela est dû à un excès de liaisons As-As<sup>22</sup>. Enfin, la gravure plasma peut entraîner une perte de stœchiométrie ce qui dégrade alors les propriétés de transport des électrons et donc une diminution de la vitesse de commutation du transistor. De plus, la gravure préférentielle d'un élément peut entraîner la formation de liaisons métalliques et de liaisons pendantes qui engendrent alors la formation d'états d'interface et cela peut également entraîner une hausse de la rugosité de surface.

Comme nous allons le voir dans la section suivante, des études ont montré qu'il était possible de mettre en œuvre des traitements afin de restaurer les surfaces dégradées des semi-conducteurs III-V.

#### I.4.2 Restauration des surfaces gravées

La restauration de surface, et notamment le lissage de la rugosité est une problématique bien connue en photonique puisque la perte de signal des guides d'onde est fortement reliée à la

rugosité de leurs flancs<sup>77</sup>. Avec l'apparition des architectures tri-gate ou finFET il y a quelques années, cela devient également une exigence pour la microélectronique puisque le contrôle électrostatique de la grille sur le canal est dégradé si l'interface entre l'InGaAs et l'oxyde de grille est rugueuse<sup>78</sup>. Plusieurs méthodes ont ainsi été développées pour restaurer les surfaces post gravure plasma.

Le recuit thermique sous hydrogène est une méthode largement employée dans les filières silicium. Pour cette technique, les surfaces sont placées au sein d'un four thermique dans une atmosphère hydrogène puis chauffées à des températures aux alentours de 1000°C<sup>79-81</sup>. La présence d'hydrogène facilite alors la migration des atomes de silicium via un phénomène d'autodiffusion, ce qui permet d'aplanir les surfaces et réduire ainsi leur rugosité<sup>80</sup>. Les résultats de Sato et son équipe<sup>81</sup> montrent que cette technique permet une réduction de près de 97% de la rugosité en passant d'une valeur RMS de 10 nm à 0,3 nm après recuit. Cette méthode n'est cependant pas envisageable sur les surfaces d'InGaAs. La raison réside dans le fait que l'hydrogène est très réactif avec l'arsenic et le gallium, ce qui entraîne la formation de composés AsH<sub>3</sub> et GaH<sub>3</sub> hautement volatils et engendre alors une dégradation du matériau ne laissant que de l'indium en surface.

Une seconde technique consiste à forcer l'oxydation d'une surface puis à retirer par voie humide l'oxyde formé sélectivement au matériau non oxydé sous-jacent. L'étape d'oxydation peut se faire de différentes manières, par voie thermique<sup>82</sup> comme humide<sup>83</sup>, tandis que l'étape de retrait est majoritairement réalisée par bain HF. Pour comprendre l'effet de lissage de cette technique, il faut se représenter la rugosité d'une surface comme une succession de zones convexes et concaves (figure I.26). Lors de l'oxydation, les parties convexes de la surface reçoivent un flux d'oxygène plus important que les parties concaves<sup>82</sup>, ce qui engendre des profondeurs oxydées plus épaisses. Lors de l'étape de retrait, les zones convexes seront ainsi plus consommées que les zones concaves, ce qui entraîne une diminution de la rugosité de surface comme illustré sur la figure I.26. Cette méthode d'oxydation et de retrait sélectif, développée il y a plusieurs années, a largement fait ses preuves en photonique sur des surfaces de semi-conducteurs III-V<sup>84</sup>. Nous avons ainsi choisi d'évaluer cette technique de restauration sur nos surfaces d'InGaAs, les résultats obtenus feront l'objet du chapitre V de ce manuscrit.

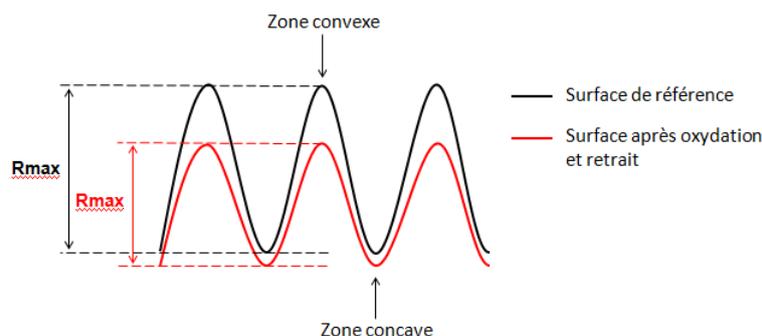


Figure I.26 – Illustration du lissage d'une surface par oxydation puis retrait sélectif

## I.5 Evolution des technologies plasma

Avec la réduction permanente des dimensions du transistor MOS, nous pouvons constater que les exigences de la gravure plasma deviennent de plus en plus difficiles à respecter et les procédés de gravure plasma conventionnels sont de moins en moins performants pour satisfaire ces dernières. De nos jours, la fabrication de nanostructures requiert en effet des techniques de gravure permettant un contrôle nanométrique de l'épaisseur consommée, engendrant de plus des motifs anisotropes tout en minimisant la rugosité et la perte de stœchiométrie sur les flancs des motifs. Un concept permet de répondre à cette exigence, celui de la gravure par couche atomique.

### I.5.1 Le concept de gravure par couche atomique

La gravure par couche atomique est la technique idéale pour réaliser une structuration de la matière en ne générant aucun défaut. Le principe de base de ce concept, illustré sur la figure I.27, consiste à séparer le procédé en **deux étapes autolimitées** qui permettent alors la gravure d'une seule et unique couche atomique<sup>85</sup>. En répétant ces deux étapes, il est ainsi possible de graver des couches minces avec une précision de contrôle couche par couche.

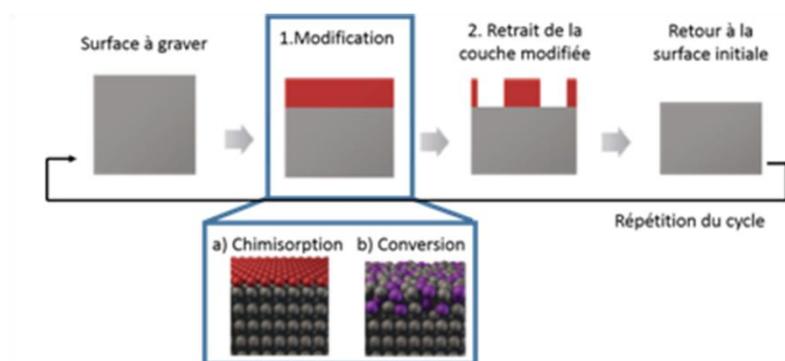


Figure I.27 – Principe de la gravure par couche atomique

La première étape du procédé repose sur la création d'une couche modifiée en surface. Pour ce faire, le matériau est exposé à un environnement réactif ce qui conduit à la modification de sa surface par la formation d'une fine couche réactive avec une épaisseur bien définie. La transition en composition chimique et/ou en structure physique entre la couche modifiée et le matériau non endommagé sous-jacent doit être abrupte. La formation de cette couche modifiée est stoppée lorsque tout le substrat est couvert par une couche réactive, et que la modification ne peut plus se propager dans le matériau à graver. **Cette étape est donc autolimitée**. La seconde étape vise le retrait de la couche modifiée tout en préservant l'intégrité de la couche non modifiée. Ce retrait peut se faire par exposition à un faisceau d'ion, à des neutres énergétiques ou bien encore par bain chimique. Théoriquement, la modification de l'extrême surface par les précurseurs permet de graver le matériau avec une énergie d'activation plus faible comparée au matériau non modifié<sup>86</sup>. L'énergie apportée est ainsi uniquement celle nécessaire à la formation et à la désorption des produits de gravure de la surface modifiée. Lorsque tous les réactifs fournis pendant la première étape sont consommés, il n'est plus possible de former de produits et la gravure s'arrête. **Cette étape est par conséquent, elle aussi, autolimitée. A la fin de cette**

**étape, la surface du matériau à graver est réinitialisée à son état primitif pour le cycle suivant.**

### I.5.2 Mise en œuvre en laboratoire

Ce concept de gravure par couche atomique est étudié en laboratoire depuis près de 25 ans. Il a été testé sur de nombreux matériaux (Si, SiO<sub>2</sub>, SiN, III-V, etc) et mis en œuvre sous différentes formes. Comme montré sur la figure I.27, deux grandes approches ont été proposées pour modifier la surface du matériau pendant la première étape : la chimisorption, ou la conversion.

L'approche par chimisorption a largement été exploitée dans le cadre de la gravure du silicium<sup>87-90</sup> et des semi-conducteurs III-V tels que le GaAs<sup>91-93</sup>, l'InP<sup>93,94</sup> ou l'InGaAs<sup>93</sup>. Pendant cette étape, la surface est fonctionnalisée par des radicaux réactifs généralement générés à partir d'un plasma comme par exemple la formation de liaisons Si-Cl, III-Cl et V-Cl à la surface de substrats de silicium ou de semi-conducteurs III-V exposés à plasma de Cl<sub>2</sub><sup>87,93</sup>. Cependant, dans le cas de l'utilisation d'un plasma, les risques encourus sont de graver le matériau plutôt que de le modifier mais également de créer une épaisseur réactive trop importante. Avec cette approche, la couche modifiée est généralement retirée pendant la seconde étape par un faisceau de neutres ou d'ions chimiquement inertes (ex : Ar, Ne)<sup>87,94</sup>. Cependant, l'étape de retrait par pulvérisation assistée par ces ions, peut générer des dommages électriques dans le dispositif à cause de la présence de ces particules chargées sur sa surface. A titre d'exemple, en alternant des étapes de chlorination de la surface puis de retrait par bombardement ionique avec des ions Ar, cela permet une consommation par cycle d'environ 0,2 nm pour du GaAs, 0,4 nm pour de l'InP et 1 nm pour des surfaces d'InGaAs<sup>91-93</sup>. Il convient de souligner que lorsque de l'indium est présent dans le matériau, les procédés sont réalisés à des températures supérieures à 150°C car aucune consommation ne survient en deçà du fait de la faible volatilité des produits de gravure<sup>93</sup>. Dans le cas des semi-conducteurs III-V, cette approche par chimisorption présente le bénéfice majeur de préserver leur stœchiométrie.

L'approche par conversion est une modification physico-chimique de la surface sur quelques nanomètres, mais la transition entre la couche modifiée et celle non modifiée est abrupte et autolimitée. Cette approche a largement été employée avec les semi-conducteurs III-V en utilisant des techniques d'oxydation de la surface réalisée par bain chimique en utilisant du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>95,96</sup>, ou par exposition à un plasma d'O<sub>2</sub><sup>97,98</sup> ou même à l'air ambiant<sup>99</sup>. L'épaisseur modifiée avec ces différentes méthodes peut varier de 1 à 7 nm. Le retrait de la couche oxydée est généralement réalisé par bain chimique avec par exemple, l'utilisation d'une solution HCl dans le cas des semi-conducteurs III-V oxydés. La gravure de surfaces planes de semi-conducteurs III-V a ainsi été démontrée avec succès via cette approche par conversion.

Aujourd'hui, ce concept de gravure par couche atomique a été étudié sur des surfaces planes mais n'a pas été mis en œuvre pour la structuration de motifs. Or, ce concept semble prometteur pour la structuration du canal d'InGaAs d'un transistor finFET. En effet, cette technique devrait théoriquement permettre de minimiser la rugosité de surface et surtout de préserver la stœchiométrie du matériau de par le caractère autolimité des deux étapes. Durant

cette thèse, en parallèle des procédés plasma conventionnels, nous avons ainsi voulu explorer la possibilité d'utiliser la gravure par couche atomique via une approche par conversion pour structurer le canal d'InGaAs. Cela sera présenté de façon plus détaillée au sein du chapitre VI de ce manuscrit.

## I.6 Objectifs de la thèse

L'objectif principal de cette thèse est de réaliser la structuration, par gravure plasma, du canal tridimensionnel d'InGaAs d'un transistor finFET reposant sur substrat isolant (cf figure I.28) tout en générant un minimum de défauts sur les flancs des motifs. Pour aboutir à ce résultat, plusieurs exigences sont ainsi requises pour le procédé de gravure plasma. Un contrôle nanométrique des dimensions est nécessaire et par conséquent, les vitesses de gravure doivent être relativement faibles (entre 50 et 100 nm/min). Le procédé de gravure de l'InGaAs doit également être très sélectif vis-à-vis du masque utilisé ainsi que de l'oxyde enterré. Enfin, le plus important est d'obtenir une gravure anisotrope avec des flancs parfaitement droits tout en minimisant leur rugosité et en conservant la stœchiométrie de l'InGaAs.

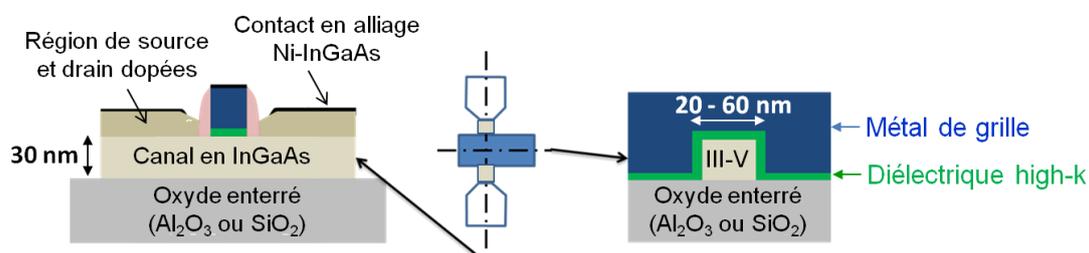


Figure I.28 – Schéma du transistor finFET à canal d'InGaAs reposant sur un substrat isolant

Un des objectifs de cette thèse est ainsi de proposer, parmi les réacteurs à disposition, la stratégie plasma la mieux adaptée pour mener à bien la structuration du canal d'InGaAs. Pour cela, nous avons évalué diverses possibilités de chimies de gaz, en menant des gravures plasma conventionnelles dans des réacteurs ICP à basses et hautes températures. Nous avons également évalué le potentiel du concept de gravure par couche atomique pour structurer le canal d'InGaAs. Comme nous l'avons évoqué dans ce chapitre, la grande majorité des études de gravure de l'InGaAs se concentre uniquement sur la caractérisation du fond de gravure et la caractérisation des flancs se limite alors essentiellement à l'étude de l'anisotropie et à l'épaisseur de la couche amorphe créée par le plasma. Fares et al.<sup>100</sup> sont pour l'instant les seuls à notre connaissance à avoir réalisé des mesures de rugosité sur un motif d'InGaAs après gravure plasma. Ils ont également analysé la stœchiométrie du fond de gravure mais pas celle des flancs. De manière générale, lors de la gravure de motifs d'InGaAs, les informations sur la rugosité des flancs ainsi que leur composition chimique sont manquantes. Un second objectif de cette thèse a ainsi été de mettre en place une méthodologie pour évaluer de manière systématique les défauts engendrés par le plasma sur les flancs des motifs. Nous évaluerons la rugosité des flancs grâce à des mesures de microscopie atomique et analyserons leur stœchiométrie grâce à la spectroscopie d'électrons Auger. S'il s'avère que les procédés de

gravure provoquent la création de défaut, nous mettrons alors en place une technique de restauration des surfaces afin de diminuer la rugosité et de retrouver la stœchiométrie de l'InGaAs. Cette thèse est la première lancée sur la gravure plasma des semi-conducteurs III-V au sein du laboratoire et ces travaux permettent ainsi de développer une certaine expertise.

La suite de ce manuscrit est alors découpée en cinq chapitres, le chapitre II présentera les différents dispositifs expérimentaux, tels que les substrats, les réacteurs de gravure et les techniques de caractérisation, utilisés lors de cette thèse. Le chapitre III sera consacré à l'évaluation des plasmas halogénés pour effectuer la gravure de l'InGaAs à température ambiante dans des réacteurs ICP tandis que le chapitre IV sera destiné aux gravures plasma à haute température. Dans le chapitre V, nous évaluerons des méthodes pour restaurer les surfaces d'InGaAs exposées aux plasmas de gravure développés dans les chapitres III et IV. Finalement, dans le chapitre VI, nous évaluerons le potentiel du concept de gravure par couche atomique via la méthode de conversion pour structurer le canal d'InGaAs

Il convient de préciser qu'avant ces travaux de thèse, aucun transistor finFET en semi-conducteur III-V n'a été réalisé dans les salles blanches du Leti et il est alors apparu que l'introduction de ces semi-conducteurs dans les filières classiques en silicium n'était pas si simple et nécessitait de nombreux protocoles de mises en place. Quelques procédés spécifiques aux semi-conducteurs III-V existaient déjà pour des applications en collage moléculaire, ou en photonique. Les spécifications et les tailles de dispositifs sont néanmoins très différentes entre les applications photoniques et logiques. Comme évoqué au début de ce chapitre, le traitement de plaques contenant des semi-conducteurs III-V dans les mêmes équipements que pour celles contenant du silicium est possible sous certaines conditions. L'indium, le gallium et l'arsenic sont en effet des dopants pour le silicium et peuvent alors affecter les propriétés finales des transistors en silicium, comme par exemple un décalage de la tension de seuil et une baisse de la vitesse de commutation. De plus, des mesures de sécurité supplémentaires doivent être suivies pour la maintenance des équipements (à cause notamment d'un possible dégazage d'AsH<sub>3</sub> hautement toxique) et la gestion des déchets contaminés III-V. Les principaux risques de contamination des équipements se produisent lors de la montée en température des semi-conducteurs III-V et lors de traitements chimiques. De nombreux équipements de la salle blanche du Leti ne sont ainsi pas accessibles aux semi-conducteurs III-V. Lors du début de cette thèse, les réacteurs de gravure n'étaient pas équipés des gaz préconisés pour la gravure des semi-conducteurs III-V ou bien n'étaient pas habilités pour recevoir ces matériaux. Le LTM est équipé de deux plateformes de gravure, l'une acceptant des substrats 200 mm et l'autre 300 mm. Lors du début de cette thèse, seule la plateforme 200 mm, équipée de deux réacteurs ICP dont l'un est muni d'une cathode chauffante (cf chapitre II), était habilitée pour recevoir les semi-conducteurs III-V. Les lignes de gaz n'étaient cependant pas totalement adaptées à la gravure de ces matériaux et il a notamment fallu attendre deux ans pour que le CH<sub>4</sub> soit disponible au sein du réacteur sans cathode chauffante pour effectuer les procédés température ambiante. La plateforme 300 mm, munie d'un réacteur ICP et d'un prototype de réacteur permettant le concept de gravure par couche atomique, possédait toutes les lignes de gaz adéquates mais n'a été habilitée aux semi-conducteurs III-V qu'en septembre 2016, soit deux ans après le début de cette thèse.

## I.7 Bibliographie du chapitre

**1. J.E Lilienfeld**

« *Method and apparatus for controlling electric currents* »  
US 1745175 (1926)

**2. J.A. Hoerni**

« *Method of manufacturing semiconductor devices* »  
US 3025589 (1959)

**3. ITRS 2.0, 2015 Edition, Executive report.**

Page internet consultée le 20/06/2017. [<url>](#).

**4. International Roadmap for Devices and System, 2016 Edition, More Moore**

Page internet consultée le 20/06/2017. [<url>](#)

**5. « More-than-Moore », white paper**

Page internet consultée le 20/06/2017. [<url>](#)

**6. S.M. Sze,**

« *Physics of Semiconductor Devices* »  
2nd ed, John Wiley & Sons (New-York), (1981)

**7. T. Skotnicki,**

« *Transistor MOS et sa technologie de fabrication* »  
Technique de l'ingénieur, E 2 430

**8. I. Ferain, C.A. Colinge, and J-P. Colinge**

« *Multigate transistors as the future of classical metal-oxide-semiconductor field-effect transistors* »  
Nature, vol. 479, p.310 (2011)

**9. R.H. Dennard, F.H. Gaensslen, H-N. Yu, V.L. Rideout, E. Bassous, and A.R. Leblanc**

« *Design of Ion-Implanted MOSFET's with Very Small Physical Dimensions* »  
Journal of Solid-State Circuits, Vol SC-9, No. 5 (1974)

**10. N.D. Arora, J.R. Hauser, and D.J. Roulston**

« *Electron and Hole Mobilities in Silicon as a Function of Concentration and Temperatures* »  
Transaction on Electron Devices, Vol ED-29, No. 2 (1982)

**11. H. Niebojewski**

« *Contacts Auto-Alignés Pour La Technologie CMOS 10nm FDSOI.* »  
Thèse, Université Lille 1, France (2014)

**12. J.A. Del Alamo, D.A. Antoniadis, J. Lin, W. Lu, A. Vardi, and Z. Xin**

« *Nanometer-scale III-V MOSFETs* »  
Journal of the Electron Device Society, Vol. 4, No. 5 (2016)

**13. S. Lee, V. Chobpattana, C-Y. Huang, B.J. Thibeault, W. Mitchell, S. Stemmer, C. Gossard, and M.J.W. Rodwell**

« *Record Ion (0.50 mA/μm at VDD=0.5 V and Ioff= 100nA/μm) 25 Nm-Gate-Lenght ZrO2/InAs/InAlAs MOSFETs* »  
Symposium on VLSI Technology (VLSI-Technology): Digest of Technical Papers, 1–2 (2014)

14. **J. Lin, L. Czornomaz, N. Daix, D.A. Antoniadis, and J.A. Del Alamo**  
« *Ultrathin Body InGaAs MOSFETs on III-V-On-Insulator Integrated With Silicon Active Substrate (III-V-OIAS)*. »  
IEEE Transactions on Electron Devices, Vol. 63, No.8 (2016)
15. **C. Zhang, and X. Li**  
« *III-V Nanowire Transistors for Low-Power Logic Applications: A Review and Outlook*. »  
IEEE Transactions on Electron Devices, Vol. 63, No.1 (2016)
16. **L.C. Chuang, M. Moewe, C. Chase, N.P. Kobayashi, C. Chang-Hasnain, and S. Crankshaw**  
« *Critical Diameter for III-V Nanowires Grown on Lattice-Mismatched Substrates* »  
Applied Physics Letters, Vol. 90, No. 4 (2007)
17. **M. Radosavljevic, G. Dewey, J.M. Fastenau, J. Kavalieros, R. Kotlyar, B. Chu-Kung, W.K. Liu, D. Lubyshev, M. Metz, K. Millard, N. Mukherjee, L. Pan, R. Pillarisetty, W. Rachmady, U. Shah, and R. Chau.**  
« *Non-Planar, Multi-Gate InGaAs Quantum Well Field Effect Transistors with High-K Gate Dielectric and Ultra-Scaled Gate-to-Drain/gate-to-Source Separation for Low Power Logic Applications*. »  
Technical Digest - International Electron Devices Meeting, IEDM 6 (2010)
18. **R. Ritzenhaler**  
« *Architectures avancées des transistors FinFETs : Réalisation, caractérisation et modélisation* »  
Thèse, Institut National Polytechnique Grenoble (INPG), France, (2006)
19. **R. Alcotte, M. Martin, J. Moeyaert, R. Cipro, S. David, F. Bassani, F. Ducroquet, Y. Bogumilowicz, E. Sanchez, Z. Ye, X.Y. Bao, J.B. Pin, and T. Baron**  
« *Epitaxial growth of antiphase boundary free GaAs layer on 300 mm Si(001) substrate by metalorganic chemical vapour deposition with high mobility*. »  
APL Mater. 4, 046101 (2016);
20. **M. Yokoyama, R. Iida, S. Kim, N.Taoka, Y. Urabe, H. Takagi, T. Yasuda, H. Yamada, N. Fukuhara, M. Hata, M. Sugiyama, Y. Nakano, M.Takenaka, and S. Takagi**  
« *Sub-10-nm Extremely Thin Body InGaAs-on-Insulator MOSFETs on Si Wafers With Ultrathin Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Buried Oxide Layers* »  
Electron Device Letters, Vol. 32, No. 9 (2011)
21. **M. Billaud**  
« *Intégration de semi-conducteurs III-V sur substrat silicium pour les transistors n-MOSFET à haute mobilité* »  
Thèse, Université Grenoble Alpes, France, (2017)
22. **S.D. Offsey, J.M. Woodall, A.C. Warren, P.D. Kirchner, T.I. Chappell, and G.D. Pettit**  
« *Unpinned (100) GaAs Surfaces in Air Using Photochemistry* »  
Applied Physics Letters, Vol. 48, No.7 (1986)
23. **R. Chen, and S.A. Dayeh**  
« *Size and Orientation Effects on the Kinetics and Structure of Nickelide Contacts to InGaAs Fin Structures*. »  
Nano Letters, Vol. 15, No.6 (2015)
24. **I. Langmuir**  
« *Oscillations in ionized gases*. »  
Proceedings of the National Academy of Sciences, Vol. 14, No. 8, p627–637 (1928)

25. **M. A. Lieberman, and A. J. Lichtenberg**  
 « *Principles of plasma discharges and materials processing – second edition* »  
 Wiley, New York (2005)
26. **J.W. Coburn, and H.F. Winters**  
 « *Ion- and electron-assisted gas phase surface chemistry. An important effect in plasma etching* »  
 J. Appl. Phys. (50) 3189-3196 (1979)
27. **J.W. Coburn, and H.F. Winters**  
 « *Plasma etching-A discussion of mechanisms* »  
 J. Vac. Sci. Technol. (16) 391-403 (1979)
28. **H.F. Winters, J.W. Coburn, and T.J. Chuang**  
 « *Surface processes in plasma-assisted etching environments* »  
 J. Vac. Sci. Technol. B (1) 469-480 (1983)
29. **H. Hagstrom**  
 « *Theory of Auger neutralization of ions at the surface of diamond-type semiconductor* »  
 Phys. Rev. (122) 83-113 (1961)
30. **L. Desvoisvres, L. Vallier and O. Joubert,**  
 « *X-ray photoelectron spectroscopy investigation of sidewall passivation films formed during gate etch processes* »  
 J.Vac.Sci.Technol. B **19**, 420, (2001)
31. **C.-H. Jan, U. Bhattacharya, R. Brain, S. - J. Choi, G. Curello, G. Gupta, W. Hafez, M. Jang, M. Kang, K. Komeyli, T. Leo, N. Nidhi, L. Pan, J. Park, K. Phoa, A. Rahman, C. Staus, H. Tashiro, C. Tsai, P. Vandervoorn, L. Yang, J.-Y. Yeh, P. Bai**  
 « *A 22nm SoC Platform Technology Featuring 3-D Tri-Gate and High-k/Metal Gate, Optimized for Ultra Low Power, High Performance and High Density SoC Applications* »  
 Technical Digest - International Electron Devices Meeting, IEDM 8 (2012)
32. **K-M. Liu, and L-S. Yang**  
 « *Investigation on Fin and Gate Line Edge Roughness Effects for Sub-22 nm Inversion-Mode and Junctionless FinFETs* »  
 International Journal of Engineering Trends and Technology, Vol. 40, No. 2 (2016)
33. **M. Wong, K.D. Holland, S. Anderson, S. Rizwan, Z.C. Yuan, T.B. Hook, D. Kienle, P.S. Gudem, and M. Vaidyanathan**  
 « *Impact of Short-Wavelength and Long-Wavelength Line-Edge Roughness on the Variability of Ultrascaled FinFETs* »  
 Transactions on Electron Devices, Vol. 64, No. 3, (2017)
34. **A.F. Bello, A. Cordes, A. Paul, S. Mochizuki, C-C. Yeh, H. Bu**  
 « *FinFET Sidewall Roughness Measurement And Correlation To Device Performance* »  
 Poster présenté à Frontiers of Characterization and Metrology for Nanoelectronics, Gaithersburg, Maryland (2013).
35. **S.J. Pearton, F. Ren, C.R. Abernathy, W.S. Hobson, T.R. Fullowan, R. Esagui, and J.R. Lothian**  
 « *Damage introduction in InP and InGaAs during Ar and H<sub>2</sub> plasma exposure* »  
 Appl. Phys. Lett. **61**, 586 (1992);
36. **J.J. Hou, F. Wang, N. Han, F. Xiu, S. Yip, M. Fang, H. Lin, T.F. Hung, and J.C. Ho**  
 « *Stoichiometric effect on electrical, optical, and structural properties of composition-tunable In<sub>(x)</sub>Ga<sub>(1-x)</sub>As nanowires.* »  
 ACS Nano, Vol. 6, No. 10, 9320-9325 (2012)

37. **A. Wieczorek, V. Djara, F.H. Peters, J. O'Callaghan, K. Thomas, and B. Corbett**  
« *Inductively coupled plasma deep etching of InP/InGaAsP in Cl<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> based chemistries with the electrode at 20°C* »  
J. Vac. Sci. Technol. B (30) 051208 (2012)
38. **E.S.G. Shaqfeh and C.W. Jurgensen**  
“*Simulation of reactive ion etching transfer*”  
J. Appl. Phys. (66) 4664-4675 (1989)
39. **C. Hedlund, H-O. Blom, and S. Berg**  
“*Microloading effect in reactive ion etching*”  
J. Vac. Sci. Technol. A (12) 1962- 1965 (1994)
40. **C. Constantine, C. Barratt, S.J. Pearton, F. Ren, and J.R. Lothian**  
« *Smooth, low-bias plasma etching of InP in microwave Cl<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> mixtures* »  
Applied Physics Letters **61**, 2899 (1992)
41. **Y. Zhao, P. Fay, A. Wibowo, and C. Youtsey**  
« *Inductively coupled plasma etching of through-cell vias in III–V multijunction solar cells using SiCl<sub>4</sub>/Ar* »  
J. Vac. Sci. Technol B **31**, 06FF05 (2013)
42. **J.A. Del Alamo**  
« *Nanometre-scale electronics with III-V compound semiconductors* »  
Nature, vol. 479, p.317 (2011)
43. **W.H. Guggina, A.A. Ketterson, E. Andideh, J. Hughes, I. Adesida, S. Caracci, and J. Kolodzey**  
« *Characterization of GaAs/Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As selective reactive ion etching in SiCl<sub>4</sub>/SiF<sub>4</sub> plasmas* »  
J. Vac. Sci. Technol. B **8** 1956–9 (1990)
44. **T. Maeda, J.W. Lee, R.J. Shul, J. Han, J. Hong, E.S. Lambers, S.J. Pearton, C.R. Abernathy, and W.S. Hobson**  
« *Inductively coupled plasma etching of III–V semiconductors in BCl<sub>3</sub>-based chemistries. I. GaAs, GaN, GaP, GaSb and AlGaAs* »  
Appl. Surf. Sci. (143) 174–182 (1999).
45. **X. Zhao, and J.A. del Alamo**  
« *Nanometer-Scale Vertical-Sidewall Reactive Ion Etching of InGaAs for 3-D III-V MOSFETs* »  
Electron Device Letters (35) 521-523 (2014)
46. **R. Chanson, S. Bouchoule, C. Cardinaud, C. Petit-Etienne, E. Cambril, A. Rhallabi, S. Guilet, and E. Blanquet**  
« *X-ray photoelectron spectroscopy analysis of the effect of temperature upon surface composition of InP etched in Cl<sub>2</sub>-based inductively coupled plasma* »  
Journal of Vacuum Science & Technology B **32**, 011219 (2014)
47. **R.J. Shul and S.J. Pearton**  
« *Handbook of Advanced Plasma Processing Techniques* »  
© Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2000).
48. **U. Niggebrügge, M. Klug, and G. Garus**  
« *A novel process for reactive ion etching on InP, using CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>* »  
Inst. Phys. Conf. Ser. **79**, 367 (1985).

49. **Y. Feurprier, Ch. Cardinaud, and G. Turban**  
 « *Influence of the gas mixture on the reactive ion etching of InP in CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub> plasmas* »  
 J. Vac. Sci. Technol B **15**, 1733 (1997)
50. **I. Adesida, K. Nummila, E. Andideh, J. Hughes, C. Caneau, R. Bhat, and R. Holmstrom**  
 « *Nanostructure fabrication in InP and related compounds* »  
 J. Vac. Sci. Technol. B (**8**) 1357 (1990)
51. **S.J. Pearton, U.K. Chakrabarti, A. Katz, A.P. Perley, W.S. Hobson, and C. Constantine**  
 « *Comparison of CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>/Ar reactive ion etching and electron cyclotron resonance plasma etching of Inbased III–V alloys* »  
 J. Vac. Sci. Technol B **9**, 1421 (1991)
52. **D.L. Melville, J.G. Simmons, and D.A. Thompson**  
 « *Identification of volatile products in low pressure hydrocarbon electron cyclotron resonance reactive ion etching of InP and GaAs* »  
 J. Vac. Sci. Technol. B **11**, 2038 (1993)
53. **T. Yoshikawa, Y. Sugimoto, Y. Sakata, T. Takeuchi, M. Yamamoto, H. Hotta, S. Kohmoto, and K. Asakawa**  
 « *Smooth etching of various III/V and II/VI semiconductors by Cl<sub>2</sub> reactive ion beam etching* »  
 J. Vac. Sci. Technol. B **14**, 1764 (1996)
54. **T. Maeda, J.W. Lee, R.J. Shul, J. Han, J. Hong, E.S. Lambers, S.J. Pearton, C.R. Abernathy, and W.S. Hobson**  
 « *Inductively coupled plasma etching of III–V semiconductors in BCl<sub>3</sub>-based chemistries. II. InP, InGaAs, InGaAsP, InAs and AlInAs* »  
 Appl. Surf. Sci. (**143**) 183-190 (1999).
55. **S. Bouchoule, G. Patriarche, S. Guilet, L. Gatilova, L. Largeau, and P. Chabert**  
 « *Sidewall passivation assisted by a silicon coverplate during Cl<sub>2</sub> – H<sub>2</sub> and HBr inductively coupled plasma etching of InP for photonic devices* »  
 J. Vac. Sci. Technol B **26**, 666 (2008);
56. **S.L. Rommel, J-H. Jang, W. Lu, G. Cueva, L. Zhou, I. Adesida, G. Pajer, R. Whaley, A. Lepore, Z. Schellanbarger, and J.H. Abeles**  
 « *Effect of H<sub>2</sub> on the etch profile of InP/InGaAsP alloys in Cl<sub>2</sub> / Ar / H<sub>2</sub> inductively coupled plasma reactive ion etching chemistries for photonic device fabrication* »  
 J. Vac. Sci. Technol. B (**20**) 1327 (2002)
57. **S. Miyakuni, F.L. Hattori, K. Sato, H. Takano, and O. Ishihara**  
 « *Low ion energy electron cyclotron resonance etching of InP using a Cl<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> mixture* »  
 J. Appl. Phys. **78**,5734 (1995).
58. **A. Talbi, Z. Benamara, B. Akkal, B. Gruzza, L. Bideux, C. Robert, C. Varenne, and N. Chami**  
 « *Nitridation of InP (100) substrates studied by XPS spectroscopy and electrical analysis* »  
 Materials Science and Engineering A **437**, 254 (2006).
59. **F. Ren, J. R. Lothian, W. S. Hobson, J. Lopata, J. A. Caballero, S. J. Pearton, and M. W. Col**  
 « *BCl<sub>3</sub>/N<sub>2</sub> dry etching of InP, InAlP, and InGaP* »  
 J. Vac. Sci. Technol B **14**, 1758 (1996).
60. **S. Guilet, S. Bouchoule, C. Jany, C. S. Corr, and P. Chabert**  
 « *Optimization of a Cl<sub>2</sub> – H<sub>2</sub> inductively coupled plasma etching process adapted to nonthermalized InP wafers for the realization of deep ridge heterostructures* »  
 J. Vac. Sci. Technol. B **24**, 2381 (2006).

61. **A. Matsutani, H. Ohtsuki, S. Muta, F. Koyama and K. Iga**  
« *Mass Effect of Etching Gases in Vertical and Smooth Dry Etching of InP* »  
Jpn. J. Appl. Phys. Vol. **40** pp. 1528–1529 (2001)
62. **A. Matsutani, H. Ohtsuki, S. Muta, F. Koyama and K. Iga**  
« *Measurement of Plasma Density for Control of Etching Profile in Inductively Coupled Plasma Etching of InP* »  
Jpn. J. Appl. Phys. Vol. **41** pp. 3147–3148 (2002)
63. **A. Wiczorek, V. Djara, F.H. Peters, J. O'Callaghan, K. Thomas, and B. Corbett**  
« *Inductively coupled plasma deep etching of InP/InGaAsP in Cl<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> based chemistries with the electrode at 20°C* »  
J. Vac. Sci. Technol. B (**30**) 051208 (2012)
64. **C-Z. Sun, J-B. Zhou, B. Xiong, J. Wang, Y. Luo**  
« *Vertical and Smooth, etching of InP by Cl<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>/Ar Inductively Coupled Plasma at Room Temperature* »  
Chin. Phys. Letter, Vol. **20**, No 8, p1312 (2003)
65. **U. Peralagu, X. Li, O. Ignatova, Y.C. Fu, D.A.J. Millar, M.J. Steer, I.M. Povey, K. Hossain, M. Jain, T.G. Golding, R. Droopad, P.K. Hurley, and I.G. Thayne**  
« *Towards a Vertical and Damage Free Post-Etch InGaAs Fin Profile: Dry Etch Processing, Sidewall Damage Assessment and Mitigation Options* »  
ECS Transactions (**69**) 15-36 (2015)
66. **K.L. Seaward**  
« *Semiconductor damage from inert and molecular gas plasmas* »  
J. Vac. Sci. Technol. B, Vol. **10**, No. 1, p. 46 (1992)
67. **M. Rahman**  
« *Channeling and diffusion in dry-etch damage* »  
Journal of Applied Physics **82**, 2215 (1997)
68. **R. Germann, A. Forchel, M. Bresch, and H.P. Meier**  
« *Energy dependence and depth distribution of dry etching-induced damage in III/V semiconductor heterostructures* »  
J. Vac. Sci. Technol. B **7**, 1475 (1989).
69. **N. G. Stoffel**  
« *Molecular dynamics simulations of deep penetration by channeled ions during low-energy ion bombardment of III–V semiconductors* »  
J. Vac. Sci. Technol. B **10**, 651 (1992).
70. **C.H. Chen, D.L. Green, and E.L. Hu**  
« *Diffusion and channeling of low-energy ions: The mechanism of ion damage* »  
J. Vac. Sci. Technol. B **13**, 2355 (1995).
71. **P.D. Wang, M.A. Foad, C.M. Sotomayor-Torres, S. Thoms, M. Watt, R. Cheung, C.D.W. Wilkinson, and S.P. Beaumont**  
« *Raman scattering of coupled longitudinal optical phononplasmon modes in dry etched n +GaAs* »  
Journal of Applied Physics **71**, 3754 (1992)
72. **R. Cheung, A. Birnie, J.N. Chapman, S. Thoms, and C.D.W. Wilkinson**  
« *Evaluation of dry etch damage in nano-structures by direct transmission electron microscopic examination* »  
Microelectron. Eng. **11**, 591 (1990).

73. **S. W. Pang, G. A. Lincoln, R. W. McClelland, P. D. DeGraff, M. W. Geis, and W. J. Piacentini**  
 « *Effects of dry etching on GaAs* »  
 J. Vac. Sci. Technol. B **1**, 1334 (1983).
74. **M. Taneya, Y. Sugimoto, and K. Akita**  
 « *Characterization of subsurface damage in GaAs processed by Ga<sup>+</sup> focused ion-beam-assisted Cl<sub>2</sub> etching using photoluminescence* »  
 J. Appl. Phys. **66**, 1375 (1989).
75. **M. Rahman, N.P. Johnson, M.A. Foad, A.R. Long, M.C. Holland, and C.D.W. Wilkinson**  
 « *Model for conductance in dry-etch damaged n-GaAs structures* »  
 Appl. Phys. Lett. **61**, 2335 (1992).
76. **J. Etrillard, P. Ossart, G. Patriarche, M. Juhel, J.F. Bresse, and C. Daguet**  
 « *Anisotropic etching of InP with low sidewall and surface induced damage in inductively coupled plasma etching using SiCl<sub>4</sub>* »  
 J. Vac. Sci. Technol. A **15**, 626 (1997)
77. **K.K. Lee, D.R. Lim, H-C. Luan, A. Agarwal, J. Foresi et al.**  
 « *Effect of size and roughness on light transmission in a Si/SiO<sub>2</sub> waveguide: Experiments and model* »  
 Appl. Phys. Lett. **77**, 1617 (2000)
78. **M. Wong, K.D. Holland, S. Anderson, S. Rizwan, Z.C. (Jason) Yuan, T.B. Hook, D. Kienle, P.S. Gudem, and M. Vaidyanathan.**  
 « *Impact of Short-Wavelength and Long-Wavelength Line-Edge Roughness on the Variability of Ultrascaled FinFETs* »  
 IEEE TRANSACTIONS ON ELECTRON DEVICES, VOL. **64**, NO. 3, MARCH 2017
79. **M-C. M. Lee, J. Yao, and M.C. Wu**  
 « *Silicon profile transformation and sidewall roughness reduction using hydrogen annealing* »  
 18th IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems, (2005).
80. **H. Kuribayashi, R. Hiruta, R. Shimizu, K. Sudoh, and H. Iwasaki**  
 « *Shape transformation of silicon during hydrogen annealing* »  
 J. Vac. Sci. Technol. A (**21**), 1279 (2003)
81. **N. Sato, and T. Yonehara**  
 « *Hydrogen annealed silicon-on-insulator* »  
 Appl. Phys. Lett. (**65**), 1924 (1994)
82. **J-i. Takahashi, T. Tsuchizawa, T. Watanabe, and S-i. Itabashi**  
 « *Oxidation-induced improvement in the sidewall morphology and cross-sectional profile of silicon wire waveguides* »  
 J. Vac. Sci. Technol. B (**22**), 2522 (2004)
83. **D.K. Sparacin, S.J. Spector, and L.C. Kimerling**  
 « *Silicon Waveguide Sidewall Smoothing by Wet Chemical Oxidation* »  
 J. Lightwave Technol. (**23**), 2455 (2005).
84. **D. Liang, and D.C. Hall**  
 « *Reduction of etched AlGaAs sidewall roughness by oxygen-enhanced wet thermal oxidation* »  
 Appl. Phys. Lett. (**91**), 061110 (2007)
85. **K. J. Kanarik, T. Lill, E. A. Hudson, S. Sriraman, S. Tan, J. Marks, V. Vahedi, and R. A. Gottscho.**  
 « *Overview of atomic layer etching in the semiconductor industry.* »  
 J. Vac. Sci. Technol A, **33** (2): 020802 (2015)

86. **A. Agarwal and M. J. Kushner**  
« *Plasma atomic layer etching using conventional plasma equipment* »  
Journal of Vacuum Science & Technology A, **27**(1), 37 (2009)
87. **T. Matsuura, J. Murota, Y. Sawada, and T. Ohmi.**  
« *Self-limited layer-by-layer etching of si by alternated chlorine adsorption and Ar<sup>+</sup> ion irradiation* »  
Applied Physics Letters, **63** (20): 2803–2805 (1993)
88. **S. Imai, T. Haga, O. Matsuzaki, T. Hatorri, and M. Matsumura**  
« *Atomic Layer Etching of Silicon by Thermal Desorption Method* »  
Jpn. J. Appl. Phys. **34**, 5049 (1995).
92. **S. D. Athavale and D. J. Economou.**  
« *Realization of atomic layer etching of silicon* »  
J. Vac. Sci. Technol B, **14** (6): 3702–3705 (1996).
89. **K. J. Kanarik, S. Tan, J. Holland, A. Eppler, V. Vahedi, J. Marks, and R. A. Gottscho,**  
« *Moving atomic layer etch from lab to fab* »  
Solid State Technology, **56**, 14 (2013)
90. **H. Sakaue and S. Iseda**  
« *Atomic Layer Controlled Digital Etching of Silicon* »  
Jpn. J. Appl. Phys. **29**(11), 2648 (1990).
91. **Y. Aoyagi, K. Shinmura, K. Kawasaki, T. Tanaka, K. Gamo, S. Namba, and I. Nakamoto**  
« *Molecular layer etching of GaAs* »  
Appl. Phys. Lett. **60**, 968 (1992).
92. **M. Ishii, T. Meguro, H. Kodama, Y. Yamamoto, and Y. Aoyagi**  
« *Study of Surface Processes in the Digital Etching of GaAs* »  
Jpn. J. Appl. Phys. **31**, 2212 (1992).
93. **K. K. Ko and S. W. Pang**  
« *Controllable layer by layer etching of III-V compound semiconductors with an electron cyclotron resonance source* »  
J. Vac. Sci. Technol. B **11**, 2275 (1993).
94. **S. D. Park, C. K. Oh, J. W. Bae, G. Y. Yeom, T. W. Kim, J. I. Song, and J. H. Jang**  
« *Atomic layer etching of InP using a low angle forward reflected Ne neutral beam* »  
Appl. Phys. Lett. **89**, 043109 (2006).
95. **X. Cao, and I. Thayne**  
« *Novel high uniformity highly reproducible non-selective wet digital gate recess etch process for InP HEMTs* »  
Microelectronic engineering 67-68, 333-337 (2003)
96. **A. Alian C. Merckling, G. Brammertz, M. Meuris, M. Heyns, and K. De Meyer**  
« *InGaAs MOS Transistors Fabricated through a Digital-Etch Gate-Recess Process and the Influence of Forming Gas Anneal on Their Electrical Behavior* »  
ECS Journal of Solid State Science and Technology, **1** (6) P310-P314 (2012).
97. **S. Lee , C.Y. Huang , A.D. Carter , D.C. Elias , J.J.M. Law , V. Chobpattana , S. Krämer , B.J. Thibeault , W. Mitchell , S. Stemmer , A.C. Gossard , and M.J.W. Rodwell**  
« *Record Extrinsic Transconductance (2.45 mS/μm at VDS = 0.5 V) InAs/In<sub>0.53</sub>Ga<sub>0.47</sub>As Channel MOSFETs Using MOCVD Source-Drain Regrowth* »  
Proc. VLSI Symp., Jun. 2013, pp. T246–T247

98. **J. Lin, X. Zhao, D.A. Antoniadis, and J.A. del Alamo**  
« *A Novel Digital Etch Technique for Deeply Scaled III-V MOSFETs* »  
IEEE ELECTRON DEVICE LETTERS, VOL. 35, NO. 4, APRIL 2014
99. **K. Hennessy, A. Badolato, A. Tamboli, P. M. Petroff, E. Hu, M. Atatüre, J. Dreiser, and A. Imamoglu**  
« *Tuning photonic crystal nanocavity modes by wet chemical digital etching* »  
Appl. Phys. Lett. **87**, 021108 (2005).
100. **F. Chouchane, B. Salem, G. Gay, M. Martin, E. Pargon, F. Bassani, S. Arnaud, S. David, R. Alcotte, S. Labau, J. Moeyart, and T. Baron**  
« *Sub-10 nm plasma nanopatterning of InGaAs with nearly vertical and smooth sidewalls for advanced n-fin field effect transistors on silicon* »  
J. Vac. Sci. Technol. B (**35**) 021206 (2017)



# *Chapitre II*

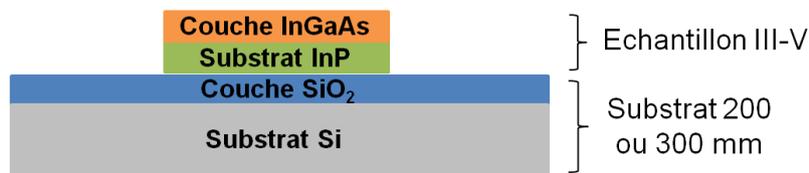
## *Dispositifs expérimentaux*

---

Ce chapitre a pour objectif de décrire l'ensemble des outils et techniques employés au cours de cette thèse : les substrats d'InGaAs utilisés, les différents réacteurs de gravure, les techniques de caractérisation physico-chimique des matériaux ainsi que de diagnostic du plasma et enfin le logiciel SRIM exploité pour simuler le bombardement ionique et la pénétration des ions au sein de l'InGaAs.

## II.1 Substrats et masques utilisés pour la gravure de l'InGaAs

Comme énoncé dans le chapitre précédent, le CEA-Leti privilégie la technique du collage moléculaire pour intégrer les matériaux III-V sur des substrats de silicium lors de la fabrication des transistors finFET en InGaAs et obtenir ainsi des substrats InGaAs-OI. Cette technique n'est cependant pas arrivée à maturité avant la fin de cette thèse en raison notamment de problèmes d'adhérences entre l'InGaAs et le diélectrique de collage. Nous avons alors choisi de travailler avec des couches d'InGaAs épitaxiées sur des substrats 4 pouces d'InP. L'épitaxie est réalisée dans un réacteur MOCVD 300 mm de la société Applied Materials. Afin de réaliser les gravures dans des conditions de travail proches de l'utilisation de substrats InGaAs-OI prévus pour l'intégration finale, nous découpons alors le substrat 4 pouces d'InGaAs en plusieurs échantillons que nous collons à l'aide d'une pâte thermique sur des substrats 200 mm ou 300 mm de SiO<sub>2</sub> représentant le substrat SOI (figure II.1).



**Figure II.1 – Représentation schématique des substrats utilisés pour l'étude de la gravure de l'InGaAs**

Lors de l'étude de la gravure de l'InGaAs à température ambiante (chapitre III) et avec le concept de gravure par couche atomique (chapitre VI), les échantillons présenteront une épaisseur d'InGaAs de 30 nm. Du fait des vitesses de gravure élevées lors de l'étude de la gravure de l'InGaAs à haute température (chapitre IV), nous travaillerons dans ce cas avec des échantillons présentant une épaisseur d'InGaAs de 140 nm afin de pouvoir réaliser des gravures partielles et effectuer différentes caractérisations physico-chimiques (rugosité, stœchiométrie, etc.). Deux masques de lithographie sont dessinés sur ces échantillons d'InGaAs, l'un destiné aux observations MEB (Microscopie Electronique à Balayage) et l'autre pour les analyses Auger. Tous deux sont réalisés avec des motifs en hydrogène silsesquioxane (HSQ), composé inorganique de formule chimique H<sub>8</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>12</sub>, définis par lithographie par faisceau d'électrons. Cette étape de lithographie est réalisée au sein de la plateforme technologique avancée (PTA) présente sur le site du CEA.

Le masque utilisé pour les observations MEB est présenté sur la figure II.2.a. Chaque puce de ce masque est divisée en 5 zones (espacées de 150 μm), chaque zone présentant un CD de motif fixe. Le CD le plus petit est de 20 nm et le plus grand de 60 nm. Chaque zone est composée de 5 lignes isolées (espacées de 5 μm) et de 3 réseaux de 10 lignes présentant chacun

un espacement différent. Le réseau  $S=L$  signifie que l'espacement entre les lignes est égal au CD des motifs, le réseau  $S=1,5L$  signifie que l'espacement entre les lignes est égal à 1,5 fois le CD des motifs et le réseau  $S=2L$  signifie que l'espacement entre les lignes est égal à 2 fois le CD des motifs. Chaque ligne est dessinée sur une longueur totale de 3 mm mais présente des coupures tous les 1 mm afin d'éviter d'éventuels effondrements. Pour réaliser les observations MEB, les puces sont alors clivées selon une direction perpendiculaire aux lignes.

Le masque adopté pour les analyses Auger est présenté sur la figure II.2.b. Du fait d'une faible résolution du MEB servant aux analyses et du diamètre important du faisceau électronique, il est préférable d'utiliser un masque présentant de grandes dimensions. Chaque puce de ce masque consiste ainsi en une zone de 2 mm sur 2 mm au sein de laquelle des lignes de longueur 800  $\mu\text{m}$  et de CD 200 nm sont disposées en quinconce. Les puces destinées aux analyses Auger sont dessinées sur des couches d'InGaAs de 140 nm afin de pouvoir repérer facilement le flanc des motifs.

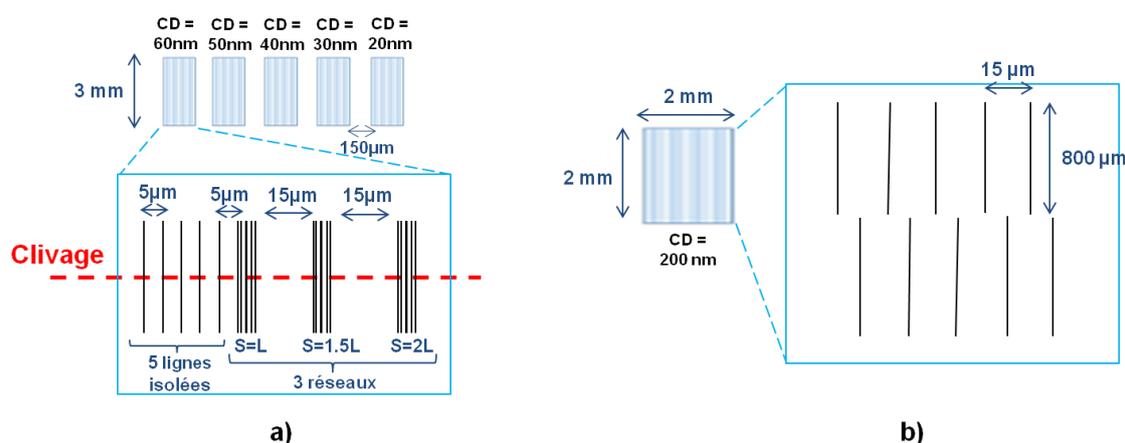


Figure II.2 – Schéma des masques utilisés pour les observations MEB (a) et les analyses Auger (b)

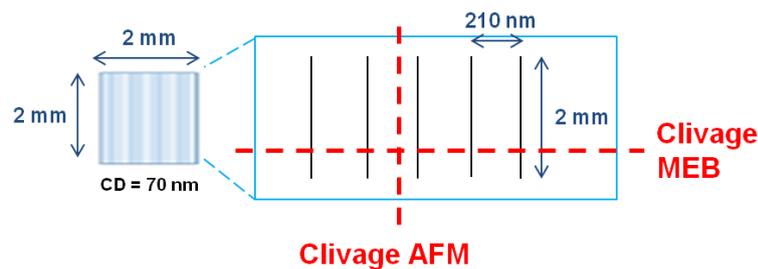
La stratégie de masquage HSQ s'est révélée incompatible avec la technique de gravure par couche atomique (chapitre VI). Pour cette étude, nous avons alors adopté une stratégie de masquage avec un masque dur SiN déposé sur l'InGaAs par PECVD. Des motifs de résine sont dessinés par lithographie optique utilisant une longueur d'onde de 193 nm et sont ensuite transférés dans la couche de SiN par gravure plasma à l'aide d'une chimie en  $\text{CF}_4$  puis la résine est retirée avec un plasma  $\text{O}_2$ . La lithographie optique ne peut cependant être effectuée que sur des substrats 300 mm. Pour pouvoir réaliser cela, nous avons eu accès à un substrat 300 mm où une couche d'InGaAs est épitaxiée directement sur silicium avec l'intermédiaire de couches tampons pour adapter le paramètre de maille et éliminer les défauts cristallins (cf. figure II.3).

La puce du masque de lithographie optique est présentée sur la figure II.4. Chaque puce consiste en une succession de lignes de 2 mm de long présentant un CD de 70 nm avec un espacement de 210 nm sur une largeur totale de 2 mm. Avec ces motifs, nous avons aussi bien réalisé les observations MEB, les analyses Auger (les dimensions des motifs sont plus faibles que ceux en HSQ mais suffisantes pour effectuer les analyses) et les mesures AFM (Atomic Force Microscopy). De plus, afin de pouvoir comparer la rugosité des flancs engendrés par les différents procédés de gravure (plasma conventionnel en ICP et gravure par couche atomique) et

de restauration, toutes les mesures AFM sur les flancs ont été effectuées avec la stratégie de masquage SiN.



**Figure II.3 – Schéma de l’empilement des matériaux présents lors de l’utilisation d’une couche d’InGaAs épitaxiée directement sur silicium et structurée avec un masque dur SiN et une lithographie optique 193 nm**



**Figure II.4 – Schéma du masque utilisé pour les caractérisations du procédé de gravure par couche atomique**

## II.2 Les réacteurs de gravure

Toutes les études de gravure réalisées lors de cette thèse ont été effectuées au sein de deux plateformes installées dans la salle blanche du Leti, l’une acceptant des substrats de 200 mm de diamètre et l’autre des substrats de 300 mm. Chacune de ces plateformes est constituée de réacteurs de gravure industriels, commercialisés par l’équipementier Applied Materials et modifiés pour recevoir des outils de caractérisation in-situ qui seront décrits à la section II.3.1.

### II.2.1 La plateforme 200 mm

Le bâti de gravure 200 mm autorisé à accueillir les semi-conducteurs III-V est commercialisé sous le nom de Centura 5200 et une vue d’ensemble est présentée sur la figure II.5. Elle est constituée de deux sas de chargement pouvant chacun accueillir 25 plaques, d’une chambre dédiée à l’alignement des substrats, d’une chambre de transfert sous vide permettant le passage des plaques d’un réacteur à l’autre et de trois réacteurs de gravure. Une chambre d’analyse de surface par XPS est également reliée aux réacteurs de gravure via une chambre de transfert sous vide. Seuls deux réacteurs présents sur cette plateforme ont été utilisés lors de la thèse, le réacteur DPS (Decoupled Plasma Source), équipé d’une source à couplage inductif (ICP) et utilisé lors de la gravure de l’InGaAs à température ambiante (cf. chapitre III) et le réacteur DPS+, équipé également d’une source à couplage inductif ainsi que d’un porte-substrat chauffant qui a été utilisé lors de la gravure de l’InGaAs à haute température (cf. chapitre IV).

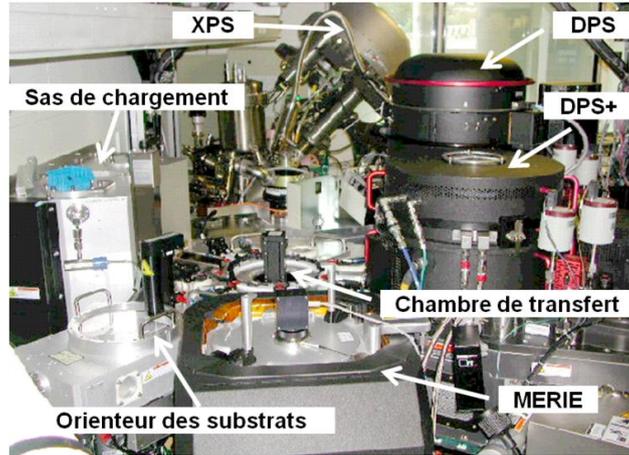


Figure II.5 – Plateforme de gravure 200 mm, Centura 5200, du LTM.

Les deux réacteurs ICP utilisés ont une structure et un fonctionnement identique, les seules différences étant la température du porte-substrat et la fréquence du générateur de puissance source. Le schéma du réacteur DPS est présenté sur la figure II.6. La puissance source, qui est fournie au plasma par couplage inductif à travers la fenêtre diélectrique en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  grâce à l'antenne, permet de contrôler la densité des ions. Elle peut être réglée entre 0 et 2000 W et est appliquée à une fréquence de 12,56 MHz (2 MHz pour la DPS+). La puissance de polarisation du substrat, qui permet de contrôler l'énergie des ions indépendamment de la puissance source, est couplée de manière capacitive au porte-substrat et peut être réglée de 0 à 190 W (suivant le mélange gazeux injecté et la pression imposée, il peut y avoir un risque de former un arc dans le plasma pour une puissance de polarisation trop importante) et est appliquée à une fréquence de 13,56 MHz. Les générateurs de puissance RF de la source et du substrat sont de fréquences différentes afin d'éviter tous phénomènes d'interférences, car ces deux sources sont physiquement placées à une dizaine de centimètres l'une de l'autre. Les parois des réacteurs sont en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

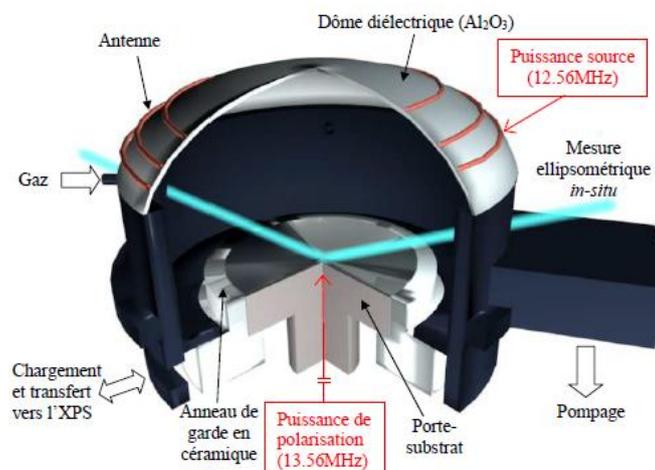
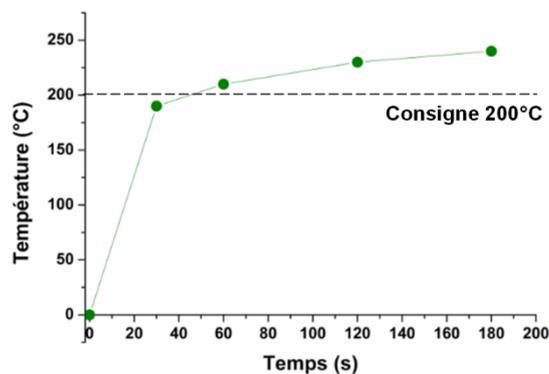


Figure II.6 – Schéma du réacteur DPS 200 mm

Au sein du réacteur, le substrat est clampé électro-statiquement sur le porte-substrat en polyimide et maintenu à une température désirée. Le contrôle en température est assuré par la circulation d'un liquide thermostaté dans le porte-substrat, et la régulation thermique du substrat

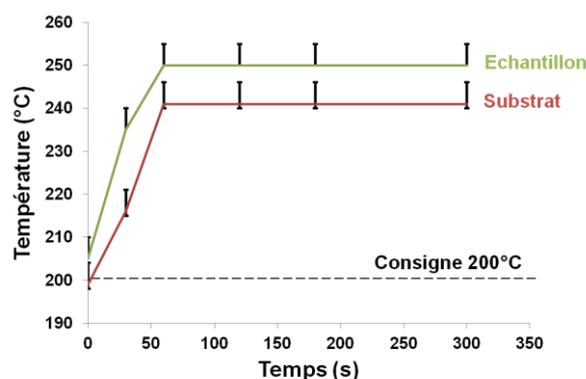
est assurée grâce à la circulation d'un flux d'hélium en face arrière dont la pression est ajustable (une pression minimale de 10 Torr est requise pour assurer un transfert thermique efficace). La température du substrat peut ainsi être régulée et maintenue constante pendant les procédés plasma. Nous avons vérifié cela grâce à des capteurs thermiques se présentant sous la forme de bandes adhésives que nous avons collées sur les substrats. Les capteurs possèdent différents repères indicatifs qui changent de couleur lorsqu'une certaine température est atteinte (avec un temps de réponse inférieur à la seconde) ce qui nous permet par ce biais de connaître la température maximale que le substrat a acquis pendant le procédé plasma (avec une précision de 5°C). Dans le réacteur DPS, le substrat acquiert de façon quasiment spontanée une température de 55°C qui reste constante tout au long du procédé plasma. Dans le réacteur DPS+, la température du substrat peut être réglée entre 150°C et 250°C. Dans notre étude, nous avons opté pour une température de consigne de 200°C afin que les produits  $\text{InCl}_x$  soient volatils dans la gamme de pression choisie (5-20 mTorr). La régulation en température de notre équipement a été étudiée en suivant la température du substrat en fonction du temps de procédé. Sur la figure II.7, nous pouvons constater qu'un temps de 30s est nécessaire pour que le substrat atteigne la température de consigne. Or, aux vues des épaisseurs d'InGaAs à graver, les temps de gravure n'excéderont pas les 30 secondes. Il est ainsi nécessaire d'obtenir un contrôle plus précis de la température dans les premières secondes du procédé.



**Figure II.7 – Evolution de la température du substrat en fonction du temps lors d'un procédé plasma en  $\text{Cl}_2/\text{CH}_4/\text{Ar}$  avec une température de consigne du porte-substrat de 200°C.**

Afin de commencer la gravure de l'InGaAs à la température désirée, nous avons alors inséré une étape de thermalisation de 30s. Il est cependant nécessaire que le plasma soit allumé durant cette étape afin que la plaque soit clampée électro-statiquement et ainsi assurer un bon contact thermique. Ainsi pour dégrader le moins possible la surface des matériaux, la thermalisation est effectuée avec un plasma d'argon sans puissance de polarisation. La figure II.8 montre effectivement qu'au début du procédé de gravure de l'InGaAs, la température du substrat est bien de 200°C mais celle-ci ne reste pas à la valeur de consigne et augmente lors de la première minute du procédé plasma avant de se stabiliser à une valeur environ 40°C supérieure. L'élévation de la température au-dessus de la valeur de consigne est due au bombardement ionique qui provoque un échauffement du substrat. Nous n'avons pas réussi à nous affranchir de cette élévation de température du substrat malgré une augmentation du flux d'hélium en face arrière pour mieux évacuer la chaleur.

Durant cette thèse, nous travaillons principalement avec des échantillons d'InGaAs collés sur un substrat de SiO<sub>2</sub> à l'aide d'une pâte thermique. Sur la figure II.8, nous pouvons constater que l'évolution de la température de l'échantillon est identique à celle du substrat mais possède toujours une valeur supérieure d'environ 10°C. Dans notre étude de gravure de l'InGaAs à haute température (cf chapitre IV), les procédés plasma ne dépasseront pas 30s. Nous savons ainsi que la température de la surface d'InGaAs évolue quasi-linéairement entre 205°C et 235°C pendant sa gravure tandis que celle du substrat évolue entre 200°C et 215°C.



**Figure II.8 – Evolution de la température du substrat et d'un échantillon thermiquement collé sur ce dernier en fonction du temps lors d'un procédé plasma en Cl<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>/Ar avec une température de consigne du porte-substrat de 200°C**

Les parois et le dôme en diélectrique sont également régulés en température. Ils sont refroidis par une circulation de glycol pendant les procédés plasma et chauffés par des lampes quand la chambre n'est pas en service. Les parois et le dôme sont respectivement maintenus à 60 et 80°C. Le vide dans les réacteurs est assuré par une pompe turbo-moléculaire (2000 l/s), qui fournit un vide secondaire limite de quelques  $7.10^{-4}$  mTorr et cette puissance de pompage permet de travailler avec des débits de gaz élevés (environ 200 sccm au total). Le contrôle de la pression est effectué par une vanne motorisée, asservie automatiquement pour conserver une pression constante (entre 4 et 80 mT) dans le réacteur en cours de procédé.

Les gaz de gravure sont introduits dans les réacteurs via quatre arrivées réparties de façon symétrique en haut des parois. Les gaz disponibles sur la DPS+ sont : Cl<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>, SF<sub>6</sub>, CF<sub>4</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, et Ar tandis que ceux disponibles sur la DPS sont Cl<sub>2</sub>, BCl<sub>3</sub>, SF<sub>6</sub>, CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>OH, O<sub>2</sub>, He-O<sub>2</sub> (30% d'O<sub>2</sub>), CF<sub>4</sub>, Ar et HBr. Leurs débits d'injection sont contrôlés par des débitmètres. Au début de cette thèse, le réacteur à température ambiante (DPS) ne disposait pas de ligne de gaz CH<sub>4</sub>. Or, d'après la littérature, un plasma à base de CH<sub>4</sub> serait le seul qui permettrait d'obtenir une gravure anisotrope de l'InGaAs en travaillant à une température de 55°C. La ligne de gaz CH<sub>3</sub>OH a été remplacée tardivement par du CH<sub>4</sub> à l'automne 2016 soit deux ans après le début de la thèse.

Les outils de diagnostic disponibles sur ces réacteur sont : un système de détection de fin d'attaque et une chambre d'analyse XPS quasi in-situ. Le réacteur DPS possède également un ellipsomètre in-situ.

## II.2.2 La plateforme 300 mm

La plateforme de gravure 300 mm du LTM a été habilitée aux semi-conducteurs III-V en septembre 2016 soit deux ans après le début de cette thèse. Elle est constituée de deux sas de chargement pouvant chacun accueillir une boîte de 25 plaques, d'un socle dédié à l'alignement des substrats et d'une chambre de transfert sous vide permettant le passage des plaques d'un réacteur à l'autre et de deux réacteurs de gravure. Seul le réacteur MESA<sup>TM</sup>, équipé d'une source à couplage inductif qui est très similaire au réacteur DPS de la plateforme 200 mm a été utilisé lors de cette thèse. Du fait de la grande surface des plaques à traiter, le réacteur MESA<sup>TM</sup> possède quelques innovations techniques spécifiques afin de limiter les problèmes d'inhomogénéité de gravure entre le centre et le bord des plaques. La puissance source est ici fournie au plasma grâce à deux antennes concentriques (dont la répartition de la puissance entre les deux antennes peut être contrôlée), deux arrivées d'hélium en face arrière sont prévues sur le porte substrat et l'injection des gaz se fait par le centre de la fenêtre diélectrique. De plus, contrairement au réacteur DPS dont l'antenne est enroulée sur le dôme, c'est-à-dire que chaque spire se situe à la même distance de la fenêtre diélectrique en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la MESA<sup>TM</sup> présente un toit plat et les antennes sont des solénoïdes dont la spire la plus proche de la fenêtre diélectrique est à la masse. Cette amélioration permet de limiter fortement le couplage capacitif entre l'antenne et le plasma car l'existence d'un plasma capacitif sous le diélectrique conduit à une pulvérisation physique du toit du réacteur, ce qui dégrade le diélectrique et introduit des espèces de façon non contrôlée dans le plasma. Les parois du réacteur sont en Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Les gaz disponibles sur ce réacteur sont : Cl<sub>2</sub>, NF<sub>3</sub>, O<sub>2</sub>, He, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, Ar, HBr, SiCl<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>F, N<sub>2</sub>, CHF<sub>3</sub> et SF<sub>6</sub> avec des débits variables tandis que les outils de diagnostic sont : un système de détection de fin d'attaque, un ellipsomètre in-situ, une sonde de flux ionique et une chambre d'analyse XPS quasi in-situ.

La seconde chambre de gravure de cette plateforme est un nouveau prototype de réacteur équipé de deux générateurs. Ce dernier permet deux modes de fonctionnement :

- L'utilisation d'un plasma créé par couplage capacitif par un des générateurs.
- L'utilisation d'un plasma créé par couplage capacitif par le second générateur mais séparée du substrat par une chambre de diffusion. Le plasma est ainsi délocalisé. Dans ce mode, les ions sont filtrés par une grille et seuls les radicaux atteignent le substrat.

## II.3 Les outils de caractérisation

L'objectif principal de cette thèse est d'élaborer le canal tridimensionnel en InGaAs d'un transistor finFET en minimisant les défauts générés sur les flancs. Pour atteindre cet objectif, il a été nécessaire de mettre en place une méthodologie permettant de comprendre les mécanismes de gravure et de caractériser les défauts engendrés sur les flancs par les procédés plasma. Pour ce faire, nous avons pu utiliser des outils de diagnostic directement installés au sein des chambres de gravure, permettant l'analyse in-situ du plasma ou des substrats. Des mesures ellipsométriques ainsi que des analyses XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) et AFM nous ont permis d'obtenir des informations complémentaires concernant le fond de gravure. La microscopie électronique nous a permis de visualiser l'anisotropie des motifs et la présence de couches de passivation. Enfin, l'évaluation des dégradations (composition chimique et rugosité)

généralisées sur les flancs des motifs d'InGaAs a été effectuée grâce à des analyses Auger et des mesures AFM. Les différents moyens de caractérisation mis en œuvre dans cette thèse sont ainsi présentés dans cette partie.

## II.3.1 Caractérisations du procédé plasma

### II.3.1.1 Système de détection de fin d'attaque

Les réacteurs DPS, DPS+ et MESA<sup>TM</sup> sont équipés d'un même système de détection de fin d'attaque, appelé EyeD et commercialisé par Verity Instrument qui combine des techniques d'émission optique et d'interférométrie (sauf pour la DPS+ où le système est uniquement équipé du spectromètre d'émission optique). Ce système nous permet de contrôler en temps réel la gravure et arrêter le plasma à la fin de la gravure l'InGaAs et satisfaire ainsi aux critères de sélectivité, notamment vis-à-vis de l'oxyde enterré. Ce système est constitué de deux fibres optiques, l'une véhiculant le signal de l'émission optique, l'autre celui de l'interférométrie, qui sont toutes les deux reliées au même spectromètre (figure II.9). Le spectromètre est équipé de deux canaux permettant l'acquisition simultanée des signaux de l'émission et de l'interférométrie. Sur chaque canal, le signal lumineux passe par un réseau de diffraction qui disperse les différentes longueurs d'onde du signal lumineux sur une caméra CCD (Charged Coupled Device) constituée de 1024\*62 pixels. Les 1024 colonnes représentent chacune une longueur d'onde, et l'intensité lumineuse pour chaque longueur d'onde est comptabilisée sur les 62 pixels correspondant. Le spectromètre peut détecter simultanément des longueurs d'onde allant de 200 à 800 nm, avec une résolution optique inférieure à 1,7 nm (=1024/ (800-200)).

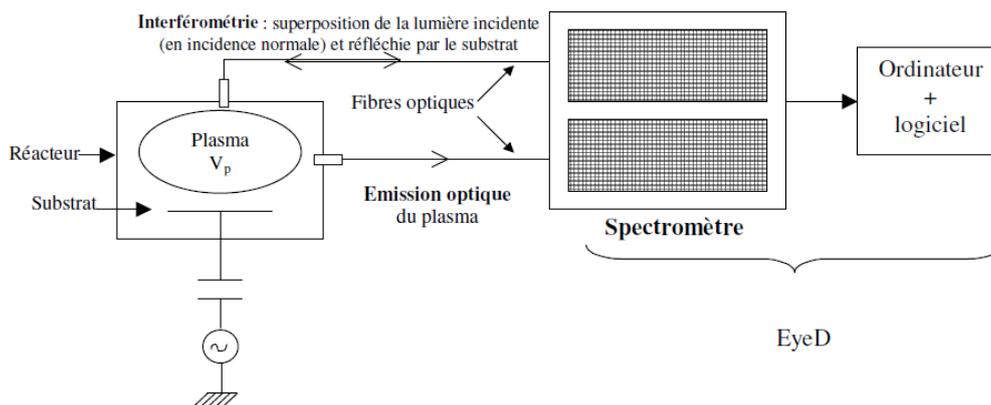
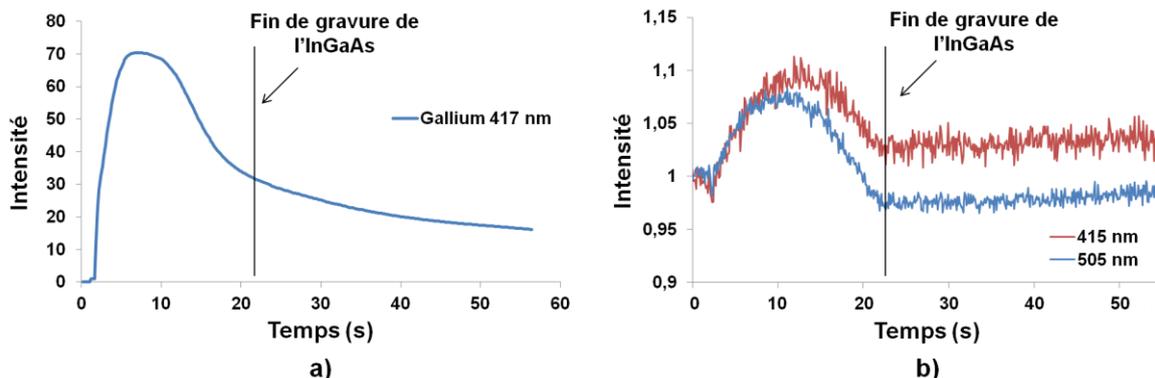


Figure II.9 – Schéma du système de détection de fin d'attaque

Du fait des désexcitations radiatives des atomes ou molécules présents dans la phase gazeuse, de la lumière est émise par le plasma. Le logiciel associé au spectromètre permet de sélectionner une longueur d'onde précise correspondant à une raie d'émission atomique ou moléculaire n'existant que durant la gravure de la couche voulue et de suivre l'évolution de son intensité au cours du temps. Pendant la gravure d'une couche d'InGaAs épitaxiée sur substrat InP, nous pouvons, par exemple, suivre la raie d'émission du gallium atomique à 418 nm. Lorsque l'InGaAs est entièrement gravé, l'intensité lumineuse de cette raie chute significativement ce qui indique que l'InP sous-jacent est atteint et la gravure est terminée comme le montre la figure II.10.a.

L'étude de l'émission optique du plasma peut être efficacement complétée par l'interférométrie. Cette technique consiste à envoyer une lumière monochromatique  $\lambda$  en incidence normale au substrat et le spectromètre enregistre un signal sinusoïdal représentant les interférences entre le faisceau réfléchi à la surface du matériau à graver (matériau A, d'indice optique  $n$  et d'épaisseur  $d$ ) et celui réfléchi à la surface du matériau sous-jacent (matériau B). La différence de phase entre les deux ondes réfléchies vaut alors :  $\Delta\Phi = 2\pi\delta/\lambda$  avec  $\delta$  qui représente la différence de chemin optique entre les deux faisceaux réfléchis et qui vaut  $\delta=2nd$ , car le faisceau réfléchi à l'interface parcourt deux fois la distance  $d$  (aller-retour) à travers le matériau A d'indice optique  $n$ . L'intensité lumineuse détectée et combinant les deux faisceaux réfléchis peut s'exprimer par :  $I = 4I_0\cos^2(\Delta\Phi/2) = 4I_0\cos^2(2\pi nd/\lambda)$  (cf. interféromètre de Michelson<sup>1</sup>). Cette intensité lumineuse peut être tracée en fonction de l'épaisseur  $d$  du matériau A qui varie dans le temps au cours de la gravure. La période de cette fonction étant  $D=\lambda/2n$ , l'épaisseur gravé du matériau A est alors égale à  $1/2n$  sur chaque période d'arche. Il est ainsi possible de connaître à tout moment l'épaisseur de matériau gravée en comptant le nombre d'arches. La gravure est ensuite terminée lorsque le signal ne fluctue plus (le substrat est atteint) ou bien lorsqu'il présente une rupture de pente signifiant que les interférences sont issues de deux autres matériaux (par exemple entre le matériau B et un matériau C sous-jacent). La lumière incidente est produite par une lampe à xénon sur une plage spectrale continue, comprise entre 225 nm et 800 nm et la longueur d'onde suivie est déterminée selon le matériau gravé puisqu'elle ne doit pas être absorbée par ce dernier. La gravure d'une couche mince de 30 nm d'InGaAs épitaxiée sur substrat InP peut, par exemple, être suivie par les raies d'interférométrie à 415 et 505 nm comme le montre la figure II.10.b. Nous pouvons souligner que la détection de fin d'attaque de la gravure de l'InGaAs est plus évidente avec cette dernière méthode.



**Figure II.10 – Exemple du suivi de la gravure d'une couche mince d'InGaAs épitaxiée sur InP par l'émission optique du plasma (a) ou l'interférométrie (b)**

### II.3.1.2 Sonde de flux ionique

Lors de l'étude du procédé de gravure par couche atomique, nous avons eu besoin de réaliser des mesures ponctuelles de flux d'ions (cf. chapitre VI). Nous avons ainsi utilisé une sonde à couplage capacitif installée sur le réacteur MESA<sup>TM</sup> de la plateforme 300 mm. Cette technique de diagnostic a été introduite par Braithwaite et al.<sup>2</sup> en 1996 et consiste à encastrer une sonde plane dans la paroi du réacteur dont la surface forme un disque de 1 cm<sup>2</sup>. Ce disque est entouré d'un anneau de garde polarisé identiquement à la sonde afin d'éviter l'augmentation

artificielle du flux d'ions au bord de la sonde à cause de la courbure de la gaine. Son fonctionnement repose sur le principe d'auto-polarisation (figure II.11). Un signal RF pulsé est appliqué à la sonde à travers une capacité de blocage. Pendant la phase ON, la capacité se charge négativement jusqu'à une valeur proche de l'amplitude du signal RF, ici d'environ -60 V, de manière à équilibrer les flux d'ions et d'électrons : c'est le phénomène d'auto-polarisation. Pendant la phase OFF, la polarisation négative de -60 V repousse les électrons du plasma, tandis que le flux de Bohm d'ions positifs, constant, décharge la capacité de blocage et fait remonter le potentiel de la sonde jusqu'à son potentiel flottant. Le courant d'ions  $I$  est alors donné par la pente de la tension de la sonde  $V_s$  mesurée durant la décharge de la capacité :  $dV_s/dt = I/C_s$  où  $C_s$  est la valeur connue de la capacité. Le flux est ensuite obtenu par le rapport entre le courant d'ions et la surface de la sonde (ici  $1 \text{ cm}^2$ ).

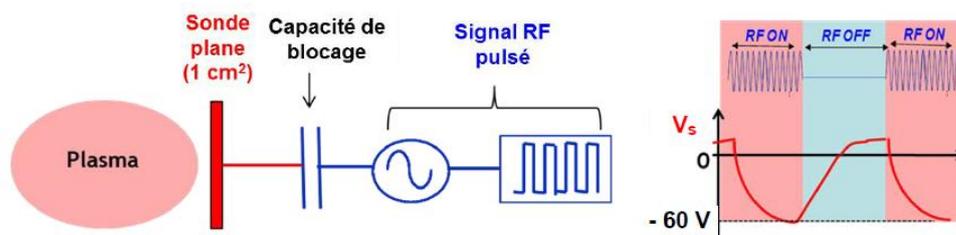


Figure II.11 – Principe de la sonde de flux d'ions capacitive

### II.3.2 Caractérisations morphologiques

L'ellipsométrie a été utilisée pour estimer les épaisseurs de matériaux consommés ou modifiés lors de l'exposition des surfaces à un plasma. La microscopie électronique a été utilisée pour l'observation des profils des gravures et des couches de passivation formées sur les flancs des motifs et également pour visualiser les zones amorphisées du substrat d'InGaAs. La microscopie à force atomique a été utilisée pour caractériser les rugosités des surfaces (flancs et fond) exposées aux plasmas de gravure.

#### II.3.2.1 Ellipsométrie

L'ellipsométrie est une technique optique d'analyse de surface basée sur la mesure du changement de l'état de polarisation de la lumière lors de sa réflexion sur la surface d'un matériau. La configuration classique d'un ellipsomètre est présentée sur la figure II.12. La lumière émise par la source traverse d'abord un polariseur avant d'atteindre la surface de l'échantillon, ce qui entraîne une polarisation linéaire de la lumière puis après réflexion, le faisceau lumineux traverse un analyseur dont la direction de polarisation possède un angle fixe par rapport au plan d'incidence, puis un spectromètre et arrive enfin au détecteur. L'ellipsomètre ne mesure physiquement que deux paramètres : l'état de polarisation de la lumière et l'intensité du rayonnement réfléchi. Il est ensuite possible de remonter aux paramètres physiques de l'échantillon analysé, notamment son épaisseur et son indice optique grâce à des modèles d'interactions onde-matière. Pour une description plus détaillée des différents éléments constituant un ellipsomètre ainsi que la théorie des mesures ellipsométriques et leurs applications, il est possible de se référer aux articles des Techniques de l'Ingénieur consacrés à ce sujet<sup>3,4</sup>.

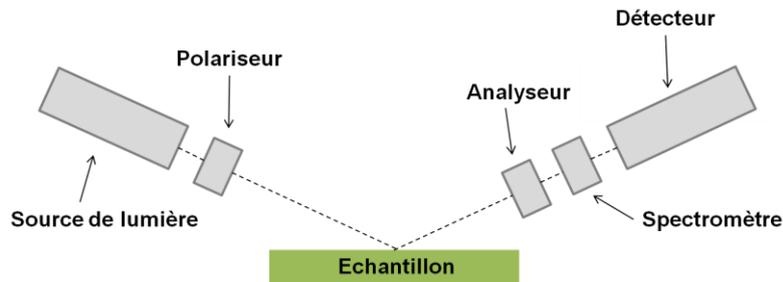


Figure II.12 – Configuration classique d'un ellipsomètre

Durant cette thèse, l'ellipsométrie nous a servi à mesurer les épaisseurs des couches d'InGaAs ainsi que des substrats SiO<sub>2</sub> afin d'obtenir les vitesses de gravure des différents procédés. Nous avons également utilisé cette technique pour mesurer l'épaisseur de la couche modifiée lors de l'étape de modification du procédé de gravure par couche atomique (cf. chapitre VI). Ces mesures ont été réalisées avec un ellipsomètre à modulation de phase en utilisant un modèle M-2000 de la société J.A. Woollam. La source de lumière est constituée par deux lampes, l'une en deutérium et l'autre en Quartz Tungstène Halogène ce qui permet de réaliser des acquisitions sur une plage de 700 longueurs d'onde entre 193 nm et 1690 nm. Le polariseur et l'analyseur sont de type Rochon en MgF<sub>2</sub> et présentent un taux d'extinction de 10<sup>-6</sup>. La sélection en longueur d'onde est assurée par le spectromètre et la détection est réalisée grâce à une photodiode en InGaAs. Dans notre cas, nous réalisons les acquisitions sur toute la plage de longueur d'onde (193-1690 nm) avec un incrément d'environ 2 nm et un temps d'intégration de 50 ms. Les spectres obtenus sont traités avec le logiciel WVASE32 de J.A. Woollam. Nous utilisons comme modèle un empilement InGaAs-oxyde/InGaAs/Substrat InP avec les lois de dispersion connues et issues de la littérature. Les constantes optiques (n et k) sont calculées en utilisant la formule de dispersion « kato-Adachi » et le fit consiste alors à ajuster les 11 paramètres de cette formule. Le modèle de dispersion de l'In<sub>0,53</sub>Ga<sub>0,47</sub>As est donné en exemple sur la figure II.13.

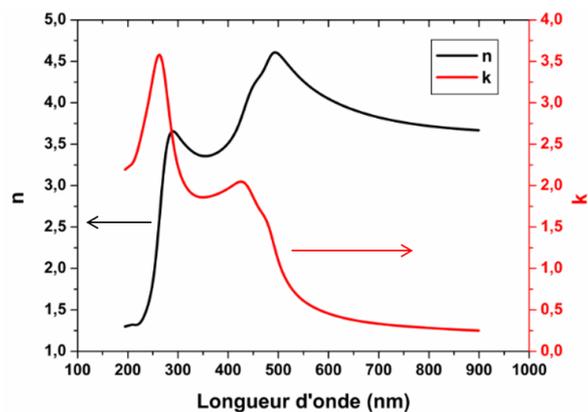


Figure II.13 – Modèle de dispersion des facteurs n et k pour l'In<sub>0,53</sub>Ga<sub>0,47</sub>As

### II.3.2.2 Microscopie électronique

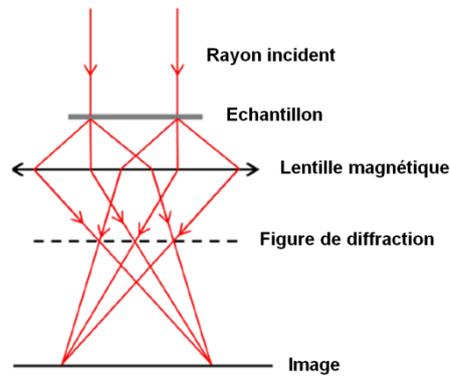
- Le microscope électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage<sup>5,6</sup> est une technique d'imagerie permettant l'observation de la morphologie des surfaces. C'est un moyen rapide et efficace qui donne des

informations sur les dimensions des structures observées et les épaisseurs des différentes couches de l'échantillon. Le principe de fonctionnement du microscope électronique à balayage est le suivant : une source émet un faisceau d'électrons, qui sont fortement accélérés (une énergie de 30 keV dans notre cas). Ce faisceau est focalisé sur la surface de l'échantillon, et balaye la surface à observer : les électrons secondaires de faible énergie, résultant des chocs inélastiques entre les électrons du faisceau incident et ceux du matériau analysé, sont émis à partir de la surface (seuls les électrons proches de la surface peuvent s'échapper de l'échantillon à cause de leur faible énergie). L'enregistrement de ce signal d'électrons secondaires en fonction des paramètres de balayage permet de reconstituer une image essentiellement topographique de la surface de l'échantillon. Cette technique d'analyse possède un plus fort grandissement (jusqu'à fois 1 000 000 pour les MEB haute résolution) et une plus forte profondeur de champ que la microscopie optique, avec l'obtention d'une résolution latérale de l'ordre de 5 nm. Le microscope utilisé au cours de cette thèse est un modèle HITACHI S5000 et les échantillons observés doivent avoir une dimension maximale de 10\*3 mm. Avant l'observation MEB, nous procédons également à une métallisation (dépôt par pulvérisation d'une couche d'alliage or/palladium de quelques nanomètres) afin d'éviter les phénomènes de charges qui peuvent gêner les observations voire même déformer certains matériaux comme les résines. Cet outil nous a permis de caractériser nos procédés en termes de profil de gravure et d'état de surface (observation des résidus de gravure).

- Le microscope électronique en transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission<sup>7</sup> repose sur un principe différent de celle à balayage où les électrons détectés sont ceux du faisceau traversant la surface à observer. Pour permettre le passage des électrons, la découpe d'une lame dans l'échantillon à observer est nécessaire et son épaisseur doit être amincie à environ 100 nm. Cette opération est réalisée par faisceau d'ions au moyen d'un FIB (Focus Ion Beam). Contrairement au MEB, les électrons ne sont plus envoyés sous forme d'un faisceau balayant la surface, mais d'une onde plane parallèle à la surface (figure II.14). Les électrons qui traversent la lame sont soit transmis, soit diffractés par les atomes de l'échantillon et sont ensuite focalisés par des lentilles magnétiques. L'image est formée en sélectionnant une partie des électrons par le positionnement du diaphragme objectif au niveau du diagramme de diffraction. Si le diaphragme utilisé est suffisamment petit pour ne laisser passer qu'un faisceau (transmis ou diffracté) le contraste est dit de diffraction pour les objets cristallisés et de diffusion dans le cas particulier des matériaux amorphes. Dans le cas où le diaphragme est de taille suffisante pour sélectionner à la fois le faisceau transmis et un faisceau diffracté ou diffusé, le contraste est dit de phase car lié aux interférences entre des faisceaux présentant un déphasage. C'est le mode d'observation qui permet d'obtenir la meilleure résolution et permet l'observation de défauts structuraux dans un matériau cristallin.



**Figure II.14 – Principe d'un microscope électronique en transmission**

Le microscope utilisé dans cette thèse est un modèle Tecnai Osiris de la société FEI et la tension d'accélération des électrons est de 200 kV. Cet outil nous a permis d'observer la présence de couches de passivations engendrées par les procédés plasma ainsi que de visualiser et mesurer la couche modifiée de l'InGaAs lors du procédé de gravure par couche atomique.

### II.3.2.3 Microscopie à force atomique

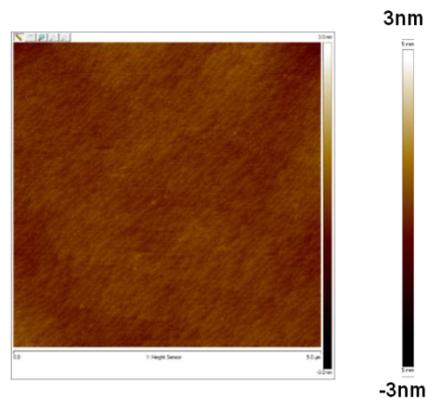
Le microscope à force atomique (AFM) est une technique de microscopie en champ proche permettant de caractériser les variations topologiques de la surface analysée. Son principe est basé sur le balayage d'une surface par une pointe supportée par un levier. Grâce aux interactions entre la surface matérielle et la pointe AFM, il est possible de déterminer la distance entre les deux pour chaque point d'analyse et ainsi former une image<sup>8</sup>. Un AFM est constitué d'une fine pointe supportée par un levier, d'un détecteur optique et d'un système de positionnement de l'échantillon. Dans ce cas, l'échantillon est fixe et c'est la pointe qui effectue un balayage en x et y pour couvrir la surface à analyser. Un faisceau laser est réfléchi sur le levier vers une photodiode à quatre cadrans. La déflexion du levier peut ainsi être connue en temps réel et enregistrée en fonction de la position en x et y.

Pour minimiser les dégradations de la pointe et les modifications de la surface analysée, nos mesures sont réalisées en « mode tapping ». Dans cette condition, le levier effectue de grandes oscillations forcées à haute fréquence (300 kHz) et l'amplitude des oscillations est ajustée de façon à ce que la pointe vienne toucher la surface périodiquement. La majorité du temps, la pointe n'est pas en contact avec la surface et les forces d'interaction sont donc faibles. Lorsque la pointe entre en contact avec la surface, l'amplitude des oscillations diminue du fait de la perte d'énergie due à l'impact. Ces écarts d'amplitude sont corrigés par une boucle de régulation en déplaçant la pointe verticalement pour retrouver l'amplitude d'oscillation de consigne. La pointe étant maintenue à distance constante de la surface pendant le balayage de la zone à analyser, il est possible de remonter à la topographie de surface.

Durant cette thèse, l'AFM utilisé est en modèle EnviroScope de la société Bruker et les pointes sont des modèles AC160TS en silicium commercialisés par Olympus et présentant un rayon de courbure de 10 nm. Les mesures de rugosité ont été effectuées à la fois en fond de gravure et sur les flancs des motifs.

- La rugosité du fond de gravure

Pour mesurer la rugosité du fond de gravure, nous utilisons des échantillons présentant des surfaces planes sans motif ayant subi les mêmes procédés de gravure. L'acquisition des images se fait alors avec une amplitude d'oscillation de la pointe fixée à 1 V. Les images AFM obtenues dans cette thèse sont de taille  $1 \times 1 \mu\text{m}$  ou  $5 \times 5 \mu\text{m}$  avec 512 points de mesure acquis sur 512 lignes de balayage. Les images sont ensuite analysées avec le logiciel NanoScopeAnalysis de la société Bruker qui nous permet d'accéder à la valeur moyenne quadratique de la rugosité (notée RMS) et son amplitude (notée  $R_{\text{max}}$ ). L'image AFM,  $5 \times 5 \mu\text{m}$ , d'une surface d'InGaAs épitaxiée sur InP et utilisée pour effectuer les gravures durant cette thèse est présentée sur la figure II.15. Nous pouvons constater que la surface est peu rugueuse, avec une rugosité RMS de 0,2 nm et  $R_{\text{max}}$  de 2,82 nm. La présence de marches atomiques de l'InGaAs, caractéristiques d'une bonne qualité d'épitaxie, est également visible sur cette image.

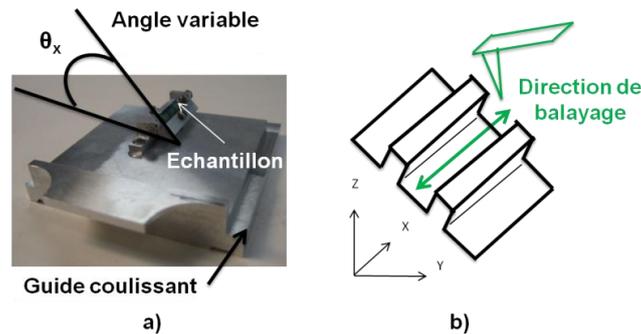


**Figure II.15 – Image AFM  $5 \times 5 \mu\text{m}$  d'une surface d'InGaAs épitaxiée sur InP**

- La rugosité des flancs des motifs

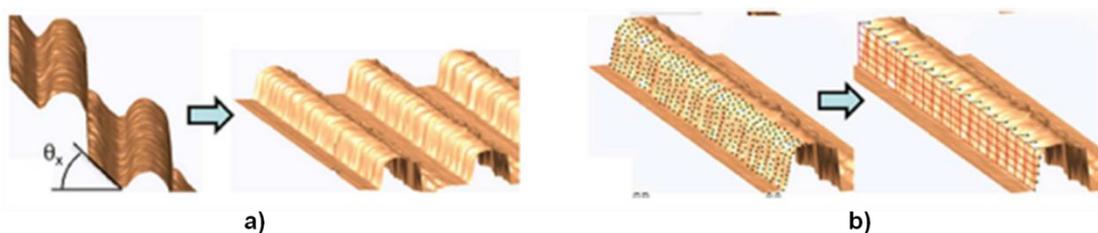
Deux stratégies sont possibles pour analyser les flancs des motifs par AFM : soit en tournant la pointe, soit l'échantillon lui-même. Cette seconde option a été retenue au sein du LTM, où un porte-substrat à angle variable (entre  $0^\circ$  et  $90^\circ$ ) a été conçu permettant ainsi de mesurer la rugosité des flancs des motifs sur l'échantillon incliné<sup>9</sup> (figure II.16.a). L'angle est choisi de façon à pouvoir balayer toute la hauteur du motif y compris le pied de gravure et peut être amené à être optimisé selon les échantillons pour obtenir une mesure exacte. L'influence de la valeur de l'angle de l'échantillon a été étudiée par Fouchier et al.<sup>9</sup> Selon leur étude, avec un angle important, de plus faibles valeurs de LER sont mesurées au pied des motifs du fait que la pointe atteigne à peine cette région. En revanche, si l'angle est trop faible, la pointe peut entrer en collision avec la surface ce qui influe alors sur la mesure du LER. Les auteurs ont cependant montré qu'un angle de travail compris entre  $45^\circ$  et  $55^\circ$  ne semblait pas avoir d'impact important sur la détermination de la rugosité et les valeurs moyennes de LER obtenues présentent une erreur de  $\pm 0,2 \text{ nm}$ , ce qui est très proche des erreurs standards des techniques AFM (environ 0,1 nm). Pour réaliser la mesure du LER, le balayage de la pointe s'effectue parallèlement à la longueur des motifs (figure II.16.b). Cependant, pour une mesure exacte du LER le long d'une

ligne sans être dérangé par un motif voisin, il est nécessaire que l'espacement entre deux motifs consécutifs soit au moins supérieur à deux fois la hauteur des lignes. Si cette condition n'est pas respectée, la partie inférieure de la ligne ne sera pas imagée à cause d'un effet d'ombrage ou parce que la pointe heurtera le sommet du motif voisin.



**Figure II.16 – Dispositif expérimental pour la mesure de rugosité des flancs: porte-substrat à angle variable (a) et direction de balayage des motifs (b).**

L'acquisition des images se fait avec une amplitude d'oscillation de la pointe fixée à 1 V. Les images AFM obtenues dans cette thèse sont de taille  $2 \times 2 \mu\text{m}$ , la mesure du LER étant effectuée sur une longueur de ligne de  $2 \mu\text{m}$  à travers une largeur de  $2 \mu\text{m}$  dans le réseau de ligne, ce qui permet l'acquisition de plusieurs motifs. Chaque image contient 1024 points de mesure acquis sur 1024 lignes de balayage, ce qui correspond à une taille de pixel de 1,95 nm. Le rendu tridimensionnel des images AFM est alors obtenu à l'aide du logiciel WSxM. Le traitement des images AFM se décompose ensuite en trois étapes à l'aide d'un programme matlab : la rotation, l'interpolation et le calcul du LER. La rotation de l'image s'effectue autour de l'axe x mais également autour de l'axe y du fait de la possible présence d'un angle résiduel dû à un positionnement imparfait de l'échantillon dans le porte-échantillon. L'image AFM est ainsi ramenée dans un plan horizontal par une opération de rotation matricielle (figure 17.a). Après cette rotation, les points de mesure ne sont plus distribués selon une grille bien définie le long des axes x et z, rendant alors délicats les calculs du LER. Une interpolation est alors mise en œuvre afin de répartir les points de mesure sur une grille bien définie le long des flancs des motifs (figure 17.b). Le LER est ensuite calculé à chaque position z sur la grille d'interpolation. Ces trois étapes sont réalisées simultanément sur tous les motifs présents au sein d'une même image.



**Figure II.17 – Traitement des données AFM par un programme Matlab : rotation de l'image (a) puis interpolation des points de mesure (b)**

Cette technique nous permet alors de mesurer le LER sur toute la hauteur du motif. Pour une meilleure analyse statistique de la rugosité, plusieurs images AFM sont effectuées ce qui

nous procure environ une dizaine de motifs. Les différents LER présentés dans ce manuscrit représentent ainsi la moyenne des contributions de tous les motifs mesurés.

Nous pouvons souligner qu'avec l'AFM, le bruit de mesure est très faible (environ 0,2 nm), et contrairement à d'autres techniques de mesure de rugosité (tel que le CD-SEM), il n'y a pas besoin d'un protocole spécifique d'extraction du bruit. Les valeurs de LER obtenues avec l'AFM peuvent donc être considérées comme les valeurs réelles du LER.

Dans notre étude, les mesures de la rugosité de fond de gravure et des flancs des motifs ont été systématiques pour chaque procédé plasma. Des résultats issus de ces analyses seront ainsi visibles au sein des quatre prochains chapitres.

### II.3.3 Caractérisations chimiques

Ces caractérisations nous permettent d'accéder à la composition chimique élémentaire des surfaces d'InGaAs. Le fond de gravure est étudié grâce à la spectroscopie de photoélectrons X tandis que les flancs sont analysés par spectroscopie d'électrons Auger et par Spectrométrie dispersive en énergie de photons X.

#### II.3.3.1 Spectroscopie de photoélectrons à rayon X

Les plateformes de gravure 200 et 300 mm sont toutes deux connectées à une chambre d'analyse XPS via un système de transfert sous vide. Cela permet d'étudier les fines couches réactives se formant sur les surfaces des substrats exposés à un plasma sans qu'elles soient détériorées ou contaminées par une remise à l'air.

##### A) Principe

La spectroscopie de photoélectrons X est une technique d'analyse de surface non destructive qui permet la quantification de l'ensemble des éléments chimiques, hormis l'hélium et l'hydrogène, aussi bien sur des solides, des liquides que des gaz<sup>10-12</sup>. Le principe de l'XPS repose sur l'effet photoélectrique : des photons X possédant une énergie  $h\nu$  connue, sont envoyés sur la surface d'un matériau, absorbés par ce dernier et interagissent ensuite avec les électrons de cœur des atomes auxquels ils cèdent alors la totalité de leur énergie (figure II.18.a). Puisque l'énergie des photons est dans le domaine du keV, les électrons sont alors éjectés de leur orbitale atomique puis expulsés de la surface du matériau. Ils traversent ensuite un analyseur puis sont détectés par un spectromètre avec une énergie cinétique  $E_c$  telle que :

$$E_c = h\nu - E_L - \Phi_{\text{spec}}$$

où  $E_L$  est l'énergie de liaison des électrons et  $\Phi_{\text{spec}}$  le travail de sortie du spectromètre qui représente la différence en énergie entre le niveau de Fermi (dernier niveau accessible par les électrons) et son niveau du vide (figure II.18.b). Le niveau de Fermi est commun au spectromètre et à l'échantillon du fait du contact électrique qui assure l'équilibre thermodynamique. L'énergie incidente des photons ( $h\nu$ ) et le travail de sortie du spectromètre ( $\Phi_{\text{spec}}$ ) étant connus, la mesure de l'énergie cinétique des photoélectrons permet de remonter à

leur énergie de liaison. Le logiciel d'acquisition permet ainsi d'obtenir un spectre en énergie de liaison présentant différents pics de photoélectrons (figure II.19). En connaissant alors les énergies de liaisons caractéristiques des orbitales atomiques des différents éléments, l'analyse de ce spectre en énergie permet d'accéder à la composition chimique de la surface.

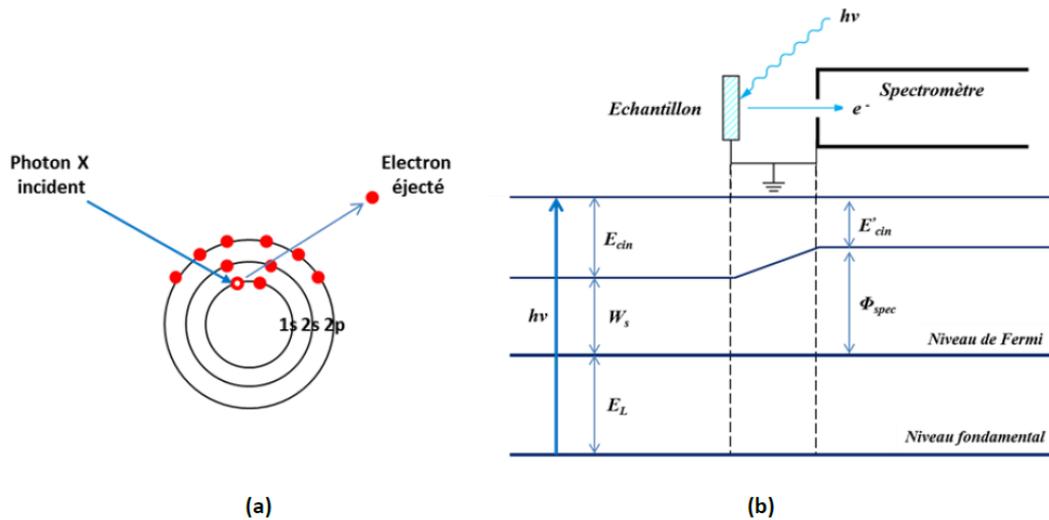


Figure II.18 – Représentation de l'effet photoélectrique (a) et de la fonction d'extraction du spectromètre (b)

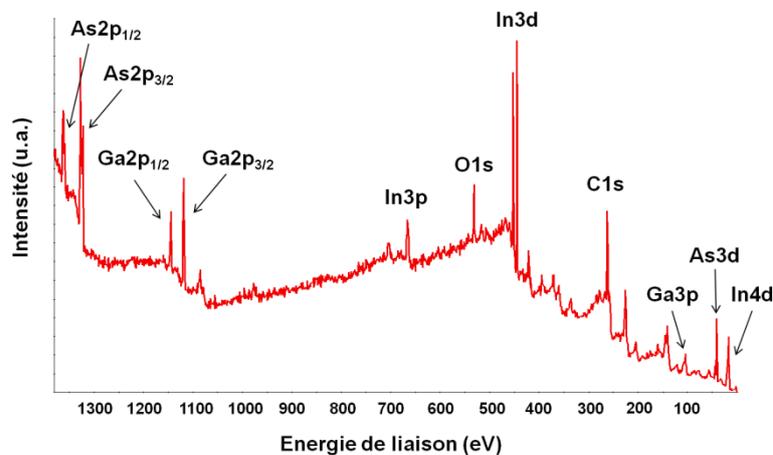
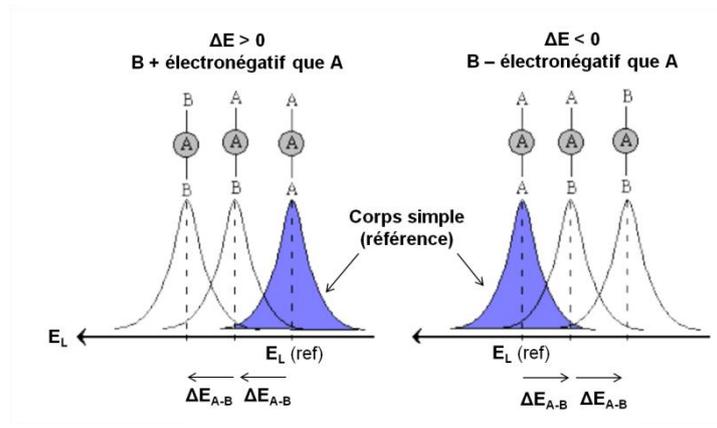


Figure II.19 – Exemple d'un spectre en énergie de liaison obtenu lors de l'analyse d'une surface d'InGaAs avec une source aluminium K $\alpha$

### B) Déplacement chimique

La spectroscopie de photoélectrons permet d'identifier les atomes présents à la surface de l'échantillon, mais elle peut aussi renseigner sur la nature des liaisons chimiques. En effet, l'énergie de liaison des niveaux de cœur peut être modifiée de quelques eV du fait d'un changement de l'environnement chimique de l'atome dont est extrait le photoélectron. Cette perturbation est exprimée par la variation de l'énergie de liaison par rapport à l'énergie de liaison de référence (figure II.20). Pour un atome A lié à B, l'énergie de liaison des électrons de A est susceptible de subir un déplacement chimique  $\Delta E_L$  tel que :

- $\Delta E_L > 0$  lorsque B est plus électronégatif que A,
- $\Delta E_L < 0$  lorsque B est moins électronégatif que A,



**Figure II.20 – Représentation du déplacement chimique en fonction de l'électronégativité du voisin B**

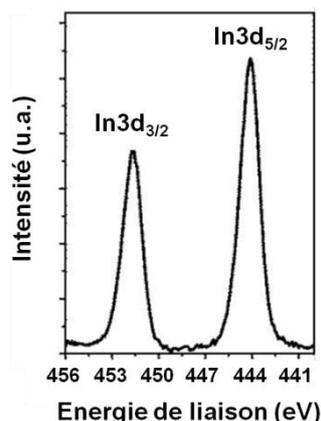
Le déplacement chimique est identique pour toutes les énergies de liaisons de l'atome A et les effets des différents voisins B, constituant l'environnement chimique de A, sont indépendants et additifs. Par exemple, l'énergie de liaison d'un photoélectron émis par un atome d'arsenic depuis son niveau 3d dans une matrice d'InGaAs vaut 41,5 eV. Si maintenant, l'environnement de l'atome d'arsenic est constitué d'atomes d'oxygène plus électronégatifs que ceux d'indium et de gallium (matrice d'arsenic oxydé  $\text{As}_2\text{O}_3$ ), alors le photoélectron émis par cet atome d'arsenic aura une énergie de liaison de 44,8 eV ( $\Delta E_L = 3,3$  eV). Si l'environnement de l'atome d'arsenic est constitué d'encore plus d'oxygène (matrice d'arsenic oxydé  $\text{As}_2\text{O}_5$ ) alors le photoélectron émis par cet atome d'arsenic aura une énergie de liaison de 46,1 eV ( $\Delta E_L = 4,6$  eV).

### C) Couplage spin orbite

Les états quantiques des électrons dans un atome sont définis grâce à trois nombres quantiques :

- Le nombre principal  $n = 1, 2, 3, \dots$  qui exprime les couches K, L, M, ...
- Le nombre secondaire  $l = 0, 1, 2, \dots, (n-1)$ , désignant les sous-couches s, p, d, f, ...
- Le nombre quantique du spin  $s = \pm 1/2$

Le moment angulaire total d'un électron s'écrit  $\vec{j} = \vec{L} + \vec{S}$  et sa norme peut alors prendre les deux valeurs  $J_+ = l + 1/2$  ou  $J_- = l - 1/2$  suivant le spin de l'électron. Cela donne alors lieu à un doublet avec deux états possibles. Sur le spectre en énergie obtenu via le logiciel d'acquisition, cela se traduit par la présence de deux pics de photoélectrons avec des énergies de liaisons différentes et dont le rapport des aires vaut  $(2J_+ + 1) / (2J_- + 1)$  : c'est le couplage spin-orbite. Toutes les orbitales hormis le niveau s ( $l=0$ ) présentent ainsi un doublet. La séparation en énergie du doublet est différente pour chaque élément et est tabulée. Par exemple, dans le cas de l'orbitale 3d de l'indium, le moment angulaire peut prendre les valeurs  $5/2$  et  $3/2$  ce qui donne ainsi lieu au doublet  $\text{In}3d_{5/2}$  et  $\text{In}3d_{3/2}$  (figure II.21). La séparation en énergie entre ces deux pics de photoélectrons est de 7,5 eV et leur rapport d'aire est de 1,5. En pratique, la détection des doublets dépend essentiellement de la résolution du spectromètre, puisque l'espacement entre certains peut être très faible comme dans le cas de l'orbitale 3d du gallium où les pics  $\text{Ga}3d_{5/2}$  et  $\text{Ga}3d_{3/2}$  sont espacés de seulement 0,45 eV.



**Figure II.21 – Représentation du couplage spin-orbite avec l'exemple de l'orbitale 3d de l'indium**

#### D) Quantification

Le traitement des données est ici effectué avec le logiciel Advantage de la société Thermo et se déroule en plusieurs étapes. Premièrement, les pics de photoélectrons reposent sur un fond spectral important (dû notamment aux photoélectrons freinés dans la couche analysée par chocs inélastiques) qu'il est nécessaire de retrancher pour avoir une estimation plus précise de leurs aires. La première étape consiste donc à définir une ligne de base qui délimite à la fois ce fond spectral et les limites du spectre de part et d'autre du signal considéré. Dans notre cas, nous réalisons cela avec la méthode Shirley qui est celle la plus couramment utilisée. La fonction de Shirley propose un fond inélastique sous le pic dont l'intensité à une énergie donnée est proportionnelle à celle des photoélectrons émis aux énergies cinétiques immédiatement supérieures. Pour chaque spectre, l'aire du pic correspond alors à la surface délimitée entre l'enveloppe du spectre et la ligne de base.

Pour chaque pic de photoélectrons, il faut ensuite effectuer la décomposition spectrale en déterminant les différentes contributions caractéristiques d'une orbitale, d'un atome ou d'un environnement chimique donné. L'aire de chaque contribution est déterminée en utilisant la convolution d'une lorentzienne (largeur naturelle de la raie) et d'une gaussienne (qui tient compte de l'élargissement de l'instrument). Pour chaque contribution, des restrictions doivent être respectées, telles que les énergies de liaisons, les largeurs à mi-hauteur ou bien encore le couplage spin-orbite. Dans ce cas, les pics d'un même doublet doivent avoir la même largeur à mi-hauteur. Une régression numérique effectuée par le logiciel permet d'ajuster certains paramètres, notamment l'énergie de liaison et la largeur à mi-hauteur de chaque pic. Il convient ensuite de vérifier que la solution trouvée durant le traitement est réaliste.

Les concentrations des différents éléments peuvent ensuite être obtenues à partir de l'aire des pics de photoélectrons. En pratique, il est impossible de remonter à la concentration absolue d'un élément en raison de plusieurs paramètres inconnus (flux de photons, angle d'acceptance du spectromètre, etc...). L'analyse XPS est ainsi toujours relative, en exprimant la concentration d'un élément  $C_A$  comme étant le rapport du nombre d'atomes de cet élément sur la somme totale d'atomes détectés.

$$C_A = \frac{N_A}{\sum N_k}$$

Le nombre d'atomes d'un élément A est directement déterminé à partir de l'aire du pic de cet élément par la relation :

$$N_A = \frac{I_A}{S_A \lambda_A T(E_A)}$$

Où  $I_A$  représente l'aire du pic de photoélectrons de l'élément A,  $S_A$  le facteur de Scofield de l'élément A et  $T(E_A)$  la fonction de transmission du spectromètre. Le facteur de Scofield traduit le fait que l'intensité des pics de photoélectrons émis varie d'un élément à l'autre suivant la section efficace de photo-ionisation de l'orbitale électronique pour la source de photons X utilisée (Al  $K_{\alpha}$  ou Mg  $K_{\alpha}$ ). Ces sections ont été calculées pour l'ensemble des pics détectables par XPS par Scofield dans le cas de sources de photons X correspondant à la raie  $K_{\alpha}$  de l'aluminium ou du magnésium<sup>13</sup>. La fonction de transmission est calculée à partir d'un fit polynomial des données expérimentales telles que l'énergie cinétique du pic, l'énergie de passage au sein de l'analyseur, la source et la taille du faisceau de photons ou bien encore le mode de lentille. Le logiciel se charge du calcul de cette fonction de transmission.

La somme des concentrations de tous les éléments est égale à 100%. La précision de la mesure est de l'ordre de 20 % sans étalonnage, mais peut atteindre 5% en tabulant les facteurs de Scofield après analyse d'un échantillon témoin épais. La très bonne reproductibilité à quelques pourcents près de la mesure permet cependant de suivre très précisément les variations des pourcentages atomiques.

#### E) Profondeur d'analyse

La profondeur maximale sondée en XPS est de l'ordre de 10 nm et généralement estimée à :

$$d = 3\lambda \cos \theta$$

où  $\lambda$  est le libre parcours moyen du photoélectron dans le matériau analysé et  $\theta$  l'angle avec lequel il quitte la surface par rapport à la normale de l'échantillon<sup>14</sup>. Il est admis que 95 % du signal est collecté sur cette profondeur. Il est également possible d'obtenir un profil de concentration des différents éléments sur 10 nm de profondeur en faisant varier l'angle de collection des photoélectrons (cf. description de l'XPS 300 mm).

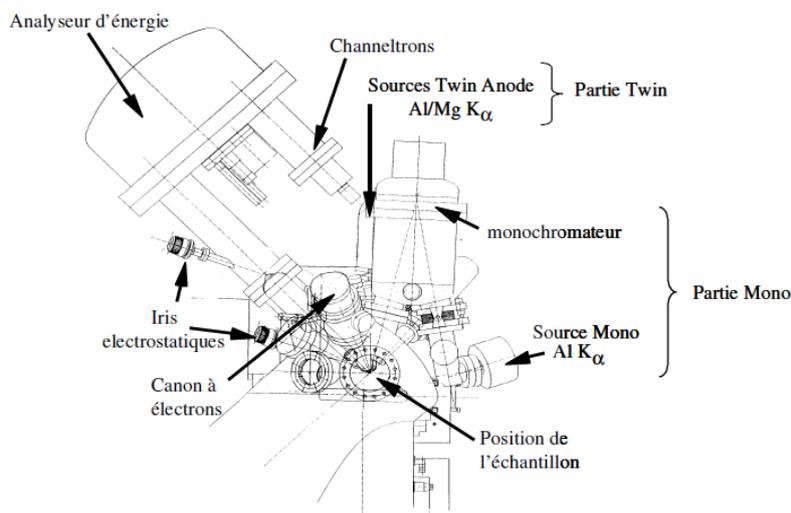
#### F) Dispositifs expérimentaux

Comme énoncé en début de cette section, deux XPS ont été utilisés au cours de cette thèse, l'un relié au bâti de gravure 200 mm et l'autre au bâti de gravure 300 mm. Ces deux outils d'analyse XPS présentent cependant des caractéristiques différentes et seront ainsi tous deux présentés dans cette section.

##### XPS 200 mm

La chambre d'analyse XPS fabriquée par MECA 2000 est représentée sur la figure II.22. Elle est équipée de deux sources de photons X, d'un analyseur de photoélectrons (Fisons

Surface Systems ESCALAB 220i) et d'un canon à électrons (VG modèle 41). Pour ce type d'analyse de surface, il est important de travailler sous ultra-vide pour limiter au maximum l'adsorption de molécules polluantes (H<sub>2</sub>O, CO, O<sub>2</sub>...) sur l'échantillon et garder une surface d'analyse propre. Le pompage est effectué par une pompe ionique d'une capacité de 300 l/s, couplée d'une pompe à sublimation de titane refroidie par un circuit d'eau. Cela maintient ainsi la chambre sous ultravide à une pression d'environ  $5.10^{-11}$  Torr. Une dernière pompe ionique (Varian, d'une capacité de 8 l/s) est localisée entre la source Mono Al K $\alpha$  et le monochromateur. La pression durant les analyses XPS se situe autour de  $5.10^{-9}$  Torr.



**Figure II.22 – Schéma de l'XPS 200 mm**

La particularité de cet équipement est d'être composé de deux sources de photons X appelées twin et mono.

#### La source twin :

C'est une source non-monochromatique, constituée d'une anode standard double, en aluminium (Al K $\alpha$  à 1486,6 eV) et en magnésium (Mg K $\alpha$  à 1253,6 eV) et permet de travailler indépendamment avec l'une ou l'autre de ces source de rayons X. L'émission de photons X est obtenue par le bombardement de l'anode d'aluminium (ou de magnésium) avec des électrons énergétiques. Ces électrons sont créés par effet thermoélectronique par un filament parcouru par un courant modulable (environ 5A) de telle sorte que le courant d'émission électronique arrivant sur la cible métallique puisse être de 5, 10, 20, ou 34 mA. A la sortie du filament, ces électrons sont accélérés vers l'anode métallique sous l'effet d'une différence de potentiel (15kV) entre le filament et l'anode. L'anode est refroidie par un circuit d'eau car elle est soumise à un courant électronique de puissance pouvant aller jusqu'à 500 W. Le rayonnement émis par l'anode traverse ensuite une fenêtre en aluminium de quelques dizaines de micromètres d'épaisseur perméable aux rayons X mais imperméable aux électrons secondaires pouvant également être émis par la source. Le spot du faisceau X arrivant sur l'échantillon est diffus et irradie la surface sur une dizaine de mm<sup>2</sup>. Pour analyser des zones plus petites que la taille du faisceau, un système d'iris est implémenté sur l'équipement et permet de réduire la taille du faisceau de photoélectrons émis par l'échantillon avant leur entrée dans l'analyseur.

Le spectre d'émission de la source est composé d'un fond continu en énergie constituant le rayonnement de freinage, et des raies d'émission caractéristiques de la source utilisée. La source twin n'est cependant pas monochromatique, car elle délivre une raie principale  $K\alpha$  et des raies satellites moins intenses. La position et l'intensité relatives des raies secondaires sont fonction du matériau utilisé (aluminium ou magnésium) et sont tabulées (Tableau II.1). Les intensités relatives données ici ne sont qu'indicatives car elles dépendent du taux d'ionisation des anodes.

Source	Raie	$\alpha_{12}$	$\alpha_3$	$\alpha_4$	$\alpha_5$	$\alpha_6$	$\beta$
Al	Énergie (eV)	1486,6	1495,3	1496,9	1503,9	1506,3	1535
	Intensité relative	100	8	4	0,5	0,5	0,5
Mg	Énergie (eV)	1253,3	1263,1	1265,1	1273,1	1275,1	1323,6
	Intensité relative	100	6	3	0,4	0,3	0,6

**Tableau II.1 – Raies satellites accompagnant les raies principales d'excitation Mg et Al  $K\alpha_{12}$  lorsque la source n'est pas monochromatique.**

Sur le spectre en énergie de liaison, cela a pour conséquence l'apparition de pics photoélectriques secondaires à une certaine distance du pic principal. En pratique, seuls les deux premiers pics (émis par les raies  $K\alpha_3$  et  $K\alpha_4$ ) sont détectables, les autres ayant une intensité trop faible. Par exemple, dans le cas d'une source aluminium, une orbitale atomique donnée possédera en plus de son pic photoélectrique principal, deux pics secondaires plus faibles en énergie de liaison et situés à des distances respectives de 8,7 et 10,3 eV. Le plus souvent, du fait de leur grand décalage par rapport au pic principal, les pics satellites ne gênent pas pour l'interprétation des spectres obtenus par rapport au pic principal. Cependant, dans notre étude, nous nous intéressons à l'indium dont le pic photoélectrique le plus intense (et donc le plus utilisé pour l'analyse XPS) correspond à l'orbitale  $In3d_{5/2}$  et est situé entre 443 et 448 eV. Hors, le pic  $In3d_{5/2}$  possède un doublet  $In3d_{3/2}$  qui se situe vers 452 eV et ses pics satellites se trouvent alors dans la région du pic  $In3d_{5/2}$ . Bien que le logiciel d'analyse permette de soustraire ces pics satellites, pour éviter toute erreur de mesure, nous choisirons de travailler avec le pic  $In3d_{3/2}$  de l'indium plutôt que le pic  $In3d_{5/2}$  lorsque nous utiliserons la source twin.

#### La source mono :

C'est une source monochromatique dont l'émission de photons X se fait également par bombardement de l'anode d'aluminium par des électrons d'énergie de 10 keV (principe identique à la source twin), et le courant d'émission est modulé en fonction de la taille du faisceau d'électrons qui arrive sur l'anode en aluminium afin que la puissance reçue par unité de surface sur l'anode soit à peu près constante pour éviter de faire fondre la cible. Par exemple, pour une taille de faisceau électronique bombardant l'anode de 600  $\mu\text{m}$ , le courant d'émission sera de l'ordre de 12  $\mu\text{A}$  alors que pour une taille de 1000  $\mu\text{m}$ , le courant sera de 20  $\mu\text{A}$ .

Contrairement à la source twin, le faisceau de rayons X émis par l'anode est rendu monochromatique par réflexion sur un miroir de Bragg ou monochromateur. Ces miroirs sont souvent constitués de cristaux de quartz courbés sphériquement. L'intérêt d'utiliser un monochromateur est double. D'une part, il élimine toutes les sources d'interférences (les raies satellites d'Al  $K\alpha$ , le rayonnement de freinage ainsi que les émissions dues à des contaminations

ou oxydations de l'anode) et permet d'obtenir un spectre XPS pur uniquement excité par la raie principale de la source. D'autre part, l'utilisation d'un monochromateur réduit très sensiblement la largeur de la raie Al K $\alpha$  d'excitation et permet donc d'augmenter la résolution en énergie des spectres XPS (la largeur de la raie Al K $\alpha$  peut être réduite à partir de sa largeur naturelle de 1 eV jusqu'à une valeur de 0,3 eV).

D'autre part, du fait de sa géométrie sphérique, le monochromateur joue aussi un rôle de focaliseur de faisceau X. Par conséquent, le diamètre du faisceau X est directement corrélé au diamètre du faisceau d'électrons qui vient bombarder l'anode d'aluminium. Le diamètre du faisceau X avec une source monochromatique est donc beaucoup plus petit qu'avec la twin, et peut aller de 600  $\mu\text{m}$  à 1000  $\mu\text{m}$  selon les conditions d'utilisation. Le fait que la source X soit focalisée impose à l'échantillon à analyser d'être placé dans le plan focal de la source afin de récolter le maximum de signal, alors qu'avec la source twin, le rayonnement X est diffus et la place de l'échantillon a moins d'importance.

Il convient de noter que la technique d'analyse XPS repose sur la mesure de l'énergie cinétique d'électrons de cœur arrachés aux atomes de surface du matériau étudié. Cela entraîne l'apparition de charges positives en surface qui s'écoulent normalement via le porte substrat quand il y a un bon contact électrique entre celui-ci et la plaque analysée. Dans le cas de l'analyse d'un échantillon flottant par exemple (description de la technique au chapitre IV), ces charges ont tendance à s'accumuler, ce qui génère un décalage des pics XPS détectés. Puisque l'échantillon flottant n'est pas en contact électrique avec la plaque le supportant, les charges de surface générées par l'analyse XPS ne peuvent pas s'évacuer facilement. Avec la source monochromatique, cet effet de charge fluctue fortement dans le temps, ce qui rend inexploitable les acquisitions XPS réalisées de cette façon. Ce problème est classiquement corrigé en utilisant un canon à électrons de faible énergie pour venir neutraliser les charges positives créées en surface de l'échantillon. Malheureusement, le canon à électron présent sur l'XPS 200 mm a été hors service durant toute cette thèse. Pour pouvoir analyser un échantillon flottant, nous avons alors utilisé la source twin car elle produit plus d'électrons secondaires dans la chambre d'analyse ce qui permet de venir neutraliser ces charges positives.

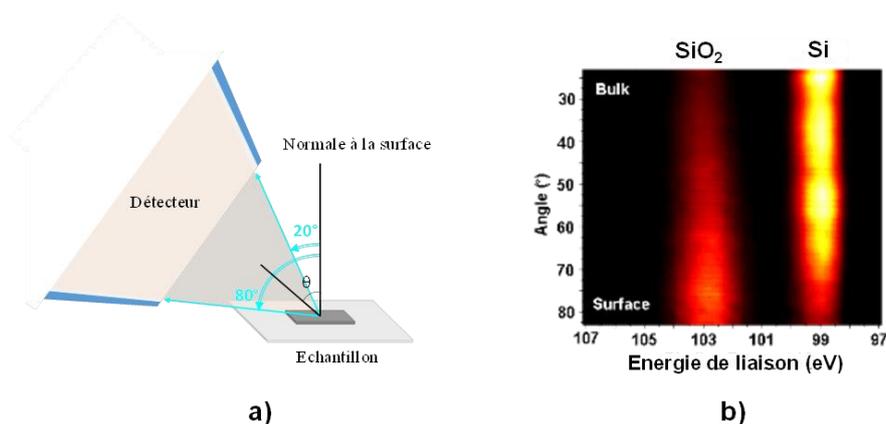
Durant cette thèse, nous avons aussi bien utilisé la source twin que la source monochromatique suivant le type d'échantillon à analyser. Du fait d'une indisponibilité de la source monochromatique au début de la thèse, la source twin a été adoptée pour toutes les analyses XPS des surfaces d'InGaAs gravées à température ambiante (chapitre III). Comme énoncé précédemment, la source twin a également été utilisée pour les analyses d'échantillons flottants (chapitre IV). Les analyses XPS des surfaces d'InGaAs gravées à haute température ont entièrement été effectuées avec la source monochromatique (chapitre IV).

#### XPS 300 mm

Le spectromètre XPS 300 mm est un modèle Theta 300 modifié de la société Thermo-Fisher. Il accepte des plaques de 200 ou 300 mm qui peuvent être chargées soit par le transfert sous vide depuis la machine de gravure (plaques 300 mm uniquement), soit par un système de

chargement indépendant (plaques 200 ou 300 mm) de la société Adixen. Ce spectromètre est équipé d'une unique source monochromatique de type Al K $\alpha$  à 1486,6 eV (dont le principe est identique à la source mono de l'XPS 200 mm), d'un canon à électrons, d'un canon ionique et d'un analyseur de photoélectrons.

La particularité de l'XPS 300 mm réside dans sa lentille de collection des photoélectrons et dans son système de détection, tous deux protégés par brevets. La lentille permet de collecter les électrons sur une gamme d'angles allant de 20 à 80° (par rapport à la normale de la surface) tout en conservant l'information angulaire de chaque électron collecté (cf. figure II.23.a). Les photoélectrons sont ensuite dirigés sur un détecteur à deux dimensions x et y qui permet de discriminer les photoélectrons selon leur énergie en x (128 canaux) et leur angle de collection en y (96 canaux). Il est donc possible d'effectuer des acquisitions sur plusieurs angles d'analyse ce qui apporte une information supplémentaire par rapport à l'XPS standard. Par exemple, pour une analyse en 12 angles, les 60° de collection sont divisés en 12 secteurs qui collecteront chacun les photoélectrons sur un secteur angulaire de 5°. D'après la loi de Beer-Lambert, les photoélectrons émis en volume sont atténués lors de leur passage dans le matériau. Ainsi, pour un angle de collection important (par rapport à la normale à la surface), seuls les photoélectrons venant des premières couches atomiques sont détectés. Quand l'angle de collection diminue, on augmente la profondeur de matériau sondée. Cela est illustré sur la figure II.23.b, avec l'analyse angulaire d'une surface de silicium recouvert de son oxyde natif. A mesure que l'angle de collection augmente, le signal du silicium provenant du substrat diminue au profit de celui de l'oxyde natif. Les variations d'intensité relatives des pics correspondant aux différents éléments détectés en fonction de l'angle de collection, permettent alors théoriquement de remonter au profil de concentration des espèces dans l'échantillon en fonction de la profondeur, sur les dix premiers nanomètres de la surface.



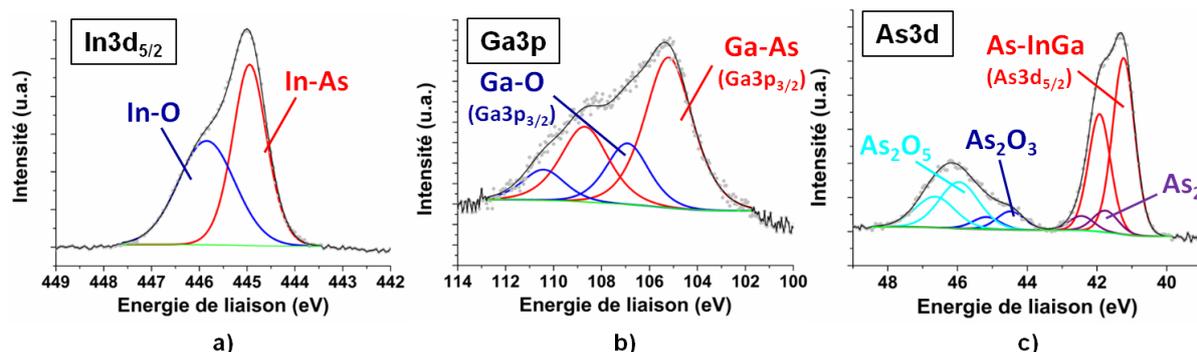
**Figure II.23 – (a) Illustration du principe de la résolution angulaire et (b) image du signal collecté par le détecteur 2D lors de l'analyse d'un substrat de silicium recouvert de son oxyde natif**

Durant cette thèse, l'XPS 300 mm a été utilisé lors de la gravure de l'InGaAs avec le concept de gravure par couche atomique (chapitre VI) ainsi que pour toutes les analyses XPS ex-situ comme celles effectuées lors de la restauration des surfaces post-gravure plasma (chapitre V).

G) Analyse XPS d'une surface d'InGaAs de référence

Dans cette thèse, l'analyse de la composition chimique des surfaces d'InGaAs a été effectuée à partir des pics de photoélectrons In3d, Ga3p et As3d. La séparation en énergie entre les deux pics des orbitales In3d, Ga3p et As3d est respectivement de 7,5 eV, 3,5 eV et 0,69 eV. La quantification chimique a été déterminée à partir du doublet principal de chacun de ces pics, à savoir In3d<sub>5/2</sub>, Ga3p<sub>3/2</sub> et As3d<sub>5/2</sub>.

La figure II.24 présente les spectres obtenus pour ces trois pics lors de l'analyse d'une surface de référence d'InGaAs avec son oxyde natif en utilisant la source monochromatique de l'XPS 200 mm. Les positions en énergie de liaison des différents pics sont répertoriées dans le tableau II.2. Le pic In3d<sub>5/2</sub> (cf. figure II.24.a) possède deux contributions, l'une à 444,9 eV attribuée aux liaisons avec l'arsenic et l'autre vers 445,8 eV correspondant à l'indium oxydé<sup>15</sup>. Les deux doublets (Ga3p<sub>3/2</sub> et Ga3p<sub>1/2</sub>) de l'orbitale Ga3p (cf. figure II.24.b) présentent chacun deux contributions correspondant à deux environnements chimiques différents. Le pic Ga3p<sub>3/2</sub> possède une première contribution à 105,2 eV correspondant aux liaisons avec l'arsenic et une seconde vers 106,9 eV correspondant au gallium oxydé<sup>16</sup>. Le pic Ga3p<sub>1/2</sub> présente les mêmes contributions avec un décalage en énergie de liaison positive de 3,5 eV. Les deux doublets (As3d<sub>5/2</sub> et As3d<sub>3/2</sub>) de l'orbitale As3d (cf. figure II.24.c) présentent chacun quatre contributions correspondant à quatre environnements chimiques différents. Le pic As3d<sub>5/2</sub> possède une première contribution à 41,2 eV correspondant aux liaisons avec l'indium ou le gallium, une autre vers 41,8 eV correspondant à des liaisons As-As et enfin deux contributions vers 44,5 eV et 46 eV correspondant aux oxydes d'arsenic<sup>15,17</sup>. Le pic As3p<sub>3/2</sub> présente les mêmes contributions avec un décalage en énergie de liaison positive de 0,69 eV.



**Figure II.24 – Spectres XPS des pics In3d<sub>5/2</sub> (a), Ga3p (b) et As3d (c) d'une surface d'InGaAs de référence obtenus avec la source monochromatique de l'XPS 200 mm. Les données expérimentales sont représentées par les points gris tandis que l'enveloppe de la solution trouvée par le logiciel est repérée par la ligne noire. La ligne de base est représentée en vert.**

		In3d <sub>5/2</sub>		Ga3p <sub>3/2</sub>		As3d <sub>5/2</sub>			
		In-As	In-O	Ga-As	Ga-O	As-InGa	As-As	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
<b>Référence</b>	<b>eV</b>	444,95	445,85	105,2	106,92	41,24	41,76	44,48	45,96
	<b>%</b>	5,73	5,34	7,3	2,6	15,09	2,07	1,98	7,12

**Tableau II.2 – Positions et quantification des pics de déconvolution des spectres In3d<sub>3/2</sub>, Ga3p<sub>3/2</sub> et As3d<sub>5/2</sub>**

Durant cette thèse, nous avons utilisé l’XPS afin d’analyser la composition chimique de la surface de l’InGaAs et les proportions relatives entre les éléments de l’InGaAs dans le but de comprendre les mécanismes de gravure de nos procédés. Pour illustrer ces changements de proportions entre les constituants de l’InGaAs, nous utilisons deux ratios : [In]/[In+Ga] et [In+Ga]/[As]. Pour chaque élément nous prendrons en compte toutes les contributions XPS car l’objectif n’est pas de calculer la stœchiométrie de l’InGaAs (le fond de gravure étant destiné à être entièrement gravé) mais de visualiser un changement de composition de la surface engendré par les procédés de gravure.

Les proportions relatives initiales des constituants de l’InGaAs obtenues sur des surfaces de référence avec l’XPS 200 mm et l’XPS 300 mm sont répertoriées dans le tableau II.3 et comparées aux valeurs théoriques attendues. Les analyses XPS 200 mm (angle de collection des photoélectrons fixe à 45°) et XPS 300 mm en mode standard (somme de tous les angles de collection de photoélectrons) fournissent la même composition. Nous pouvons cependant relever que le ratio [In+Ga]/[As] est légèrement sous-estimé par rapport au ratio de 1 attendu, ce qui signifie que la surface est plus riche en arsenic. Deux causes peuvent expliquer cela, premièrement l’énergie cinétique des photoélectrons du pic As3d est plus grande que celle des pics In3d et Ga3p. Les photoélectrons de l’arsenic peuvent ainsi provenir d’une profondeur un peu plus importante que ceux de l’indium et du gallium, ce qui revient à surestimer la quantité d’arsenic. Deuxièmement, d’après les analyses angulaires effectuées avec l’XPS 300 mm (cf. tableau II.3), nous pouvons constater que la composition de l’InGaAs en profondeur (angle de collection de 23°) est bien celle attendue tandis que l’extrême surface (angle de collection de 75°) est fortement enrichie en arsenic. Nous attribuons cela à présence des liaisons As-As à l’extrême surface de l’InGaAs. La formation de ces liaisons provient du fait que les oxydes d’arsenic sont moins stables que ceux d’indium ou de gallium. A l’interface avec l’InGaAs non oxydé, ils sont alors convertis sous une forme d’oxyde plus stable tel que celui du gallium<sup>18</sup> (Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ou de l’indium<sup>19</sup> (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) via la réaction d’oxydoréduction suivante :  $As_2O_3 + 2XAs \rightarrow X_2O_3 + 4As^0$ , où X désigne indifféremment le gallium ou l’indium.

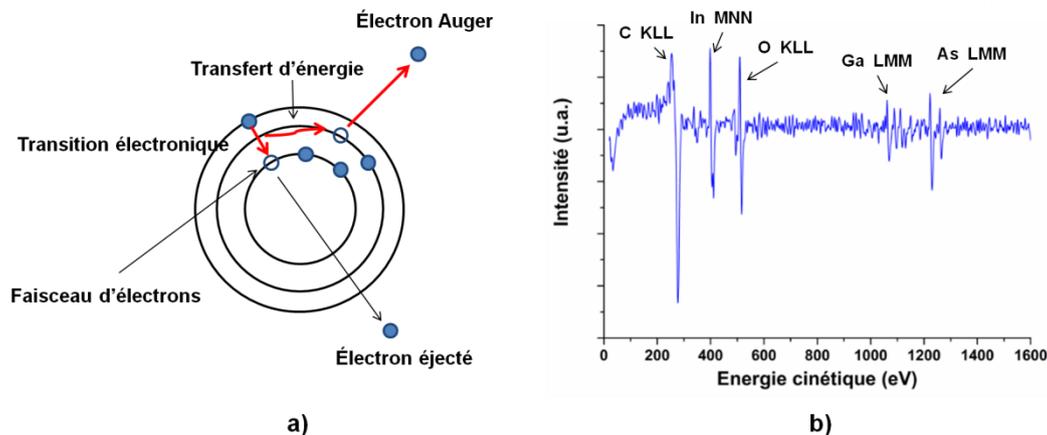
	[In]/[Ga+In]	[In+Ga]/[As]
<b>Théorique</b>	0,53	1
<b>XPS 200 mm</b>	0,53	0,8
<b>XPS 300 mm std</b>	0,58	0,84
<b>XPS 300 mm 23°</b>	0,6	1
<b>XPS 300 mm 75°</b>	0,54	0,69

**Tableau II.3 – Proportions relatives initiales des constituants de l’InGaAs après épitaxie avec son oxyde natif**

### II.3.3.2 Spectroscopie d’électrons Auger

La spectroscopie d’électrons Auger est une technique d’analyse de surface qui permet la quantification de l’ensemble des éléments chimiques, hormis l’hélium et l’hydrogène, constituant les premières couches atomiques (entre 3 et 5 nm)<sup>20,21</sup>. Le principe de la spectroscopie Auger repose sur l’effet Auger. Lorsque la surface à analyser est soumise à un

bombardement énergétique de n'importe quel type de particule (ion, positron, photon X ou électrons dans notre cas), un électron peut alors être éjecté d'une couche atomique profonde. Dans notre étude, la surface est excitée par un faisceau électronique de 10 keV ayant un diamètre de 40 nm. La lacune électronique créée est alors comblée par un électron d'un niveau supérieur, moins lié au noyau. L'énergie produite par cette transition électronique est spontanément récupérée et communiquée à un troisième électron, appelé électron Auger, qui peut alors s'échapper de son atome initial (figure II.25.a). Les électrons traversent ensuite un analyseur puis sont détectés par un spectromètre qui mesure leur énergie cinétique. Un logiciel d'acquisition permet ensuite d'obtenir un spectre en énergie cinétique présentant différents pics d'électrons Auger (figure II.25.b). En connaissant alors les énergies caractéristiques des différents éléments, l'analyse de ce spectre en énergie permet d'accéder à la composition chimique de la surface et aux concentrations relatives des éléments. Avec l'équipement utilisé, la résolution latérale est de l'ordre de 40 nm (diamètre du faisceau) et l'erreur sur la concentration absolue est de 20%.



**Figure II.25 – Représentation de l'effet Auger (a) et exemple d'un spectre en énergie cinétique obtenu par analyse Auger de l'InGaAs (b)**

Lors de cette thèse, l'analyse de la composition chimique de l'InGaAs a été réalisée grâce aux raies In MNN à 404 eV, Ga LMM à 1070 eV, As LMM à 1228 eV ainsi que C KLL à 272 eV et O KLL à 510 eV. La quantification chimique est ensuite obtenue en utilisant des facteurs de sensibilité évalués à partir de surfaces d'InGaAs de références passées en RBS. Il est cependant très difficile de déterminer un environnement chimique avec l'analyse Auger. Ainsi, les différents éléments détectés peuvent se trouver sous leur forme métallique, oxydée ou autre. La figure II.26.a montre la quantification obtenue sur une surface d'InGaAs de référence avec son oxyde natif. Nous pouvons constater une forte concentration en oxygène et en carbone qui provient d'une contamination lors de la remise à l'air et du fait que la spectrométrie d'électrons Auger soit une technique d'analyse réservée à l'extrême surface. Les stœchiométries obtenues sont données dans le tableau II.4 et comparées à la stœchiométrie théorique. Nous constatons que la stœchiométrie obtenue par analyse Auger est très similaire à celle déterminée par XPS. Les deux techniques semblent être en bon accord, et les facteurs de sensibilité choisis pour les deux techniques semblent donc être appropriés.

Dans cette thèse, nous avons utilisé l'analyse Auger pour déterminer la stœchiométrie des flancs de l'InGaAs. Pour un calcul plus juste de cette stœchiométrie, nous avons voulu nous affranchir de l'oxyde natif de surface ainsi que de la contamination en carbone qui pourraient fausser l'analyse en affaiblissant le signal provenant de l'InGaAs sous-jacent. Si tel est le cas, l'indium devrait être l'élément le plus écranté par l'oxyde natif et la couche de carbone car son pic est celui qui possède une plus faible énergie cinétique.

Au sein du MEB où sont réalisées les analyses Auger, il est possible d'utiliser un faisceau d'ions argon pour pulvériser l'oxyde natif et la couche carbonée présents en surface. La figure II.26.b, montre le résultat obtenu sur la surface d'InGaAs initiale de la figure II.26.a après 5 min de bombardement sous faisceau d'ions argon avec un courant d'émission de 500 nA et une tension d'accélération de 500 V. Nous pouvons constater que cette abrasion a été efficace et que l'oxyde natif a certainement été retiré puisque le pourcentage d'oxygène a fortement diminué. Nous avons en revanche constaté qu'il était impossible de s'affranchir complètement du carbone de surface, comme s'il se redéposait suite à sa pulvérisation. Les stœchiométries obtenues après abrasion sont répertoriées dans le tableau II.4. Si l'oxyde natif et la couche de carbone provoquaient un réel écrantage de la couche d'InGaAs et en particulier de l'indium, la nouvelle quantification obtenue devrait être alors plus riche en indium. Or, en comparant les stœchiométries des deux analyses (tableau II.4), nous pouvons constater que l'abrasion ionique de la surface provoque une hausse de la concentration en gallium et une baisse de celle de l'arsenic et de l'indium. Des simulations effectuées avec le logiciel SRIM (cf. partie II.4) montrent que dans le cas d'une surface d'InGaAs soumise à un bombardement d'ions argon de 500 eV, l'arsenic subit une pulvérisation préférentielle tandis que le gallium est l'élément le moins pulvérisé, ce qui rejoint nos observations précédentes.

Dans la littérature, Valérie et al.<sup>22</sup> ont également réalisé des analyses Auger sur des surfaces d'InGaAs et étudié l'effet d'une abrasion ionique par faisceau d'argon pour retirer le carbone de surface. Les auteurs obtiennent les mêmes résultats que nous, à savoir un enrichissement en gallium ainsi qu'un appauvrissement en arsenic.

Nous aboutissons finalement à la même conclusion que les auteurs, à savoir que ce changement de stœchiométrie serait dû à la pulvérisation préférentielle des éléments de l'InGaAs plutôt qu'à un écrantage opéré par l'oxyde natif et la couche carbonée. Afin de ne pas introduire d'incertitudes sur les résultats obtenus, nous préférons ne pas réaliser d'abrasion ionique lors des analyses Auger effectuées dans cette thèse. Nous travaillerons donc avec cette forte couche de carbone, qui sera toujours présente du fait de la remise à l'air et nous comparerons les stœchiométries de l'InGaAs à la référence de la figure II.26.a afin de visualiser les modifications engendrées par les différents procédés de gravure.

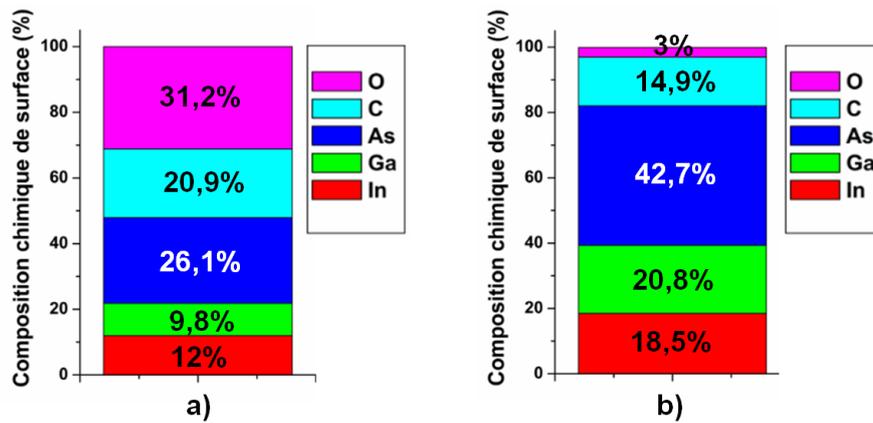


Figure II.26 – Analyse Auger d’une surface d’InGaAs de référence avant (a) et après (b) abrasion ionique par faisceau d’ions argon.

	[In]/[Ga+In]	[In+Ga]/[As]
Théorique	0,53	1
Référence avant abrasion	0,55	0,83
Référence après abrasion	0,47	0,92

Tableau II.4 – Stœchiométrie initiale d’une surface d’InGaAs de référence avant et après abrasion ionique

Dans notre étude, l’analyse Auger a essentiellement été utilisée pour accéder à la composition chimique des flancs des motifs d’InGaAs après gravure plasma. Ces analyses sont réalisées au sein d’un MEB et pour pouvoir accéder aux flancs des motifs, l’échantillon est placé sur un support incliné lui conférant alors un angle de 50° (figure II.27.a). Le faisceau d’électrons bombardant la surface possède un courant d’émission de 10 nA, une tension d’accélération de 10keV et un diamètre de 40 nm. Ainsi, le faisceau peut être focalisé sur les flancs de nos motifs d’InGaAs et possède la résolution suffisante pour ne sonder que les flancs. Comme illustré sur la figure II.27.b, plusieurs points de mesures sont réalisés le long de la hauteur d’une ligne afin d’accéder aux éventuelles différences de composition chimique entre le sommet et le pied des motifs.

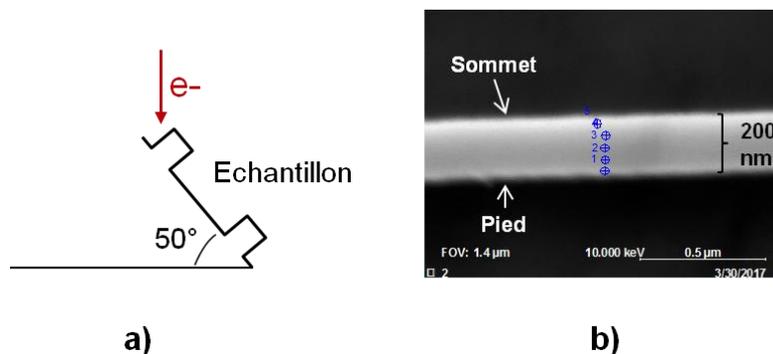
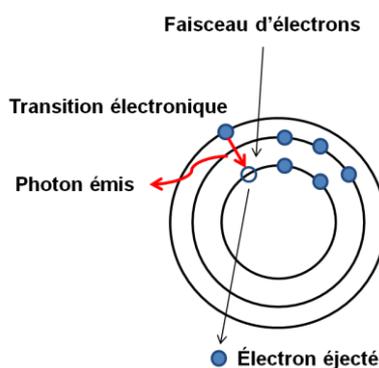


Figure II.27 – Dispositif expérimental permettant d’accéder à la caractérisation des flancs (a) et image MEB des flancs obtenue lors de l’analyse Auger (b)

### II.3.3.2 Spectrométrie dispersive en énergie de photons X

Le MET Tecnai présenté précédemment est équipé d'un module de spectrométrie dispersive en énergie de photons X (EDX) qui permet d'effectuer une analyse physico-chimique des échantillons. Le principe de l'EDX repose sur la fluorescence X. Le bombardement de l'échantillon par un faisceau incident très énergétique d'électrons (comme dans notre cas, mais cela peut également être mis en œuvre avec des ions ou des rayons X), peut éjecter un électron d'une couche électronique profonde et laisser ainsi une place vacante. L'atome étant alors dans un état excité, un électron provenant d'une couche électronique supérieure descend pour occuper la lacune créée et cette transition électronique produit alors un photon X (figure II.28). Le nombre et l'énergie des photons X émis par l'échantillon sont mesurés par le spectromètre EDX et comme leurs énergies sont caractéristiques de la différence d'énergie entre les deux couches et de la structure atomique de l'élément émetteur, cela permet alors de remonter à la composition chimique de l'échantillon.



**Figure II.28 – Représentation du principe de la fluorescence X**

Ce type de détecteur a une bonne sensibilité pour les photons ayant une énergie entre 0.2 et 20 keV et permet de détecter tous les éléments à partir du bore ( $Z > 5$ ). Il est également possible d'obtenir une quantification relative comme dans le cas d'une analyse XPS et de réaliser des cartographies chimiques des échantillons. Dans notre étude, l'EDX a essentiellement été utilisé pour obtenir des cartographies chimiques des échantillons et ainsi accéder à la composition des couches de passivation présentes sur les flancs des motifs après gravure plasma. Des résultats issus de ces analyses seront montrés au sein des chapitres III et IV.

## **II.4 Simulation du bombardement ionique avec le logiciel SRIM**

SRIM (Stopping and Range of Ions in Matter) est un groupe de programmes qui simulent la pénétration des ions au sein des matériaux<sup>23</sup>. Ce logiciel est libre d'accès, il a été développé par Ziegler et al.<sup>23</sup> en 1985 et est régulièrement mis à jour depuis. Le code de calcul de la trajectoire des ions est de type Monte Carlo en utilisant une approche de type BCA (Binary Collision Approximation) c'est-à-dire que la trajectoire d'un ion est assimilée à une succession de collisions binaires ion-atome. Cette méthode est moins précise qu'avec une approche de type dynamique moléculaire (où les interactions multiples de l'ion et des atomes entre eux sont simulées sur une certaine région de l'espace<sup>24</sup>) mais les calculs sont très rapides et durent, par exemple, une dizaine de minutes pour 100 000 ions.

Au sein du logiciel, le matériau est décrit par sa stœchiométrie, sa densité et trois énergies caractéristiques :

- L'énergie de déplacement qui est l'énergie nécessaire pour déplacer un atome au-delà de la distance interatomique.
- L'énergie de liaison de surface qui est l'énergie nécessaire pour arracher un atome de la surface.
- L'énergie de liaison matricielle qui est l'énergie qu'un atome cible perd lorsqu'il quitte son emplacement dans le réseau.

La stœchiométrie et la densité sont entrées manuellement par l'utilisateur tandis que les énergies utilisées proviennent de valeurs par défaut fournies par SRIM. Dans notre étude, l'InGaAs a été défini avec une composition chimique de 26,5 % d'indium, 23,5 % de gallium et 50 % d'arsenic et une densité de 5,5 g/cm<sup>3</sup>.

Les grandeurs calculées par SRIM sont : la position finale des ions, la pulvérisation, l'énergie cédée aux électrons, l'énergie cédée sous forme de phonons... Plusieurs fichiers peuvent être générés, dont notamment la cascade de collisions complète où le détail des événements est listé pour chaque ion. Trois modes de calculs sont disponibles dans SRIM :

- « Ion Distribution and Quick Calculation of damage », où les dommages engendrés dans le matériau sont calculés à partir d'un modèle Kinchin-Pease. La trajectoire des ions est calculée en considérant uniquement les collisions entre ces derniers et les atomes de la cible, ce qui rend les calculs rapides et suffisamment précis.
- « Detailed Calculation with Full Damage Cascade » qui est un mode plus complet que le précédent en permettant de visualiser la trajectoire des atomes de la cible ainsi que d'obtenir des informations précises sur les dégâts induits par les ions dans le substrat.
- « Surface Sputtering / Monolayer Collisions », l'option « Monolayer Collisions » est à privilégier à la place du mode précédent pour étudier les défauts engendrés par les ions légers tels que H et He. L'option « Surface Sputtering » permet de simuler la pulvérisation du matériau cible en considérant chaque interaction avec la surface et en évaluant chaque collision en détail.

Dans notre étude, nous avons essentiellement utilisé ce logiciel pour accéder à la profondeur de pénétration d'ions hélium au sein de l'InGaAs (cf. chapitre VI) et à la pulvérisation des éléments de l'InGaAs. Tous les calculs ont ainsi été effectués en mode « Surface Sputtering / Monolayer Collision ». Il convient de préciser que SRIM ne prend cependant pas en compte les réactions chimiques éventuelles qui peuvent se produire dans le matériau cible, ni les effets de la température.

## II.5 Bibliographie du chapitre

1. **G. Lipinski**

« *Mesures dimensionnelles par interférométrie laser* »  
Techniques de l'Ingénieur, R 1320.

2. **N.S.J. Braithwaite, J.P. Booth, and G. Cunge**

« *A novel electrostatic probe method for ion flux measurements.* »  
Plasma Sources Science and Technology, **5** (4): 677 (1996)

3. **F. Bernoux, J-P. Piel, B. Castillon, C. Defranoux, J-H. Lecat, P. Boher et J-L. Stehlé**

« *Ellipsométrie : théorie* »  
Techniques de l'Ingénieur, Traité Mesures et Contrôle, R 6 490

4. **F. Bernoux, J-P. Piel, B. Castillon, C. Defranoux, J-H. Lecat, P. Boher et J-L. Stehlé**

« *Ellipsométrie : instrumentation et applications* »  
Techniques de l'Ingénieur, Traité Mesures et Contrôle, R 6 491

5. **R.E. Lee**

« *Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis* »  
PTR Prentice Hall Englewood Cliffs, N.J. (1993).

6. **C. Le Gressus**

« *Microscopie électronique à balayage* »  
Techniques de l'ingénieur PE 865.

7. **M. Karlik, B. Jouffrey**

« *Étude des métaux par microscopie électronique en transmission (MET)- Microscope, échantillons et diffraction* »  
Techniques de l'ingénieur, Essais métallographiques des métaux et alliages (2008)

8. **J.C. Rivoal and C.Fretigny**

« *Microscopie à force atomique (AFM)* »  
Techniques de l'ingénieur, R1394 (2005).

9. **M. Fouchier, E. Pargon, and B. Bardet**

« *An atomic microscopy based method for line edge roughness measurement* »  
J. Appl. Phys., 113, 104903 (2013).

10. **D. Briggs and M.P. Seah**

« *Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy* »  
Ed. John Wiley and Sons (1983).

11. **J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben,**

« *Handbook of X-ray Photoelectrons Spectroscopy* »  
Ed. Perkin-Elmer Corp. (1992).

12. **M. D. Tran**

« *Analyse de surface par ESCA : Principe et instrumentation* »  
Techniques de l'Ingénieur, p2625 (1998)

13. **J.H. Scofield**

« *Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV* »  
J. Electron Spectrosc., 8, 13, (1976)

14. **M. D. Tran**

« *Analyse de surface par ESCA : Analyse élémentaire et applications* »  
Techniques de l'Ingénieur, p2626 (1998).

15. **R. J. Hussey, G. I. Sproule, J. P. McCaffrey, and M. J. Graham**

« *Characterization of Oxides Formed on InP, InGaAs, InAlAs, and InGaAs/InAlAs Heterostructures at 300–500°C* »  
Oxidation of Metals, Vol. **57**, Nos. 5/6 (2002)

16. **M. Procop**

« *XPS data for sputter-cleaned  $In_{0.53}Ga_{0.47}As$ , GaAs, and InAs surfaces* »  
Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, **59** (1992)

17. **B. Brennan and G. Hughes**

« *Identification and thermal stability of the native oxides on InGaAs using synchrotron radiation based photoemission* »  
Journal of Applied Physics **108**, 053516 (2010)

18. **C.L. Hinkle, E.M. Vogel, P.D. Ye, and R.M. Wallace**

« *Interfacial chemistry of oxides on InGaAs and implications for MOSFET applications* »  
Solid State and Materials Science (**15**), 188-207 (2011)

19. **C.W. Wilsem**

« *Chemical composition and formation of thermal and anodic oxide/III-V compound semiconductor interfaces* »  
J. Vac. Sci. Technol. 19 (**3**), (1981)

20. **J. Cazaux**

« *Spectroscopie Auger : principes et performances en sonde fixe* »  
Techniques de l'ingénieur P2620 V3 (2007)

21. **J. Cazaux**

« *Spectroscopie Auger : Imagerie et profil en z. Applications* »  
Techniques de l'ingénieur P2621 V2 (2007)

22. **S. Valeri, A. Di Bona, E. Engeli, S. Bordiga, and A. Piccirillo**

« *Auger electron spectroscopy study of cleaved and sputter-etched InGaAs surfaces* »  
Thin Solid Films, 197, 179-186 (1991)

23. **J. Ziegler, J. Biersack, and U. Littmark.**

« *The Stopping and Range of Ions in Solids* »  
Pergamon, 1985

24. **W. Eckstein and H. M. Urbassek.**

« *Computer Simulation of the Sputtering Process* », pages 21–31.  
Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2007.

# *Chapitre III*

## *Développement de procédés de gravure en plasmas halogénés à température ambiante*

---

Ce chapitre est consacré à la gravure plasma de l'InGaAs dans un réacteur ICP équipé d'un porte-substrat dont la température ne dépasse pas 55°C. D'après la littérature, les procédés de gravure de l'InGaAs développés dans cette gamme de température utilisent des plasmas à base de méthane/hydrogène qui permettent la formation de produits de gravure volatils avec l'indium<sup>1-6</sup>. Ces gaz n'étant pas disponibles dans le réacteur utilisé, nous avons décidé d'évaluer le potentiel des chimies halogénées de type Cl<sub>2</sub>, BCl<sub>3</sub> et HBr pour graver l'InGaAs à température ambiante. Les résultats sont comparés à une gravure en plasma inerte d'argon où seuls les ions ont un rôle dans les mécanismes de gravure.

Dans une première section, l'impact de ces quatre chimies de plasma sur des films minces d'InGaAs sera évalué en termes de vitesses de gravure et de modification de la surface (composition chimique et rugosité). Dans une seconde section, le transfert des motifs de lithographie dans la couche d'InGaAs avec ces différents plasmas sera étudié. Une troisième section sera ensuite dédiée à l'anisotropie des motifs et aux mécanismes générant la présence de flancs pentus. Enfin, l'analyse des dommages générés par la gravure plasma sur les flancs des motifs d'InGaAs sera effectuée dans une dernière section.

### III.1. Protocole expérimental

Pour cette étude, nous avons fait le choix de travailler avec des substrats SiO<sub>2</sub> 200 mm sur lesquels sont disposés deux échantillons d'InGaAs (Figure III.1) :

- Un morceau présentant une épaisseur d'InGaAs de 50 nm sans motif de lithographie (i.e. blanket) afin de réaliser des gravures partielles pour effectuer des mesures ellipsométriques, des analyses XPS et des mesures AFM.
- Un morceau présentant une épaisseur d'InGaAs de 30 nm avec les motifs HSQ définis par lithographie par faisceau d'ions qui sert pour des observations MEB et MET.

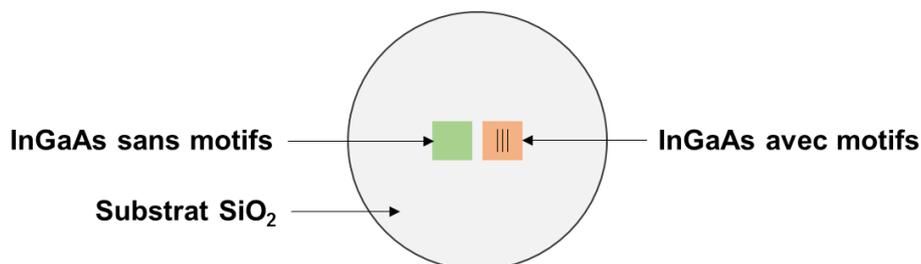


Figure III.1 – Représentation schématique du protocole expérimental mis en œuvre

Les interactions entre le plasma et les surfaces avec lesquelles il est en contact peuvent se résumer à trois types de réactions : les recombinaisons, le « collage » d'espèces réactives, et la gravure. Au sein du réacteur, puisque la surface des parois est très importante par rapport à la surface du substrat, la composition chimique du plasma va alors être fortement influencée par la nature des parois. Un protocole de nettoyage et de conditionnement du réacteur est donc systématiquement réalisé pour chaque gravure afin d'avoir des conditions de parois identiques et favoriser ainsi la reproductibilité des procédés. La réalisation d'un procédé de gravure au sein du réacteur à température ambiante est alors composée de l'enchaînement de six étapes :

- Nettoyage du réacteur avec un plasma SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> sans bias sur un substrat SiO<sub>2</sub> pendant 1 min
- Conditionnement des parois avec un plasma identique à celui utilisé pour le procédé de gravure sur substrat SiO<sub>2</sub> pendant 1 min
- Réalisation du procédé de gravure sur l'échantillon d'InGaAs collé sur substrat SiO<sub>2</sub>
- Nettoyage du réacteur avec un plasma Cl<sub>2</sub> sans bias sur substrat Si pendant 1 min
- Nettoyage du réacteur avec un plasma HBr sans bias sur substrat Si pendant 2 min
- Nettoyage du réacteur avec un plasma SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> sans bias sur substrat SiO<sub>2</sub> pendant 1 min

## III.2 Gravure de films minces d'InGaAs en chimies halogénées

Cette partie est dédiée à l'évaluation des quatre chimies disponibles dans le réacteur plasma pour la gravure de surfaces d'InGaAs. La comparaison porte sur les vitesses de gravure, les sélectivités avec le substrat SiO<sub>2</sub>, la composition chimique ainsi que la rugosité de la surface de l'InGaAs. Tous les procédés ont été réalisés dans les mêmes conditions de plasma, avec un débit de gaz de 100 sccm, une puissance source de 500 W, une puissance de polarisation de 100 W, une pression de 5 mTorr et une température de substrat de 55°C.

### III.2.1 Vitesses de gravure et sélectivités

Les vitesses de gravure de l'InGaAs pour les quatre plasmas étudiés sont présentées sur la figure III.2.a. En argon pur, la consommation du matériau est uniquement due à l'action de la pulvérisation ce qui engendre une vitesse de gravure relativement faible (10 nm/min). L'utilisation d'un gaz chimiquement réactif permet d'augmenter les vitesses de gravure aux alentours de 60 nm/min mais nous pouvons constater qu'il n'y a pas de différences significatives entre les trois plasmas halogénés. L'action des quatre chimies sur la vitesse de gravure du substrat SiO<sub>2</sub> et donc sur la sélectivité entre celui-ci et l'InGaAs est visible sur la figure III.2. Comme précédemment, la vitesse de gravure du SiO<sub>2</sub> en argon pur est relativement faible et du même ordre de grandeur que celle de l'InGaAs, ce qui n'entraîne pas une grande sélectivité. La sélectivité la plus faible est cependant obtenue avec un plasma BCl<sub>3</sub> car cette chimie est plus efficace que les autres halogènes pour graver les oxydes<sup>7</sup> et la gravure du substrat est donc plus rapide. La meilleure sélectivité est finalement obtenue avec un plasma HBr.

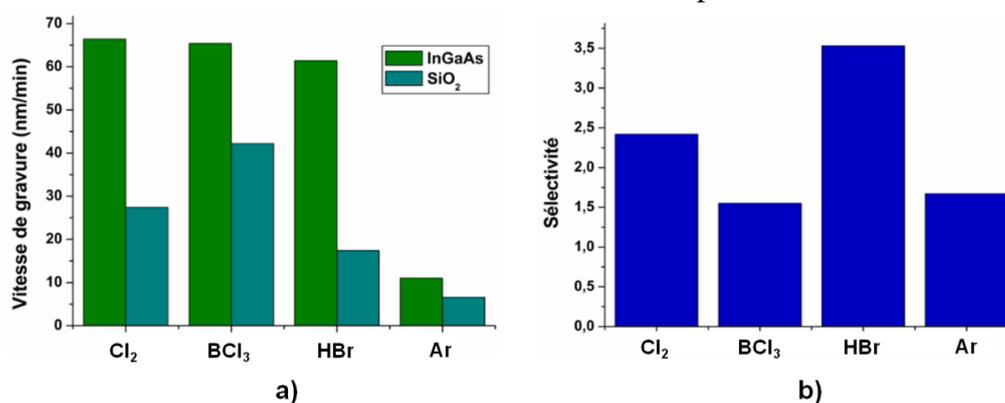


Figure III.2 – Vitesses de gravure de l'InGaAs et du substrat SiO<sub>2</sub> (a) et sélectivité entre l'InGaAs et le SiO<sub>2</sub> (b) après exposition aux différents plasmas de gravure

### III.2.2 Composition chimique de surface

La composition chimique des surfaces d'InGaAs exposées aux différents plasmas ainsi que celle d'une référence avant gravure est présentée sur la figure III.3. Le détail des liaisons des éléments de l'InGaAs et de ceux de la couche réactive est respectivement visible dans les tableaux III.1 et III.2. Enfin, les proportions relatives des constituants de l'InGaAs suite aux différents procédés plasma sont données dans le tableau III.3. Les analyses XPS ont toutes été effectuées de manière in-situ dans l'XPS 200 mm avec la source twin. Les spectres XPS des éléments détectés suite aux gravures en plasma de  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{BCl}_3$  et  $\text{HBr}$  sont fournis en annexe.

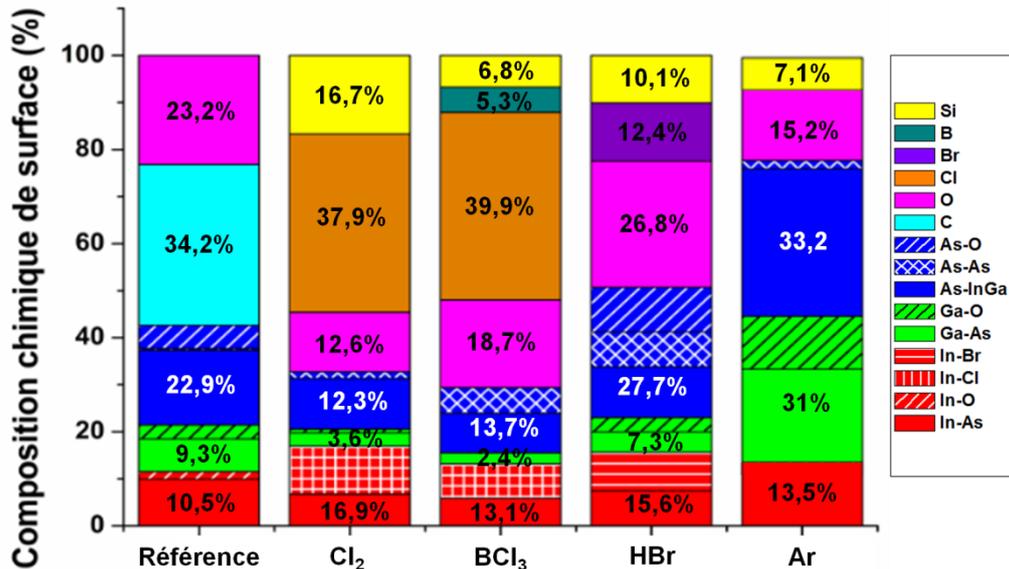


Figure III.3 – Composition chimique des surfaces d'InGaAs après exposition aux différents plasmas de gravure

Quelle que soit la chimie utilisée, des quantités non négligeables de silicium et d'oxygène sont détectées sur les surfaces d'InGaAs et proviennent de la gravure du substrat  $\text{SiO}_2$ . Les produits de gravure peu volatils de type  $\text{SiO}_x$  sont éjectés dans la phase gazeuse, puis dissociés ou ionisés et interagissent ensuite avec le substrat d'InGaAs. En plasma de chlore, il y a peu d'oxygène détecté et le silicium est présent sous la forme de produits  $\text{SiCl}_2$ , mis en évidence par la présence d'un pic  $\text{Cl}2p_{3/2}$  à 199,2 eV<sup>8</sup> et d'un pic  $\text{Si}2p_{3/2}$  à 101,5 eV<sup>9</sup>. En plasma de  $\text{BCl}_3$ , le silicium est toujours présent sous une forme de produits  $\text{SiCl}_2$  mais aussi sous une forme oxydée, avec la présence d'une contribution  $\text{Si}2p_{3/2}$  à 103,5 eV<sup>9</sup>. La couche réactive contient également du bore avec la présence d'un pic  $\text{B}1s$  vers 192,7 eV que nous attribuons à des composés  $\text{BOCl}$ <sup>10</sup>. En plasma d' $\text{HBr}$ , le pic de silicium à 102 eV traduit la présence de liaisons  $\text{SiOBr}$ <sup>11</sup>. Une quantité d'oxygène plus importante est présente à la surface de l'InGaAs dans cette chimie de plasma. La déconvolution des pics de  $\text{Ga}3p_{3/2}$  et d' $\text{As}3d_{5/2}$  montre effectivement la formation de liaisons  $\text{As-O}$  avec la présence d'un pic à 44,5 eV et de  $\text{Ga-O}$  avec un pic à 106,9 eV. Nous n'avons pas mis en évidence de liaisons  $\text{In-O}$ . Enfin, en plasma d'argon, le silicium est uniquement présent sous une forme oxydée avec un pic à 102,9 eV. Cette contamination en silicium et en oxygène de la surface de l'InGaAs est bien plus prononcée avec la chimie  $\text{HBr}$ , notamment en quantité d'oxygène détectée, ce qui pourrait expliquer les vitesses de gravure de l'InGaAs légèrement plus faibles avec ce plasma.

Concernant l'environnement chimique des éléments III-V suite à leur exposition au plasma, après une chimie chloré  $\text{BCl}_3$  ou  $\text{Cl}_2$ , l'indium est le seul élément présentant une contribution qui peut être attribuée à des liaisons avec le chlore avec un pic  $\text{In}3d_{3/2}$  vers 453,8 eV<sup>12</sup>. Cet environnement chimique est confirmé par la présence d'un pic  $\text{Cl}2p_{3/2}$  à 198,4eV qui peut effectivement être attribué à des liaisons  $\text{Cl-In}$ <sup>12</sup>. Le ratio  $\text{Cl-In/In-Cl}$  est de 2 pour les deux chimies chlorées suggérant ainsi un environnement de type  $\text{InCl}_2$ . Les pics d'arsenic ( $\text{As}3d_{5/2}$ ) et de gallium ( $\text{Ga}3p_{3/2}$ ) ne présentent en revanche aucune composante pouvant être attribuée à des liaisons avec le chlore. Cela est cohérent avec le fait que les produits de gravure  $\text{InCl}_x$  ne sont pas volatils à température ambiante contrairement aux produits  $\text{AsCl}_x$  et  $\text{GaCl}_x$ <sup>13</sup>. En plasma de  $\text{Cl}_2$ , l'environnement chimique du gallium et de l'arsenic est très peu perturbé comparé au substrat de référence. En revanche, la surface est fortement dégradée comme nous pouvons le constater sur le tableau III.3. Le plasma de  $\text{Cl}_2$  provoque un très fort appauvrissement en gallium en surface et dans une moindre mesure en arsenic. Ce qui est aussi cohérent avec la volatilité respective des produits de gravure  $\text{GaCl}_x$ ,  $\text{AsCl}_x$  et  $\text{InCl}_x$  à des températures de 55°C. En plasma de  $\text{BCl}_3$ , une quantité similaire de liaisons  $\text{InCl}$  par rapport au plasma de  $\text{Cl}_2$  est détectée et le gallium est présent uniquement sous sa forme  $\text{GaAs}$  avec une contribution à 105,2 eV. En revanche, une nouvelle contribution à 41,8 eV apparaît sur le spectre de l' $\text{As}3d_{5/2}$  qui est attribué à des liaisons  $\text{As-As}$ <sup>14</sup>. La surface est encore plus appauvrie en gallium que dans le cas du plasma  $\text{Cl}_2$ . Le clivage des liaisons  $\text{As-Ga}$  plus important dans le cas  $\text{BCl}_3$  peut ainsi favoriser la recombinaison de l'arsenic sous sa forme métallique.

Après une gravure en plasma  $\text{HBr}$ , le pic  $\text{In}3d_{3/2}$  présente une contribution vers 453,5 eV que nous attribuons à des liaisons avec le brome<sup>7</sup> et ce dernier présente un pic  $\text{Br}3d_5$  vers 69 eV que nous attribuons alors de manière indifférenciée aux liaisons avec l'indium<sup>12</sup> et le silicium (composés  $\text{SiOBr}$  évoqués précédemment). Comme dans le cas des gravures en plasma chloré, les pics d'arsenic et de gallium n'ont pas de contributions qui pourraient être attribuées à des liaisons avec le brome. En revanche, ils présentent tous deux des contributions oxydes visibles à 106,9 eV pour le gallium et à 44,5 eV pour l'arsenic. Des liaisons  $\text{As-As}$  sont également visibles sur le pic  $\text{As}3d_{5/2}$  avec une contribution vers 41,8 eV. Suite à une gravure en plasma  $\text{HBr}$ , la surface de l' $\text{InGaAs}$  n'est que légèrement dégradée. Elle présente un léger appauvrissement en gallium et un faible enrichissement en indium et en arsenic. Les plus faibles vitesses de gravure obtenues en plasma  $\text{HBr}$  peuvent être expliquées par une oxydation du gallium et de l'arsenic qui freine la gravure de ces derniers par le brome.

Enfin, après une gravure en plasma d'argon, le pic de gallium présente une contribution oxyde et des liaisons  $\text{As-As}$  sont identifiables sur le pic d'arsenic. Le tableau III.3 indique que le ratio  $\text{In/(In+Ga)}$  est considérablement diminué par rapport à la surface de référence, traduisant le fait que l'indium est pulvérisé préférentiellement par rapport au gallium. De plus, le ratio  $\text{(In+Ga)/As}$  est fortement augmenté traduisant également une pulvérisation importante de l'arsenic. Ces observations sont en parfait accord avec des simulations SRIM (cf. tableau III.4) qui montrent effectivement que l'arsenic et l'indium sont pulvérisés préférentiellement par rapport au gallium.

Du point de vue des analyses XPS et des quantifications chimiques, le plasma HBr est celui qui préserve au mieux la surface de l'InGaAs et qui amoindrit la couche réactive présente en surface.

		In3d <sub>3/2</sub>				Ga3p <sub>3/2</sub>		As3d <sub>5/2</sub>		
		In-As	In-O	In-Cl	In-Br	Ga-As	Ga-O	As-InGa	As-As	As-O
<b>Position (eV)</b>		452,3	453,2	453,6	453,5	105,2	106,9	41,1	41,8	44,5
<b>Ref</b>	<b>%</b>	9,39	1,13			6,63	2,67	16,41	0,97	5,48
<b>Cl<sub>2</sub></b>	<b>%</b>	6,71		10,21		2,81	0,81	10,77	1,45	
<b>BCl<sub>3</sub></b>	<b>%</b>	5,83		7,31		2,39		8,42	5,38	
<b>HBr</b>	<b>%</b>	7,44			8,17	4,34	3,03	10,8	7,43	9,48
<b>Ar</b>	<b>%</b>	11,59	1,89			19,78	11,22	31,27	1,93	

Tableau III.1 – Position et quantification des pics de déconvolution des spectres In3d<sub>3/2</sub>, Ga3p<sub>3/2</sub> et As3d<sub>5/2</sub>

		Cl2p <sub>3/2</sub>		B1s	Br3d <sub>5/2</sub>	Si2p		
		Cl-In	Cl-Si	B-O	Br	Si-Cl	Si-Br	Si-O
<b>Position (eV)</b>		198,4	199,2	192,7	69	101,5	102	103,5
<b>Cl<sub>2</sub></b>	<b>%</b>	21,96	15,94			16,71		
<b>BCl<sub>3</sub></b>	<b>%</b>	16,26	23,61	5,33		2,89		3,91
<b>HBr</b>	<b>%</b>				12,38		10,06	
<b>Ar</b>	<b>%</b>							7,08

Tableau III.2 – Position et quantification des pics de déconvolution des spectres Cl2p<sub>3/2</sub>, B1s, Br3d<sub>5/2</sub> et Si2p

Stœchiométrie	Référence	Cl <sub>2</sub>	BCl <sub>3</sub>	HBr	Ar
[In]/[In+Ga]	0,56	0,82	0,85	0,68	0,3
[In+Ga]/[As]	0,86	1,67	1,13	0,83	1,35

Tableau III.3 – Proportions relative des éléments de l'InGaAs issues des analyses XPS

	Atomes / ion	eV / atome
<b>In</b>	0,33	17,33
<b>Ga</b>	0,26	19,24
<b>As</b>	1,32	10,67

Tableau III.4 – Rendements de pulvérisation des composants de l'InGaAs soumis à un bombardement d'ions Ar possédant une énergie de 200 eV, calculés avec le logiciel SRIM

### III.2.3 Rugosité de surface

Les images AFM (1x1 μm) des surfaces d'InGaAs exposées aux différents plasmas ainsi qu'une référence après épitaxie et les valeurs de la rugosité issues de ces images sont présentées sur la figure III.4. La surface d'InGaAs épitaxiée sur substrat InP est relativement lisse, sa rugosité initiale est de 0,135 nm et la présence de marches atomiques est visible.

Après une gravure en argon, la rugosité de surface est très peu dégradée ce qui peut être le résultat de l'absence de mécanisme de gravure chimique. Il faut cependant noter que la rugosité de surface a tendance à augmenter avec la profondeur gravée, qui n'est que de 11 nm ici contre environ 30 nm pour les chimies halogénées.

Après une gravure à base de chlore, la rugosité RMS de surface s'établit à 0,36 nm pour le plasma de  $\text{BCl}_3$  et à 0,64 nm pour le plasma de  $\text{Cl}_2$ . Sur les images AFM, nous pouvons observer la présence de trous en surface de l'InGaAs (zones noires), et ce phénomène est amplifié en plasma de  $\text{Cl}_2$ . Nous avons vu dans la partie précédente que ces chimies gravaient préférentiellement le gallium, formaient des composés  $\text{InCl}_x$  non volatils et engendraient une présence non négligeable de liaisons As-As en surface. La rugosité observée ici peut alors être le résultat d'un micro-masking engendré par cette différence de gravure entre les composants de l'InGaAs et la présence des  $\text{InCl}_x$  et liaisons As-As. La différence de gravure entre l'indium, le gallium et l'arsenic est plus prononcée après une gravure en  $\text{Cl}_2$  qu'en  $\text{BCl}_3$ , ce qui peut expliquer la forte rugosité suite au plasma  $\text{Cl}_2$ .

Après un plasma HBr, la rugosité est fortement dégradée et sa valeur moyenne est de 5,86 nm. Comme dans le cas des gravures en plasma chloré, nous avons vu dans la partie précédente que le plasma HBr gravait préférentiellement le gallium, formait des composés  $\text{InBr}_x$  non volatils et engendrait une grande quantité de liaisons As-As et As-O. Nous pensons que la forte rugosité est aussi due à un micro-masking, plus prononcé, engendré par la différence de gravure des composants de l'InGaAs du fait de la formation de liaisons In-Br As-As et As-O.

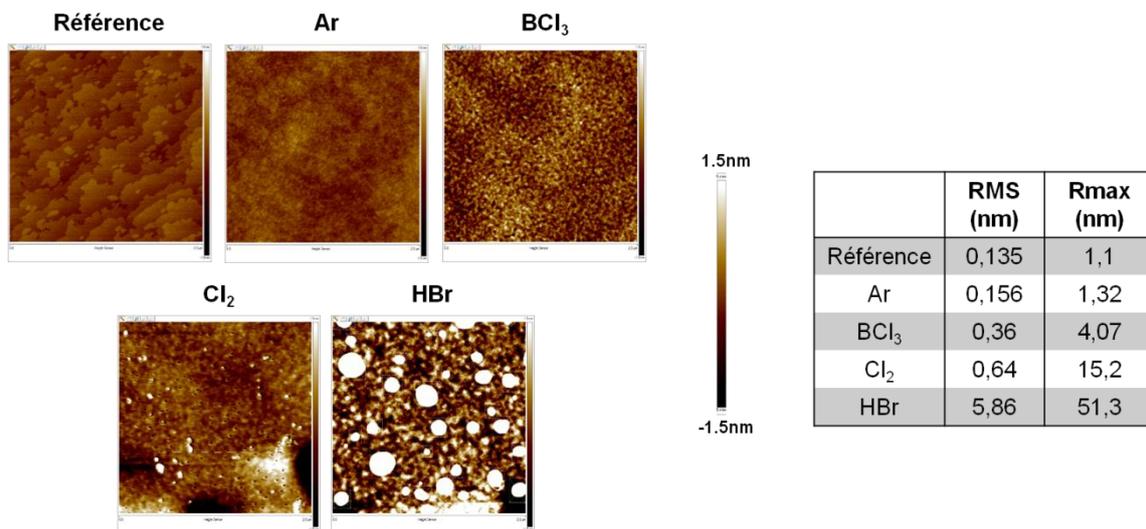


Figure III.4 – Rugosité des surfaces d'InGaAs après exposition aux différents plasmas de gravure

### III.2.4 Conclusion

Sous l'action de la seule pulvérisation physique en plasma d'argon, la gravure de l'InGaAs s'effectue avec des vitesses relativement lentes et avec une perte préférentielle de l'indium et de l'arsenic, conformément aux simulations SRIM, mais la rugosité de surface est préservée. Ces études préliminaires nous ont alors montré que l'action chimique apportée par les chimies halogénées permettait de graver des films minces d'InGaAs (épaisseur inférieure à 50nm) avec des vitesses de gravure raisonnables, et des sélectivités vis-à-vis du substrat  $\text{SiO}_2$  satisfaisantes. Les chimies chlorées conduisent à une dégradation de la surface de l'InGaAs en

provoquant un fort enrichissement en indium dû à la non-volatilité des produits de gravure et à la formation de liaisons As-As. Cela engendre alors des phénomènes de micro-masking qui provoquent une hausse de la rugosité de surface.

### III.3 Transfert des motifs

Cette partie est dédiée à l'application des quatre chimies précédentes au transfert des motifs HSQ dans la couche d'InGaAs afin d'étudier leur impact sur la géométrie des structures. Les conditions plasma utilisées sont identiques à celles de la partie précédente.

#### III.3.1 Profils des motifs

Lors de l'observation MEB des motifs gravés, nous avons pu constater la présence d'une couche épaisse au pied de ces derniers, formant une sorte de voile sur les flancs (cf. figure III.5). Cela empêche alors une bonne visualisation des motifs d'InGaAs avec le MEB. Nous avons donc opté pour une autre technique de caractérisation en réalisant des observations MET.

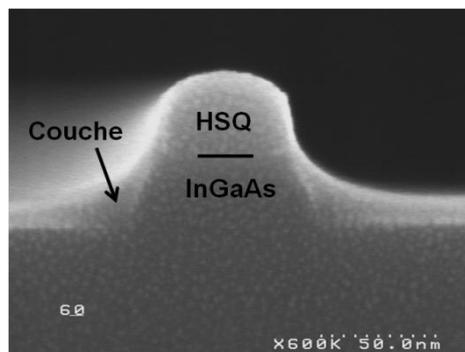


Figure III.5 – Image MEB d'un motif d'InGaAs après gravure en plasma  $\text{Cl}_2$

La figure III.6 présente ainsi les images MET des motifs d'InGaAs gravés avec les différentes chimies. Avec l'utilisation d'un plasma halogéné, nous pouvons remarquer la présence d'un voile (dont l'analyse sera effectuée dans la section suivante) qui englobe le motif d'InGaAs et qui apparaît être bien moins important avec une chimie  $\text{BCl}_3$ . Le voile devient également plus fin à mesure qu'il s'éloigne des motifs et disparaît complètement en zone ouverte. Malgré ce voile relativement épais et dont l'épaisseur fluctue selon la chimie utilisée, nous observons que le motif d'InGaAs a tout de même été gravé. Les sélectivités de gravure avec le masque HSQ sont relativement similaires pour les chimies halogénées (entre 2,5 et 3) et meilleures qu'avec le plasma d'Ar qui conduit à un facettage du masque.

Les profils d'InGaAs obtenus en plasma de  $\text{BCl}_3$  et d'argon présentent une pente de  $52^\circ$  et  $67^\circ$  respectivement. Dans les cas des plasmas  $\text{Cl}_2$  et HBr, nous pouvons observer une gravure latérale plus prononcée sous le masque et plus importante dans le cas du plasma HBr. La présence de cette attaque latérale en  $\text{Cl}_2$  et HBr est plutôt surprenante puisque d'après la littérature, la gravure de l'InGaAs en chimie halogénée à température ambiante est fortement dépendante du bombardement ionique et limitée par la désorption des produits  $\text{InCl}_x$ <sup>15</sup> (ou  $\text{InBr}_x$ <sup>16</sup>) et ne devrait donc pas conduire à une attaque chimique isotrope. L'obtention de profils

pentus après gravure est généralement expliquée par deux principaux mécanismes : soit une érosion latérale du masque en cours de procédé (ce qui n'est pas le cas dans notre étude) ou soit par la formation de couches de passivation sur les flancs des motifs. Quand la passivation est formée à partir de redépôt de produits provenant de la phase gazeuse, il a été démontré que la pente du motif est directement liée à l'épaisseur de la couche de passivation<sup>17</sup>. D'après les images MET, il paraît évident que le dépôt provient de la phase gazeuse mais il semble cependant impossible que les profils pentus observés soient expliqués par ce dernier et il s'avère même surprenant qu'il y ait pu avoir une gravure au travers de ces dépôts.

Afin de comprendre les mécanismes intervenant lors de la gravure de l'InGaAs en plasma halogéné à température ambiante, nous avons alors cherché à déterminer la nature et l'origine de ces dépôts.

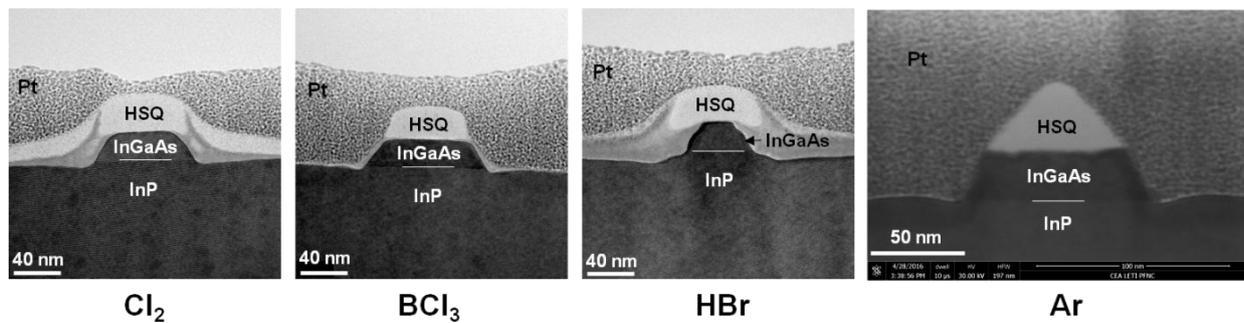


Figure III.6 – Images MET des motifs d'InGaAs après gravure plasma

### III.3.2 Analyse chimique des voiles

D'épaisses couches formant des voiles sur les flancs des motifs sont visibles pour toutes les chimies halogénées (figure III.6). Deux couches sont distinctes, une supérieure d'aspect gris clair (notée voile 1) et une inférieure d'apparence gris foncé (notée voile 2). Ces couches sont plus ou moins importantes selon les chimies de gravure. Des analyses EDX effectuées au sein du MET ont alors été réalisées sur les motifs afin de connaître la nature chimique de ces couches.

La figure III.7 présente l'analyse EDX d'un motif d'InGaAs gravé en plasma  $\text{Cl}_2$ . Nous avons choisi de ne montrer que l'analyse EDX pour cette chimie car elle engendre la présence des deux couches dans des proportions similaires. La couche inférieure, d'épaisseur estimée entre 20 et 25 nm apparaît être composée principalement d'indium, de phosphore (qui provient d'une sur-gravure dans l'InP sous-jacent, mais la présence des voiles n'est pas due à cette sur-gravure), de chlore et d'oxygène. Quelques traces d'arsenic et de gallium sont également visibles. Cette couche correspondrait alors aux produits de gravure non désorbés de l'InGaAs formés avec le chlore et qui ont été oxydés après remise à l'air. La couche supérieure dont l'épaisseur est d'environ 15 nm est uniquement composée de silicium et d'oxygène et peut alors provenir d'un dépôt des produits de gravure du substrat  $\text{SiO}_2$ .

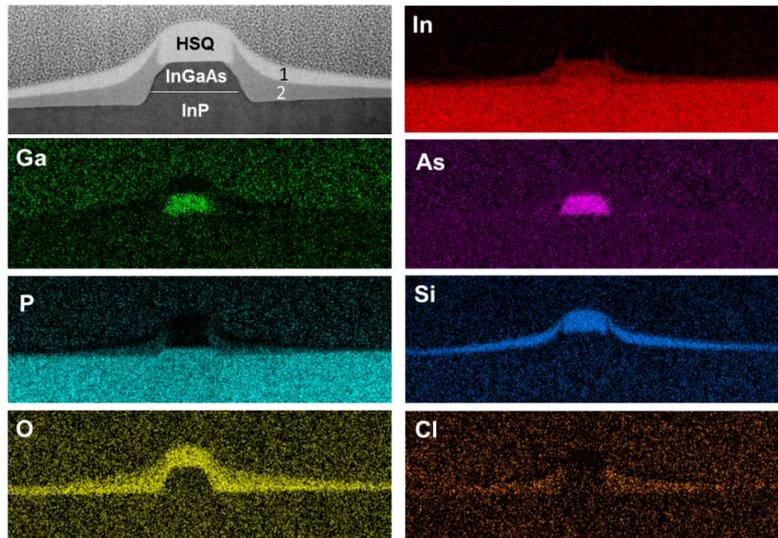


Figure III.7 – Analyse EDX du motif d'InGaAs gravé en plasma de chlore

La gravure en plasma HBr fournit une analyse EDX similaire à celle du plasma  $\text{Cl}_2$ , à la différence près qu'il n'y a aucune trace de brome détecté. Une importante couche inférieure (voile 2) est présente et les analyses EDX indiquent qu'elle est composée d'indium et d'oxygène. Une couche supérieure très fine (environ 5 nm) composée uniquement de silicium et d'oxygène est aussi présente.

Enfin, dans le cas d'une gravure plasma en  $\text{BCl}_3$ , le voile 1 composé de  $\text{SiO}_2$  n'est pas détecté. Seule une fine couche réactive composée d'indium, et d'oxygène est présente en surface de l'InGaAs. Des traces de chlore, d'arsenic et de gallium sont suspectées dans cette couche réactive mais leur détection reste dans le bruit de la mesure et nous ne pouvons pas affirmer leur présence avec certitude.

Il est très surprenant du point de vue des mécanismes de formation de dépôt qu'une couche de produits de gravure du  $\text{SiO}_2$ , correspondant au voile 1, se forme sur une couche de produits de gravure de l'InGaAs, correspondant au voile 2, alors que les deux matériaux sont consommés simultanément. Nous pensons ainsi que cette séparation en deux couches de natures chimiques bien distinctes n'est pas réelle. Une hypothèse avancée, mais non vérifiée, est que l'analyse MET/EDX pourrait avoir altéré la distribution des éléments présents au sein des deux couches. Le faisceau d'électrons entraîne en effet un échauffement de l'échantillon et si la chaleur n'arrive plus à être dissipée dans le substrat, cela peut provoquer la fusion du matériau et une démixtion du dépôt aurait lieu, les produits de gravure de l'InGaAs (plus lourds) se retrouveraient au pied des motifs tandis que les produits de gravure du  $\text{SiO}_2$  (plus légers) resteraient en surface. Nous avons d'ailleurs souvent constaté une déformation du masque HSQ pour des tensions d'accélération supérieure à 200 kV où il semble s'aplatir et couler le long des motifs d'InGaAs (comme par exemple sur la figure III.6 lors du plasma HBr). Il est cependant difficile de vérifier cette hypothèse car il est impossible de connaître la température de l'échantillon lors des analyses MET et nous ne connaissons pas non plus la nature exacte du dépôt afin de connaître sa température de fusion. Ces analyses nous indiquent tout de même qu'un voile composé d'un mélange de produits de gravure du  $\text{SiO}_2$  et de l'InGaAs se forme autour des motifs au cours de la gravure. Ce voile est particulièrement riche en  $\text{SiO}_x$  dans le cas

d'une gravure en  $\text{Cl}_2$  tandis qu'il n'y a pas de silicium détecté dans la très fine couche formée après le plasma  $\text{BCl}_3$ .

Le retrait de ces voiles a été réalisé dans un bain HF concentré à 49% pendant deux minutes. Ce nettoyage très agressif ne consomme pas l'InGaAs cristallin non oxydé et ne provoque ainsi aucune dégradation des motifs comme cela est visible sur la figure III.8. Ce bain HF permet également de retirer le masque HSQ. Seul le motif d'InGaAs gravé en  $\text{BCl}_3$  apparaît finalement propre et la fine couche a été complètement retirée par le HF. En revanche, pour les chimies  $\text{Cl}_2$  et HBr, la présence du voile sur les motifs d'InGaAs est toujours visible. Sa composition chimique est identique pour les deux plasmas et est constituée uniquement de silicium et d'oxygène. La figure III.9 présente pour exemple l'analyse EDX de cette couche pour le plasma  $\text{Cl}_2$ . Le bain HF a donc entièrement retiré les produits de gravure oxydés de l'InGaAs mais n'a pas été efficace pour nettoyer les produits de gravure du substrat  $\text{SiO}_2$ . Ce résultat est surprenant car le HF est connu pour consommer efficacement le silicium oxydé surtout avec une telle concentration. Il est alors possible que le voile supérieur soit constitué uniquement de silicium et que la présence d'oxygène sur les analyses EDX ne soit exclusivement due qu'au fait que l'échantillon, remis à l'air entre l'amincissement et l'observation MET, possède une épaisseur très fine et s'oxyde très facilement. L'hypothèse que ce voile supérieur ne soit composé que de silicium rejoint les observations XPS (cf. figure III.3 et tableau III.2) où, après une gravure en  $\text{Cl}_2$  ou en HBr nous pouvions constater que le silicium présent dans la couche réactive n'était pas oxydé mais sous forme de composés  $\text{SiCl}_x$  ou  $\text{SiBr}_x$ .

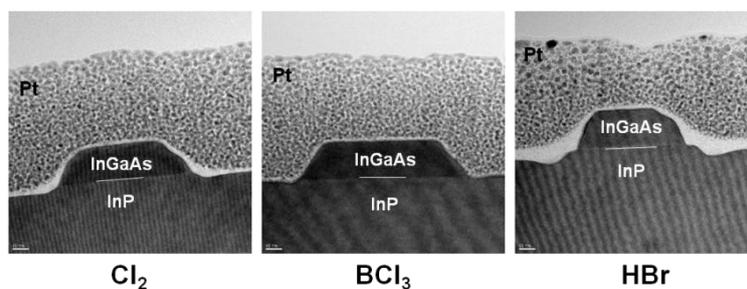


Figure III.8 – Images MET des motifs d'InGaAs après gravure et nettoyage humide en HF

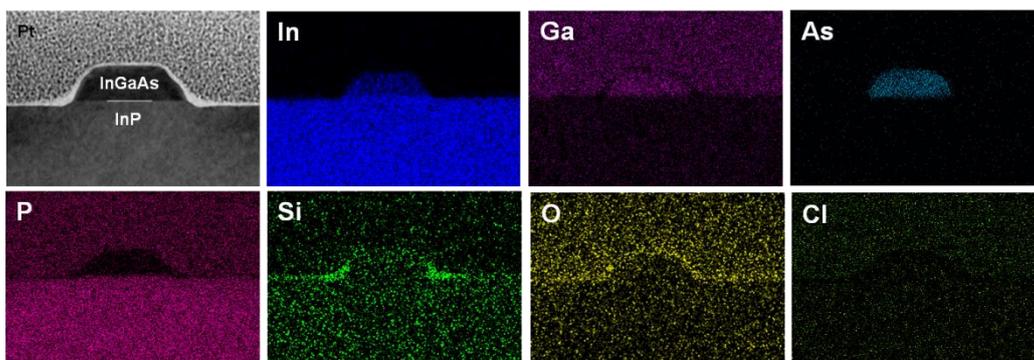


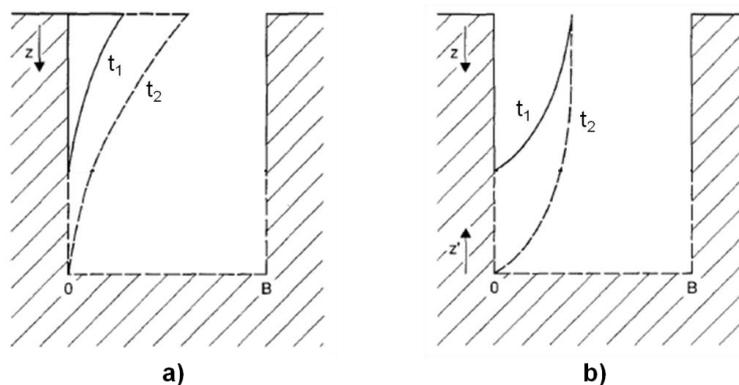
Figure III.9 – Analyse EDX du motif d'InGaAs gravé en  $\text{Cl}_2$  après nettoyage humide en HF

### III.3.3 Facteurs impactant la formation des voiles

Comme évoqué précédemment, le voile n'est présent qu'à proximité des motifs tandis qu'en zone ouverte, seule une fine couche réactive à travers laquelle se déroule la gravure de l'InGaAs est visible. Il existe deux différences majeures entre la zone de gravure ouverte et la zone à proximité immédiate des flancs des motifs :

- Le ratio entre le flux de neutres et le flux d'ions est plus faible en pied de motif qu'en zone ouverte
- Les flancs des motifs peuvent accumuler des produits de gravure non volatils issus soit d'espèces neutres provenant de la phase gazeuse ou soit d'espèces pulvérisées depuis le fond de gravure et qui viennent se coller sur les flancs.

Lorsque le dépôt provient d'espèces issues de la phase gazeuse, ce dernier est fortement influencé par le rapport d'aspect des structures<sup>17</sup> car la quantité d'espèces atteignant le flanc des motifs dépend de l'angle de collection solide des espèces au point considéré. Pour un motif donné, la couche est alors plus épaisse au sommet qu'au pied, car cette partie de la structure a été exposée plus longtemps au plasma et son angle de collection y est plus important. En conséquence l'épaisseur de la couche de passivation décroît graduellement à partir du sommet du motif et présente une forme triangulaire (figure III.10.a). En revanche, lorsque le dépôt provient d'espèces issues de la pulvérisation du fond de gravure, l'épaisseur de la couche de passivation atteint rapidement une valeur de saturation<sup>18</sup>. La couche reste donc fine même lorsque le taux de dépôt au pied des motifs est important et même pour des temps de procédés élevés. La couche est certes plus épaisse au sommet de la grille mais conserve, malgré tout, une épaisseur assez uniforme le long du flanc des motifs (figure III.10.b).



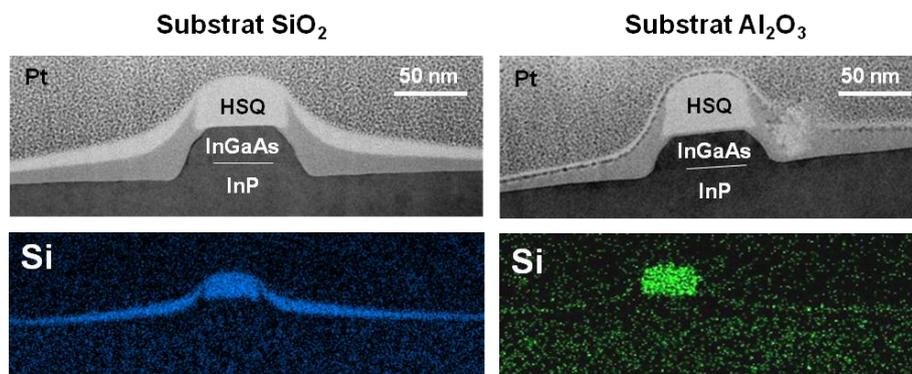
**Figure III.10 – Evolution de l'épaisseur des couches de passivation selon la hauteur du motif et le temps du procédé de gravure lorsque les espèces sont issues de la phase gazeuse (a) ou de la pulvérisation du fond de gravure (b) (issue de Hübner<sup>18</sup>)**

Ces mécanismes de formation de dépôts sur les flancs engendrent tous deux des couches plus épaisses au sommet des motifs qu'à leur pied, ce qui n'est pas le cas de ceux obtenus dans cette étude avec les chimies halogénées. La formation des voiles ne semble ainsi pas provenir de l'un des ces deux mécanismes. Nous pensons alors qu'il s'agit plutôt d'une gravure moins efficace de la couche réactive au pied des motifs du fait d'un manque de flux de neutre. Dans la

suite de cette section, nous tenterons alors d'identifier les principaux facteurs qui influencent la formation de ces voiles afin d'en comprendre les mécanismes.

### III.3.3.1 Substrat et conditionnement du réacteur

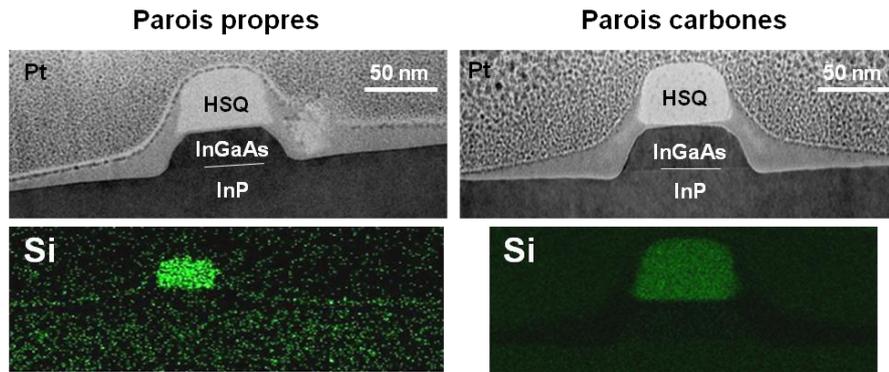
Afin de vérifier que la couche supérieure composée de silicium et d'oxygène est bien due à un dépôt des produits de gravure du substrat  $\text{SiO}_2$  nous avons remplacé ce dernier par un substrat  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Lors du procédé de gravure en plasma  $\text{Cl}_2$ , le substrat  $\text{SiO}_2$  est consommé sur 10 nm ce qui représente des débits de 0,16 sccm de Si et 0,33 sccm d'oxygène relâchés dans la phase gazeuse. Le substrat  $\text{Al}_2\text{O}_3$  n'est en revanche consommé que de 0,5 nm ce qui ne représente que 0,01 sccm d'aluminium et 0,015 sccm d'oxygène relâchés dans la phase gazeuse. L'utilisation du substrat  $\text{Al}_2\text{O}_3$  permet alors également de limiter fortement l'apport d'espèces de ce dernier dans la phase gazeuse. Sur la figure III.11, nous pouvons constater qu'en utilisant un substrat  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , la couche supérieure est fortement réduite mais n'est pas complètement supprimée et possède une épaisseur d'environ 3 nm. L'analyse EDX révèle qu'elle est toujours composée uniquement de silicium et d'oxygène. Il convient de noter que le profil du motif d'InGaAs ainsi que l'épaisseur et la nature chimique de la couche inférieure (voile 2) sont similaires dans les deux cas et ne dépendent donc pas du substrat utilisé.



**Figure III.11 – Influence du substrat sur la formation des voiles supérieur et inférieur en plasma  $\text{Cl}_2$  : images MET des motifs et détection du silicium lors de l'analyse EDX**

Outre le substrat  $\text{SiO}_2$ , les parois du réacteur de gravure peuvent également être contaminées par des résidus composés de silicium (malgré la mise en place de nettoyage de la chambre entre chaque procédé) qui sont ensuite relâchés dans le plasma lors du procédé de gravure de l'InGaAs. Un dépôt carbone a alors été mis en œuvre pour conditionner les parois avant le procédé de gravure de l'InGaAs et ainsi limiter la contamination provenant des parois. Ce dépôt est réalisé à l'aide d'un plasma  $\text{CH}_2\text{F}_2$  fortement dilué dans HBr (30 sccm  $\text{CH}_2\text{F}_2$  / 200 sccm HBr, 500 W de puissance source et 10 mTorr pendant 120 s). Avec de telles conditions, la couche déposée est riche en carbone (76%) et contient peu de brome (15%) et de fluor (9%)<sup>19,20</sup>. Après deux minutes de procédé, 60 nm de couche carbonée est déposée sur les parois du réacteur. L'impact de ce revêtement en carbone est montré sur la figure III.12. Nous pouvons alors constater que la couche supérieure a complètement disparu et une analyse EDX confirme qu'il n'y a plus de silicium présent sur les motifs d'InGaAs. Une fois de plus, le profil du motif

d'InGaAs ainsi que l'épaisseur et la nature chimique de la couche inférieure (voile 2) sont similaires dans les deux cas et ne dépendent donc pas de la nature des parois.

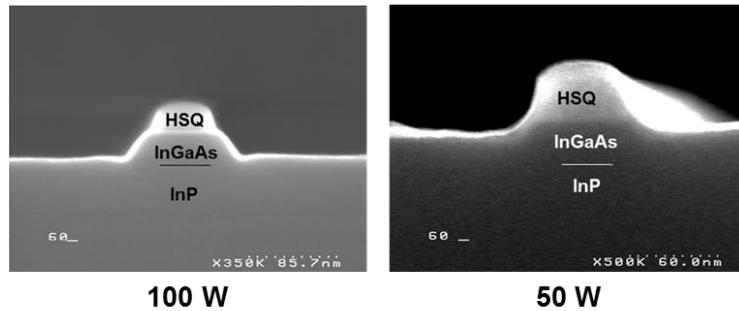


**Figure III.12 – Influence des parois sur la formation des voiles supérieur et inférieur en plasma  $\text{Cl}_2$  : images MET des motifs et détection du silicium lors de l'analyse EDX**

**La couche supérieure composée de silicium et d'oxygène est donc principalement due à la consommation du substrat  $\text{SiO}_2$  et dans une plus faible mesure à des résidus de silicium présents sur les parois du réacteur.** La couche inférieure ne dépend pas du substrat ni de la nature des parois du réacteur car son épaisseur et sa composition chimique sont restées identiques durant cette étude. De même, le profil des motifs d'InGaAs ne semble pas dépendre du substrat utilisé ni des conditions de parois du réacteur. La présence de la couche supérieure n'a donc pas d'impact sur la gravure du motif d'InGaAs.

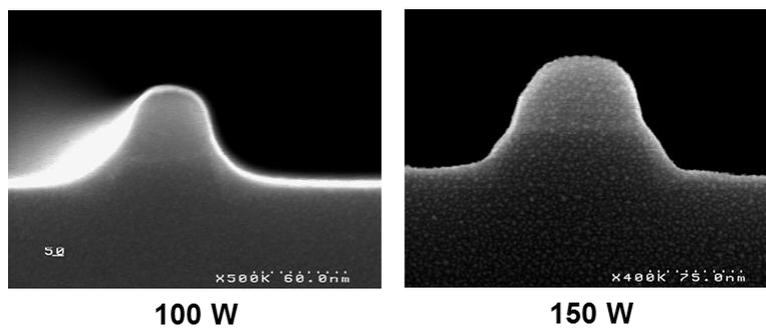
### III.3.3.2 Influence des paramètres plasma

Sur la figure III.6, nous avons constaté que les voiles étaient présents dans le cas des gravures en  $\text{Cl}_2$  et HBr mais quasiment inexistantes avec le plasma  $\text{BCl}_3$ . Avec les conditions plasma utilisées, la tension de polarisation lors du procédé en  $\text{BCl}_3$  est de -310 V contre -180 V pour les plasmas  $\text{Cl}_2$  et HBr et -150 V pour l'argon. L'énergie de bombardement des ions est donc plus importante lors de la gravure en  $\text{BCl}_3$  que lors des autres plasmas pour les mêmes paramètres de puissance source, puissance de polarisation et pression. Afin de vérifier si la pulvérisation ionique possède une influence sur la formation de ces voiles, nous avons réalisé une gravure plasma en  $\text{BCl}_3$  avec une puissance de polarisation diminuée à 50 W (au lieu de 100 W) ce qui engendre une tension de polarisation à -220 V. Le résultat de cette gravure est visible sur la figure III.13 et nous pouvons constater la présence d'un voile sur les flancs des motifs d'apparence plus claire que l'InGaAs. Un seuil en énergie ionique semble donc nécessaire à franchir pour éviter la formation de ces voiles.



**Figure III.13 – Influence de l'énergie des ions sur la formation des voiles en plasma  $\text{BCl}_3$**

Partant de ce constat, nous avons réalisé une gravure plasma en  $\text{Cl}_2$  avec une puissance de polarisation augmentée à 150 W (au lieu de 100 W) ce qui accroît la tension de polarisation à une valeur de -300 V. Le résultat de la gravure est visible sur la figure III.14 et nous pouvons constater que l'augmentation de l'énergie des ions a effectivement diminué l'épaisseur du voile.



**Figure III.14 – Influence de l'énergie des ions sur la formation des voiles en plasma  $\text{Cl}_2$**

Nous avons ensuite étudié l'influence de la puissance source dans la formation des voiles. Une augmentation de ce paramètre s'accompagne généralement d'une augmentation du flux d'ions mais également d'une meilleure dissociation du plasma. Comme la puissance de polarisation reste constante durant ces expériences, une augmentation de la puissance source entraîne alors une diminution de l'énergie des ions. La figure III.15 présente les résultats de gravure en plasma  $\text{BCl}_3$  avec une puissance source diminuée à 350 W ou augmentée à 850 W. Il convient de noter que la tension de polarisation possède alors une valeur de -350 V ou -260 V pour des puissances sources respectives de 350 W et 850 W. Lorsque la puissance source est augmentée à 850 W, nous constatons la présence d'un voile épais sur les flancs de l'InGaAs. Nous attribuons cela à une diminution de l'énergie des ions avec l'augmentation de la puissance source. Lorsque la puissance source est diminuée à 350 W, nous constatons la présence d'une légère couche sur les flancs des motifs. Malgré une énergie ionique plus importante, nous pensons que le fait de réduire la puissance source diminue la réactivité du plasma vis-à-vis de l'InGaAs en limitant l'apport en chlore atomique sous forme ionique ou radicalaire. La couche réactive est alors moins riche en chlore et le seuil en énergie pour la pulvériser s'en trouve plus élevé.

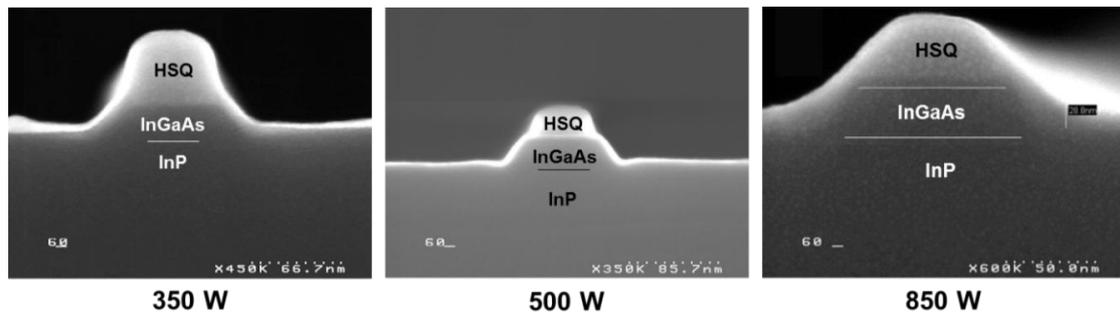


Figure III.15 – Influence de la puissance source sur la formation des voiles en plasma  $\text{BCl}_3$

Nous avons également évalué l’influence de la pression lors de la gravure en plasma de  $\text{BCl}_3$ . Une augmentation de pression (ici à 10 mTorr) tend à augmenter le ratio entre le flux de neutre et le flux d’ions. A 10 mTorr, la tension de polarisation s’élève à -386 V (contre -310 V à 5 mTorr), ce qui suggère que le flux d’ions a chuté de 26% avec l’augmentation de pression. Dans ces conditions, nous pouvons constater sur la figure III.16 que l’augmentation de la pression n’entraîne pas l’apparition de voiles sur les flancs de l’InGaAs. Nous attribuons cela au fait qu’il y ait à la fois un apport plus important en chlore atomique et que les ions possèdent une énergie suffisante pour éviter la formation d’un voile.

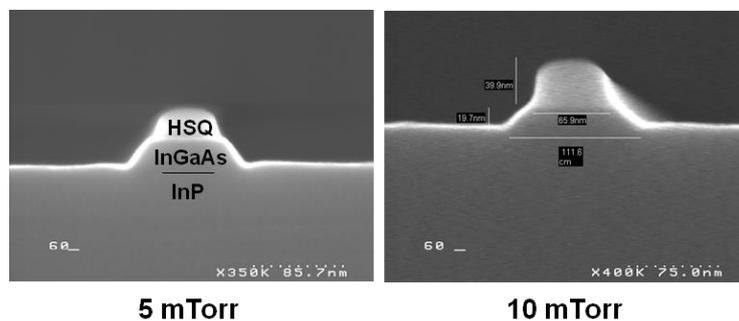


Figure III.16 – Influence de la pression sur la formation des voiles en plasma  $\text{BCl}_3$

### III.3.4 Conclusion sur les mécanismes de formation des voiles

Lors de la gravure plasma de l’InGaAs, une couche réactive amorphe composée des produits de gravure de ce dernier se forme en surface du matériau dont l’épaisseur peut être contrôlée par le bombardement ionique. Si l’énergie des ions est trop faible, la couche réactive croît alors en épaisseur au fur et à mesure du procédé plasma mais la gravure de l’InGaAs continue de s’effectuer au travers de celle-ci donnant ainsi l’impression d’un voile sur les flancs des motifs. Notons que ces voiles peuvent être éliminés post-gravure par un nettoyage HF. Cependant, pour éviter leur présence, il est nécessaire d’avoir une énergie ionique supérieure à un certain seuil. Dans ce cas, lorsque l’énergie des ions est suffisante, la pulvérisation de la couche réactive est efficace et aucun voile n’est visible sur les motifs. Enfin, il semblerait que l’apport en chlore atomique ou radicalaire joue également un rôle dans la formation de ces voiles. En effet, plus la couche réactive semble riche en chlore, plus le seuil en énergie ionique pour éviter la formation des voiles est faible.

**Finalement, la présence du voile inférieur n’est pas due à des mécanismes de dépôts issus de la phase gazeuse, mais plutôt à une pulvérisation des produits de gravure non**

volatils (de la couche réactive du fond de motif) depuis le fond de gravure qui se redéposent sur les flancs. A ce mécanisme s'ajoute également le fait qu'en pied de motif, le flux de neutres réactifs est amoindri comparé à une zone ouverte éloignée de tout motif. Cela crée un déséquilibre entre les flux d'espèces chimiquement actives par rapport aux flux d'ions en pied de motif, comparé à une zone ouverte. La couche réactive au pied des motifs sera donc moins riche en chlore et donc plus difficile à pulvériser. C'est pourquoi des conditions plasma favorisant un bombardement ionique plus énergétique ou une phase gazeuse plus riche en chlore limiteront ces phénomènes de voile inférieur

D'après les résultats obtenus au sein de cette partie, il apparaît que l'anisotropie des motifs est similaire quelle que soit la chimie de plasma utilisée. Le plasma de  $\text{BCl}_3$  présente cependant une plus large fenêtre de paramètres plasma qui n'entraîne pas la présence de voiles sur les motifs. Pour la suite de notre étude, nous avons ainsi décidé d'étudier les dommages générés sur les flancs de l'InGaAs lors de la gravure plasma à température ambiante en nous concentrant uniquement sur un plasma  $\text{BCl}_3$ .

### III.4 Anisotropie de gravure

Comme nous avons pu le constater sur la figure III.8, la gravure plasma de l'InGaAs à température ambiante en chimie  $\text{BCl}_3$  engendre une pente importante sur les flancs des motifs. Nous étudierons dans un premier temps l'influence des paramètres plasma sur l'anisotropie des motifs puis nous tenterons ensuite de comprendre les mécanismes à l'origine de la création de la pente.

#### III.4.1 Influence des paramètres plasma sur la pente des motifs

La figure III.17 présente la valeur de la pente des motifs d'InGaAs, mesurée à partir d'images MEB, en fonction des différents paramètres plasma. Quelle que soit la puissance source, la puissance de polarisation ou bien le débit de  $\text{BCl}_3$ , les motifs présentent toujours une pente identique d'environ  $55^\circ$ . La modification des paramètres plasma ne permet donc pas de rectifier l'anisotropie des motifs. La pente des motifs ne serait donc pas la conséquence d'un manque de flux d'ions ou d'un bombardement ionique trop faible.

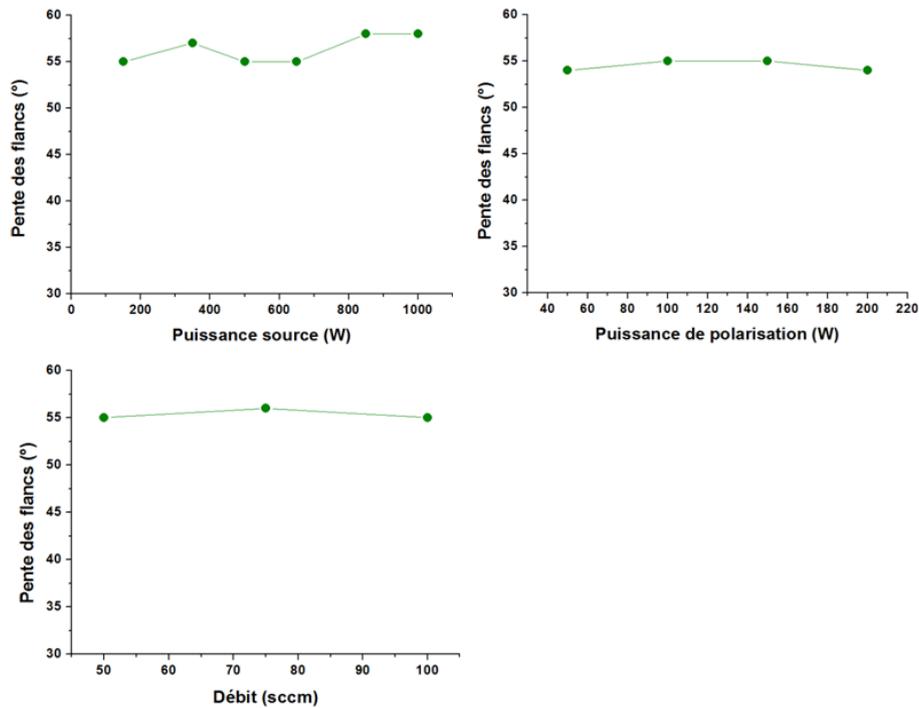


Figure III.17 – Influence des paramètres plasmas sur la pente des motifs d’InGaAs

### III.4.2 Influence des voiles sur l’anisotropie des motifs

Sur la figure III.17, nous avons observé que la valeur de la pente des motifs ne varie pas avec la puissance source et la puissance de polarisation. Or, pour de faibles puissances de polarisation ou de fortes puissances sources par exemple, nous avons relevé la présence de voiles sur les flancs des motifs (cf figures III.13 et III.15). La présence de ces voiles ne semble alors pas avoir d’influence sur la pente de ces derniers. De plus, les voiles ne semblent pas non plus être à l’origine de la pente. Nous pouvons également relever que la présence des voiles n’a pas d’influence notable sur les vitesses de gravure verticales mesurées au pied des motifs de l’InGaAs puisque par exemple, ces dernières augmentent avec la puissance source même lorsque des voiles sont présents pour les puissances élevées. La pente des motifs d’InGaAs ne semble ainsi pas résulter d’une compétition entre la formation des voiles et la vitesse de gravure verticale du matériau.

### III.4.3 Gravures préférentielles de l’InGaAs selon un angle

#### III.4.3.1 Pulvérisation préférentielle

Une possible origine de la création de la pente pourrait être une pulvérisation préférentielle de l’InGaAs selon un certain angle. La figure III.18 montre les rendements de pulvérisation de l’InGaAs en fonction de l’angle d’incidence d’ions Cl arrivant avec une énergie de 300 eV. Les résultats présentés ci-dessous sont issus d’une simulation réalisée avec le logiciel SRIM. Nous pouvons constater que l’angle de pulvérisation préférentiel de l’InGaAs se situe entre 55° et 65° par rapport à la normale de la surface. Ce résultat semble cohérent avec la valeur de la pente (55°) des motifs d’InGaAs obtenus avec un plasma de BCl<sub>3</sub> (cf. figure III.19). Nous pouvons cependant observer que dans le cas d’une gravure en argon, où seule la pulvérisation physique est responsable de la gravure du matériau, la valeur de la pente des

motifs d'InGaAs est plutôt de  $67^\circ$  (l'angle de pulvérisation préférentiel est identique en effectuant la simulation avec des ions Ar). Dans le cas du plasma  $\text{BCl}_3$ , la pente obtenue est légèrement plus importante que celle étant générée par une pulvérisation physique seule. Un autre phénomène pourrait alors être aussi responsable de la création de la pente : une gravure selon une orientation cristalline préférentielle ou bien des redépôts de produits de gravure non-volatils sur les flancs, pulvérisés depuis le fond de gravure.

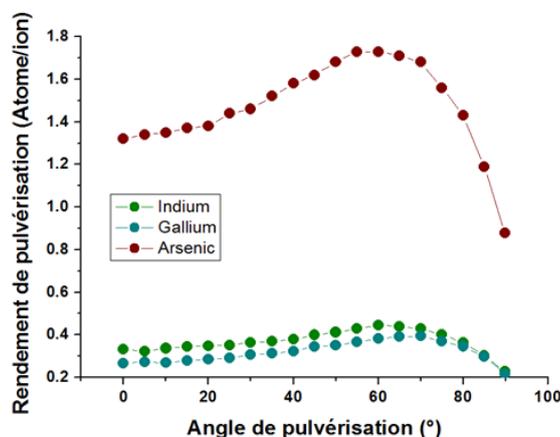


Figure III.18 – Angle de pulvérisation préférentielle de l'InGaAs

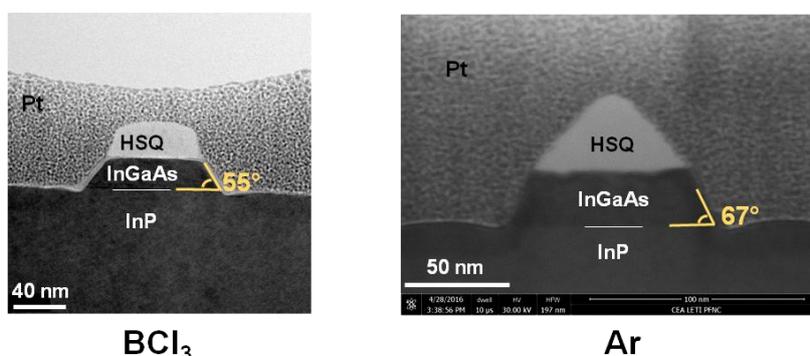


Figure III.19 – Pente des motifs d'InGaAs après une gravure plasma en  $\text{BCl}_3$  ou une pulvérisation physique en argon

### III.4.3.2 Gravure préférentielle selon un plan cristallin

Nous avons voulu vérifier si cette pente ne pouvait pas être le résultat d'une gravure préférentielle (chimique et/ou physique) selon un plan cristallin. Quelques auteurs ont pu observer, lors de la gravure de motifs de GaAs en plasma chloré ou bromé, une dépendance de l'orientation cristalline<sup>21-23</sup>. Dans certaines conditions plasma, à faible puissance source et pression intermédiaire (20 mTorr), ils ont remarqué que les plans cristallins (111) étaient révélés du fait d'une gravure plus lente. Ibbotson et al.<sup>23</sup> stipule en effet qu'il est généralement observé pour les semi-conducteurs III-V que les plans (111) sont souvent gravés plus lentement. Cela peut provenir du fait que ce sont les plans les plus denses, sur lesquels sont alignés les éléments III ou V.

La représentation des différents plans cristallins par rapport à notre substrat est visible sur la figure III.20.a. La surface de notre substrat correspond au plan cristallin (100) et les lignes de lithographie sont dessinées sur ce plan selon la direction [011]. Lors de l'observation MET, le

prélèvement de l'échantillon est réalisé selon la section (1) et la face observée du motif correspond alors au plan (011) (cf. figure III.20.b). Il apparaît alors que les flancs présentant une pente de  $55^\circ$  correspondent aux plans cristallins (1-11) et (11-1) qui sont les plans contenant les éléments III ou les éléments V, à savoir soit les atomes d'indium et de gallium, soit les atomes d'arsenic dans notre cas.

Afin de savoir si la gravure de l'InGaAs s'effectue préférentiellement selon les plans cristallins contenant les éléments III ou V, nous avons réalisé une lithographie avec des lignes orientées selon la direction [001] (cf figure III.21), soit une rotation de  $45^\circ$  par rapport aux lignes classiques. Le résultat de la gravure des motifs en  $\text{BCl}_3$  avec les mêmes conditions plasma est présenté sur la figure III.20. Il convient de préciser que la forme et la hauteur du masque sont différentes dans ce cas et cela provient de la technique de lithographie et du fait que le faisceau d'électron écrit les motifs en balayant la surface suivant les directions [011] et [0-11]. Cela permet d'obtenir des motifs continus lorsque les lignes sont orientées suivant ces directions mais est mal adapté dans le cas d'une orientation à  $45^\circ$  où la ligne sera constituée de petits blocs progressivement décalés les uns par rapport aux autres. L'obtention de motifs identiques dans les deux cas est possible mais requiert une étude approfondie notamment pour adapter la dose d'exposition.

Lors de l'observation MET, le prélèvement de l'échantillon est réalisé selon la section (2) et la face observée du motif correspond alors au plan (001) (cf. figure III.20.c). D'après les mesures effectuées sur les images MEB, les flancs possèdent également une pente de  $55^\circ$  mais dans ce cas, cela ne peut plus correspondre aux plans cristallins contenant les éléments III ou V. La géométrie des motifs apparaît être la même selon les deux orientations différentes. Cependant, lors de l'orientation des lignes à  $45^\circ$ , le masque HSQ est fortement consommé et subit une érosion latérale non négligeable susceptible d'engendrer la formation d'une pente sur les flancs des motifs. Le résultat de la figure III.21 avec l'orientation à  $45^\circ$  peut ainsi être biaisé du fait de la consommation du masque HSQ et la pente mesurée peut alors être surestimée.

Cette expérience ne nous permet pas de conclure de manière catégorique sur une gravure préférentielle selon un plan cristallin. L'angle de  $55^\circ$  tendrait à suggérer qu'il y a effectivement une gravure préférentielle selon le plan (111) pour nos motifs obtenus avec la lithographie classique. Cependant le résultat obtenu pour le motif orienté à  $45^\circ$  ne nous permet pas de le confirmer. Le facettage très prononcé du masque HSQ pour ces motifs biaise le résultat de la pente obtenue.

Nous pouvons souligner qu'en plasma bromé, les plans (01-1) et (0-11) sont généralement gravés plus vite. Dans notre cas, ces plans correspondent aux flancs des motifs et cela pourrait alors expliquer la sur-gravure observée sous le masque sur la figure III.6, suite au plasma HBr.



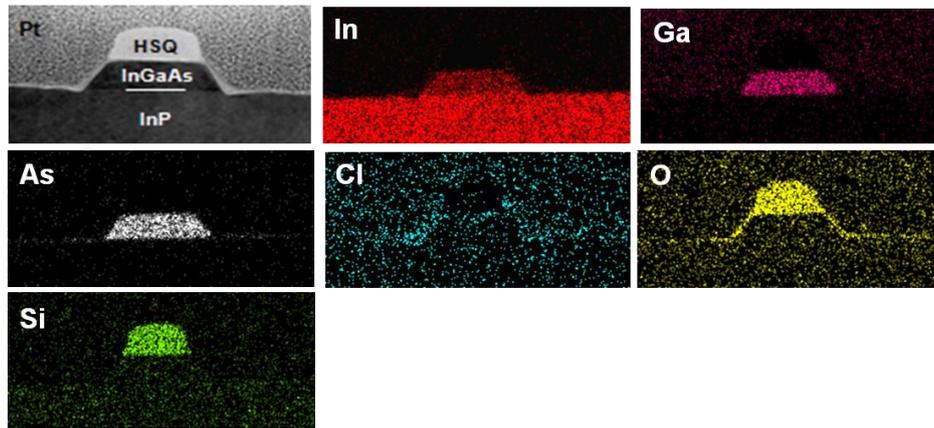


Figure III.23 – Analyse EDX du motif d'InGaAs gravé en plasma de  $\text{BCl}_3$

### III.4.5 Conclusion sur l'anisotropie des motifs

La pente des motifs pourrait provenir de trois origines distinctes : une pulvérisation préférentielle de l'InGaAs entre  $55^\circ$  et  $65^\circ$ , une gravure préférentielle des plans cristallins contenant les éléments III ou V et enfin, la présence des produits de gravure  $\text{InCl}_x$  non volatils sur les flancs de l'InGaAs qui agissent comme un masque. Plusieurs auteurs ayant effectué des gravures de motifs à température ambiante en chimies chlorées obtiennent des profils similaires aux nôtres avec une pente de  $55^\circ$  et concluent alors que cela est dû aux résidus de gravure  $\text{InCl}_x$  non volatils<sup>24,25</sup>. Cette conclusion est renforcée par le fait qu'il est connu et démontré que l'élévation de la température du substrat permet de corriger l'anisotropie des motifs d'InGaAs gravés en chimies chlorées<sup>24,26</sup> en permettant la désorption des produits  $\text{InCl}_x$ . Nous n'éliminons cependant pas les deux autres hypothèses. Une pulvérisation préférentielle de l'InGaAs entre  $55^\circ$  et  $65^\circ$  peut avoir lieu et la présence des  $\text{InCl}_x$  peut engendrer une pente plus importante que celle obtenue en plasma d'argon seul. Enfin, la question reste ouverte sur le fait que la valeur de la pente soit systématiquement de  $55^\circ$ , quelles que soient les puissances source et de polarisation. L'hypothèse d'une gravure préférentielle selon l'orientation cristalline pourrait alors être avancée.

## III.5 Analyse des dommages engendrés sur les flancs des motifs d'InGaAs gravés en plasma $\text{BCl}_3$

Cette partie est consacrée aux dommages générés sur les flancs des motifs d'InGaAs par la gravure en plasma de  $\text{BCl}_3$ , nous nous intéresserons à la stœchiométrie et à la rugosité des flancs.

### III.5.1 Stœchiométrie des flancs

La composition chimique, obtenue par analyse Auger, des flancs de l'InGaAs suite à une gravure plasma en  $\text{BCl}_3$  puis après un nettoyage en HF est présentée sur la figure III.24 et les stœchiométries correspondantes de l'InGaAs sont répertoriées dans le tableau III.5. Nous pouvons rappeler que la profondeur sondée par cette technique est de quelques nanomètres seulement et donc post gravure plasma, seule la couche réactive est analysée.

Sur la figure III.24, nous observons que la couche réactive formée sur les flancs de l'InGaAs après gravure en BCl<sub>3</sub> contient du silicium et de l'oxygène qui proviennent d'un dépôt des produits de gravure du substrat SiO<sub>2</sub>. Une infime trace de BCl (0,4 %) semble également être présente mais sa distinction par rapport au bruit de fond n'est pas évidente (substitution du chlore par les atomes d'oxygène lors de la remise à l'air). Nous pouvons également constater que cette couche réactive est assez riche en indium avec des traces d'arsenic et de gallium. Après l'exposition des motifs au nettoyage HF, la couche réactive à base de SiO est retirée, la surface de l'InGaAs est propre, bien que la contamination carbone reste importante, et légèrement oxydée. La gravure plasma de l'InGaAs en BCl<sub>3</sub> suivie du bain HF préserve la stœchiométrie entre l'indium et le gallium (suggérant que les InCl<sub>x</sub> ont bien été retirés par le bain HF) mais entraîne un enrichissement des flancs en arsenic.

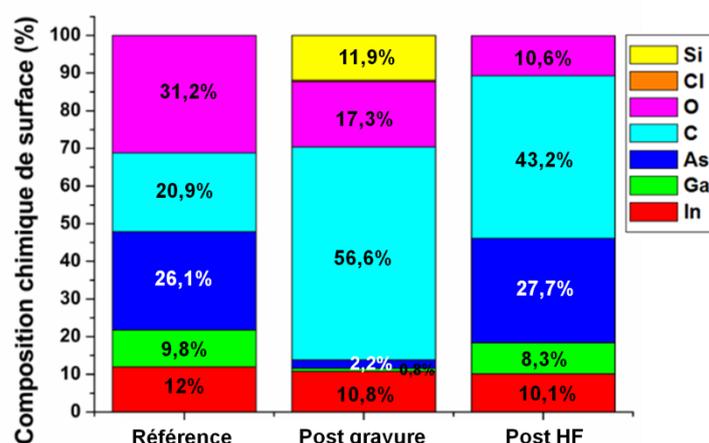


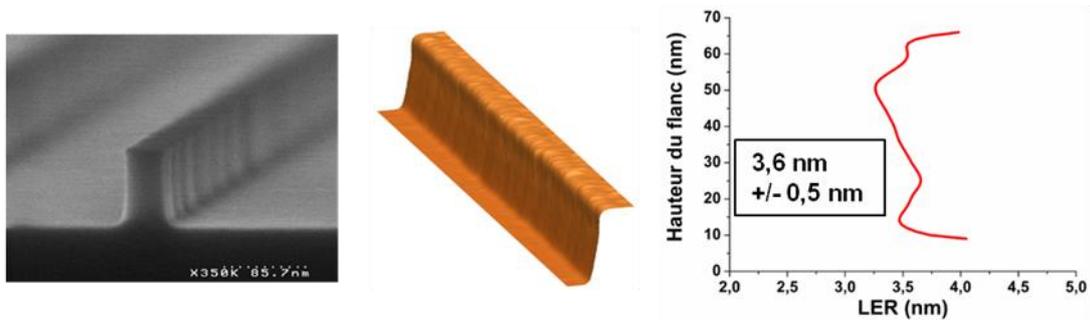
Figure III.24 – Composition chimique des flancs de l'InGaAs obtenue par analyse Auger

Stœchiométrie	[In]/[In+Ga]	[In+Ga]/[As]
Référence	0,55	0,84
Gravure BCl <sub>3</sub>	0,93	5,27
Post HF	0,55	0,67

Tableau III.5 – Stœchiométrie des flancs des motifs d'InGaAs issue des analyses Auger

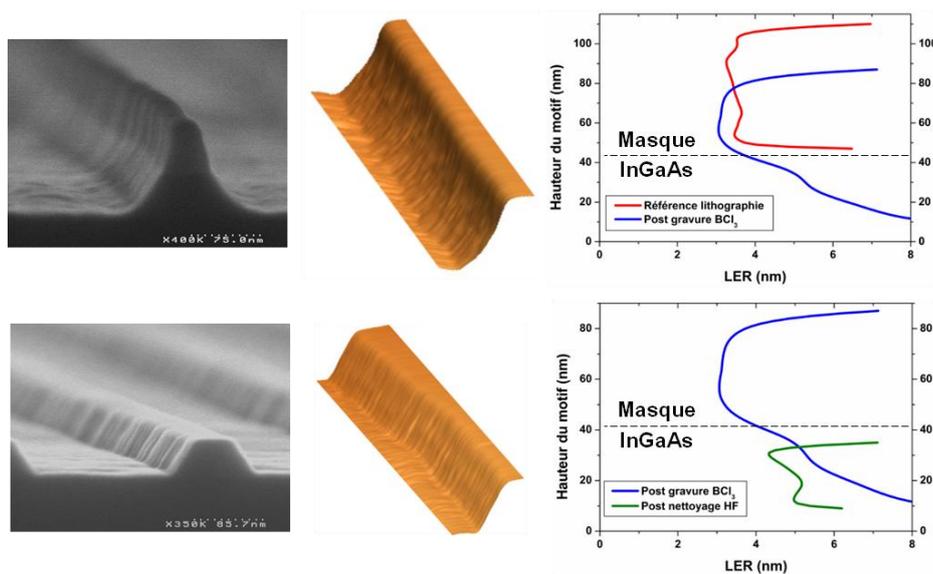
### III.5.2 Rugosité des flancs

La rugosité initiale du masque utilisé pour la gravure de l'InGaAs est présentée sur la figure III.25. Nous pouvons constater sur les images MEB et AFM que les motifs sont bien dessinés et leurs flancs semblent plutôt lisses. La valeur moyenne du LER des motifs est alors extraite des images AFM et est tracée en fonction de leur hauteur. Nous obtenons ici un LER moyen de 3,6 nm avec un écart type de 0,5 nm sur le flanc du masque.



**Figure III.25 – Evaluation de la rugosité initiale de la lithographie : image MEB (à gauche), image obtenue par AFM (au centre) et valeur moyenne du LER en fonction de la hauteur des motifs (à droite)**

La rugosité obtenue après le transfert des motifs dans la couche d'InGaAs à l'aide d'un plasma de  $\text{BCl}_3$  est visible sur la figure III.26. Le procédé d'ouverture en  $\text{BCl}_3$  a fortement dégradé la rugosité des flancs des motifs d'InGaAs, puisque la valeur moyenne du LER est de 6,6 nm avec un écart type de 0,9 nm soit une augmentation de 88% par rapport à la rugosité initiale du masque. Les motifs sont ensuite nettoyés à l'aide d'un bain HF afin de retirer le masque et d'éliminer la couche réactive présente en surface. Sur la figure III.25 nous pouvons alors constater que suite à ce nettoyage, la valeur moyenne du LER est de 5 nm avec un écart type de 0,7 nm. L'exposition au HF a ainsi permis de lisser la rugosité des flancs de l'InGaAs en la réduisant de 25% mais elle reste encore très élevée. Le bain HF a permis de retirer le dépôt riche en  $\text{InCl}_x$  présent sur les flancs, ce qui lisse la rugosité. Cependant, la rugosité est encore bien plus élevée que celle du masque initial. La formation des composés  $\text{InCl}_x$  sur les flancs pendant la gravure détériore ainsi le transfert de la rugosité.



**Figure III.26 – Rugosité des flancs de l'InGaAs après gravure plasma en  $\text{BCl}_3$  (en haut) puis après nettoyage en HF (en bas)**

## III.6 Conclusion

Durant cette étude, nous avons constaté qu'il était possible de graver des couches minces d'InGaAs en chimies halogénées à température ambiante. La composante de gravure chimique apportée par ces plasmas permet d'obtenir des vitesses de gravures convenables de l'ordre de 60 nm/min, ainsi que des sélectivités satisfaisantes avec le substrat SiO<sub>2</sub>, comparées à une gravure purement physique en argon ou les vitesses de gravure de l'InGaAs et du substrat sont du même ordre de grandeur (10 nm/min).

Nous avons cependant remarqué que la gravure anisotrope de motifs d'InGaAs est très difficile à obtenir à température ambiante du fait de la présence de produits de gravure non volatils à base d'indium sur les flancs des motifs. Nous avons également observé la présence de voiles épais sur les flancs des motifs. Ces voiles sont constitués de produits de gravure non volatils de l'InGaAs ainsi que de produits de gravure du substrat SiO<sub>2</sub>. L'élimination des redépôts SiO<sub>x</sub> est possible en changeant de substrat et en modifiant la nature des parois. Cependant, la présence ou non de SiO<sub>x</sub> dans les voiles semble n'avoir aucun rôle sur l'anisotropie des motifs et les mécanismes de gravure de motifs d'InGaAs. Une pulvérisation ionique suffisante permet de réduire voire de supprimer ces voiles et il semblerait, de plus, que plus la couche réactive est riche en chlore, plus le seuil en énergie ionique pour éviter la formation des voiles est faible. Parmi les chimies halogénées étudiées, le BCl<sub>3</sub> offre une plus large fenêtre de paramètres plasma qui n'entraîne pas la présence de voiles sur les motifs. Nous privilégions ainsi cette chimie pour la gravure de motifs d'InGaAs à température ambiante.

La meilleure anisotropie que nous ayons obtenue en plasma BCl<sub>3</sub> correspond à des flancs présentant une pente de 55° avec la surface de l'InGaAs. Cette pente est due à la présence de produits de gravure InCl<sub>x</sub> non volatils sur les flancs des motifs (certainement déposés suite à une pulvérisation du fond de gravure) qui agissent ensuite comme un masque pour la suite du procédé. Cependant, nous n'éliminons pas totalement l'hypothèse du rôle d'une gravure préférentielle selon une orientation cristalline.

Cette présence de composés InCl<sub>x</sub> sur les flancs a été confirmée par les analyses Auger qui détecte un fort enrichissement des flancs en Indium après gravure BCl<sub>3</sub>. Les mesures de rugosité montrent que les flancs sont extrêmement rugueux après gravure d'autant plus en pied de motif là où le redépôt des InCl<sub>x</sub> est le plus important.

Après un nettoyage des flancs au HF, les InCl<sub>x</sub> sont éliminés. Les flancs de l'InGaAs retrouvent leur stœchiométrie de référence entre l'indium et le gallium, mais sont enrichis en arsenic. Le retrait des InCl<sub>x</sub> par le bain HF permet de diminuer la rugosité mais celle-ci reste supérieure à celle initiale du masque, traduisant le fait que la présence des InCl<sub>x</sub> sur les flancs introduit une dégradation de la rugosité lors du transfert par plasma.

Au cours de la dernière année de thèse, la plateforme de gravure 300 mm a été ouverte aux matériaux III-V. Cela nous a permis d'effectuer des gravures de l'InGaAs à température ambiante en chimie CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> et le résultat d'une telle gravure est visible sur la figure III.27. Les vitesses de gravure obtenues sont plus faibles qu'avec les chimies halogénées et se situent entre 25 et 30 nm/min. L'utilisation d'une chimie CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> permet effectivement d'améliorer l'anisotropie des motifs qui présentent ici une pente de 80°, ce qui est bien meilleur qu'après une gravure en BCl<sub>3</sub>. Nous avons cependant constaté que l'inconvénient majeur d'une telle

chimie était d'entraîner une rugosité de surface très importante qui n'est pas diminuée avec un nettoyage HF. Contrairement aux études présentes dans la littérature, nous n'avons pas réussi à améliorer l'anisotropie des motifs ni la rugosité de surface en faisant varier les paramètres plasma. Nous avons alors choisi de ne pas poursuivre l'étude en plasma  $\text{CH}_4$ .

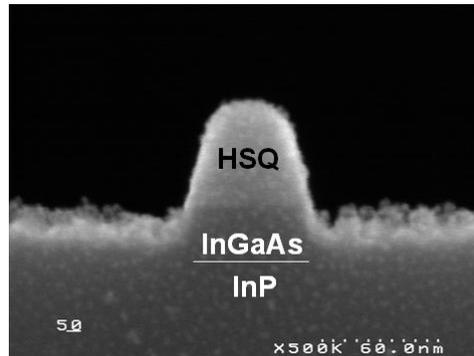


Figure III.27 – Image MEB d'un motif d'InGaAs gravé en plasma  $\text{CH}_4/\text{H}_2$

## III.7 Bibliographie du chapitre III

1. **T.R. Hayes, M.A. Dreisbach, P.M. Thomas, W.C. DautremontSmith, and L.A. Heimbrook**  
« *Reactive ion etching of InP using CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> mixtures: Mechanisms of etching and anisotropy* »  
J. Vac. Sci. Technol. B (7) 1130 (1989)
2. **S.J. Pearton, U.K. Chakrabarti, A. Katz, A.P. Perley, W.S. Hobson, and C. Constantine**  
« *Comparison of CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>/Ar reactive ion etching and electron cyclotron resonance plasma etching of In-based III–V alloys* »  
J. Vac. Sci. Technol. B (9) 1421 (1991)
3. **J.E. Schramm, D.I. Babić, E.L. Hu, J.E. Bowers, and J.L. Merz**  
« *Fabrication of high-aspect-ratio InP-based vertical-cavity laser mirrors using CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/Ar reactive ion etching* »  
J. Vac. Sci. Technol. B (15) 2031 (1997)
4. **Y. Feurprier, Ch. Cardinaud, B. Grolleau, and G. Turban**  
« *Proposal for an etching mechanism of InP in CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub> mixtures based on plasma diagnostics and surface analysis* »  
J. Vac. Sci. Technol. A (16) 1552 (1998)
5. **Y. Jiao, T. de Vries, R-S. Unger, L. Shen, H. Ambrosius, C. Radu, M. Arens, M. Smit, and J. van der Tol**  
« *Vertical and Smooth Single-Step Reactive Ion Etching Process for InP Membrane Waveguides* »  
Journal of The Electrochemical Society, 162 (8) E90-E95 (2015)
6. **A. Wieczorek, V. Djara, F.H. Peters, J. O’Callaghan, K. Thomas, and B. Corbett**  
« *Inductively coupled plasma deep etching of InP/InGaAsP in Cl<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> based chemistries with the electrode at 20°C* »  
J. Vac. Sci. Technol. B (30) 051208 (2012)
7. **V.M. Donnelly, D.L. Flamm, and D.E. Ibbotson**  
« *Plasma etching of IIIV compound semiconductors* »  
Journal of Vacuum Science & Technology A 1, 626 (1983)
8. **I. Bello, W.H. Chang, and W.M. Lau**  
« *Mechanism of cleaning and etching Si surfaces with low energy chlorine ion bombardment* »  
Journal of Applied Physics 75, 3092 (1994)
9. **J. Matsuo, K. Karahashi, A. Sato, and S. Hijjiya**  
« *Study on Chlorine Adsorbed Silicon Surface Using Soft-X-Ray Photoemission Spectroscopy* »  
Japanese Journal of Applied Physics 31 (1992)
10. **T. Kitagawa, K. Nakamura, K. Osari, K. Takahashi, K. Ono, M. Oosawa, S. Hasaka, and M. Inoue**  
« *Etching of High-k Dielectric HfO<sub>2</sub> Films in BCl<sub>3</sub>-Containing Plasmas Enhanced with O<sub>2</sub> Addition* »  
Japanese Journal of Applied Physics 45 (10), 297 (2006).
11. **C.C. Cheng, K.V. Guinn, and V.M. Donnelly**  
« *Mechanism for anisotropic etching of photoresistmasked, polycrystalline silicon in HBr Plasmas* »  
J. Vac. Sci. Technol. B (14) 85 (1996)
12. **B.H. Freeland, J.J. Habeeb, and D.G. Tuck**  
« *Coordination compounds of indium. Part XXXIII. X-Ray photoelectron spectroscopy of neutral and anionic indium halide species* »  
CAN. J. CHEM. (55) 1977

13. **T. Maeda, J.W. Lee, R.J. Shul, J. Han, J. Hong, E.S. Lambers, S.J. Pearton, C.R. Abernathy, and W.S. Hobson**

« *Inductively coupled plasma etching of III–V semiconductors in BCl<sub>3</sub>-based chemistries. I. GaAs, GaN, GaP, GaSb and AlGaAs* »

Appl. Surf. Sci. (143) 174–182 (1999).

14. **B. Brennan and G. Hughes**

« *Identification and thermal stability of the native oxides on InGaAs using synchrotron radiation based photoemission* »

Journal of Applied Physics 108, 053516 (2010)

15. **R. Chanson, S. Bouchoule, C. Cardinaud, C. Petit-Etienne, E. Cambril, A. Rhallabi, S. Guilet, and E. Blanquet**

« *X-ray photoelectron spectroscopy analysis of the effect of temperature upon surface composition of InP etched in Cl<sub>2</sub>-based inductively coupled plasma* »

J. Vac. Sci. Technol. B (32) 011219 (2014)

16. **S. Vicknesh and A. Ramam**

« *Etching Characteristics of HBr-Based Chemistry on InP Using the ICP Technique* »

Journal of The Electrochemical Society, 151 (12) C772-C780 (2004)

17. **G.S. Oehrlein, J.F. Rembetski, and E.H. Payne**

« *Study of sidewall passivation and microscopic silicon roughness phenomena in chlorine-based reactive ion etching of silicon trenches* »

J. Vac. Sci. Technol. B (8), 1199 (1990)

18. **H. Hübner**

« *Calculations on Deposition and Redeposition in Plasma Etch Processes* »

J. Electrochem. Soc. (139) 3302 (1992)

19. **E. Sungauer**

« *Etude et développement de procédés de gravure plasma de HfO<sub>2</sub> pour l'élaboration de transistors CMOS sub-45 nm* »

Laboratoire des Technologies de la Microélectronique, Grenoble : Université Joseph Fourier, 2009

20. **R. Ramos**

« *Interactions entre les plasmas de gravure à couplage inductif et les parois du réacteur* »

Laboratoire des Technologies de la Microélectronique, Grenoble : Université Joseph Fourier, 2008

21. **J.Z.Li, I. Adesida, and E.D. Wolf**

« *Orientation dependent reactive ion etching of GaAs in SiCl<sub>4</sub>* »

Applied Physics Letters 45, 897 (1984)

22. **J.Z.Li, I. Adesida, and E.D. Wolf**

« *Evidence of crystallographic etching in (100)GaAs using SiCl<sub>4</sub> reactive ion etching* »

J. Vac. Sci. Technol. B 3, 406 (1985)

23. **D.E. Ibbotson, D.L. Flamm, and V.M. Donnelly**

« *Crystallographic etching of GaAs with bromine and chlorine plasmas* »

Journal of Applied Physics 54, 5974 (1983)

24. **F. Chouchane, B. Salem, G. Gay, M. Martin, E. Pargon, F. Bassani, S. Arnaud, S. David, R. Alcotte, S. Labau, J. Moeyart, and T. Baron**

« *Sub-10 nm plasma nanopatterning of InGaAs with nearly vertical and smooth sidewalls for advanced n-fin field effect transistors on silicon* »

J. Vac. Sci. Technol. B (35) 021206 (2017)

25. **U. Peralagu, X. Li, O. Ignatova, Y.C. Fu, D.A.J. Millar, M.J. Steer, I.M. Povey, K. Hossain, M. Jain, T.G. Golding, R. Droopad, P.K. Hurley, and I.G. Thayne**

« *Towards a Vertical and Damage Free Post-Etch InGaAs Fin Profile: Dry Etch Processing, Sidewall Damage Assessment and Mitigation Options* »

ECS Transactions (**69**) 15-36 (2015)

26. **X. Zhao, and J.A. del Alamo**

« *Nanometer-Scale Vertical-Sidewall Reactive Ion Etching of InGaAs for 3-D III-V MOSFETs* »

IEEE Electron Device Letters, Vol. **35**, No. 5 (2014)



# *Chapitre IV*

*Développement de procédés  
de gravure plasma en  $Cl_2/CH_4$   
à une température de 200°C*

---

Au vu de la littérature et des gaz disponibles au sein du réacteur équipé de la cathode chauffante ( $\text{DPS}^+$ ), nous avons fait le choix d'étudier les plasmas à base de chlore et de méthane qui semblent les plus appropriés pour la gravure de motifs d'InGaAs à haute température. Une première partie de ce chapitre sera consacrée à l'étude des mécanismes mis en jeu durant la gravure de films minces d'InGaAs. Nous observerons l'influence des principaux paramètres plasmas, tels que le ratio entre les gaz  $\text{Cl}_2$  et  $\text{CH}_4$ , l'énergie et le flux des ions ou encore la pression sur les cinétiques de gravure, la composition chimique et la rugosité des surfaces d'InGaAs. Une seconde partie sera ensuite dédiée à l'étude des mécanismes de passivation et d'anisotropie lors de la gravure de motifs d'InGaAs. Nous examinerons l'impact des paramètres plasma sur la géométrie des structures et nous analyserons la composition chimique des couches de passivation déposées sur les flancs de l'InGaAs afin d'identifier les mécanismes mis en jeu. Enfin, nous évaluerons les dommages générés sur les flancs de l'InGaAs lors de la gravure.

## IV.1 Protocole expérimental

Pour cette étude, nous travaillons avec des substrats  $\text{SiO}_2$  200 mm sur lesquels peuvent être disposés trois type d'échantillons (Figure IV.1) :

- Un morceau d'InGaAs sans motif de lithographie (i.e. blanket) qui permet ensuite des mesures ellipsométriques, des analyses XPS et des mesures AFM.
- Un morceau d'InGaAs avec les motifs HSQ définis par lithographie par faisceau d'électrons qui sert pour les observations MEB et MET et l'analyse des flancs.
- Un morceau d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  qui est utilisé comme échantillon flottant.

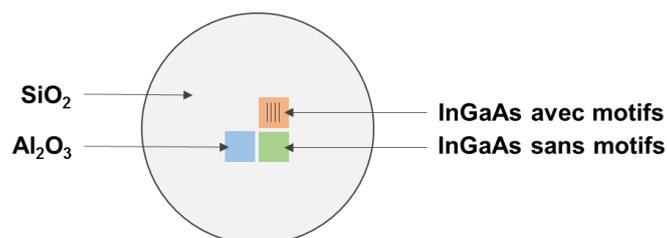


Figure IV.1 – Représentation schématique du protocole expérimental

Les deux échantillons d'InGaAs ont une épaisseur initiale de 140 nm afin de laisser des temps de plasma confortables (entre 20 et 30 secondes) tout en effectuant des gravures partielles pour procéder aux différentes caractérisations. Ces deux échantillons sont en contact thermique avec le substrat  $\text{SiO}_2$ . Il convient de préciser que la surface d'InGaAs à graver est très faible par rapport à celle du substrat (environ  $2 \text{ cm}^2$  contre  $320 \text{ cm}^2$ ). Le matériau gravé durant les procédés plasma est donc essentiellement le  $\text{SiO}_2$ .

L'échantillon flottant d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  permet de connaître la composition chimique des dépôts provenant de la phase gazeuse. Cette technique a été développée et mise au point au sein du LTM<sup>1</sup> dans le but d'étudier la nature chimique des dépôts qui se forment sur les parois du réacteur lors d'un procédé de gravure. Illustrée sur la figure IV.2, cette méthode consiste à isoler électriquement un échantillon par rapport au substrat en le surélevant de quelques millimètres par des rouleaux de Kapton. L'intérêt de cette technique est que l'échantillon reste au potentiel flottant bien qu'une puissance de polarisation soit appliquée au substrat. Ainsi, lors de la gravure

de l'InGaAs en  $\text{Cl}_2/\text{CH}_4$  avec des ions énergétiques, la surface de l'échantillon flottant est soumise aux flux de neutres réactifs et d'ions présents en phase gazeuse, mais les ions qui bombardent cet échantillon ont une faible énergie, équivalente au potentiel plasma (15-20 eV). Les dépôts formés peuvent être assimilés au dépôt formé sur les parois du réacteur et leur composition chimique peut être analysée quasi in-situ par transfert de la plaque où repose l'échantillon flottant dans la chambre d'analyse XPS.

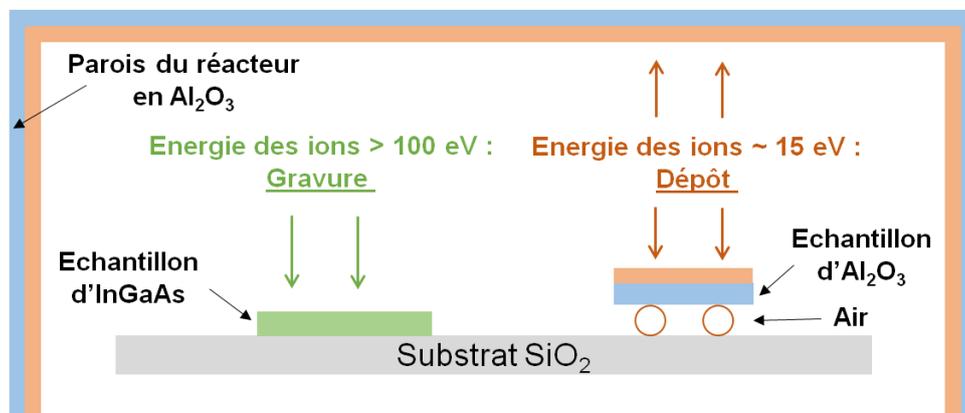


Figure IV.2 – Illustration de la technique de l'échantillon flottant

Au sein du réacteur, puisque la surface des parois est très importante par rapport à la surface du substrat, la composition chimique du plasma va alors être fortement influencée par la nature des parois. Un protocole de nettoyage et de conditionnement du réacteur est donc systématiquement réalisé pour chaque gravure afin d'avoir des conditions de parois identiques et favoriser ainsi la reproductibilité des procédés. La réalisation d'un procédé de gravure au sein du réacteur haute température est alors composée de l'enchaînement de quatre étapes :

- Nettoyage du réacteur avec un plasma  $\text{Cl}_2$  sans bias sur un substrat  $\text{SiO}_2$  pendant 5 min
- Conditionnement des parois avec un plasma  $\text{Cl}_2/\text{CH}_4$  identique à celui utilisé pour le procédé de gravure sur un substrat  $\text{SiO}_2$  pendant 1 min
- Réalisation du procédé de gravure de l'échantillon d'InGaAs en  $\text{Cl}_2/\text{CH}_4$  collé sur un substrat  $\text{SiO}_2$
- Nettoyage du réacteur avec un plasma  $\text{Cl}_2$  sans bias sur un substrat  $\text{SiO}_2$  pendant 5 min

Le conditionnement en  $\text{Cl}_2/\text{CH}_4$  engendre un dépôt carboné sur les parois, de même nature que celui du procédé de gravure. A la fin de cette étape, nous considérons alors que l'état des parois est stable et la composition chimique du plasma sera reproductible d'un procédé à l'autre.

## IV.2 Mécanismes de gravure verticale

Pour comprendre les mécanismes de gravure de couches minces d'InGaAs, nous avons étudié l'influence du mélange de gaz, des puissances source et de polarisation ainsi que de la pression sur les vitesses de gravure, la composition chimique et la rugosité de surface. L'étude des cinétiques de gravure verticale est menée à la fois sur des échantillons d'InGaAs avec et

sans motif de lithographie, le substrat  $\text{SiO}_2$  et le masque HSQ. Les analyses XPS nous permettent d'obtenir les modifications physico-chimiques sur la surface de l'InGaAs et d'avoir ainsi une idée des mécanismes de gravure par le biais des éléments présents dans la couche réactive et des proportions relatives des éléments III-V. Des mesures AFM sont ensuite corrélées aux analyses XPS afin de connaître les mécanismes responsables de la création de rugosité en surface de l'InGaAs.

### IV.2.1 Influence du ratio de gaz

Lors de cette étude, le débit total de gaz est de 30 sccm, la puissance source est fixée à 500 W, la puissance de polarisation à 100 W et la pression est de 5 mTorr.

#### IV.2.1.1 Cinétiques de gravure et sélectivité

La figure IV.3.a présente l'évolution des vitesses de gravure du film d'InGaAs et du substrat  $\text{SiO}_2$  en fonction de la proportion de  $\text{Cl}_2$  et de  $\text{CH}_4$  dans le plasma, obtenues par des mesures ellipsométriques. La tension de polarisation du substrat fournie par l'équipement pour chaque ratio de gaz est également indiquée sur l'axe de droite de la Figure IV.3a.

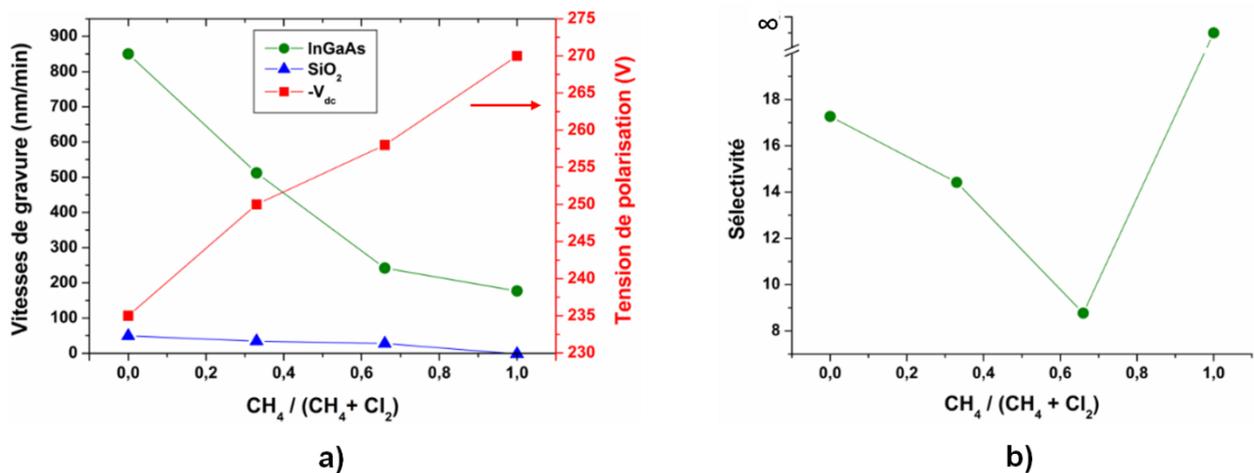
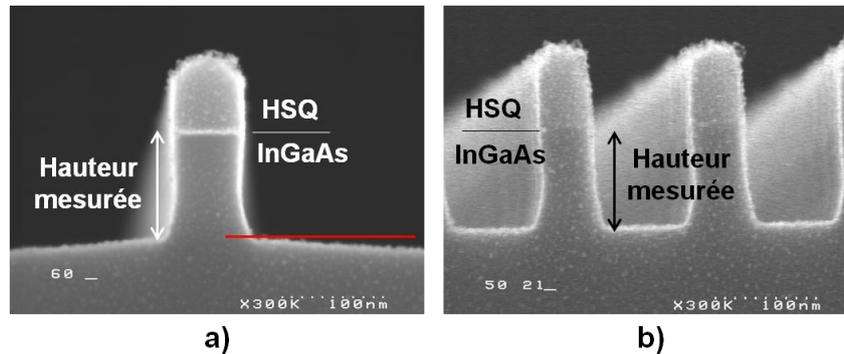


Figure IV.3 – Influence de la concentration de méthane sur : (a) les vitesses de gravure de l'InGaAs, du  $\text{SiO}_2$  et les tensions de polarisation associées, (b) la sélectivité entre l'InGaAs et le  $\text{SiO}_2$

La vitesse de gravure de l'InGaAs dépend fortement de la proportion entre le méthane et le chlore. En  $\text{Cl}_2$  pur, elle est très élevée car le chlore est extrêmement réactif avec l'InGaAs puisqu'une température de procédé supérieure à  $150^\circ\text{C}$  permet la désorption des produits  $\text{InCl}_x$ . Les vitesses de gravure diminuent ensuite avec l'ajout de  $\text{CH}_4$  dans la phase gazeuse. Cela peut être dû au fait que le chlore disponible réagit avec l'hydrogène et donc sa concentration dans le plasma chute ou bien encore que la présence de  $\text{CH}_x$  favorise la formation de dépôts polymères ralentissant ainsi la gravure. Dans le cadre de notre étude, où de fines couches d'InGaAs (<50nm) doivent être gravées, nous visons des vitesses de gravure inférieures à 300 nm/min pour avoir un minimum de contrôle du procédé. Il faudra ainsi envisager des développements de procédés en chimie  $\text{Cl}_2/\text{CH}_4$  avec des ratios  $\text{CH}_4/(\text{Cl}_2 + \text{CH}_4)$  supérieurs à 0,5.

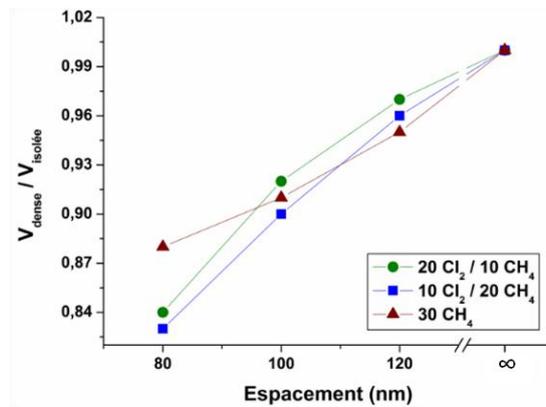
La vitesse de gravure du  $\text{SiO}_2$  est également ralentie lorsque le pourcentage de méthane dans le plasma est augmenté et pour un plasma de  $\text{CH}_4$  pur, un dépôt se forme en surface du substrat avec une vitesse de croissance d'environ 2 nm/min, ce qui entraîne une sélectivité infinie avec l'InGaAs. Pour les autres ratios de gaz, la sélectivité varie de 9 à 17 avec l'augmentation du  $\text{Cl}_2$  dans le plasma (cf figure IV.3.b).

Les vitesses de gravure verticales de l'InGaAs pour des motifs isolés et denses avec différents espaces ont été obtenues à partir d'images MEB en mesurant la hauteur du motif (cf. figure IV.4).



**Figure IV.4 – Illustration de la mesure de l'épaisseur d'InGaAs gravée sur des motifs (a) isolés et (b) denses**

Le ratio entre les vitesses de gravure des motifs denses et isolés en fonction de leur espacement est représenté sur la figure IV.5 afin de mettre en évidence les phénomènes d'ARDE selon la chimie de plasma utilisée. Plus ce ratio est proche de 1 et moins le procédé plasma génère d'effets ARDE. Il est à noter que quelles que soient les conditions plasma utilisées, les vitesses de gravure obtenues pour les lignes isolées, à partir des images MEB, sont plus faibles que celles mesurées sur des films d'InGaAs obtenues à partir de mesures ellipsométriques. La différence provient du fait que dans le cas des motifs, l'épaisseur gravée est estimée au pied des motifs où les vitesses de gravure sont amoindries par effet d'ombrage comparée à une surface plus éloignée des motifs. Sur la figure IV.4.a, nous voyons bien cette différence d'épaisseur gravée entre le pied du motif et le fond de gravure éloigné du motif. Cependant, l'évolution des vitesses, avec les paramètres plasma, est similaire dans les deux cas. La figure IV.5 montre alors que pour les trois ratios de gaz, plus l'espace entre les motifs est faible, plus les vitesses de gravure verticale des motifs denses sont ralenties par rapport à un motif isolé. Ce phénomène est dû au fait que lorsque l'espacement diminue, l'angle de collection solide des espèces neutres est réduit (cf chapitre I). Il en résulte alors que la quantité d'espèces neutres réactives atteignant le fond des motifs est diminuée avec la réduction de l'espacement, ce qui a pour conséquence de ralentir la gravure de l'InGaAs. La gravure en chlore étant plus chimique que celle en méthane, les effets d'ARDE sont ainsi légèrement accentués avec l'ajout de chlore dans le plasma.



**Figure IV.5 – Mise en évidence du phénomène d'ARDE via le rapport entre la vitesse de gravure verticale des réseaux de lignes et des motifs isolés en fonction de l'espacement du réseau et de la chimie de plasma utilisé. L'espacement infini correspond aux lignes isolées.**

A partir des images MEB (cf. figure IV.4), nous pouvons également estimer une vitesse de gravure du masque dur HSQ dans des motifs isolés (cf. figure IV.6.a) et denses (cf. figure IV.6.b) selon la taille des motifs présents. Sur la figure IV.6.a, nous pouvons observer que l'évolution de la vitesse de gravure du masque HSQ en fonction du ratio de gaz suit celle du substrat  $\text{SiO}_2$ , à savoir qu'elle diminue avec l'ajout de méthane. Nous constatons également que plus la largeur initiale du motif est petite, plus le masque HSQ se consomme rapidement. Cela est expliqué par le facettage du masque lors de la gravure qui a un impact d'autant plus important que le motif est petit. **Une conséquence directe est que pour les petites dimensions de motifs, qui sont celles visées au sein de cette thèse, la sélectivité entre l'InGaAs et le masque HSQ devient fortement réduite et passe par exemple de 10 pour le CD de 60 nm à 5 pour le CD de 20nm dans le cas du mélange 10 Cl<sub>2</sub> / 20 CH<sub>4</sub>.** Nous avons également remarqué, pour toutes les conditions plasma étudiées dans ce chapitre excepté le ratio 20 Cl<sub>2</sub> / 10 CH<sub>4</sub>, que le masque HSQ des motifs denses est gravé plus vite que celui des motifs isolés de même dimension, comme illustré sur la figure IV.6.b. Cela est expliqué par le fait que ces procédés de gravure engendrent la présence de dépôts sur les flancs des motifs HSQ, qui sont plus importants dans les isolés que dans les denses. Ces dépôts limitent le facettage et donc atténuent la gravure verticale du masque. L'origine et la nature de ces dépôts seront détaillées au sein de la partie III de ce chapitre. Enfin, dans le cas du mélange 20 Cl<sub>2</sub> / 10 CH<sub>4</sub>, il n'y a pas de dépôt qui se forme sur les flancs du masque HSQ et il subit même une consommation latérale. Cela se traduit par un rapport des vitesses de gravure du masque HSQ de motifs denses par rapport aux motifs isolés inférieur à 1. Ainsi, l'étude des vitesses de gravure du masque HSQ en fonction de la taille et de la densité des motifs nous donne des indications sur le pouvoir passivant de la chimie de plasma utilisée.

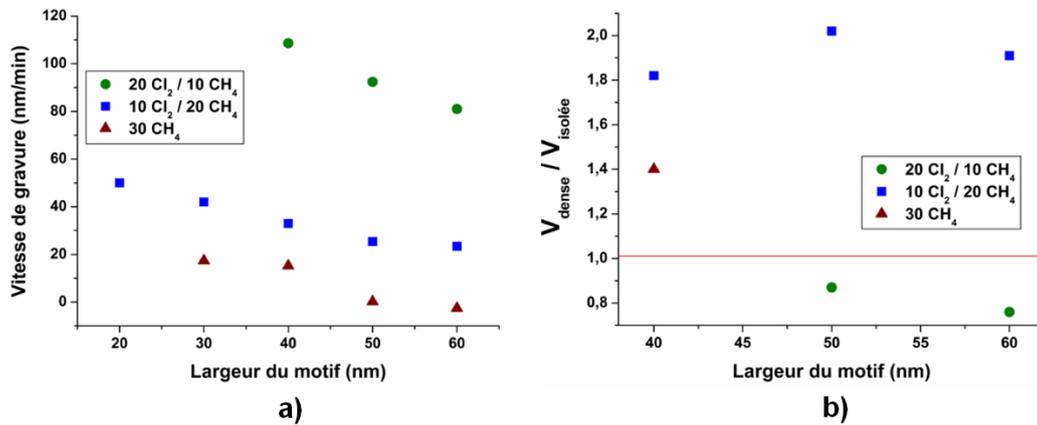


Figure IV.6 – Influence de la composition chimique du plasma selon la dimension initiale du masque (a) sur la vitesse de gravure du masque HSQ de lignes isolées et (b) sur le rapport entre les vitesses de gravure du masque HSQ de lignes denses et isolées

#### IV.2.1.2 Composition chimique de la surface d’InGaAs

La composition chimique et les proportions relatives des éléments de l’InGaAs exposé aux différents plasmas ainsi que celle d’une référence avant gravure ont été obtenues par des analyses XPS quasi in-situ réalisées dans l’XPS 200 mm avec une source monochromatique aluminium. Les quantifications obtenues sont présentées sur la figure IV.7 et les proportions relatives des éléments de l’InGaAs sont données dans le tableau IV.1. Le détail des liaisons des éléments de l’InGaAs et de ceux de la couche réactive sont respectivement visibles dans les tableaux IV.2 et IV.3.

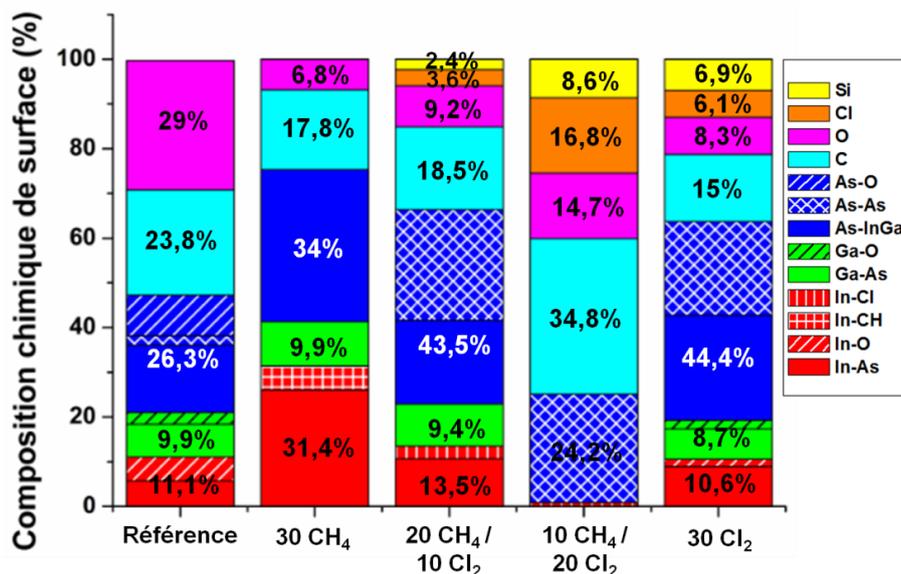


Figure IV.7 – Influence de la chimie du plasma sur la composition chimique de la surface de l’InGaAs obtenue par XPS

	Référence	30 CH <sub>4</sub>	20 CH <sub>4</sub> / 10 Cl <sub>2</sub>	10 CH <sub>4</sub> / 20 Cl <sub>2</sub>	30 Cl <sub>2</sub>
[In]/[Ga+In]	0,53	0,75	0,59	1	0,55
[In+Ga]/[As]	0,8	1,22	0,53	0,04	0,43

Tableau IV.1 – Influence de la chimie de plasma sur les proportions relatives des éléments de l’InGaAs, issues des quantifications XPS

		In3d <sub>5/2</sub>				Ga3p <sub>3/2</sub>		As3d <sub>5/2</sub>			
		In-As	In-C	In-Cl	In-O	Ga-As	Ga-O	As-InGa	As-As	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Référence	eV	444,95			445,85	105,2	106,92	41,24	41,76	44,48	45,96
30 Cl <sub>2</sub>	eV	445			445,73	104,8		40,96	41,58		
20 Cl <sub>2</sub> / 10 CH <sub>4</sub>	eV	444,76			445,73				41,7		
10 Cl <sub>2</sub> / 20 CH <sub>4</sub>	eV	444,9			445,41	105,01		41,11	41,69		
30 CH <sub>4</sub>	eV	444,93	445,37			105,07		41,26			

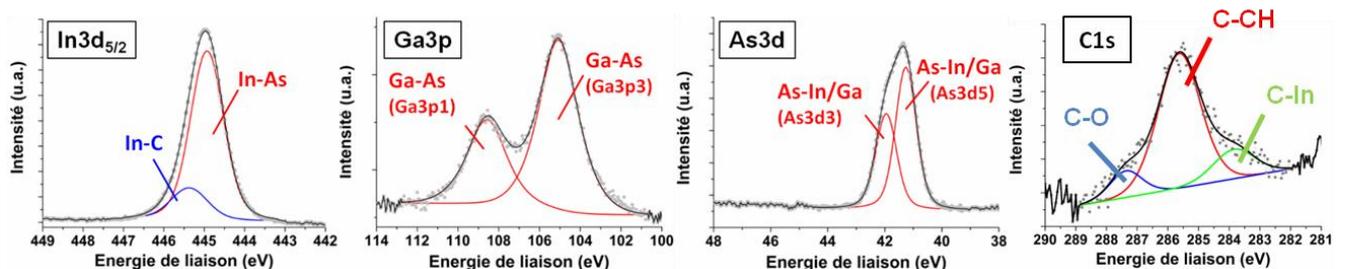
 Tableau IV.2 – Positions des pics de déconvolution des spectres In3d<sub>5/2</sub>, Ga3p<sub>3/2</sub> et As3d<sub>5/2</sub>

		C1s							Cl2p <sub>3/2</sub>			Si2p	
		C-In	C-C	C-CH	C-Cl	C-OH	C-O	C=O	Cl-In	Cl-Si	Cl-C	Si-Cl	Si-O
Référence	eV			285,58				287,1					
30 Cl <sub>2</sub>	eV		285,19							199,4		102,54	
20 Cl <sub>2</sub> / 10 CH <sub>4</sub>	eV		284,98		286,16			289,11	198,58		200,81		104,2
10 Cl <sub>2</sub> / 20 CH <sub>4</sub>	eV		284,88			286,55		289,29	198,39	199,05		102,49	
30 CH <sub>4</sub>	eV	283,85		285,63				287,36					

 Tableau IV.3 – Positions des pics de déconvolution des spectres C1s, Cl2p<sub>3/2</sub> et Si2p

#### A) Plasma CH<sub>4</sub> pur :

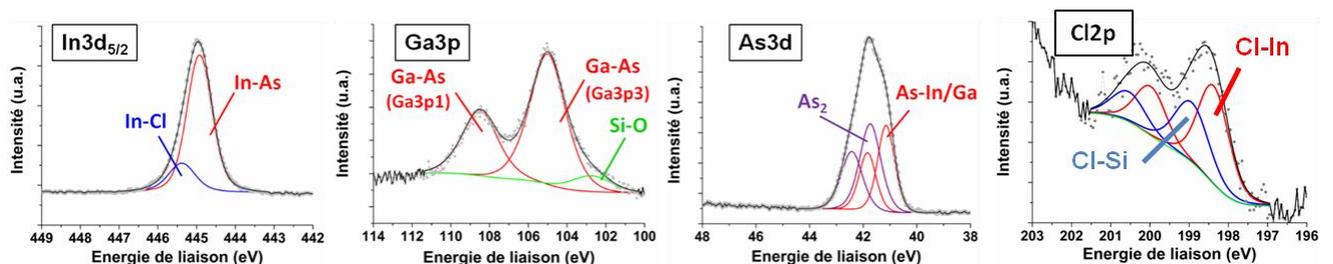
Les spectres XPS des éléments de l'InGaAs suite à une gravure en plasma de CH<sub>4</sub> pur sont présentés sur la figure IV.8. Sur les spectres XPS montrés dans ce chapitre, les données expérimentales sont représentées par les points gris et la courbe noire correspond à l'enveloppe des différentes contributions obtenues via le logiciel de fit. En plus des liaisons In-As situées vers 444,9 eV, le pic In3d<sub>5/2</sub> possède une nouvelle contribution vers 445,4 eV que nous attribuons à des liaisons avec le carbone et dont la justification est donnée par la suite. Les pics Ga3p<sub>3/2</sub> et As3d<sub>5/2</sub> n'ont qu'une seule composante située respectivement vers 105,2 eV et 41,2 eV qui correspondent aux liaisons Ga-As ou As-In/As-Ga (cf. tableau IV.2). La couche réactive en surface de l'InGaAs est composée de carbone et d'oxygène (cf. figure IV.7). En plus des liaisons C-CH et C-O situées respectivement vers 285,6 et 287,4 eV, le pic C1s présente une nouvelle contribution vers 283,9 eV (cf. figure IV.8 et tableau IV.3) que nous attribuons à des liaisons avec l'indium<sup>2</sup> et qui justifie l'identification du pic d'indium à 445,4 eV comme étant des liaisons avec le carbone, ce qui peut être la trace de produits de gravure In(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>3,4</sup>. Après gravure en plasma de CH<sub>4</sub>, la surface de l'InGaAs est appauvrie en gallium et en arsenic et est enrichie en indium (cf. tableau IV.1). Cela peut provenir du fait que les produits de gravure In(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> sont bien moins volatils et/ou plus difficile à former que les produits GaH<sub>3</sub> et AsH<sub>3</sub>.


 Figure IV.8 – Spectres XPS des pics In3d<sub>5/2</sub>, Ga3p, As3d et C1s de la surface d'InGaAs après gravure plasma en CH<sub>4</sub>.

## B) Mélange Cl<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> :

Les spectres XPS des éléments de l'InGaAs suite à une gravure plasma avec un mélange 10 Cl<sub>2</sub>/ 20 CH<sub>4</sub> sont présentés sur la figure IV.9. Le pic In3d<sub>5/2</sub> possède une nouvelle contribution vers 445,4 eV que nous attribuons à des liaisons avec le chlore<sup>5</sup>. Les pics d'arsenic (As3d<sub>5/2</sub>) et de gallium (Ga3p<sub>3/2</sub>) n'ont en revanche pas de composantes qui pourraient être attribuées à des liaisons avec le chlore. Le pic As3d<sub>5/2</sub> présente en plus des liaisons As-InGa une seconde contribution vers 41,8 eV qui correspond aux liaisons As-As<sup>6</sup> et le pic Ga3p<sub>3/2</sub> ne présente que la liaison Ga-As (cf. tableau IV.2). Avec l'ajout de chlore dans la phase gazeuse, la couche réactive en surface de l'InGaAs est composée de carbone, d'oxygène, de chlore et de silicium (cf. figure IV.7). Le carbone présente uniquement des liaisons C-C et C-O et n'est pas relié aux composants de l'InGaAs (cf. tableau IV.3). Le pic de chlore présente deux contributions vers 198,4 eV et 199 eV que nous attribuons respectivement aux liaisons avec l'indium<sup>5</sup> et avec le silicium<sup>7</sup>. Le silicium est issu d'un dépôt des produits de gravure du substrat SiO<sub>2</sub> et présente une contribution à 102,5 eV qui correspond aux liaisons avec le chlore de type SiOCl<sub>x</sub><sup>8</sup>. Les futures conditions plasma détaillées dans la suite de ce manuscrit et possédant un ratio 10 Cl<sub>2</sub> / 20 CH<sub>4</sub> présentent systématiquement ces mêmes éléments avec les mêmes contributions.

Suite à l'ajout de chlore dans la phase gazeuse, la surface de l'InGaAs est moins dégradée mais présente tout de même un appauvrissement en indium et en gallium et un enrichissement en arsenic (cf. tableau IV.1). La gravure de l'indium est donc plus efficace avec la présence de chlore dans le plasma, ce qui nous laisse supposer que les produits InCl<sub>3</sub> sont plus faciles à former et/ou plus volatils que les produits In(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> à une température de travail de 200°C. L'ajout de chlore dans la phase gazeuse provoque également un enrichissement en arsenic avec l'apparition de liaisons As-As (cf. figure IV.7). Deux phénomènes pourraient expliquer cet enrichissement : une gravure préférentielle du gallium<sup>9-12</sup> et de l'indium<sup>13-14</sup> par le chlore et/ou une diminution des radicaux H dans la phase gazeuse de par l'ajout de Cl<sub>2</sub> et la formation d'HCl. En effet, ces radicaux H jouent un rôle prépondérant dans la gravure de l'arsenic via la formation de produits AsH<sub>3</sub> très volatils. Une diminution de l'hydrogène atomique diminuerait l'attaque de l'arsenic. La gravure de l'arsenic étant moins efficace que celle de l'indium et du gallium, il se regroupe sous la forme de liaisons As-As dont la désorption nécessite des températures de travail supérieures à 375°C<sup>15</sup>.



**Figure IV.9 – Spectres XPS des pics In3d<sub>5/2</sub>, Ga3p, As3d et Cl2p de la surface d'InGaAs après gravure plasma avec un mélange 10 Cl<sub>2</sub> / 20 CH<sub>4</sub>**

Une augmentation de la proportion de chlore dans le plasma (mélange 20 Cl<sub>2</sub> / 10 CH<sub>4</sub>) provoque une forte dégradation de la surface de l'InGaAs. Aucune trace de gallium n'est visible et nous mesurons seulement un faible pourcentage d'indium principalement relié au chlore (cf. figure IV.7). L'arsenic est finalement le seul élément de l'InGaAs encore visible de façon

significative en surface mais il est uniquement présent sous la forme de liaisons As-As. La modification de la surface se fait sur plusieurs nanomètres puisque le signal provenant de l'InGaAs cristallin n'est plus détectable. La concentration de silicium est augmentée du fait d'une gravure du substrat  $\text{SiO}_2$  plus importante et le pic  $\text{Si}2\text{p}$  présente une contribution à  $104,2\text{ eV}$  qui correspond à des liaisons Si-O (cf. tableau IV.3). La présence de produits  $\text{CCl}$  est également visible avec l'apparition de deux nouvelles contributions à  $286,2\text{ eV}$  et  $200,8\text{ eV}$  pour les pics  $\text{C}1\text{s}$  et  $\text{Cl}2\text{p}3$  respectivement<sup>16</sup> (cf. tableau IV.3).

### C) Plasma $\text{Cl}_2$ pur :

Suite à une gravure en plasma de  $\text{Cl}_2$ , le pic  $\text{In}3\text{d}_{5/2}$  possède deux contributions, l'une vers  $445\text{ eV}$  que nous attribuons aux liaisons In-As et l'autre vers  $445,73\text{ eV}$  correspondant à l'indium oxydé. Le pic  $\text{As}3\text{d}_{5/2}$  présente en plus des liaisons As-InGa une seconde contribution vers  $41,6\text{ eV}$  qui correspond aux liaisons As-As<sup>6</sup> et le pic  $\text{Ga}3\text{p}_{3/2}$  ne présente que la liaison Ga-As vers  $104,8\text{ eV}$  (cf. tableau IV.2). La couche réactive en surface de l'InGaAs est toujours composée de carbone, d'oxygène, de chlore et de silicium (cf. figure IV.7). Le carbone présente uniquement des liaisons C-C et n'est pas relié aux composants de l'InGaAs, il provient d'une contamination de la chambre de gravure. Le pic de chlore présente une seule contribution vers  $199,4\text{ eV}$  que nous attribuons aux liaisons avec le silicium<sup>7</sup>. Le silicium est issu d'un dépôt des produits de gravure du substrat  $\text{SiO}_2$  et présente une contribution vers  $102,5\text{ eV}$  qui correspond aux liaisons avec le chlore de type  $\text{SiOCl}_x$ <sup>8</sup> (cf. tableau IV.3). Après gravure en plasma de  $\text{Cl}_2$ , la proportion entre l'indium et le gallium est préservée mais la surface de l'InGaAs est enrichie en arsenic (cf. tableau IV.1).

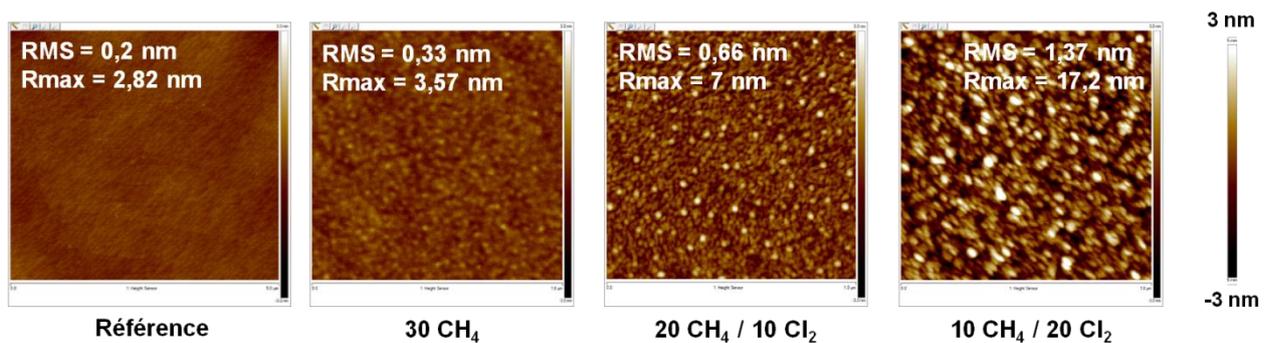
### D) Résumé des modifications chimiques de surface engendrées par les plasmas $\text{CH}_4$ et $\text{Cl}_2/\text{CH}_4$ :

**Un plasma de  $\text{CH}_4$  à haute température entraîne une gravure préférentielle du gallium et de l'arsenic tandis qu'un plasma de  $\text{Cl}_2$  grave préférentiellement l'indium et le gallium. L'utilisation d'un mélange  $\text{Cl}_2/\text{CH}_4$  provoque également une gravure préférentielle de l'indium et du gallium laissant l'arsenic restant former des liaisons As-As. Cependant, une concentration trop importante en chlore dans le mélange accentue le phénomène et dégrade fortement la surface de l'InGaAs qui ne présente plus que des liaisons As-As.** Nous pensons que lors du mélange  $20\text{ Cl}_2 / 10\text{ CH}_4$ , les composés  $\text{CCl}_x$  formés sont responsables de cet appauvrissement quasiment complet de la surface en gallium et en indium. En effet, plusieurs auteurs<sup>17-19</sup> ont découvert que lors de la gravure de motifs d'InP ou de GaAs en plasma  $\text{CCl}_4$ , les composés  $\text{CCl}_x$  étaient les principaux responsables des mécanismes de gravure pour des températures inférieures à  $300^\circ\text{C}$ . Semura et al.<sup>19</sup> ont de plus montré que suite à un plasma de  $\text{CCl}_4$ , les surfaces de GaAs étaient fortement enrichies en arsenic.

#### IV.2.1.3 Rugosité de surface

Les images AFM ( $1 \times 1\ \mu\text{m}$ ) et les valeurs de rugosité des surfaces d'InGaAs exposées aux différents mélanges de gaz sont présentées sur la figure IV.10 et comparées à une surface de référence. L'ajout de chlore dans la phase gazeuse provoque une dégradation de la rugosité de surface qui passe d'une valeur de  $0,33\text{ nm}$  pour un plasma  $\text{CH}_4$  pur à  $1,37\text{ nm}$  pour un mélange

20 sccm  $\text{Cl}_2$  / 10 sccm  $\text{CH}_4$ . Sur les images AFM cela se traduit par la présence de pics blancs et de trous noirs qui sont le résultat d'un micro-masquage engendré par la présence de chlore dans le plasma. Des résultats similaires ont été obtenus par Wieczorek et son équipe<sup>20</sup>, où un herbage est engendré sur des surfaces d'InP après une gravure en  $\text{Cl}_2/\text{CH}_4$  et la diminution du pourcentage de chlore dans la phase gazeuse entraîne un lissage des surfaces. Ils ont alors émis la conclusion que cette hausse de la rugosité est due à la dégradation de la stoechiométrie de l'InP. Dans notre cas, nous ne pouvons pas aboutir à la même conclusion et à ce stade, trois hypothèses pourraient expliquer la hausse de la rugosité avec l'ajout de chlore : le dépôt de SiO provenant de la phase gazeuse, la formation de liaisons As-As ou la présence de produits  $\text{InCl}_x$ . Cette dernière hypothèse pourrait déjà être écartée du fait que dans le cas du mélange 20  $\text{Cl}_2$  / 10  $\text{CH}_4$ , le pourcentage de liaisons In-Cl est très faible (cf tableau IV.1) tandis que la rugosité est très élevée.



**Figure IV.10 – Rugosité de la surface de l'InGaAs après exposition aux différents ratios de gaz**

## IV.2.2 Influence de la puissance de polarisation

Pour cette étude, le débit des gaz est de 20 sccm pour le méthane et 10 sccm pour le chlore, la puissance source est fixée à 500 W et la pression est de 5 mTorr.

### IV.2.2.1 Cinétiques de gravure et sélectivité

La figure IV.11.a présente l'évolution des vitesses de gravure de l'InGaAs blanket et du substrat  $\text{SiO}_2$  en fonction de la racine carrée de la tension de polarisation qui correspond à la tension d'accélération des ions. L'augmentation de la puissance de polarisation a pour action directe d'augmenter la tension de polarisation et par conséquent l'énergie de bombardement des ions. Lorsque la puissance de polarisation est nulle, un dépôt se forme en surface de l'InGaAs ainsi que du substrat  $\text{SiO}_2$  et aucune consommation des matériaux n'est constatée. Le dépôt est plus important sur l'InGaAs avec une vitesse de croissance de 40 nm/min contre 25 nm/min pour le  $\text{SiO}_2$ . Un seuil en énergie est nécessaire à franchir pour permettre la gravure des matériaux et est plus élevé pour le substrat  $\text{SiO}_2$  (environ 240 V) que l'InGaAs (entre 0 et 160 V). Cela permet d'obtenir des sélectivités infinies lorsque la puissance de polarisation est inférieure à 80 W, ce qui correspond à une tension de polarisation d'environ -240 V. Lorsque la consommation de l'InGaAs a lieu, sa vitesse évolue de façon linéaire avec la racine de l'énergie, suggérant que la gravure répond à un processus de gravure chimique assistée par les ions. La sélectivité avec le  $\text{SiO}_2$  diminue avec l'augmentation de la puissance de polarisation et passe

d'une valeur infinie pour les faibles puissances à une valeur de 6 pour 150 W (cf. figure IV.11.b).

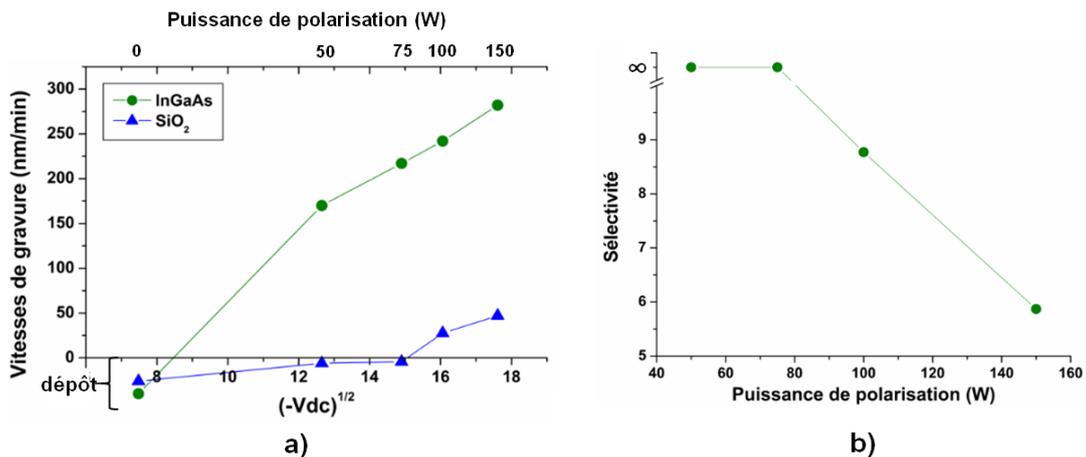


Figure IV.11 – Influence de la puissance de polarisation sur : (a) les vitesses de gravure de l’InGaAs, et du SiO<sub>2</sub>, (b) la sélectivité entre l’InGaAs et le SiO<sub>2</sub>

La puissance de polarisation semble avoir une influence sur les effets d’ARDE (figure IV.12). Ils sont en effet réduits lorsqu’elle augmente de 50 à 100 W. L’augmentation de la puissance de polarisation dans cette gamme a pour effet d’accroître les cinétiques de gravure préférentiellement dans les motifs denses par rapport aux lignes isolées. Un flux de neutres réactifs plus faibles dans les denses est alors compensé par un flux d’ions réactifs plus énergétiques, ce qui permet de rééquilibrer la différence de vitesse de gravure avec les isolées. En augmentant la puissance au-delà de 100 W, les vitesses de gravure des lignes isolées continuent de s’accroître mais pas celle des denses, ce qui ré-accentue les effets d’ARDE. Cela indique qu’à partir de 100 W, dans les motifs denses, nous sommes dans un régime de gravure limité par le flux d’espèces neutres qui arrivent au fond des structures.

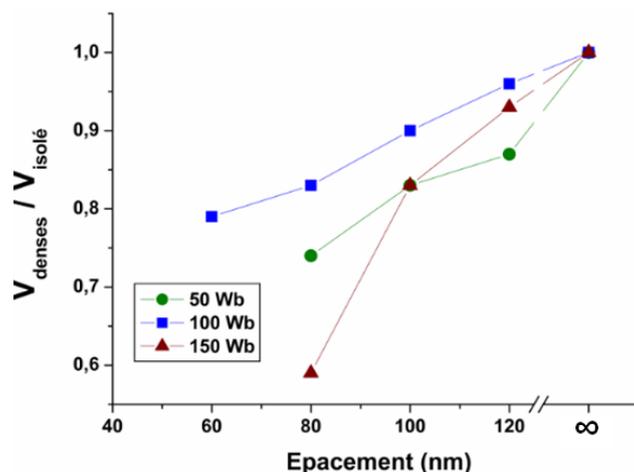
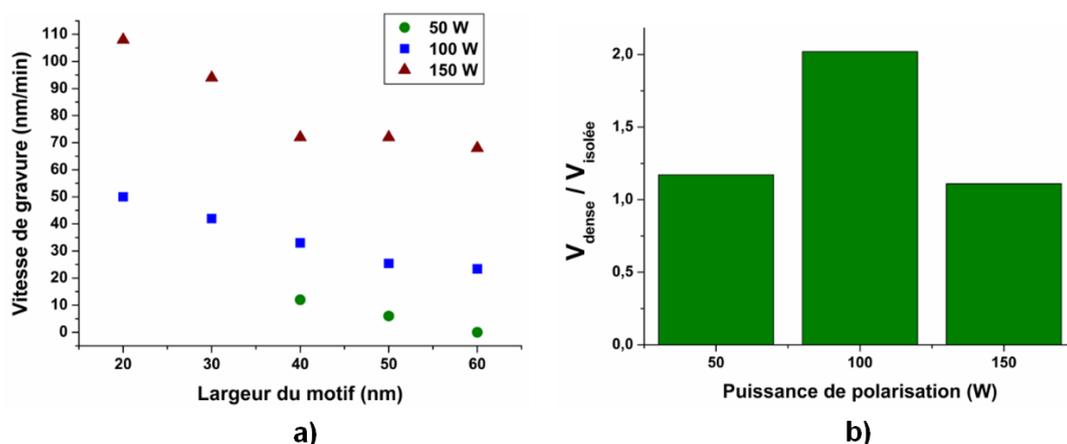


Figure IV.12 – Impact de la puissance de polarisation sur les effets d’ARDE obtenus à partir d’images MEB de motifs gravés

Sur la figure IV.13.a, nous constatons que l’évolution de la vitesse de gravure du masque HSQ en fonction de la puissance de polarisation suit celle du substrat SiO<sub>2</sub> montrée sur la figure IV.11.a. Nous retrouvons la tendance, vue précédemment sur la figure IV.5.a, d’une gravure du

masque HSQ accentuée pour les motifs de petites dimensions du fait de l'impact du facettage. Nous constatons également que pour une taille de ligne donnée, les masques durs de lignes denses se gravent plus vite que les masques durs de lignes isolées (figure IV.13.b) Finalement, la sélectivité diminue avec l'augmentation de la puissance de polarisation. Pour un CD initial de 20 nm, la sélectivité entre l'InGaAs et le masque passe de 4,5 à 2,5 quand la puissance est augmentée de 100 à 150 W.



**Figure IV.13 – Influence de la puissance de polarisation selon la largeur initiale du masque (a) sur la vitesse de gravure verticale du masque HSQ de motifs isolés et (b) sur le rapport entre les vitesses de gravure verticale du masque HSQ de motifs denses et isolés pour une dimension de motif de 50 nm**

#### IV.2.2.2 Composition chimique de surface

La composition chimique de la surface de l'InGaAs et les proportions relatives des constituants de l'InGaAs selon les différentes puissances de polarisation sont respectivement présentées sur la figure IV.14 et le tableau IV.4. Les différentes liaisons des éléments de l'InGaAs et de ceux de la couche réactive sont identiques à celles présentées dans les tableaux IV.2 et IV.3 dans le cas du mélange 10 sccm Cl<sub>2</sub> / 20 sccm CH<sub>4</sub>.

Sans puissance de polarisation, un dépôt carboné se forme sur les surfaces d'InGaAs expliquant le blocage de la gravure dans ces conditions (cf. figure IV.12). 90% du dépôt correspond à des liaisons C-C positionnées à 285 eV et 10 % du dépôt correspond à du CCl visible avec une contribution à 285,9 eV sur le pic C1s et à 200,5 eV sur le pic Cl2p3<sup>16</sup>.

Pour des puissances de polarisation supérieures à 50 W, lorsque l'InGaAs est gravé, une couche réactive riche en carbone (uniquement des contributions C-C et C-H) est présente en surface et ne semble pas évoluer significativement pour des puissances plus grandes. La quantité de carbone dans la couche semble cependant légèrement plus importante pour une puissance de 100 W. Cela pourrait s'expliquer par le fait que pour des puissances de polarisation de 150 W, le bombardement ionique plus énergétique pulvérise la couche réactive, alors que pour des puissances plus faibles (50 W), le carbone est pompé par le substrat SiO<sub>2</sub> sur lequel un dépôt carboné est formé. Notons également que pour les puissances au-delà de 50 W, lorsque le substrat SiO<sub>2</sub> est gravé, du silicium (et de l'oxygène) est présent en surface.

Comme évoqué précédemment, un plasma Cl<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> entraîne une gravure préférentielle du gallium et de l'indium par rapport à l'arsenic, ce qui se traduit par une diminution du ratio (In+Ga)/As (tableau IV.4). Ce ratio n'est cependant quasiment pas influencé par l'augmentation

de la puissance de polarisation. Le ratio In/(Ga+In) est augmenté après gravure quelle que soit la polarisation, ce qui traduit que le gallium est préférentiellement gravé par rapport à l'indium. Il semblerait qu'à faible puissance de polarisation, le déséquilibre entre le gallium et l'indium s'accroît, ce qui indique que les produits de gravure de l'indium nécessitent une énergie plus importante que ceux du gallium pour être désorbés.

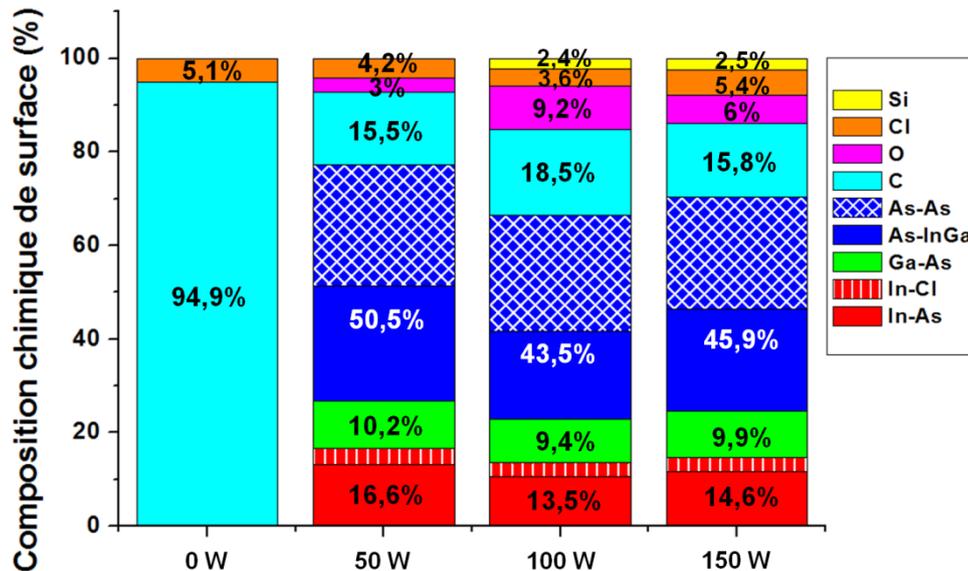


Figure IV.14 – Influence de la puissance de polarisation sur la composition chimique de la surface de l'InGaAs déterminée par XPS

	Référence	50 W	100 W	150 W
[In]/[Ga+In]	0,53	0,62	0,59	0,6
[In+Ga]/[As]	0,8	0,531	0,526	0,534

Tableau IV.4 – Influence de la puissance de polarisation sur les proportions relatives des constituants de l'InGaAs, issues des quantifications XPS

#### IV.2.2.3 Rugosité de surface

Les images AFM (1x1 μm) des surfaces d'InGaAs exposées aux différentes puissances de polarisation et les valeurs de rugosité sont visibles sur la figure IV.15. En l'absence de polarisation du substrat, un dépôt carboné de 20 nm s'est formé en surface de l'InGaAs, ce qui explique la forte rugosité de 1,66 nm mesurée ici si ce dernier n'est pas uniforme. Lorsque l'InGaAs est gravé, la rugosité de surface est augmentée par rapport à une référence. La puissance de polarisation a cependant une influence très limitée sur la rugosité. Sur les images AFM, nous observons toujours une densité de bosse (appelée micro-masquage). Dans la section précédente, nous avons évoqué plusieurs hypothèses pouvant être à l'origine de ce micro-masquage. Le substrat SiO<sub>2</sub> n'étant pas gravé à 50 W, nous pouvons écarter cette hypothèse. La formation de la rugosité pourrait être expliquée par la présence de liaisons As-As qui bloquent localement la gravure de l'InGaAs. En effet, pour toutes les conditions de paramètres plasma, où nous avons observé des liaisons As-As sur les analyses XPS, nous retrouvons ce type de morphologie de surface. Nous n'avons cependant pas pu établir une corrélation entre les

pourcentages des liaisons As-As issus des quantifications XPS et les valeurs de rugosité RMS des surfaces d'InGaAs.

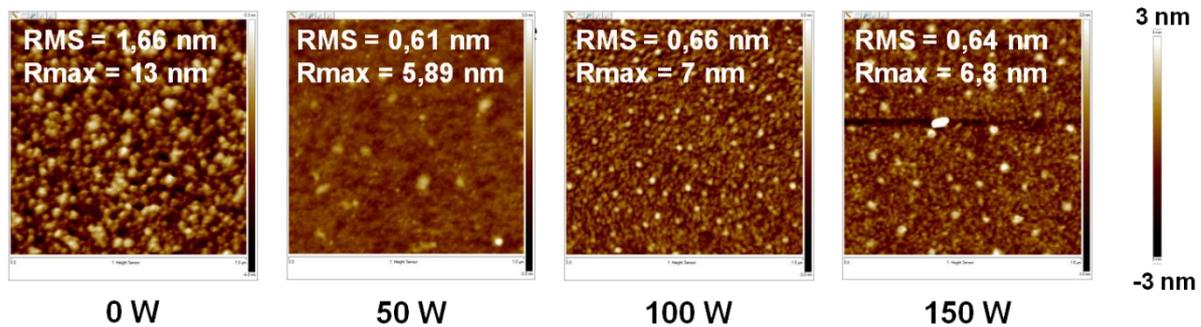


Figure IV.15 – Images AFM 1x1  $\mu\text{m}$  des surfaces d'InGaAs après gravure plasma à différentes puissances de polarisation

### IV.2.3 Influence de la puissance source

Pour cette étude, le débit des gaz est de 20 sccm pour le méthane et 10 sccm pour le chlore, la puissance de polarisation est fixée à 100 W et la pression est de 5 mTorr.

#### IV.2.3.1 Cinétiques de gravure et sélectivité

La figure IV.16.a montre l'évolution des vitesses de gravure de l'InGaAs blanket et du substrat  $\text{SiO}_2$  en fonction de la puissance source ainsi que les tensions de polarisation associées. L'augmentation de la puissance source entraîne une hausse du flux d'ions et par conséquent la tension de polarisation diminue puisque la puissance de polarisation est maintenue constante (du fait de la relation  $P_{\text{bias}} = V_{\text{bias}} \times I_{\text{ions}}$  avec  $P_{\text{bias}}$  la puissance de polarisation gardée constante et  $I_{\text{ions}}$  le courant généré par le flux d'ions bombardant le substrat). Les vitesses de gravure de l'InGaAs et du  $\text{SiO}_2$  sont accélérées avec la puissance source et subissent des augmentations respectives de 60% et 210% lorsque le flux d'ions est augmenté de 30%. Cela peut s'expliquer par le fait qu'à forte puissance, le plasma est plus ionisé et dissocié, ce qui favorise la présence de radicaux Cl et H et change également la nature du flux ionique constitué d'atomes ionisés plutôt que de molécules. Nous pouvons remarquer que pour une puissance de 800 W, le substrat  $\text{SiO}_2$  subit une gravure alors que la tension de polarisation est de -200 V, or dans la partie précédente, il présentait un dépôt carbone en deçà de -240 V. Nous pouvons alors supposer qu'une meilleure dissociation du plasma diminue la concentration des espèces responsables du dépôt. Enfin, l'augmentation de la puissance source provoque une baisse de la sélectivité entre l'InGaAs et le  $\text{SiO}_2$  comme cela est visible sur la figure IV.16.b.

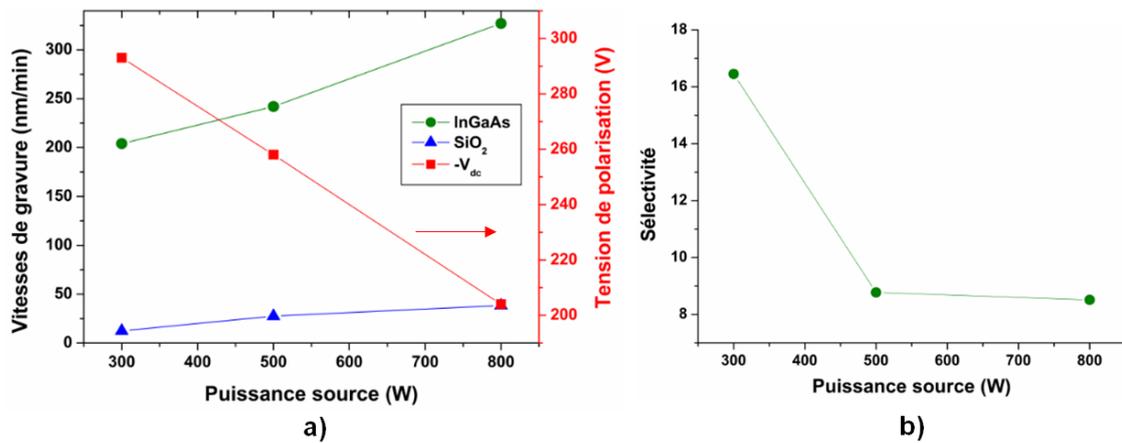


Figure IV.16 – Influence de la puissance source sur : (a) les vitesses de gravure de films d’InGaAs, du  $\text{SiO}_2$  et les tensions de polarisation associées, (b) la sélectivité entre l’InGaAs et le  $\text{SiO}_2$

Des phénomènes d’ARDE, visibles sur la figure IV.17, sont toujours présents mais ne semblent pas être influencés par la puissance source.

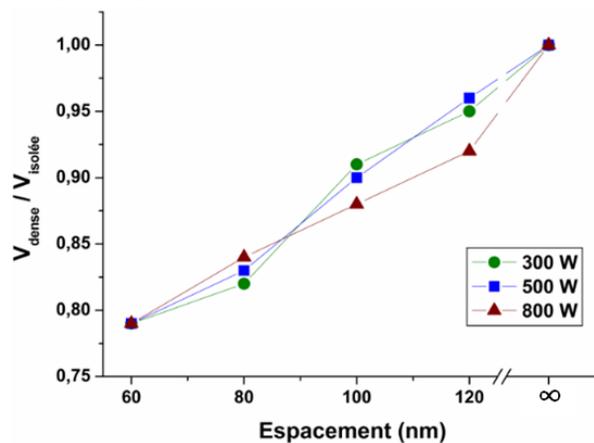


Figure IV.17 – Impact de la puissance source sur les effets d’ARDE, obtenus à partir d’images MEB de motifs gravés

L’évolution de la vitesse de gravure du masque HSQ pour les faibles puissances source est légèrement différente de celle du substrat  $\text{SiO}_2$ . En effet, sur la figure IV.18.a, nous observons une consommation plus importante des motifs à 300 W qu’à 500 W. Deux causes sont à l’origine de cela, une énergie ionique plus importante et un dépôt latéral sur les flancs du masque plus faible à 300 W, ce qui accentue les phénomènes de facettage et donc de consommation verticale des motifs par rapport à une surface plane de  $\text{SiO}_2$ . Cela a pour conséquence que la sélectivité entre l’InGaAs et le masque est plus élevée pour des puissances sources intermédiaires. Pour un motif de CD initial de 20 nm, elle est de 4,5 pour une puissance de 500 W contre 2,8 et 2,1 pour des puissances respectives de 300 W et 800 W. Comme précédemment, les motifs denses sont gravés plus vite que les isolés (cf. figure IV.18.b) du fait de redépôts de la phase gazeuse plus importants sur les flancs des motifs isolés qui limitent le facettage. Le ratio plus important à 500 W traduit d’ailleurs un dépôt latéral sur les flancs plus important comparé à 300 W ou 800 W.

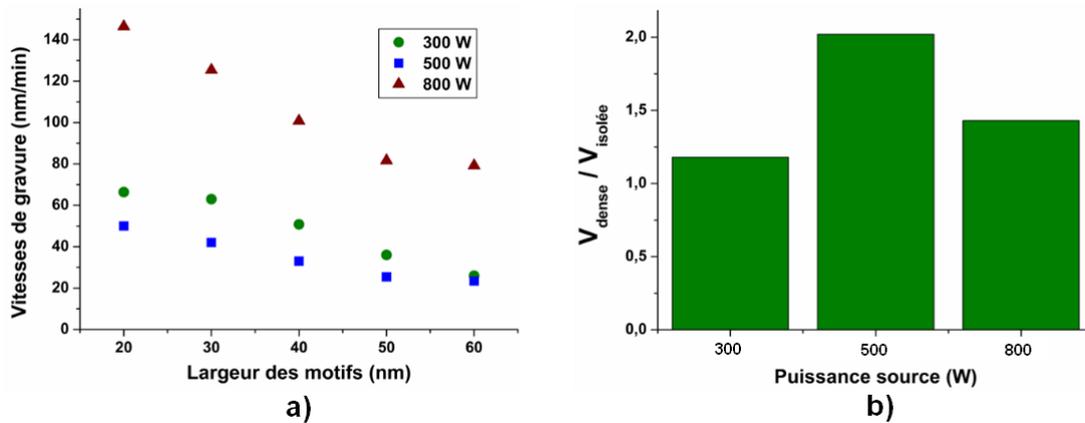


Figure IV.18 – Influence de la puissance source selon la largeur initiale du masque (a) sur la vitesse de gravure du masque HSQ de motifs isolés et (b) sur le rapport entre les vitesses de gravure verticale du masque HSQ de motifs denses et isolés pour une dimension de 50 nm

#### IV.2.3.2 Composition chimique de surface

La composition chimique de la surface d’InGaAs et les proportions relatives des constituants de l’InGaAs selon les différentes puissances de polarisation sont respectivement présentées sur la figure IV.19 et le tableau IV.5. La couche réactive est toujours constituée de carbone, silicium, chlore et oxygène et paraît légèrement plus épaisse à 500 W car le substrat est plus écranté. L’augmentation de la puissance provoque une légère hausse de la quantité de silicium, du fait d’une gravure plus importante du substrat SiO<sub>2</sub>, et une baisse du pourcentage de chlore. L’évolution de la concentration en carbone n’est pas linéaire et est maximale pour une puissance intermédiaire. La surface de l’InGaAs est plus dégradée pour les faibles puissances sources. En effet, le ratio (In+Ga)/As est plus faible pour une puissance de 300 W, traduisant un retrait plus prononcé des atomes d’indium et de gallium comparé à ceux d’arsenic. Nous pensons que dans les mélanges Cl<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> à haute température, le retrait de l’arsenic est piloté par la quantité de radicaux hydrogène dont la production est limitée à faible puissance source.

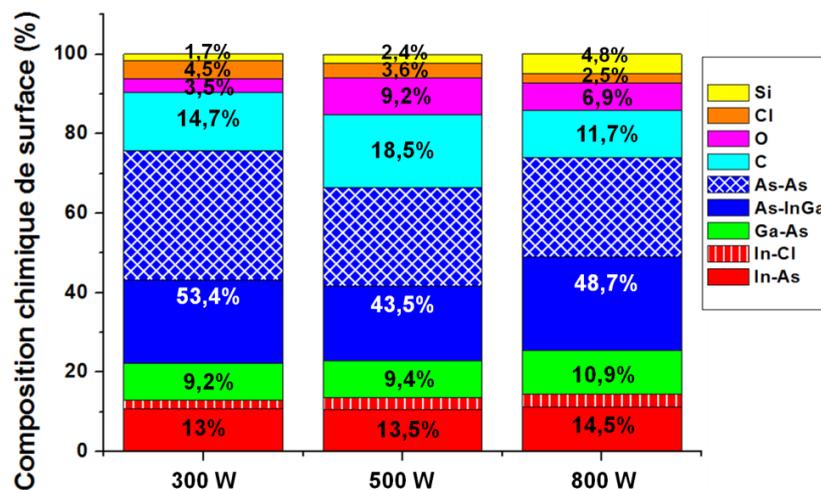


Figure IV.19 – Influence de la puissance source sur la composition chimique de la surface de l’InGaAs, déterminée par XPS

	Référence	300 W	500 W	800 W
$[\text{In}]/[\text{Ga}+\text{In}]$	0,53	0,58	0,59	0,57
$[\text{In}+\text{Ga}]/[\text{As}]$	0,8	0,42	0,53	0,52

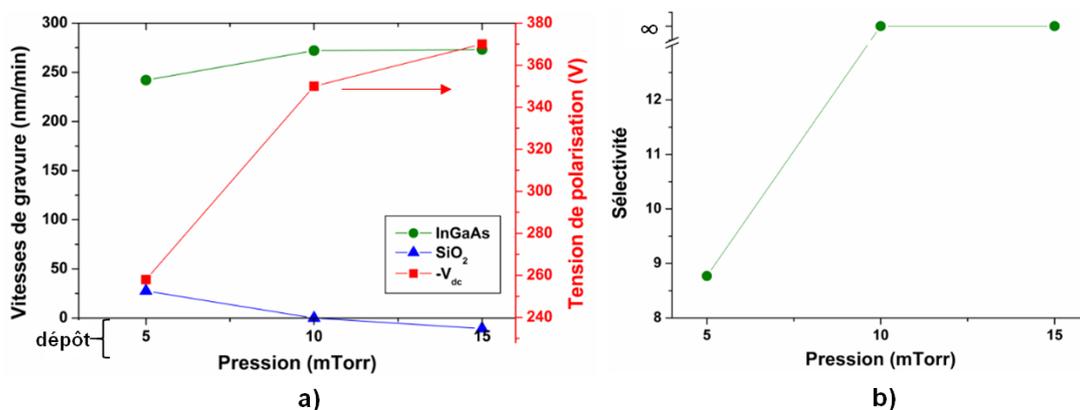
**Tableau IV.5 – Influence de la puissance source sur les proportions relatives des constituants de l’InGaAs, issues des quantifications XPS**

#### IV.2.4 Influence de la pression

Pour cette étude, le débit des gaz est de 20 sccm pour le méthane et 10 sccm pour le chlore, la puissance source est de 500 W et la puissance de polarisation est fixée à 100 W.

##### IV.2.4.1 Cinétiques de gravure et sélectivité

La figure IV.20.a montre l’évolution des vitesses de gravure de l’InGaAs blanket et du substrat  $\text{SiO}_2$  en fonction de la pression ainsi que les tensions de polarisation associées. L’augmentation de la pression provoque une forte hausse de la tension de polarisation et par conséquent une chute du flux d’ions puisque la puissance de polarisation est fixe.



**Figure IV.20 – Influence de la pression sur : (a) les vitesses de gravure de l’InGaAs, du  $\text{SiO}_2$  et les tensions de polarisation associées, (b) la sélectivité entre l’InGaAs et le  $\text{SiO}_2$**

La vitesse de gravure de l’InGaAs est peu influencée dans la gamme de pression étudiée et subit seulement une légère hausse de 12% entre 5 et 15 mTorr. En revanche la vitesse de gravure du substrat  $\text{SiO}_2$  diminue avec l’augmentation de pression, et un dépôt se forme dès 10mT. Ceci indique que la phase gazeuse du plasma est totalement modifiée avec l’augmentation de pression. En effet, cela favorise les collisions de neutres et les recombinaisons de radicaux en espèces moléculaires qui sont plus susceptibles de coller aux surfaces et notamment les espèces  $\text{CH}_x$  et  $\text{CCl}_x$ . Le fait que la gravure de l’InGaAs varie peu dans la gamme de pression considérée implique deux hypothèses :

- Soit la gravure de l’InGaAs n’est pas limitée par l’apport en neutres réactifs, mais plutôt par le flux d’ions (car sinon il y aurait eu une augmentation bien plus grande des vitesses avec la pression).

- Soit l'augmentation de la pression ne s'est pas accompagnée sensiblement d'une augmentation des espèces radicalaires réactives. Cela peut être le résultat de nombreuses recombinaisons ainsi que de la formation de HCl dans la phase gazeuse.

Puisque le flux d'ions est diminué de 45%, nous pouvons penser que la légère augmentation de la gravure de l'InGaAs est due essentiellement à un apport d'espèces réactives à haute pression. Cela peut être expliqué par le fait que le substrat SiO<sub>2</sub> ne se fait plus graver et qu'il y ait donc plus de chlore réactif disponible dans le plasma pour la gravure de l'InGaAs. Enfin, la sélectivité entre l'InGaAs et le SiO<sub>2</sub> est clairement améliorée avec l'élévation de la pression (figure IV.20.b).

Des phénomènes d'ARDE, visibles sur la figure IV.21, sont toujours présents mais ne semblent pas être influencés par la pression.

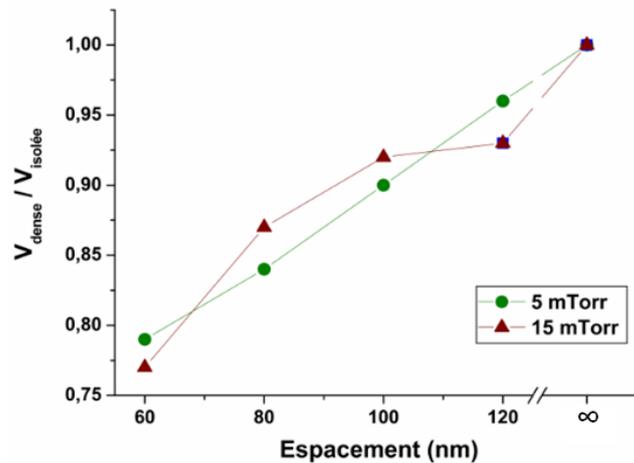
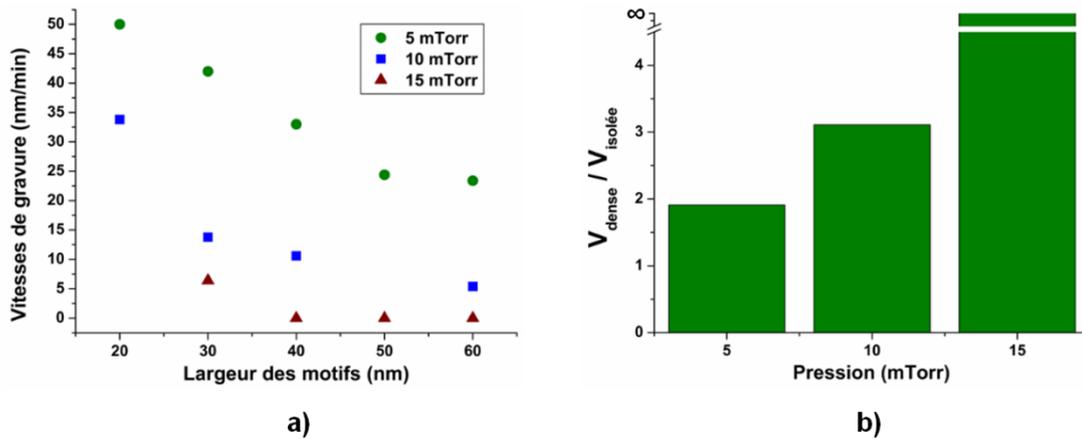


Figure IV.21 – Impact de la pression sur les effets d'ARDE, obtenus à partir d'images MEB de motifs gravés

Sur la figure IV.22.a, nous pouvons constater que l'évolution de la vitesse de gravure du masque HSQ en fonction de la pression suit celle du substrat SiO<sub>2</sub> (cf. figure IV.20). La sélectivité est ainsi améliorée avec la pression et pour un motif de CD initial de 30 nm, elle est de 5,5 pour une pression de 5 mTorr et augmente à 40 pour une pression de 15 mTorr. L'augmentation de la pression engendre des dépôts importants issus de la phase gazeuse sur les motifs HSQ, ce qui a pour conséquence que les motifs de grandes dimensions ne subissent aucune consommation. Comme précédemment, les motifs denses sont gravés plus vite que les isolés (figure IV.22.b) à cause de redépôts de la phase gazeuse bien plus importants sur les motifs isolés.



**Figure IV.22 – Influence de la pression selon la largeur initiale du masque (a) sur la vitesse de gravure du masque HSQ de motifs isolés et (b) sur le rapport entre les vitesses de gravure du masque HSQ de motifs denses et isolés pour une dimension de 50 nm.**

#### IV.2.4.2 Composition chimique de surface

La composition chimique des surfaces d'InGaAs et les proportions relatives des constituants de l'InGaAs selon les différentes pressions sont respectivement présentées sur la figure IV.23 et le tableau IV.6. L'augmentation de la pression entraîne un dépôt carboné sur le substrat  $\text{SiO}_2$  qui n'est alors plus gravé, ce qui se traduit sur les analyses XPS par la disparition du silicium en surface de l'InGaAs pour les hautes pressions. La concentration du chlore augmente avec la pression et pour des valeurs supérieures à 10 mTorr, le pic  $\text{Cl}2p_{3/2}$  présente une nouvelle contribution vers 199,5 eV. Bien qu'aucune référence dans la littérature ne nous permette d'identifier avec certitude la nature de cette liaison, l'apparition d'une nouvelle contribution sur le pic de carbone vers 285,6 eV laisse ainsi supposer la présence de composés C-Cl<sup>16</sup>. Une augmentation de pression semble favoriser la formation d'espèces  $\text{CCl}_x$  dans la phase gazeuse qui contribueraient au dépôt sur le substrat  $\text{SiO}_2$ . La surface de l'InGaAs apparaît être dégradée avec l'augmentation de la pression mais pas de manière linéaire. Pour une pression de 10 mTorr, c'est le ratio  $[\text{In}]/[\text{Ga}+\text{In}]$  qui est le plus impacté, traduisant une gravure préférentielle du gallium par rapport à l'indium. Alors que pour une pression de 15 mTorr, c'est surtout le ratio  $[\text{In}+\text{Ga}]/[\text{As}]$  qui est impacté traduisant un ralentissement du retrait de l'arsenic. Ces tendances sont difficiles à interpréter sans études plus poussées de la phase gazeuse car une modification de la pression entraîne de nombreuses modifications sur les flux d'ions et de radicaux et la nature chimique du plasma qui ne sont pas forcément intuitifs.

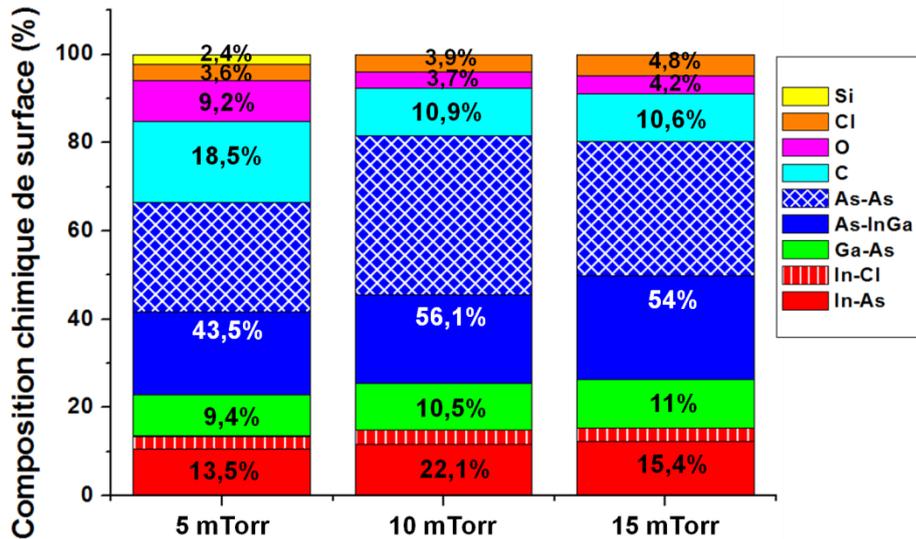


Figure IV.23 – Influence de la pression sur la composition chimique de la surface de l’InGaAs, déterminée par XPS

	Référence	5 mTorr	10 mTorr	15 mTorr
[In]/[Ga+In]	0,53	0,59	0,68	0,58
[In+Ga]/[As]	0,8	0,53	0,58	0,49

Tableau IV.6 – Influence de pression sur les proportions relatives des constituants de l’InGaAs, issues des quantifications XPS

#### IV.2.5 Conclusion sur les mécanismes de gravure verticale

Dans cette première section nous avons étudié les mécanismes de gravure verticale de l’InGaAs en plasma de  $\text{Cl}_2/\text{CH}_4$  en opérant avec des températures de substrat de  $200^\circ\text{C}$

La vitesse de gravure de l’InGaAs dépend fortement du ratio entre le  $\text{Cl}_2$  et le  $\text{CH}_4$ . En plasma de  $\text{Cl}_2$  pur, elle est très élevée car le chlore est extrêmement réactif avec l’InGaAs et la température de travail permet la désorption des produits  $\text{InCl}_x$ . Les vitesses de gravure chutent ensuite drastiquement avec l’ajout de  $\text{CH}_4$  dans la phase gazeuse. Cela peut être dû au fait que le chlore disponible réagit avec l’hydrogène et donc sa concentration dans le plasma chute ou bien encore que la présence de  $\text{CH}_x$  favorise la formation de dépôts polymères ralentissant la gravure. Pour obtenir des vitesses de gravure acceptables pour notre application (gravure d’une couche fine d’InGaAs d’environ 50 nm) il paraît inévitable de partir sur des mélanges  $\text{Cl}_2/\text{CH}_4$  avec au moins 60 % de  $\text{CH}_4$ .

Le ratio entre le  $\text{Cl}_2$  et le  $\text{CH}_4$  a également une grande influence sur la dégradation de la surface de l’InGaAs. Un plasma de  $\text{CH}_4$  entraîne une gravure préférentielle du gallium et de l’arsenic par la formation de produits de gravure  $\text{GaH}_3$  et  $\text{AsH}_3$ . L’excédent d’indium est alors présent sous forme de liaisons avec le carbone, ce qui peut être la conséquence de produits  $\text{In}(\text{CH}_3)_x$  moins volatils et/ou plus difficiles à former que ceux du gallium et de l’arsenic. L’ajout de chlore dans la phase gazeuse provoque une gravure préférentielle de l’indium et du gallium. Des traces de liaisons entre chlore et l’indium montrent que ce dernier se grave sous la forme de produits  $\text{InCl}_3$  qui semblent être plus volatils et/ou plus faciles à former que les produits  $\text{In}(\text{CH}_3)_x$ . La gravure de l’indium est donc nettement améliorée avec l’ajout de chlore

dans le plasma. En revanche, cela provoque un enrichissement en arsenic avec l'apparition de liaisons As-As. Deux phénomènes pourraient expliquer cet enrichissement : une attaque préférentielle du chlore et des  $\text{CCl}_x$  sur les atomes de gallium et d'indium et/ou une diminution de la gravure de l'arsenic par les radicaux d'hydrogène qui sont moins présents en phase gazeuse avec l'ajout de chlore due à une recombinaison de ceux-ci avec les atomes de chlore pour former du HCl.

Pour atteindre les objectifs fixés en termes de vitesse de gravure et de sélectivité avec le substrat  $\text{SiO}_2$ , nous avons estimé que le ratio 10 sccm  $\text{Cl}_2$  / 20 sccm  $\text{CH}_4$  présentait un bon compromis. La vitesse de gravure de l'InGaAs est alors d'environ 250 nm/min et la sélectivité avec le substrat  $\text{SiO}_2$  est de quasiment 9.

Avec un tel ratio, nous avons mis en évidence que la gravure de l'InGaAs se faisait à travers une couche réactive carbonée, légèrement chlorée. Si cette couche est trop épaisse, Cela bloque totalement les cinétiques de gravure de l'InGaAs en gênant la diffusion des neutres réactifs vers la surface d'une part et la désorption des produits de gravure d'autre part. Cela se produit typiquement pour de faibles puissances de polarisation, quand le bombardement ionique n'est pas assez énergétique pour pulvériser cette couche et limiter son épaisseur. Cette couche est aussi présente sur les surfaces de  $\text{SiO}_2$ . Cette couche provient vraisemblablement des espèces issues de la dissociation du méthane ( $\text{CH}_x$ ) et de leur recombinaison avec le Cl pour former des composés  $\text{CCl}_x$ . La couche réactive présente à la surface de l'InGaAs contient également du silicium et de l'oxygène qui proviennent des produits de gravure du substrat  $\text{SiO}_2$ . Dans les conditions plasmas où ce substrat n'est pas gravé (haute pression ou faible puissance de polarisation), la couche est uniquement composée de carbone et de chlore. Nous n'avons pas identifié de rôle du silicium dans les mécanismes de gravure verticale.

Les analyses XPS ne nous ont pas révélé de différences significatives de la composition chimique et de l'épaisseur de la couche réactive formée sur la surface de l'InGaAs en fonction de la puissance de polarisation (excepté à 0 W), de la puissance source ou bien de la pression. Les analyses AFM montrent également une augmentation de la rugosité de la surface de l'InGaAs après exposition au plasma de gravure mais ne montrent pas de variations significatives selon les conditions plasma. Nous observons la formation de micromasking dont l'intensité varie légèrement d'un plasma à l'autre. Nous pensons que ce micromasking est dû à la formation de liaisons As-As qui bloquent localement la gravure de la couche.

### **IV.3 Mécanismes de passivation et d'anisotropie lors du transfert de motifs en $\text{Cl}_2/\text{CH}_4$**

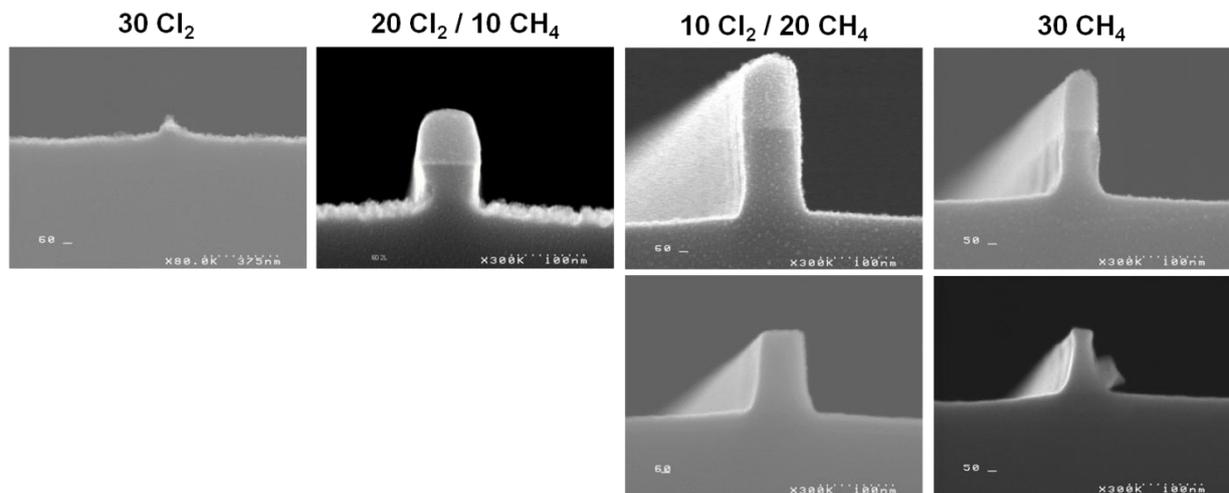
Cette partie est consacrée à l'étude de la gravure de motifs d'InGaAs en nous concentrant sur l'interaction du plasma avec les flancs. Nous verrons ainsi, dans un premier temps, l'influence des paramètres plasma sur les profils de gravure puis nous analyserons la composition chimique et l'anisotropie des flancs de l'InGaAs afin de comprendre et d'exposer les mécanismes de passivation et d'anisotropie mis en jeu. Enfin, nous nous intéresserons au transfert de la rugosité du masque sur les flancs de l'InGaAs.

### IV.3.1 Analyse des profils de gravure

Dans cette section, sauf indications contraires, le débit des gaz est de 20 sccm de  $\text{Cl}_2$  et 10 sccm de  $\text{CH}_4$ , la puissance source est de 500 W, la puissance de polarisation de 100 W et la pression de 5 mTorr.

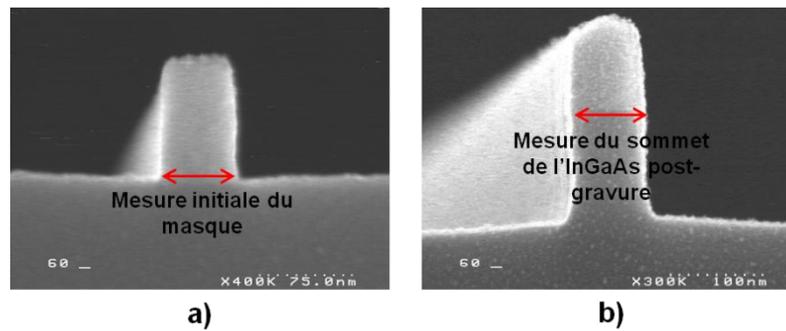
#### IV.3.1.1 Influence du mélange de gaz

La figure IV.24 montre le résultat de la gravure de motifs d'InGaAs avec différents ratios de chlore et de méthane. En plasma de chlore pur, la gravure est essentiellement chimique et isotrope. Cela entraîne alors une attaque latérale importante qui provoque la disparition des motifs. Avec un mélange 20 sccm de  $\text{Cl}_2$  et 10 sccm de  $\text{CH}_4$ , la gravure latérale est atténuée mais est toujours présente. Un mélange de 10 sccm de  $\text{Cl}_2$  et 20 sccm de  $\text{CH}_4$  permet l'obtention de motifs d'InGaAs relativement anisotropes grâce à la présence sur les flancs de couches de passivations d'une épaisseur d'environ 10 nm qui se devinent sur l'image MEB. Ces dernières peuvent être retirées à l'aide d'un plasma d'oxygène suivi d'un bain HF, ce que nous détaillerons dans la section IV.3.3. Enfin, un plasma de  $\text{CH}_4$  pur entraîne également une gravure chimique et isotrope malgré la présence d'un dépôt polymère carboné sur les flancs, qui peut être retiré avec un plasma d'oxygène.



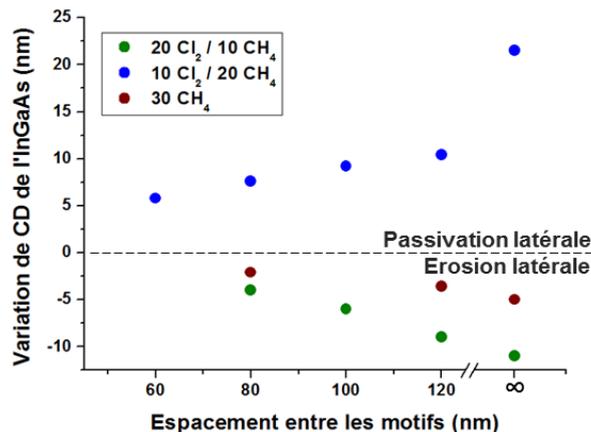
**Figure IV.24 – Influence du mélange de gaz sur les profils des motifs isolés d'InGaAs avant (en haut) puis après (en bas) retrait des couches de passivation**

Le ratio entre le chlore et le méthane possède donc une grande influence sur l'anisotropie des motifs d'InGaAs. L'épaisseur des couches de passivation, ou la profondeur d'une attaque latérale sur les motifs, peut se mesurer à l'aide de la variation de la largeur du sommet de l'InGaAs après gravure plasma, par rapport à celle visée par la lithographie. La figure IV.25.a indique comment est effectuée la mesure de la largeur initiale des motifs de lithographie tandis que la figure IV.25.b montre où est mesurée la largeur du sommet des motifs d'InGaAs post-gravure.



**Figure IV.25 – Illustration de la mesure de la largeur initiale des motifs de lithographie (a) et de la largeur du sommet des motifs d'InGaAs post-gravure plasma (b)**

La figure IV.26 montre pour les différents ratios de gaz la variation de la largeur du sommet de l'InGaAs après gravure plasma par rapport à celle visée par la lithographie en fonction de l'espacement entre les motifs. Une variation de CD négative comme dans le cas des chimies  $20 \text{ Cl}_2 / 10 \text{ CH}_4$  et  $30 \text{ CH}_4$  traduit une érosion latérale de l'InGaAs. L'attaque latérale des flancs de l'InGaAs est plus importante dans les motifs isolés que denses, du fait d'un angle de collection des espèces réactives plus important dans les motifs isolés. Une variation de CD positive comme dans le cas de la chimie  $10 \text{ Cl}_2 / 20 \text{ CH}_4$  traduit la présence de couches de passivations sur les flancs de l'InGaAs. L'épaisseur de ces couches diminue lorsque l'espacement des motifs est réduit. Ces résultats montrent que la passivation des flancs de l'InGaAs est plus efficace avec un plasma  $\text{Cl}_2/\text{CH}_4$  qu'en  $\text{CH}_4$  pur. En  $\text{CH}_4$  pur, nous pouvons constater un dépôt latéral sur les flancs de l'InGaAs mais ce n'est pas une couche de passivation qui le protège de la gravure puisque le motif subit une attaque latérale. En revanche, ce dépôt carboné protège les flancs du masque HSQ de la gravure.

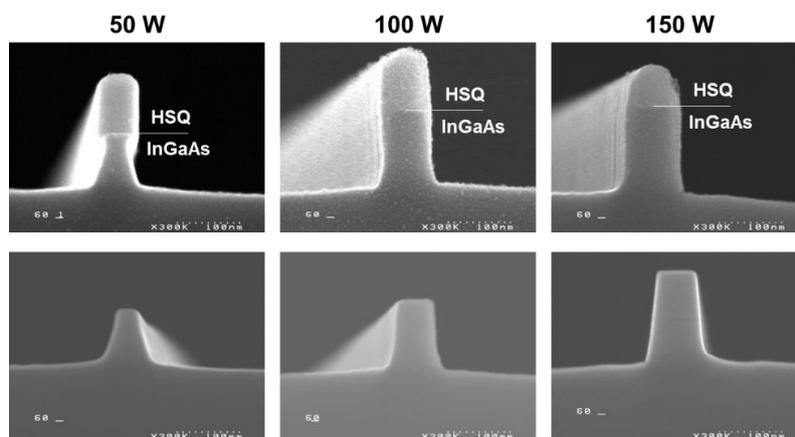


**Figure IV.26 – Variation de la largeur du sommet de l'InGaAs en fonction de l'espacement entre les motifs**

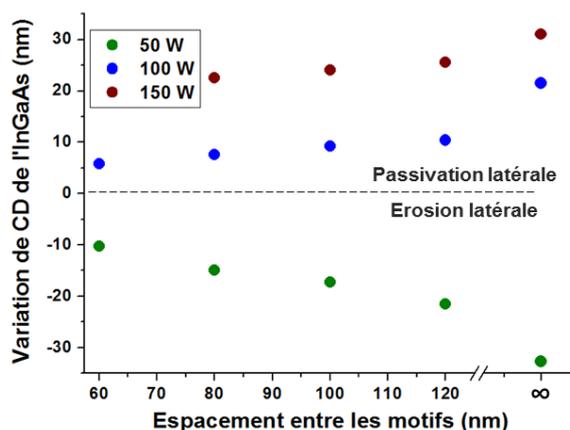
#### IV.3.1.2 Influence de la puissance de polarisation

Le résultat de la gravure de motifs d'InGaAs avec différentes puissances de polarisation est visible sur la figure IV.27. Les observations MEB sont présentées avant et après nettoyage des motifs et retrait du masque dur. La puissance de polarisation a également une influence notable sur les profils de l'InGaAs. Lorsque celle-ci est faible ( $50 \text{ W}$ ), nous observons une gravure sous le masque qui se trouve être plus prononcée pour les lignes isolées que pour les

lignes denses (cf. figure IV.28). Lorsque nous augmentons la puissance (100 W et 150 W), les flancs de l'InGaAs ne présentent plus de gravure latérale. En revanche, la largeur des motifs est amplifiée, ce qui souligne la présence de couches de passivation sur les flancs de l'InGaAs. Comme précédemment, ces couches sont plus faibles pour les lignes denses que les isolées et leur épaisseur diminue lorsque l'espacement entre les motifs est réduit (cf. figure IV.28). Nous constatons de plus que l'épaisseur des couches de passivation augmente avec la puissance de polarisation.



**Figure IV.27 – Influence de la puissance de polarisation sur les profils des motifs isolés d'InGaAs avant (en haut) puis après (en bas) retrait des couches de passivation**



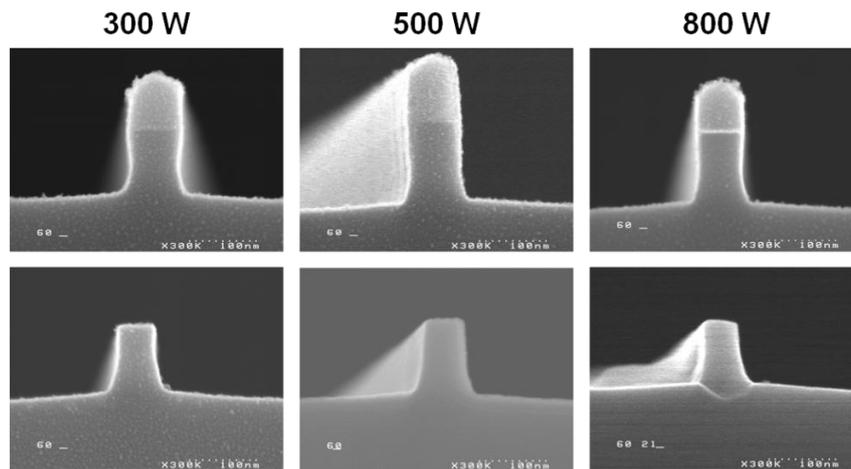
**Figure IV.28 – Variation de la largeur du sommet de l'InGaAs en fonction de l'espacement entre les motifs**

Après retrait des couches de passivation, dans le cas des gravures à 100 W et 150 W (cf. figure IV.27), nous observons la présence d'une double pente qui semble s'atténuer avec l'augmentation de la puissance de polarisation. Les causes de la création de ces pentes seront discutées dans la section IV.3.4.

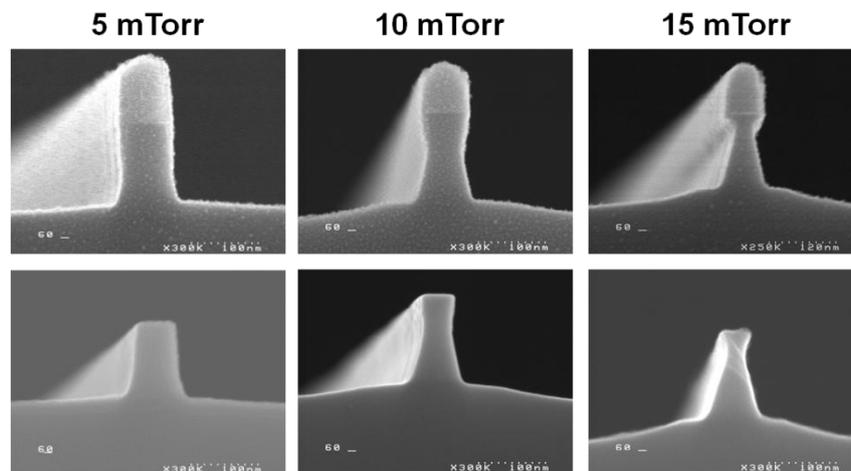
#### IV.3.1.3 Influence des autres paramètres plasma

Concernant les autres paramètres plasma, la puissance source n'a qu'une influence limitée sur les couches de passivation. Ces dernières sont toujours présentes dans la fenêtre étudiée et sont légèrement plus épaisses pour une puissance intermédiaire à 500 W (cf. figure IV.29). En revanche, une augmentation de la pression provoque une disparition des couches de

passivation et entraîne une gravure latérale de l'InGaAs alors qu'un dépôt est présent sur le masque HSQ (cf. figure IV.30).



**Figure IV.29 – Influence de la puissance source sur les profils des motifs isolés d'InGaAs avant (en haut) puis après (en bas) retrait des couches de passivation**



**Figure IV.30 – Influence de la pression sur les profils des motifs isolés d'InGaAs avant (en haut) puis après (en bas) retrait des couches de passivation**

Une première analyse sommaire des couches de passivation montre qu'elles ne protègent les flancs que si le substrat  $\text{SiO}_2$  est gravé. En effet, dans le cas des plasmas  $\text{CH}_4$  ou bien du mélange  $10 \text{ sccm } \text{Cl}_2/ 20 \text{ sccm } \text{CH}_4$  avec de faibles puissances de polarisation (50 W) ou des pressions supérieures à 10 mTorr, nous pouvons constater une gravure latérale de l'InGaAs. Cela suggère alors que les espèces neutres réactives ( $\text{CH}_x$  et  $\text{CCl}_x$ ) qui conduisent à la formation d'un dépôt sur les flancs des motifs HSQ ou en surface du substrat  $\text{SiO}_2$  participent à la gravure latérale des motifs d'InGaAs. Cela est notamment le cas des composés  $\text{CCl}_x$ , comme le soulignent plusieurs auteurs qui ont constaté des gravures latérales, non négligeables, de motifs d'InP et de GaAs en plasma  $\text{CCl}_4$ <sup>17-19</sup>. En revanche, lorsque les couches de passivations protègent effectivement les flancs de l'InGaAs, nous pouvons noter qu'elles sont systématiquement plus importantes dans les lignes isolées que dans les lignes denses et sont plus épaisses au sommet des motifs. Cela nous laisse alors supposer que l'origine des mécanismes de passivation proviendrait d'un dépôt des produits de gravure  $\text{SiO}_2$  issus la phase gazeuse.

L'analyse plus complète des couches de passivation et des mécanismes de leur formation est l'objet de la section suivante.

### IV.3.2 Analyse de la couche de passivation

Dans cette section, l'analyse des couches de passivation a été menée sur des motifs d'InGaAs ayant été gravés avec les conditions suivantes : 20 sccm de CH<sub>4</sub> et 10 sccm de Cl<sub>2</sub>, une puissance source de 500 W, une puissance de polarisation de 100 W et une pression de 5 mTorr. Par la suite nous identifierons ces conditions sous le nom de procédé de référence.

#### IV.3.2.1 Observation MET

La figure IV.31 présente une image MET d'un motif d'InGaAs gravé avec les conditions données précédemment. Le sommet du motif est légèrement contraint à cause de la préparation FIB. Sur cette image, nous pouvons constater la présence de couches de passivation à la fois sur les flancs du masque et de l'InGaAs. Ces couches présentent une épaisseur d'environ 10 nm au sommet de l'InGaAs qui diminue progressivement vers le pied du motif. Nous pouvons ensuite apercevoir, au niveau de la rupture de pente, que la couche de passivation change de contraste et donc de composition chimique et que seule une épaisseur d'environ 5 nm est présente en pied de motif. Enfin, une couche réactive est également présente en fond de gravure, avec les mêmes contrastes chimiques que la couche de passivation en pied de motif.

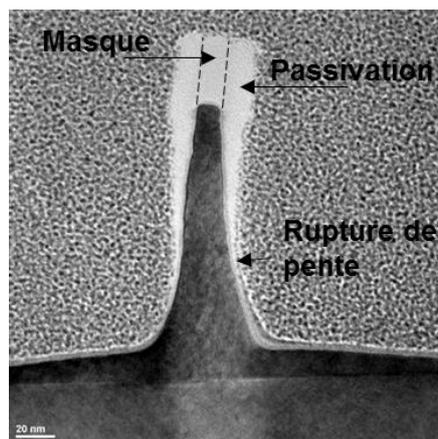


Figure IV.31 – Observation MET du profil d'un motif d'InGaAs gravé avec le procédé de référence et visualisation des couches de passivations sur les flancs.

#### IV.3.2.2 Analyse chimique des couches de passivation

##### A) Analyse EDX :

La composition chimique obtenue par analyse EDX du motif précédent est présentée sur la figure IV.32. Pour rappel, ces analyses sont une caractérisation ex-situ des couches de passivations. La couche de passivation est composée de silicium et d'oxygène ainsi que des éléments de l'InGaAs, sur toute la hauteur du motif. L'EDX ne nous a pas permis de détecter le carbone dont le signal était uniforme sur toute la lame. Une très faible quantité de chlore (entre 0,1 et 0,3%), provenant de la chimie du plasma, est également détectées sur ces analyses. Lors

de l'exposition à l'air de couches réactives contenant du chlore, ce dernier peut être partiellement voire totalement substitué par des atomes d'oxygène, ce qui peut expliquer les pourcentages observés.

L'unique source d'approvisionnement en silicium au sein du réacteur se trouve être le substrat  $\text{SiO}_2$ . Dans les conditions plasma utilisées, ce substrat subit une consommation et nous en déduisons alors que les produits de gravure du substrat  $\text{SiO}_2$  se sont redéposés depuis la phase gazeuse sur les flancs des motifs. La présence d'oxygène est ainsi expliquée de manière identique mais une partie peut provenir de la remise à l'air des échantillons.

Cependant, la répartition du silicium, de l'oxygène et des éléments III-V ne semble pas homogène le long de la hauteur du motif. Il semblerait que le silicium soit localisé de manière prépondérante en haut du motif dans la partie supérieure de la couche de passivation avant la rupture de pente, alors que les éléments III-V apparaissent plus visibles dans la partie inférieure.

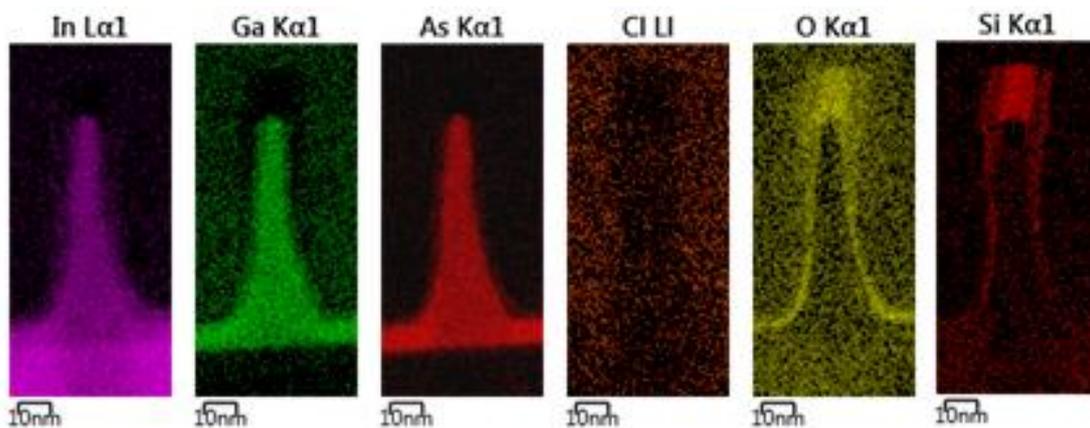


Figure IV.32 – Composition chimique des motifs d'InGaAs obtenue par analyse EDX.

### B) Analyse Auger :

Des analyses Auger ont également été réalisées sur ces motifs d'InGaAs après gravure. Ceux-ci sont inclinés (environ  $50^\circ$ ) par rapport au faisceau d'électrons afin d'avoir une information sur les flancs. Trois points de mesure ont été réalisés sur les flancs (points 2,3 et 4). Les quantifications obtenues ainsi que la localisation des points de mesures sont présentées sur la figure IV.33. L'analyse Auger ne permet de sonder que l'extrême surface, sur une profondeur de trois à cinq nanomètres. Les quantifications données sur la figure IV.33 correspondent bien à la couche de passivation qui est plus épaisse que 5 nm d'après l'image TEM de la figure IV.31. Les quantifications issues des analyses Auger confirment que la couche de passivation est composée de silicium, d'oxygène et des éléments de l'InGaAs. Une grande quantité de carbone est également détectée et peut provenir, soit de la contamination après remise à l'air et/ou soit de dépôts provenant de produits  $\text{CH}_x$  issus de la dissociation du  $\text{CH}_4$ .

La résolution latérale de l'analyse Auger est moins bonne que celle de l'EDX, environ 40 nm contre 5 nm. Nous pouvons cependant observer de légères variations de la composition chimique le long de flancs. **Les couches semblent en effet moins riches en silicium en pied de motifs** (confirmant les analyses EDX) **et plus riches en carbone** (ce qui nous donne une indication supplémentaire comparé aux analyses EDX). En revanche, les quantifications issues

des analyses Auger semblent montrer une quantité homogène des éléments III-V sur la hauteur des flancs. La couche contient environ 8% d'arsenic, 4% d'indium et 3% de gallium. En comparant les proportions relatives des constituants de l'InGaAs présents dans la couche de passivation avec la stoechiométrie de l'InGaAs après épitaxie (cf. tableau IV.7), **nous nous apercevons que la couche de passivation est enrichie en indium par rapport au gallium et appauvrie en arsenic, surtout en pied de motif.**

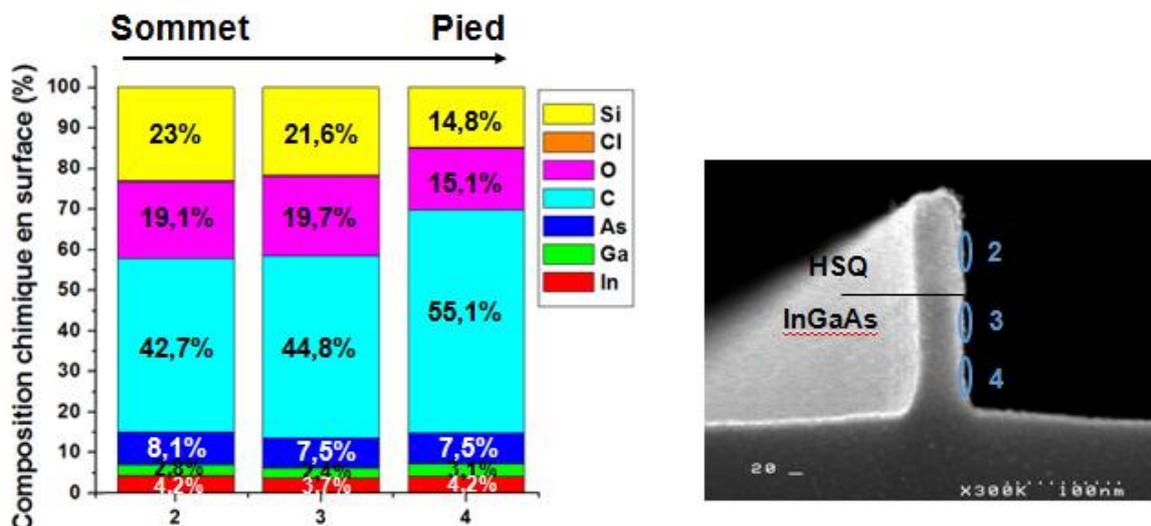


Figure IV.33 – Composition chimique des flancs des motifs d'InGaAs, obtenue par analyse Auger et visualisation des points d'analyses

	Référence	2	3	4
[In]/[Ga+In]	0,55	0,6	0,61	0,58
[In+Ga]/[As]	0,83	0,86	0,81	0,97

Tableau IV.7 – Comparaison des proportions relatives des constituants de l'InGaAs entre une surface de référence et les couches de passivation le long des flancs, obtenues par analyse Auger

### C) Résumé :

En combinant les résultats obtenus par les deux techniques d'analyse, nous pouvons conclure que les couches de passivation sont composées de produits carbonés issus de la dissociation du gaz CH<sub>4</sub> introduit dans la phase gazeuse (et peut être aussi d'espèces CCl<sub>x</sub> mais cela ne peut être confirmé par des analyses ex-situ), des produits de gravure du substrat SiO<sub>2</sub> (sous forme SiOCl<sub>x</sub>) et des produits issus de la gravure de l'InGaAs. De plus, les analyses EDX et Auger suggèrent que les produits SiOCl<sub>x</sub> sont préférentiellement localisés au sommet du motif, les composés carbonés en pied de motif tandis que les éléments III-V sont répartis de manière plus homogène le long des flancs.

#### IV.3.2.3 Analyse du dépôt provenant de la phase gazeuse

Pour analyser le dépôt provenant de la phase gazeuse, nous utilisons la technique de l'échantillon flottant décrite section IV.1. L'analyse XPS de cet échantillon, présentée en figure IV.34, montre qu'après 30s d'exposition au plasma, la surface de l'alumine est totalement écrantée par un dépôt d'une épaisseur de 20 nm (mesuré par ellipsométrie). Le détail des liaisons des différents éléments constituant ce dépôt est visible dans le tableau IV.8.

Le carbone se révèle être l'élément majoritaire du dépôt. Il provient ici uniquement de la chimie du plasma et possède une contribution principale à 285 eV (86% des liaisons) que nous attribuons à des liaisons C-C et une contribution plus faible à 286,1 eV que nous attribuons à des liaisons C-Cl. Le chlore apparaît être le composant secondaire de ce dépôt et présente une composante principale à 200,7 eV (85 % des liaisons) que nous attribuons aux composés C-Cl provenant de la phase gazeuse. Deux autres composantes sont visibles vers 198,7 eV et 199,4 eV que nous attribuons respectivement aux liaisons avec l'indium et le silicium. Le silicium provient des produits de gravure du substrat  $\text{SiO}_2$  qui se sont déposés sur l'échantillon flottant et se trouve sous forme de composés Si-Cl et Si-O avec des contributions respectives à 102,1 eV et 103,7 eV. Enfin, nous relevons une très faible quantité d'indium chloré (pic à 446,3 eV) et d'arsenic oxydé (pic à 44,4 eV). Ces derniers sont le résultat de produits de gravure de l'InGaAs qui, après être passés dans la phase gazeuse, se sont déposés sur l'échantillon flottant. Il est à souligner que nous ne détectons pas de gallium, qui est l'élément formant les produits de gravure les plus volatiles avec cette chimie.

De ces analyses, nous pouvons alors déduire que le dépôt issu de la phase gazeuse est essentiellement composé de carbone provenant de la dissociation du méthane en espèces radicalaires  $\text{CH}_x$  et de l'ionisation de ces dernières et également de recombinaisons en  $\text{CCl}_x$ . En effet, il est connu que les ions  $\text{CH}_x^+$  de faibles énergies sont des précurseurs de dépôt carbone et ils contribuent alors certainement à celui observé sur l'échantillon flottant<sup>21-23</sup>. Cela rejoint les observations XPS du dépôt généré sur l'InGaAs lorsque la puissance de polarisation est nulle (cf. figure IV.14). Ce dépôt est également composé de produits de gravure peu volatils du substrat  $\text{SiO}_2$  (de type  $\text{SiOCl}_x$ ) et de l'échantillon d'InGaAs ( $\text{InCl}_x$  et  $\text{AsO}$ ).

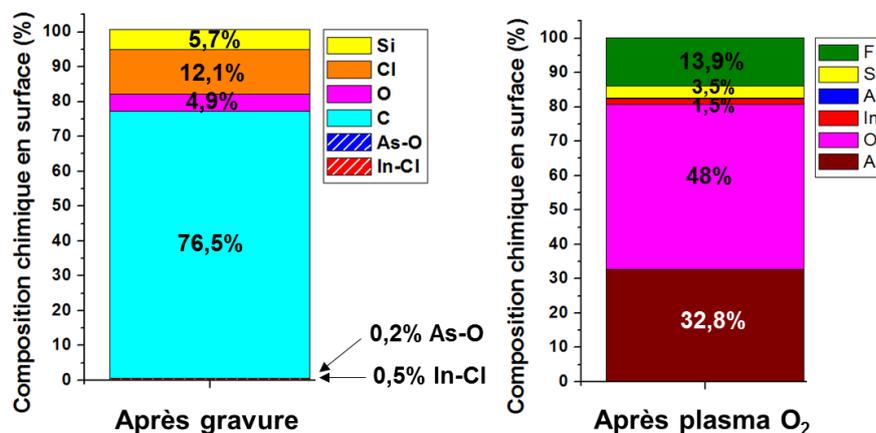


Figure IV.34 – Composition chimique du dépôt formé sur l'échantillon flottant (à gauche) puis après son retrait par plasma d'oxygène (à droite)

L'échantillon flottant a ensuite été soumis à un plasma d'oxygène afin de retirer le dépôt carboné. Sur la figure IV.34, nous pouvons constater que la totalité du carbone et du chlore a été

éliminée et nous retrouvons la surface d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Une quantité non négligeable de fluor est observable, qui ne peut provenir que d'une contamination du réacteur de gravure qui est nettoyé de manière récurrente avec des plasmas SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>. Le fluor est principalement présent sous forme de composés AlF<sub>x</sub> avec des contributions apparaissant sur les pics Al2p et F1s à 76,5 eV<sup>24</sup> et 687,9 eV<sup>25</sup> respectivement. Le silicium, l'indium et l'arsenic sont toujours visibles en surface. Le silicium est présent sous forme oxydé avec une contribution à 104,1 eV tandis que l'indium et l'arsenic sont uniquement reliés au fluor avec des contributions respectives à 446,9 eV<sup>24</sup> et 47,2 eV<sup>26</sup>. Cette analyse révèle les éléments III-V qui étaient présents dans la couche de dépôt en petite quantité et confirme qu'il n'y a pas de trace de gallium qui aurait pu être masqué par la présence du dépôt carbone.

	In3d <sub>5/2</sub>	As3d <sub>5/2</sub>	C1s		O1s	Cl2p <sub>3/2</sub>			Si2p	
	In-Cl	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C-C	C-Cl	O	Cl-In	Cl-Si	Cl-C	Si-Cl	Si-O
eV	446,26	44,42	285	286,07	533,4	198,7	199,39	200,71	102,11	103,67

**Tableau IV.8 – Positions des pics de déconvolution des éléments constituant le dépôt sur l'échantillon flottant**

#### IV.3.2.4 Conclusion sur les mécanismes de formation des couches de passivation

La comparaison des analyses EDX, Auger et de l'échantillon flottant nous fournit plusieurs informations. Premièrement, nous pouvons constater que nous retrouvons systématiquement du carbone, du chlore, du silicium et de l'oxygène. La création de la couche de passivation est alors due aux espèces carbonées et chlorées (CH<sub>x</sub> et CCl) de la chimie du plasma ainsi qu'aux produits de gravure du substrat SiO<sub>2</sub> (SiO et SiCl). L'épaisseur de dépôt formée sur l'échantillon flottant est plus épaisse et plus riche en carbone que celle formée sur les flancs de l'InGaAs. Cela peut être expliqué par deux phénomènes : l'angle de collection des espèces carbonées radicalaires qui collent aux surfaces est plus grand dans le cas de l'échantillon flottant, et l'effet polymérisant des ions de faible énergie qui bombardent l'échantillon flottant (alors que les flancs sont bombardés par des ions énergétiques en incidence rasante qui ne contribuent pas à un dépôt)

Sur les analyses EDX et Auger, nous observons une quantité non négligeable d'éléments III-V alors que seulement quelques traces As-O et In-Cl sont détectées sur l'échantillon flottant. Cela signifie que les éléments III-V présents dans les couches de passivation des flancs de motifs ne proviennent pas de la phase gazeuse mais sont des produits de gravure de l'InGaAs pulvérisés depuis le fond des motifs et qui se collent sur les flancs des motifs. Deux mécanismes entrent ainsi en jeu dans la formation des couches de passivation (cf figure IV.35) :

- un dépôt provenant de la phase gazeuse composé des espèces issues de la dissociation des gaz introduits dans le réacteur (CH<sub>x</sub>, CCl<sub>x</sub>) et des produits de gravure du SiO<sub>2</sub> (SiOCl<sub>x</sub>). Ce dépôt est plus important au sommet des motifs à cause d'effets d'ombrage en pied de motif.
- un dépôt plus uniforme le long des motifs qui provient de produits issus de la pulvérisation de la couche réactive formée en fond de gravure. D'après les analyses XPS de la partie IV.2, la couche réactive du fond de gravure est essentiellement composée d'éléments III-V et de carbone. Cela pourrait expliquer ainsi la concentration plus

importante de carbone détectée au pied du motif lors des analyses Auger (cf. figure IV.33).

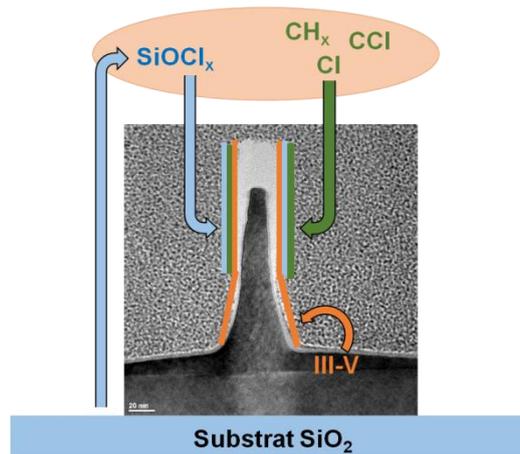


Figure IV.35 – Illustration des différents mécanismes intervenant dans la formation des couches de passivation

### IV.3.3 Retrait de la couche de passivation

Dans la section précédente, nous avons constaté que les couches de passivation sont majoritairement composées de carbone, de Si-O et de composés d’InGaAs. Un plasma d’oxygène est performant pour éliminer le carbone mais n’a pas d’action sur les autres éléments, comme nous l’avons vu dans l’expérience de l’échantillon flottant de la figure IV.34. Un bain humide en acide fluorhydrique serait lui très efficace pour retirer le  $\text{SiO}_2$  et les composés III-V si ses derniers sont oxydés.

Nous avons constaté qu’un nettoyage humide au HF après gravure n’était pas suffisant pour retirer les couches de passivations (cf. figure IV.36.b) et qu’il était nécessaire de procéder à un nettoyage en deux étapes. Un plasma d’oxygène, sans puissance de polarisation, est d’abord réalisé dans le réacteur DPS, ce qui permet de retirer le carbone et d’oxyder les autres espèces présentes, puis un bain humide en HF 1% est mis en œuvre afin d’éliminer les couches de passivations ainsi que le masque dur HSQ. La Figure MEB IV.36.c montre effectivement que ce procédé de nettoyage est efficace.

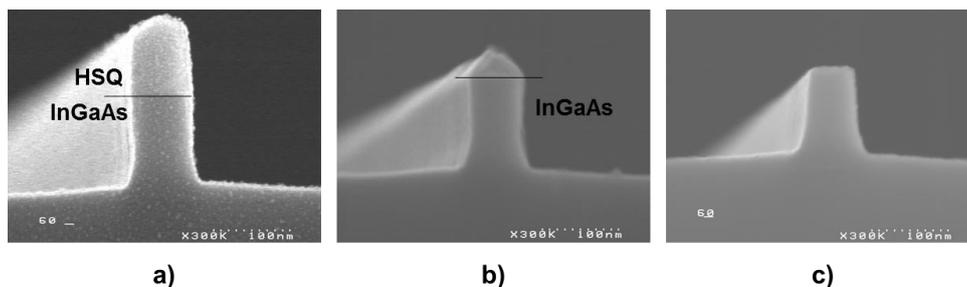


Figure IV.36 – Images MEB des motifs d’InGaAs (a) après gravure plasma, (b) suivie d’un bain HF ou (c) d’un enchaînement plasma  $\text{O}_2$  et bain HF

Des analyses Auger ont été réalisées suite au plasma d’oxygène et au bain HF afin d’évaluer la composition chimique des flancs après ces deux traitements de surface (figure

IV.37). Après plasma O<sub>2</sub>, la proportion de carbone dans la couche diminue effectivement au profit des constituants SiO<sub>x</sub> et des éléments III-V. Elle reste cependant assez élevée avec une concentration de 30% mais nous pensons qu'il s'agit ici essentiellement d'une contamination due à la remise à l'air puisque la technique Auger est sensible à l'extrême surface. Sur l'image MET (cf. figure IV.38), nous constatons que suite au plasma O<sub>2</sub>, les couches de passivation sont plus épaisses, elles mesurent par exemple 10 nm au lieu de 5 nm au niveau de la rupture de pente. Ce gonflement peut être dû à l'oxydation de la couche qui provoque son expansion ou bien à la préparation FIB qui peut engendrer des contraintes en tension. Suite au nettoyage HF, l'image MET (cf. figure IV.38) montre qu'il n'y a plus de couches de passivation et les flancs de l'InGaAs semblent propres et sans résidus. Cela est conforté par les analyses Auger qui ne détectent plus de silicium sur les flancs des motifs (cf. figure IV.37). Du carbone est cependant encore détecté mais comme mentionné précédemment il provient essentiellement d'une contamination. En comparant les proportions relatives des constituants de l'InGaAs suite au retrait des couches de passivation, avec une surface de référence (cf. tableau IV.9), les flancs sont enrichis en arsenic mais l'indium et le gallium restent stœchiométriques entre eux. La stœchiométrie est identique sur les trois points d'analyses effectués le long de la hauteur des flancs. Cette procédure retire uniquement les couches de passivation et ne consomme pas l'InGaAs cristallin. Il n'y a aucune consommation latérale des motifs et le contrôle dimensionnel est préservé.

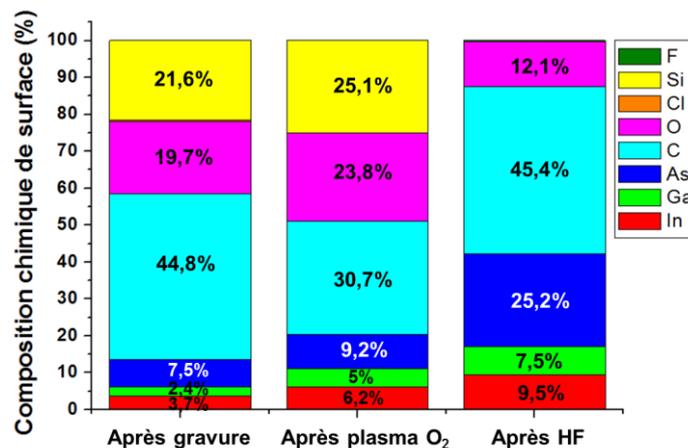
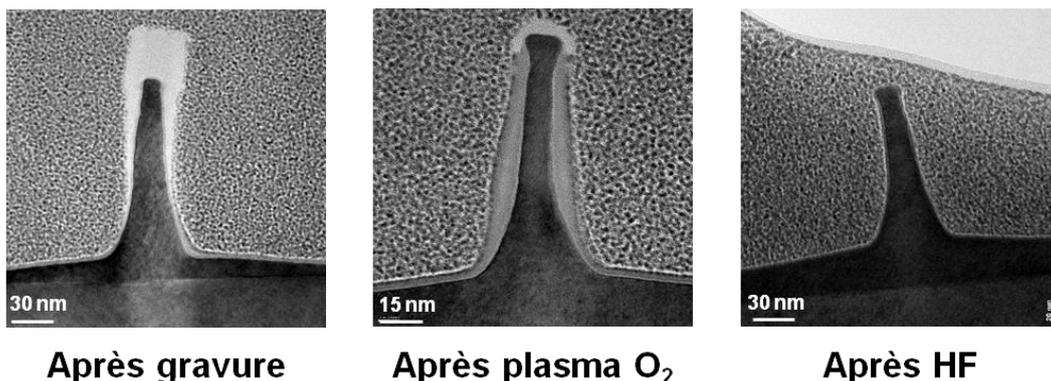


Figure IV.37 – Composition chimique des flancs de l'InGaAs après les différentes étapes de retrait des couches de passivation, obtenue par analyse Auger



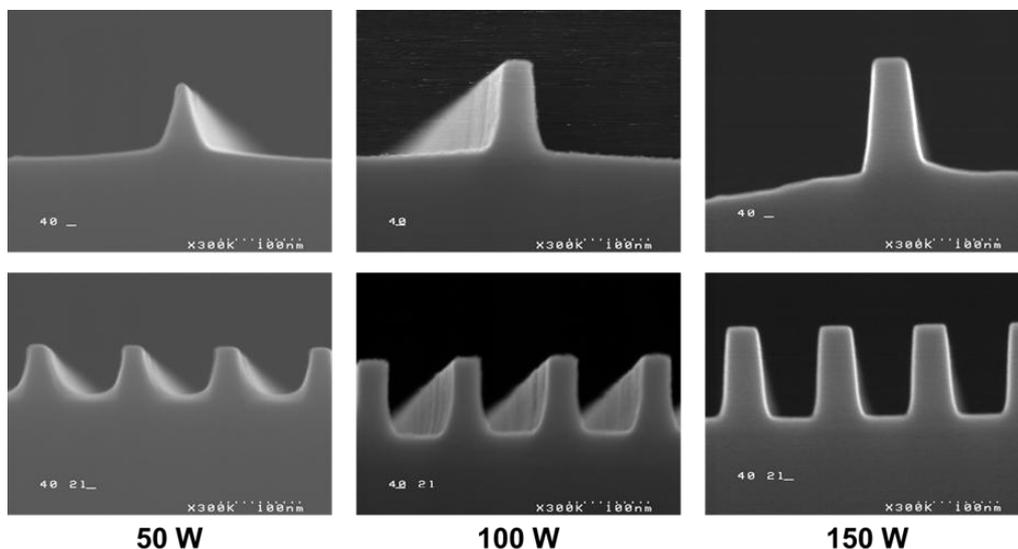
**Figure IV.38 – Images MET des motifs d’InGaAs après les différentes étapes de retrait des couches de passivation**

	Référence	Après gravure et nettoyage (O <sub>2</sub> + HF)
[In]/[Ga+In]	0,55	0,56
[In+Ga]/[As]	0,83	0,67

**Tableau IV.9 – Comparaison des proportions relatives des constituants de l’InGaAs entre une surface de référence et les flancs des motifs suite à la gravure plasma et aux deux étapes de retrait des couches de passivation**

### IV.3.4 Anisotropie de gravure

Les images MEB présentées en figure IV.39 montrent l’influence de la puissance de polarisation sur les profils de motifs isolés et denses d’InGaAs après gravure et nettoyage. Pour une puissance de 50 W, nous avons précédemment vu que les flancs de l’InGaAs ne présentent pas de couches de passivation et subissent une érosion latérale. A cette puissance, un dépôt carboné est engendré sur le substrat SiO<sub>2</sub>. Ce dernier commence à être gravé pour des puissances de polarisation supérieures à 80 W, et des couches de passivation se forment sur les flancs de l’InGaAs qui les protègent ainsi d’une gravure latérale. Au cours de cette étude, nous avons pu constater que les couches de passivation ne sont présentes que lorsque le substrat est gravé et cela montre qu’il est alors nécessaire d’apporter une passivation de type SiO<sub>x</sub> pour empêcher l’érosion latérale des motifs. Cela signifie aussi que les espèces responsables du dépôt sur le substrat SiO<sub>2</sub> (CH<sub>x</sub> et CCl<sub>x</sub>) participent à la gravure de l’InGaAs et que l’apport de silicium est nécessaire pour obtenir une passivation des motifs. Sur la figure IV.39, nous pouvons cependant observer que les motifs gravés à 100 W et 150 W ne sont pas anisotropes et présentent une double pente qui semble s’atténuer voire disparaître avec l’augmentation de la puissance de polarisation. Nous avons alors tenté d’expliquer la présence de cette double pente.

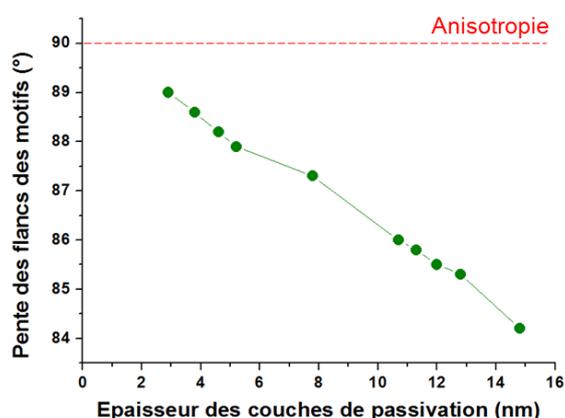


**Figure IV.39 – Observations MEB de l’influence de la puissance de polarisation sur l’anisotropie de motifs isolés et denses d’InGaAs**

Nous avons précédemment observé que la partie supérieure des couches de passivation provient principalement d'un dépôt de la phase gazeuse composé de la chimie du plasma et des produits de gravure du substrat SiO<sub>2</sub> tandis que la partie inférieure est celle d'un redépôt des produits issus de la pulvérisation de la couche réactive en fond de motif.

#### IV.3.4.1 Pente supérieure

Pour toutes les conditions plasma que nous avons étudiées durant cette thèse, nous avons mesuré à partir des images MEB, l'épaisseur des couches de passivation au sommet du motif d'InGaAs et la pente supérieure des motifs. La figure IV.40 montre clairement qu'il existe une corrélation linéaire entre ces deux paramètres suggérant que la pente supérieure est essentiellement pilotée par la passivation provenant de la phase gazeuse (CH<sub>x</sub> et SiO<sub>x</sub>).

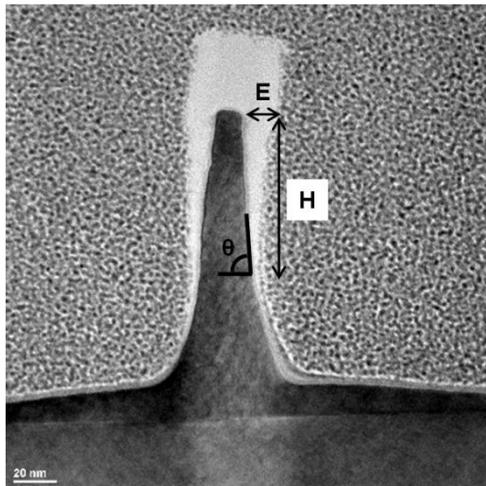


**Figure IV.40 – Influence des couches de passivation sur la pente supérieure des motifs**

Les mécanismes de dépôt issus de la phase gazeuse sont fortement influencés par le rapport d'aspect des structures<sup>27</sup> car la quantité d'espèces atteignant le flanc des motifs dépend de l'angle de collection solide des espèces au point considéré. Pour un motif donné, la couche est alors plus épaisse au sommet qu'au pied, car cette partie de la structure a été exposée plus longtemps au plasma et son angle de collection y est plus important. En conséquence l'épaisseur de la couche de passivation décroît graduellement à partir du sommet du motif et présente une forme en triangle. Il a été montré que cette non homogénéité de l'épaisseur de la couche de passivation entraîne la formation d'une pente lors de la gravure, et qu'il existe une relation linéaire entre la pente des motifs et l'épaisseur de couche de passivation donnée par l'expression  $\theta = \tan^{-1}(H/E)$ , où  $\theta$  représente la valeur de l'angle de la pente, E l'épaisseur de la couche de passivation au sommet du motif et H la hauteur de la couche de passivation<sup>28</sup> (cf. figure IV.41).

Pour conserver l'anisotropie des motifs il faut ainsi minimiser les phénomènes de passivation issus de la phase gazeuse et notamment le dépôt de produits SiO<sub>x</sub>. Nous avons en effet constaté qu'un dépôt composé uniquement de produits CH<sub>x</sub> ne permettait pas de bloquer l'attaque latérale des motifs d'InGaAs. Il est alors nécessaire de limiter la consommation du substrat SiO<sub>2</sub> mais ne pas la bloquer entièrement. D'après nos mesures de vitesses de gravure du substrat SiO<sub>2</sub> de la partie IV.2, cela implique de travailler à faible puissance source, avec une pression intermédiaire (entre 5 et 10mTorr) ou bien de puissance de polarisation légèrement

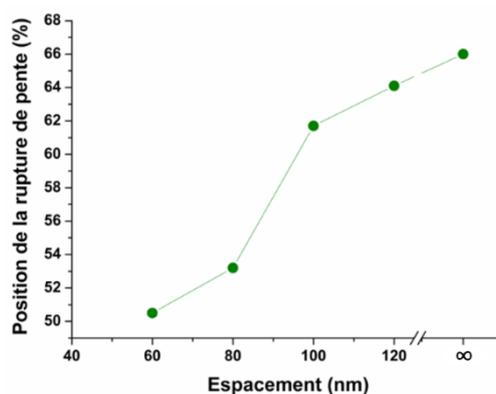
supérieure à celle de transition entre le régime de dépôt et de gravure du substrat  $\text{SiO}_2$  (entre 80 et 90 W).



**Figure IV.41 – Illustration de la corrélation entre l'angle de la pente des motifs et l'épaisseur des couches de passivation**

#### IV.3.4.2 Pente inférieure

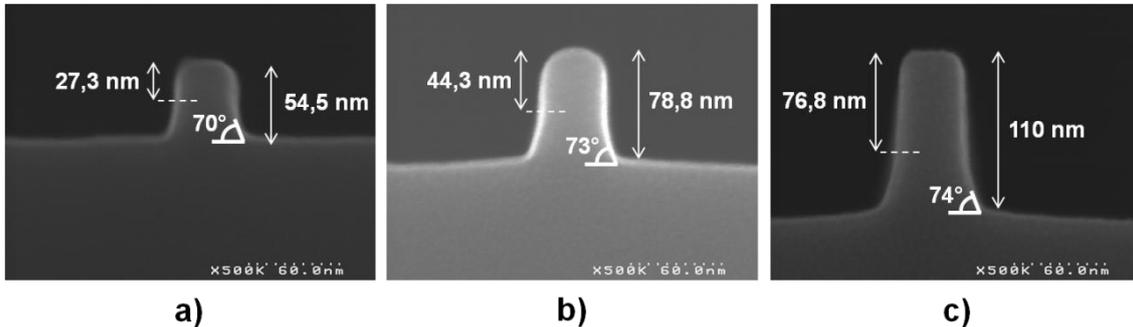
Sur certains motifs, nous pouvons constater la présence d'une rupture de pente qui entraîne un élargissement de leur pied. Pour un procédé plasma donné, la valeur de la pente inférieure ne dépend pas de l'espacement entre les lignes et est ainsi la même pour les motifs denses et isolés. En revanche, la position de la rupture de pente est d'autant plus proche du sommet du motif que l'espacement entre les lignes est réduit (figure IV.42). Ce résultat indique que la présence de la pente inférieure pourrait être la cause d'un manque d'espèces neutres réactive. En effet, le pied des motifs correspond à une zone qui reçoit un flux de neutres moindre et plus l'espacement entre les lignes est réduit, plus la quantité d'espèces neutres atteignant le fond des motifs est diminuée.



**Figure IV.42 – Position relative de la rupture de pente par rapport à la profondeur totale gravée en fonction de l'espacement des motifs**

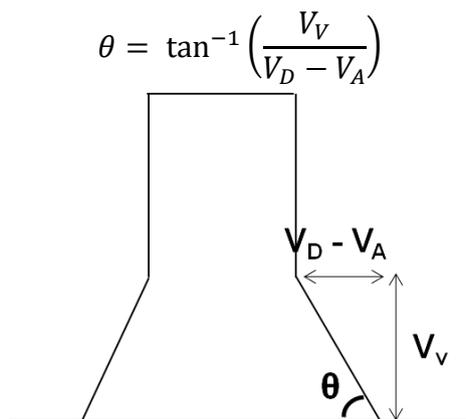
Nous avons suivi l'évolution du profil de gravure dans le temps (cf. figure IV.43) avec les conditions du procédé de référence (20 sccm de  $\text{CH}_4$  et 10 sccm de  $\text{Cl}_2$ , une puissance source de 500 W, une puissance de polarisation de 100 W et une pression de 5 mTorr). Nous pouvons observer que la rupture de pente est présente dès le début de la gravure de l' $\text{InGaAs}$  et se

propage ensuite le long des flancs au fur et à mesure du procédé. Sur ces images MEB, nous pouvons également relever que la valeur de la pente supérieure est de 86° et est indépendante du temps de gravure tandis que la pente inférieure est légèrement améliorée avec la durée du procédé pour s'établir à 74° au bout de 25s contre 70° à 8s.



**Figure IV.43 – Images MEB de motifs d’InGaAs gravés en plasma Cl<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> pendant 8s (a), 15s (b) et 25s (c)**

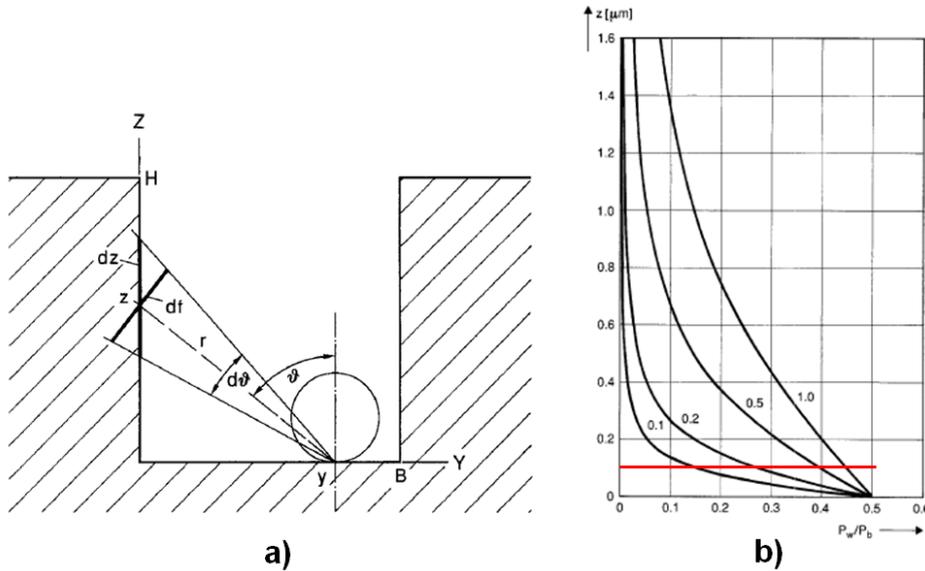
Nous pensons donc que lors de la gravure de l’InGaAs, les produits issus de la pulvérisation de la couche réactive formée en fond de gravure se redéposent sur les flancs. La consommation de ces redépôts par la chimie du plasma se fait de façon plus lente en pied de motif à cause d’un déséquilibre entre la vitesse de gravure latérale et la vitesse de gravure verticale de l’InGaAs du fait d’un manque d’espèces neutres en pied de motif. Cela provoque l’apparition d’une pente dont l’angle ( $\theta$ ) peut s’exprimer comme étant le rapport entre la vitesse de gravure verticale instantanée ( $V_v$ ) de l’InGaAs et sa vitesse de gravure latérale, qui résulte d’une combinaison entre la vitesse d’attaque isotrope des flancs ( $V_A$ ) et la vitesse de redépôt ( $V_D$ ) des produits issus de la pulvérisation de la couche réactive du fond de gravure. Illustré sur la figure IV.44, l’angle de la pente peut ainsi être défini par la formule :



**Figure IV.44 – Illustration de l’expression de l’angle de la pente inférieure en fonction du rapport de la vitesse de gravure verticale ( $V_v$ ) des motifs et de la compétition des dépôts des produits du fond de gravure ( $V_D$ ) et de l’attaque latérale ( $V_A$ ) des motifs**

Dans ses travaux<sup>29</sup>, Hübner a calculé le taux de redépôt (noté  $P_w$ ) des espèces pulvérisées sur les flancs depuis le fond d’une tranchée de largeur  $B$  (cf. figure IV.45.a) en fonction du taux total de particules émises (noté  $P_B$ ). Les résultats de ces calculs sont visibles sur la figure IV.45.b, qui montre le taux de redépôts sur les flancs en fonction de la distance depuis le fond

des tranchées (notée z) pour plusieurs largeurs de tranchée (notées B). Dans notre cas, lors de la gravure de motifs isolés, nous pouvons nous appuyer sur ses travaux et les résultats obtenus pour une largeur de tranchée de 1 μm. Nous constatons alors, que la vitesse de redépôts des produits du fond de gravure sur les flancs (pour une distance inférieure à 100 nm depuis le pied de motif) est comprise entre 0,45 et 0,5 fois la vitesse de gravure verticale des motifs (cf. figure IV.45.b).



**Figure IV.45 – (a) Illustration des tranchées utilisées pour calculer le taux de redépôts sur les flancs, (b) taux de redépôt ( $P_w/P_b$ ) de produits pulvérisés depuis le fond des motifs en fonction de la distance z depuis le fond de gravure et de la largeur de tranchée (B en μm). (issus des travaux de Hübner<sup>29</sup>)**

L'angle de la pente peut alors s'exprimer par la relation suivante, où  $\alpha$  correspond au taux de redépôts compris entre 0,45 et 0,5 :

$$\theta = \tan^{-1} \left( \frac{V_V}{\alpha V_V - V_A} \right)$$

Pour estimer  $V_A$ , nous avons considéré que l'attaque chimique latérale qu'il peut y avoir à 100 W de polarisation est identique à celle observé à 50 W sur l'image MEB de la figure IV.39. Celle-ci est estimée à 32 nm/min (nous avons fait l'hypothèse qu'à 50 W, les redépôts par pulvérisation sont négligeables). Nous avons ensuite calculé la vitesse de gravure verticale instantanée des motifs d'InGaAs pour les trois temps de procédés de la figure IV.43. Pour le temps de 8s, nous avons considéré l'épaisseur gravée entre 0s et 8s, de même pour le temps de 15s, nous avons considéré l'épaisseur gravée entre 8s et 15s et pour le temps de 25s, l'épaisseur consommée entre 15s et 25s. Les vitesses obtenues sont répertoriées dans le tableau IV.10. En ajustant le taux de redépôts  $\alpha$  à 0,45, nous trouvons alors que l'angle de la pente inférieure est respectivement de 70°, 73° et 74° pour des temps de gravure de 8s, 15s et 25s (cf. tableau IV.10). Ces valeurs sont en accord avec celles mesurées sur les images MEB (cf. figure IV.43).

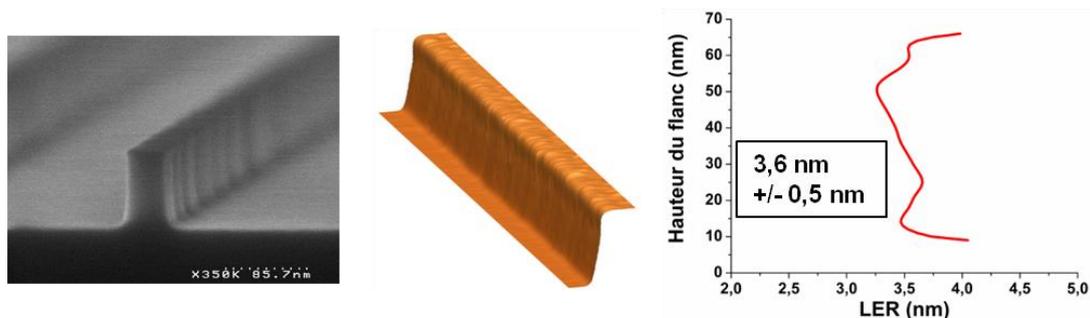
	8s	15s	25s
$V_A$ (nm/min)	32	32	32
$V_V$ (nm/min)	408	207	187
$\alpha$	0,45	0,45	0,45
<b>Pente <math>\theta</math> (°)</b>	<b>70</b>	<b>73</b>	<b>74</b>

**Tableau IV.10 – Détail des paramètres utilisés pour le calcul de l'angle de la pente inférieure**

La création de la pente inférieure serait ainsi due à un déséquilibre entre la vitesse de gravure latérale et la vitesse de gravure verticale de l'InGaAs. Pour la supprimer, il faut que la vitesse d'attaque latérale des flancs soit égale à la vitesse des redépôts. L'amélioration de l'attaque latérale pourrait se faire en élevant la puissance source (qui entraîne une meilleure dissociation du plasma) ou bien en élevant la pression (qui favorise la présence de composés  $CCl_x$  capables de graver les flancs). Cette dernière méthode serait plus efficace mais il faut veiller à rester dans une gamme de pression qui entraîne toujours une gravure du substrat  $SiO_2$  afin d'assurer une protection des flancs supérieurs par les composés  $SiOCl_x$ .

#### IV.3.5 Transfert de rugosité

La rugosité initiale du masque SiN utilisé pour l'étude du transfert de rugosité est rappelée sur la figure IV.46, le LER moyen est de 3,6 nm avec un écart type de 0,5 nm.



**Figure IV.46 – Evaluation de la rugosité initiale de la lithographie : image MEB (à gauche), image obtenue par AFM (au centre) et valeur moyenne du LER en fonction de la hauteur des motifs (à droite)**

A partir de l'observation des images MEB, nous avons sélectionné quatre procédés plasma qui semblent préserver la rugosité des flancs de l'InGaAs. Le détail des conditions de ces procédés est donné dans le tableau IV.11. La rugosité des flancs de l'InGaAs (après retrait des couches de passivation) obtenue avec ces différents procédés est présentée sur la figure IV.47. Nous pouvons constater que la rugosité mesurée est similaire pour les trois premiers procédés et les valeurs moyennes du LER sont comprises entre 3,5 et 3,7 nm avec des écarts types de 0,3 à 0,6 nm. Il semblerait cependant que l'ajout d'argon dans le mélange de gaz favorise une légère diminution de la rugosité avec une valeur moyenne de LER de 3,3 nm. D'après ces chiffres, nous pouvons conclure que la principale origine de la rugosité finale de notre motif d'InGaAs est la rugosité de notre masque SiN qui s'est transférée et que les conditions plasma que nous avons étudiées ne détériorent pas la rugosité. Nous n'avons pas vu

d'effets significatifs sur la rugosité en modifiant les paramètres machine du réacteur, mise à part l'ajout d'argon.

Procédé	Débit de gaz (sccm)	Puissance source (W)	Puissance bias (W)	Pression (mTorr)
A	20 $\text{CH}_4$ / 10 $\text{Cl}_2$	500	100	5
B	20 $\text{CH}_4$ / 10 $\text{Cl}_2$	500	<b>150</b>	5
C	20 $\text{CH}_4$ / 10 $\text{Cl}_2$	<b>300</b>	100	5
D	20 $\text{CH}_4$ / 10 $\text{Cl}_2$ / <b>100 Ar</b>	500	100	5

Tableau IV.11 – Détail des paramètres plasma des quatre procédés étudiés pour le transfert de rugosité

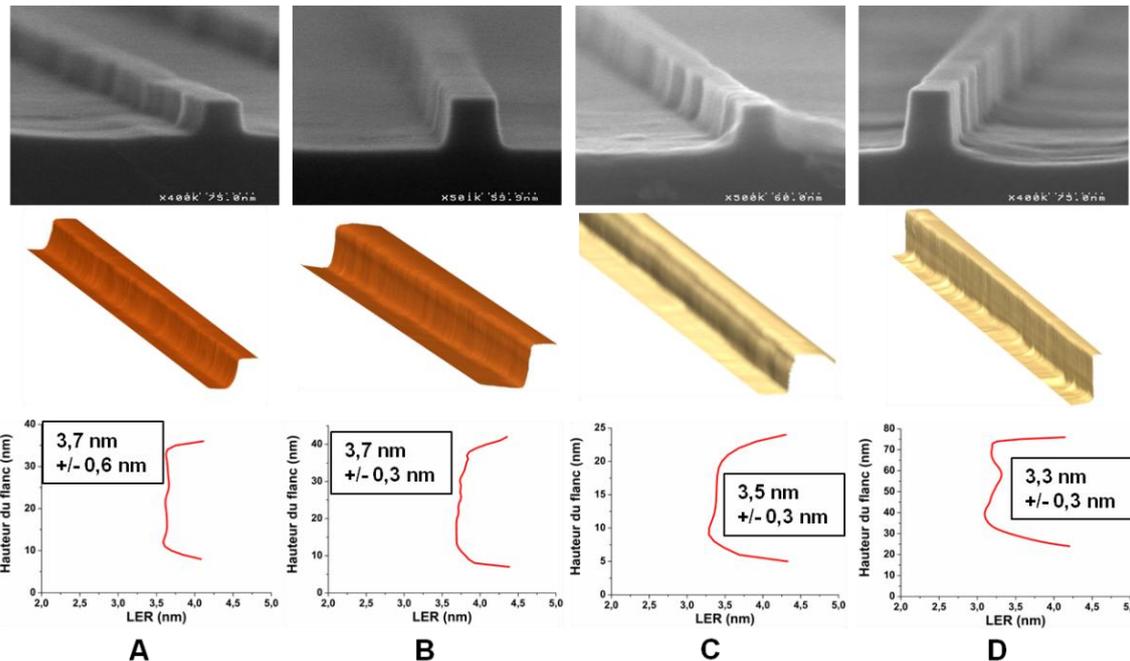


Figure IV.47 – Evaluation de la rugosité des motifs d'InGaAs engendrée par différents procédés plasma.

### IV.3.7 Conclusion sur les mécanismes de passivation et d'anisotropie

Pour éviter une attaque latérale des motifs et préserver leur anisotropie, il apparaît nécessaire d'apporter une passivation de type  $\text{SiO}_x$ . En effet, lorsque le procédé plasma engendre un dépôt sur le substrat  $\text{SiO}_2$ , les espèces  $\text{CH}_x$  et  $\text{CCl}_x$  responsables de ce dépôt sont également présentes sur les flancs de l'InGaAs mais ne permettent pas une passivation efficace des flancs et participent même à leur consommation. En revanche, lorsque le substrat  $\text{SiO}_2$  est gravé par le procédé plasma, des couches de passivation contenant des espèces  $\text{SiOCl}_x$  se forment sur les flancs de l'InGaAs et le protègent ainsi d'une gravure latérale.

Les analyses EDX, Auger et XPS révèlent que ces couches de passivations sont issues de deux mécanismes distincts :

- Un dépôt, plus important au sommet des motifs, provenant de la phase gazeuse et composé des espèces issues de la dissociation des gaz introduits dans le réacteur ( $\text{CH}_x$  et  $\text{CCl}_x$ ) et des produits de gravure du substrat  $\text{SiO}_2$  ( $\text{SiOCl}_x$ ).

- Un dépôt plus uniforme le long des flancs qui provient de produits issus de la pulvérisation de la couche réactive du fond de gravure. Ce dépôt contient essentiellement des éléments III-V et du carbone.

Les redépôts issus de la pulvérisation de cette couche réactive sont à l'origine de la présence d'une pente très prononcée ( $75^\circ$ ) sur les flancs. L'apparition de cette pente résulte d'un déséquilibre entre la vitesse de gravure latérale et la vitesse de gravure verticale de l'InGaAs du fait d'un manque d'espèces neutres en pied de motif. Pour diminuer cette pente inférieure, il est alors nécessaire de réduire l'écart entre la vitesse des redépôts, pilotée par la vitesse de gravure verticale (plus celle-ci est importante, plus les redépôts seront conséquents) et celle de l'attaque latérale des flancs. Cependant, avec l'augmentation du temps du procédé, les redépôts présents dans la partie supérieure des motifs vont être progressivement gravés par les espèces réactives du plasma,  $\text{CH}_x$  et  $\text{CCl}_x$  principalement. Dans le même temps, les produits de gravure  $\text{SiOCl}_x$  du substrat se déposent sur les flancs et permettent la création d'une couche de passivation, comprenant également des espèces de la chimie du plasma ( $\text{CH}_x$  et  $\text{CCl}_x$ ), les protégeant ainsi d'une consommation latérale. L'anisotropie de la partie supérieure des motifs d'InGaAs est alors déterminée par ces mécanismes de dépôts issus de la phase gazeuse. Plus la vitesse des dépôts sera élevée, plus la pente sera importante. Pour préserver l'anisotropie de la partie supérieure des motifs, il convient ainsi de diminuer la consommation du substrat  $\text{SiO}_2$  afin de minimiser les phénomènes de passivation issus de la phase gazeuse. Pour limiter la pente inférieure, il faut améliorer les mécanismes de gravure chimique au pied des motifs.

## IV.4 Conclusion du chapitre

Au cours de ce chapitre, nous avons mis en évidence que lors de la gravure plasma de l'InGaAs en chimie  $\text{Cl}_2/\text{CH}_4$  à haute température, les mécanismes de gravure verticale sont essentiellement contrôlés par le ratio entre les deux gaz et la puissance de polarisation.

La vitesse de gravure est en effet principalement dépendante de ces deux paramètres. L'augmentation de la puissance de polarisation permet de l'accroître puisque les mécanismes de gravure chimiques sont améliorés et accélérés avec le bombardement ionique. Une concentration importante en chlore permet d'obtenir des vitesses élevées car ce dernier est extrêmement réactif avec l'InGaAs et la température de travail permet la désorption des produits  $\text{InCl}_x$ . Un ajout de  $\text{CH}_4$  dans la phase gazeuse entraîne une chute des vitesses de gravure qui peut être due au fait que le chlore disponible réagit avec l'hydrogène et donc sa concentration dans le plasma diminue ou bien encore que la présence de  $\text{CH}_x$  favorise la formation de dépôts polymères ralentissant la gravure.

L'intégrité de la surface du fond de gravure est essentiellement déterminée par les concentrations de chlore et de méthane. Le  $\text{CH}_4$  entraîne une gravure préférentielle du gallium et de l'arsenic par la formation de produits de gravure  $\text{GaH}_3$  et  $\text{AsH}_3$  tandis que le  $\text{Cl}_2$  entraîne une gravure préférentielle de l'indium et du gallium par la formation de produits  $\text{InCl}_3$  et  $\text{GaCl}_3$ . L'influence de la température sur la volatilité des produits  $\text{InCl}_3$  est ici bien mise en évidence en comparant avec les mécanismes de gravure en plasma chloré à  $55^\circ\text{C}$  obtenus dans le chapitre précédent. Lors d'un mélange  $\text{Cl}_2/\text{CH}_4$  riche en  $\text{Cl}_2$ , nous avons pu observer la présence de

composés  $\text{CCl}_x$  entraînant une forte gravure préférentielle de l'indium et du gallium, ne laissant que des liaisons As-As en surface de l'InGaAs. Finalement, notre choix s'est porté sur un mélange  $\text{Cl}_2/\text{CH}_4$  riche en méthane, car cela représente le meilleur compromis entre une vitesse de gravure convenable, une sélectivité satisfaisante et un état de surface le moins dégradé.

Nous avons également montré qu'un plasma  $\text{Cl}_2/\text{CH}_4$  entraînait la présence d'une double pente sur les flancs des motifs. L'anisotropie de la pente supérieure est directement corrélée à l'épaisseur des couches de passivation issues des espèces de la chimie du plasma et des produits de gravure du substrat  $\text{SiO}_2$ . Elle est améliorée pour des conditions de faible puissance source ou de puissance de polarisation et de pression intermédiaires. L'anisotropie de la pente inférieure est déterminée par la capacité à consommer les redépôts des espèces de la couche réactive pulvérisées depuis le fond des motifs.

L'intégration finale prévoit cependant le report par collage moléculaire d'un substrat 4 pouces d'InGaAs sur un substrat 8 pouces de  $\text{SiO}_2$ . Dans ce cas, nous pourrions envisager une étape de sur-gravure ultra sélective vis-à-vis de l'oxyde enterré servant alors de couche d'arrêt. Cela permettrait de supprimer la pente inférieure présente au pied des motifs et l'anisotropie des flancs serait alors uniquement déterminée par l'épaisseur des couches de passivation issues de la phase gazeuse.

Les couches de passivation se retirent facilement avec un procédé en deux étapes : un plasma d'oxygène pour d'abord éliminer le carbone et oxyder le silicium ainsi que les produits de gravure de l'InGaAs afin de permettre, dans un second temps, leur retrait par un nettoyage chimique au HF. L'état de surface des flancs est alors propre et sans résidus. La stœchiométrie entre l'indium et le gallium est préservée mais l'InGaAs est enrichi en arsenic, du fait de la formation de liaisons As-As. Enfin, il est possible d'obtenir une valeur minimale de LER de 3,3 nm pour la rugosité des flancs. Dans le prochain chapitre, nous évaluerons un procédé de restauration des flancs pour ainsi tenter d'améliorer la rugosité et la stœchiométrie.

L'étude de la gravure plasma de l'InGaAs menée au sein de ce chapitre a été entièrement réalisée avec des échantillons collés sur des substrats  $\text{SiO}_2$ . Lors de l'intégration finale, une plaque 200 mm sera constituée d'environ 50 % de  $\text{SiO}_2$ , 25 % d'InGaAs et 25 % de masque. Le taux d'ouverture sera bien plus important que lors de cette étude mais les mécanismes de gravure et d'anisotropie resteront les mêmes. Un léger ajustement des paramètres plasma sera peut-être nécessaire pour aboutir à des résultats similaires à ceux obtenus dans ce chapitre.

## IV.5 Bibliographie du chapitre

1. **O. Joubert, G. Cunge, B. Pelissier, L. Vallier, M. Kogelschatz, and E. Pargon**  
« *Monitoring chamber walls coating deposited during plasma processes: Application to silicon gate etch processes* »  
J. Vac. Sci. Technol. A (22), 553 (2004)
2. **T.R. Hayes, U.K. Chakrabarti, F.A. Baiocchi, A.B. Emerson, H.S. Luftman, and W.C. Dautremont-Smith**  
« *Damage to InP and InGaAsP surfaces resulting from CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> reactive ion etching* »  
Journal of Applied Physics (68), 785 (1990)
3. **D.L. Melville, J.G. Simmons, and D.A. Thompson**  
« *Identification of volatile products in low pressure hydrocarbon electron cyclotron resonance reactive ion etching of InP and GaAs* »  
J. Vac. Sci. Technol. B (11), 2038 (1993)
4. **Y. Feurprier, Ch. Cardinaud, B. Grolleau, and G. Turban**  
« *Etch product identification during CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub> RIE of InP using mass spectrometry* »  
Plasma Sources Sci. Technol. (6), 561–568 (1997)
5. **B.H. Freeland, J.J. Habeeb, and D.G. Tuck**  
« *Coordination compounds of indium. Part XXXIII. X-Ray photoelectron spectroscopy of neutral and anionic indium halide species* »  
CAN. J. CHEM. (55) 1977
6. **B. Brennan and G. Hughes**  
« *Identification and thermal stability of the native oxides on InGaAs using synchrotron radiation based photoemission* »  
Journal of Applied Physics 108, 053516 (2010)
7. **I. Bello, W.H. Chang, and W.M. Lau**  
« *Mechanism of cleaning and etching Si surfaces with low energy chlorine ion bombardment* »  
Journal of Applied Physics 75, 3092 (1994)
8. **J. Matsuo, K. Karahashi, A. Sato, and S. Hijiya**  
« *Study on Chlorine Adsorbed Silicon Surface Using Soft-X-Ray Photoemission Spectroscopy* »  
Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 31 (1992)
9. **J.G. McLean, P. Kruse, J. Guo-Ping, H.E. Ruda, and A. Kummel.**  
« *Clustering of Charged Adsorbates: Scanning Tunneling Microscopy Observations of Chlorine on Gallium-Rich GaAs(001)-c(8 × 2)* »  
J. Phys. Chem. A (103), 10364–10368 (1999)
10. **J.G. McLean, P. Kruse, J. Guo-Ping, H.E. Ruda, and A. Kummel.**  
« *Anomalous Mobility of Strongly Bound Surface Species: Cl on GaAs(001)-c(8 × 2)* »  
Phys. Rev. Lett. (85), 1488–1491 (2000)
11. **S.M. Lee, S.H. Lee, and M. Scheffler.**  
« *Adsorption and Diffusion of a Cl Atom on the GaAs(001)-c(8 × 2)-ζ* »  
Surface. Phys. Rev. B (69), 125317–1–125317–6 (2004)
12. **A.V. Bakulin, S.V. Eremeev, O.E. Tereshchenko, E.V. Chulkov, and S.E. Kulkova.**  
« *Adsorption of Halogen Atom (F, Cl, I) on Cation-Rich GaAs(001)* »  
Surface. IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng. (23), 012015–1–012015–8 (2011)

13. **A.V. Bakulin, S.V. Ereemeev, O.E. Tereshchenko, and S.E. Kulkova.**  
« *Chlorine Adsorption on the InAs(001)* »  
Surface. Semiconductors (45), 21–29 (2011)
14. **A.V. Bakulin, S.E. Kulkova, S.V. Ereemeev, and O.E. Tereshchenko**  
« *Early Stages of Halogen Adsorption on Cation-Rich InAs(001): Surface Etching Mechanism* »  
J. Phys. Chem. C (118), 10097–10105 (2014)
15. **C.L. French, W.S. Balch, and J.S. Foord**  
« *Investigations of the thermal reactions of chlorine on the GaAs(100) surface* »  
J. Phys.: Condens. Matter (3), S351-S355 (1991)
16. **E. Papirer, R. Lacroix, J-B. Donnet, G. Nansé and P. Fioux**  
« *XPS study of the halogenation of carbon black – Part 2. Chlorination* »  
Carbon, Vol. 33, No. 1, pp. 63-72, 1995
17. **R.H. Burton and G. Smolinsky**  
« *CCl<sub>4</sub> and Cl<sub>2</sub> Plasma Etching of III-V Semiconductors and the Role of Added O<sub>2</sub>* »  
J. Electrochem. Soc. Vol. 129, issue 7, 1599-1604 (1982)
18. **R.H. Burton, H. Temkin, and V.G. Keramidas**  
« *Plasma separation of InGaAsP/InP light-emitting diodes* »  
Appl. Phys. Lett. 37, 411 (1980)
19. **S. Semura, H. Saitoh, and K. Asakawa**  
« *Reactive ion etching of GaAs in CCl<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> and CCl<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>* »  
Journal of Applied Physics 55, 3131 (1984)
20. **A. Wiczorek, V. Djara, F.H. Peters, J. O'Callaghan, K. Thomas, and B. Corbett**  
« *Inductively coupled plasma deep etching of InP/InGaAsP in Cl<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> based chemistries with the electrode at 20°C* »  
J. Vac. Sci. Technol. B (30) 051208 (2012)
21. **L.E. Kline, W.D. Partlow, and W.E. Bies**  
« *Electron and chemical kinetics in methane rf glow-discharge deposition plasmas* »  
Journal of Applied Physics (65), 70 (1989)
22. **N. Yamamoto**  
« *Dependence of selectivity on plasma conditions in selective etching in submicrometer pitch grating on InP surface by CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> reactive ion etching* »  
Journal of Applied Physics (109), 073516 (2011)
23. **C. Constantine, C. Barratt, S.J. Pearton, F. Ren, and J.R. Lothian**  
« *Smooth, low-bias plasma etching of InP in microwave Cl<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> mixtures* »  
Journal of Applied Physics (61), 2899 (1992)
24. **G.E. McGuire, G.K. Schweitzer, and T.A. Carlson**  
« *Study of Core Electron Binding Energies in Some Group IIIa, Vb, and VIb Compounds* »  
Inorganic Chemistry, Vol. 12, No. 10, (1973)
25. **A. Hess, E. Kemnitz, A. Lippitz, W.E.S. Unger, and D.H. Menz**  
« *ESCA, XRD, and IR characterization of aluminum oxide, hydroxyfluoride, and fluoride surfaces in correlation with their catalytic activity in heterogeneous halogen exchange reactions* »  
Journal of catalysis (148), 270-280 (1994)

26. **D.E. King, J.E. Fernandez, and W.E. Swartz**  
« *An XPS study of the doping of trans, trans-p-distyrylbenzene with AsF<sub>5</sub> : a model conducting polymer system* »  
Applied Surface Science (**45**), 325-339 (1990)
27. **G.S. Oehrlein, J.F. Rembetski, and E.H. Payne**  
« *Study of sidewall passivation and microscopic silicon roughness phenomena in chlorinebased reactive ion etching of silicon trenches* »  
J. Vac. Sci. Technol. B (**8**), 1199 (1990)
28. **X. Detter, R. Palla, I. Thomas-Bouterin, E. Pargon, G. Cunge, O. Joubert, and L. Vallier**  
« *Impact of chemistry on profile control of resist masked silicon gates etched in high density halogen-based plasmas* »  
J. Vac. Sci. Technol. B (**21**), 2174 (2003)
29. **H. Hübner**  
« *Calculations on Deposition and Redeposition in Plasma Etch Processes* »  
J. Electrochem. Soc. (**139**) 3302 (1992)



# *Chapitre V*

## *Restauration des flancs post- gravure plasma*

---

Pour un fonctionnement optimal du transistor MOS, il est nécessaire que l'interface entre le canal d'InGaAs et l'oxyde de grille soit la plus propre et lisse possible. Le sommet des motifs est protégé par le masque et n'est donc pas dégradé par le procédé plasma. Les résultats des gravures effectuées au sein des chapitres précédents montrent que les flancs sont légèrement enrichis en arsenic et possèdent une rugosité non négligeable (LER de 3,5 nm en plasma  $\text{Cl}_2/\text{CH}_4$ ) voire même très importante (LER de 5 nm en plasma  $\text{BCl}_3$ ) ce qui peut perturber le contrôle électrostatique de la grille. Ce chapitre est ainsi consacré à l'étude et au développement d'un procédé de restauration des flancs afin de diminuer leur rugosité et restaurer leur stœchiométrie. Dans la partie I.4 du chapitre I, nous avons évoqué que la technique la plus pertinente et efficace sur les semi-conducteurs III-V consistait à forcer l'oxydation de la surface puis de retirer la couche oxydée sélectivement à l'InGaAs sous-jacent non oxydé. Dans ce chapitre, nous évaluerons ainsi, dans un premier temps, plusieurs méthodes d'oxydation et de retraits sélectifs sur des surfaces blanket d'InGaAs. Le procédé retenu sera ensuite appliqué sur les motifs d'InGaAs gravés avec les procédés plasma développés au sein des chapitres précédents.

## V.1 Evaluation du procédé de restauration sur des surfaces planes d'InGaAs

Au sein des plateformes de la salle blanche du Leti, nous pouvons réaliser l'étape d'oxydation par trois voies différentes : plasma, humide ou thermique. Une première section de cette partie est alors consacrée au choix des paramètres optimaux à utiliser pour chacune des méthodes d'oxydation puis dans un second temps, nous comparerons ces trois techniques afin de retenir la plus efficace en vue de l'appliquer sur les motifs d'InGaAs.

### V.1.1 Choix des paramètres d'oxydation

Dans cette section, les surfaces blanket d'InGaAs ont été préalablement gravées en plasma de  $\text{BCl}_3$  dans le réacteur ICP à température ambiante avec une puissance de polarisation élevée à 200 W afin de générer de la rugosité. Les échantillons présentent alors une épaisseur d'InGaAs restante de 42 nm avec une rugosité RMS de surface de 0,96 nm et une amplitude  $R_{\text{max}}$  de 6,9 nm. Le choix des paramètres d'oxydation pour chacune des méthodes va reposer sur plusieurs critères :

- La profondeur oxydée :

Elle doit être suffisamment épaisse afin de permettre un lissage efficace de la surface mais ne doit pas être trop importante pour préserver l'intégrité des motifs. En effet, cette couche oxydée est vouée à disparaître lors de l'étape du retrait sélectif, or les motifs d'InGaAs gravés en plasma  $\text{Cl}_2/\text{CH}_4$  présentent, pour les plus petites dimensions, une largeur de 15 nm (cf chapitre IV section III.6). Une oxydation supérieure à 8 nm entraînerait tout simplement une disparition de ces motifs. Nous nous fixons alors une profondeur d'oxydation de 5 nm.

- La rugosité de surface :

L'objectif du procédé de restauration étant de lisser les surfaces, il est souhaitable que l'étape d'oxydation n'engendre pas une dégradation de leur rugosité. La valeur de rugosité initiale des surfaces d'InGaAs sera rappelée par une ligne pointillée sur les graphes correspondants.

V.1.1.1 L'oxydation plasma

L'oxydation plasma est réalisée au sein d'un réacteur dit « downstream » le plasma est généré par des micro-ondes. Le substrat est séparé du plasma par une grille qui bloque les ions et ne laisse passer uniquement que les espèces neutres réactives. Ce réacteur n'étant pas prévu pour de la recherche et du développement mais uniquement pour des étapes de traitement des lots, nous ne pouvons utiliser que les recettes existantes, qui utilisent des mélanges de gaz O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>O ou O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> sans en modifier les paramètres plasma. Nous avons ainsi seulement étudié l'influence du temps d'oxydation et du mélange de gaz au travers de quatre recettes détaillées dans le tableau V.1. Lors de ces expériences, la température du porte-substrat est de 250°C et les échantillons d'InGaAs sont collés à l'aide de Kapton sur des substrats Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 200 mm.

Nom	RF (W)	O <sub>2</sub> (sccm)	N <sub>2</sub> O (sccm)	H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> (sccm)	Pression (mTorr)	Temps (min)
A	900	2000	100	0	1200	1
B	900	2000	100	0	1200	2
C	900	2000	100	0	1200	3
D	900	2000	0	400	1200	1

Tableau V.1 – Paramètres plasma des différentes recettes d'oxydation

L'épaisseur oxydée et la rugosité des surfaces d'InGaAs suite aux différentes oxydations par plasma sont visibles sur la figure V.1. L'oxyde formé croît avec le temps du plasma, passant d'une épaisseur de 4,3 nm à 5,3 nm et ne semble pas grandement influencé par le mélange de gaz (du moins sur le seul point de comparaison que nous ayons). Il apparaît que la rugosité de l'InGaAs est diminuée sauf pour un mélange de gaz O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>O et une durée d'une minute. Le mélange O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>O sur une durée de deux minutes est le procédé plasma qui engendre une forte diminution de la rugosité mais nous ne trouvons pour l'instant pas d'explication à cela. L'épaisseur d'oxyde pouvant être considérée semblable pour les quatre recettes, nous retenons alors le procédé B puisque c'est celui qui réduit le plus la rugosité.

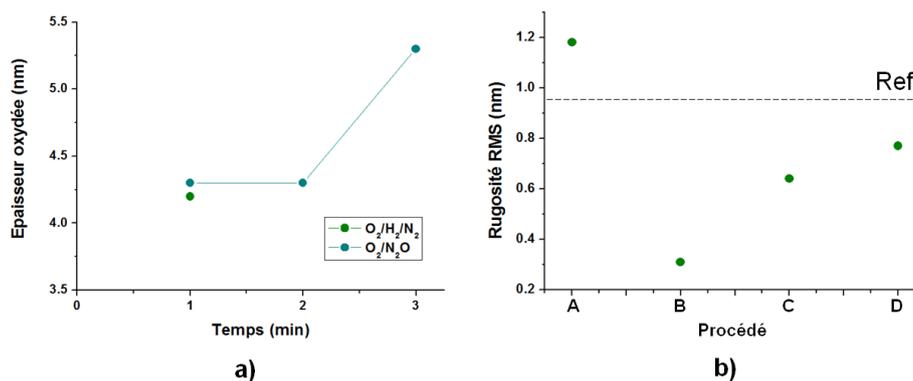
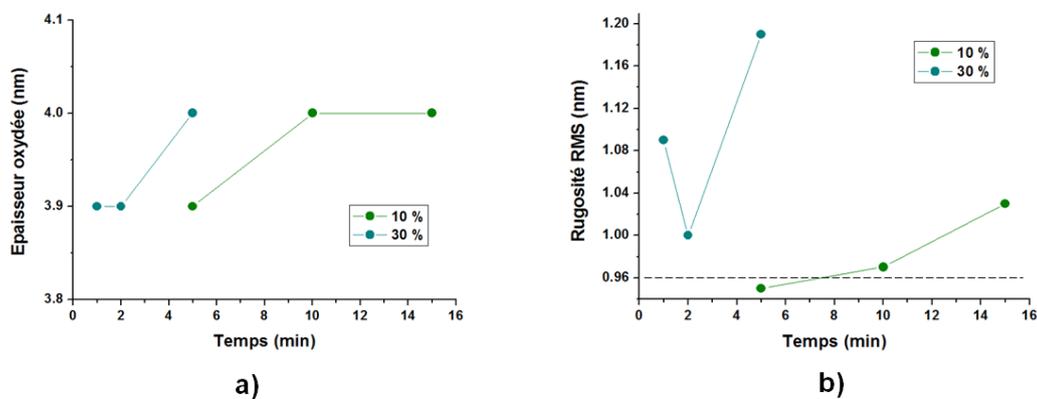


Figure V.1 – Epaisseur d'oxyde (a) et rugosité (b) des surfaces d'InGaAs après oxydation plasma

### V.1.1.2 L'oxydation humide

L'oxydation humide est effectuée avec une solution  $H_2O_2$  qui est un oxydant bien connu pour les semi-conducteurs III-V et qui a l'avantage de former des oxydes natifs stables<sup>1</sup>. Les expériences sont réalisées sur une paillasse de chimie autorisée aux semi-conducteurs III-V où les échantillons d'InGaAs sont plongés dans un béccher contenant la solution  $H_2O_2$ . Le choix des paramètres d'oxydation se porte ici sur la concentration de cette solution (10% ou 30%) et du temps d'immersion (de 1 min à 15 min). Sur la figure V.2.a, nous constatons que l'épaisseur oxydée est indépendante de la concentration en  $H_2O_2$  ou bien du temps passé dans la solution. Cela peut s'expliquer par le fait que l'oxydation humide sous  $H_2O_2$  est un procédé auto-limité<sup>11</sup> et l'épaisseur maximale d'oxyde d'InGaAs qu'il est possible de former doit alors être de 4 nm et est systématiquement atteinte pour les six conditions testées ici. La rugosité de surface apparaît être fortement dégradée avec le temps d'oxydation et l'augmentation de la concentration de la solution  $H_2O_2$  (figure V.2.b). Il n'y a finalement que la condition la moins agressive qui entraîne un léger lissage de la surface de l'InGaAs et nous choisissons ainsi une solution de 10% et une durée de 5 min comme conditions pour l'étape d'oxydation humide.



**Figure V.2 – Influence de la concentration de la solution  $H_2O_2$  et de la durée d'exposition sur l'épaisseur oxydée (a) et la rugosité (b) des surfaces d'InGaAs**

### V.1.1.3 L'oxydation thermique

Comme évoqué dans le premier chapitre de ce manuscrit, la montée en température des semi-conducteurs III-V peut engendrer une décomposition de ces derniers et la formation de sous-produits ( $AsH_3$  ou  $PH_3$  par exemple) relâchés dans l'équipement. Le traitement de plaques contenant des semi-conducteurs III-V dans les mêmes équipements que ceux destinés aux plaques de silicium est alors possible mais sous certaines conditions car les éléments In, As, et Ga sont des dopants pour le silicium et peuvent ainsi affecter les propriétés finales des transistors.

Un seul équipement de recuit thermique est autorisé aux semi-conducteurs III-V dans les salles blanches du Leti et pour éviter tout risque de contamination, la température maximale a été fixée à  $500^\circ C$ . D'autres spécifications de ce four, indépendantes des semi-conducteurs III-V, sont que les temps de recuits se trouvent limités à cinq minutes et seule une oxydation sèche sous atmosphère d'oxygène est possible. Avant cette thèse, aucun travaux de recherche n'avaient été effectués par les équipes du Leti sur l'oxydation thermique des semi-conducteurs

III-V au sein de cet équipement. Une recherche bibliographique a alors été entreprise afin de trouver une gamme de paramètres notamment en termes de température et de temps de recuit permettant l'obtention d'une épaisseur oxyde d'InGaAs d'environ 5 nm.

L'oxydation thermique de l'InGaAs n'a pas été grandement étudiée dans la littérature. Néanmoins, les travaux de Siebert et son équipe<sup>2</sup> montrent que l'oxydation est linéaire avec le temps quelles que soient les températures appliquées. Avec leurs conditions expérimentales, un oxyde d'InGaAs de 5 nm peut être obtenu en 9 min à 475°C et en 2 min 30s à 510°C. Des résultats similaires ont été obtenus par Hussey et son équipe<sup>3</sup>, pour former 5 nm d'oxyde, il faudrait des temps de 60 min, 15 min et 3 min pour des températures respectives de 400°C, 450°C et 500°C. Plusieurs études ont cependant été réalisées sur l'oxydation thermique du GaAs<sup>4,5</sup> et de l'InAs<sup>6</sup>. Pour ces deux matériaux, il a été montré qu'une température supérieure à 400°C est nécessaire pour que l'oxydation se produise. Concernant le GaAs, les travaux de Navatril et son équipe<sup>5</sup> montrent qu'avec une température de 480°C, aucune oxydation ne se forme pour des temps inférieurs à 60 min. En revanche, avec une température de 490°C, il est possible d'obtenir 5 nm d'oxyde en 6 min et pour une température de 500°C cette durée n'est plus que de 3 min 30s. Des résultats similaires sont obtenus avec l'InAs, pour former 5 nm d'oxyde, il faut des durées de 30 min, 10 min ou 5 min pour des températures respectives de 450°C, 475°C et 500°C. Aux vues de ces informations issues de la littérature, il apparaît que les durées et températures de recuit soient similaires pour le GaAs, l'InAs et l'InGaAs. Afin de respecter les contraintes de temps de l'équipement (5 min maximum), la gamme de température devient alors assez restreinte. Nous avons ainsi choisi d'étudier deux températures, 490°C et 500°C avec pour chacune trois durées de recuit de 1 min, 3 min et 5 min.

L'épaisseur oxydée suite aux différents recuits thermiques est visible sur le graphe gauche de la figure V.3.a. Nous pouvons constater qu'elle augmente bien avec la température et le temps suivant une évolution quasiment linéaire. Les épaisseurs obtenues vont de 7,3 nm après 1 min de recuit à 490°C jusqu'à 12,3 nm après 5 min de recuit à 500°C. Sur la figure V.3.b, nous apercevons cependant que l'InGaAs a subi une consommation importante lors des recuits thermiques. Cette perte d'InGaAs est prévisible à cause de la consommation de la couche mince liée à l'oxydation et à l'évaporation d'oxyde d'arsenic<sup>7</sup>. Elle est atténuée lorsque le temps de recuit est augmenté car la croissance d'un oxyde plus épais entraîne une expansion plus importante de l'InGaAs et donc une épaisseur totale plus grande ce qui permet de compenser l'évaporation de l'arsenic.

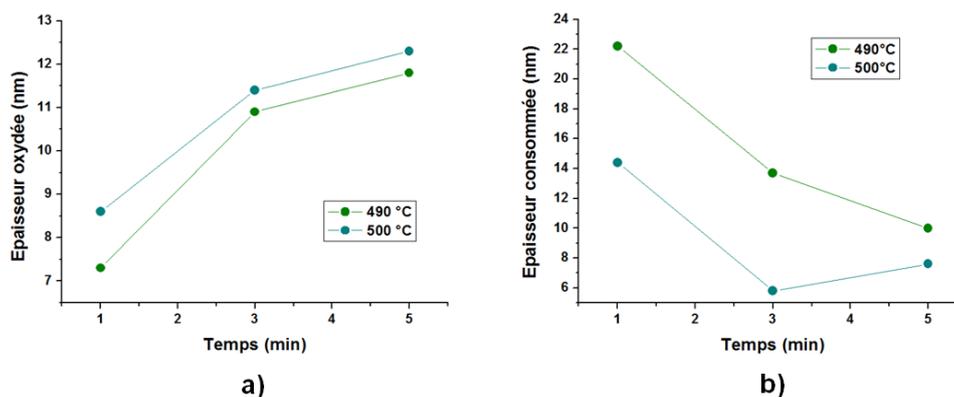


Figure V.3 – Influence de la température et du temps de recuit sur l'épaisseur oxydée (à gauche) et la consommation (à droite) des surfaces d'InGaAs

Afin de limiter la consommation de l'InGaAs, nous avons alors descendu les températures de recuit à 480°C et 460°C en maintenant des durées de 5 min. Les épaisseurs oxydées sont respectivement de 14 nm et 6,5 nm et aucune consommation de l'InGaAs n'est constatée. La rugosité de surface de l'InGaAs est plus faible lorsque la température de recuit est diminuée et nous choisissons ainsi une température de 460°C et un temps de 5 min comme paramètres pour l'oxydation thermique de l'InGaAs.

### V.1.2 Comparaison des trois méthodes d'oxydation

Dans cette section, nous allons comparer les trois techniques d'oxydation avec les paramètres définis précédemment. Les conditions de chaque technique sont rappelées dans le tableau V.2. Comme précédemment, les surfaces blanket d'InGaAs ont été préalablement gravées en plasma de BCl<sub>3</sub> mais ont ensuite été nettoyées dans une solution de HF 1% pendant 2 min afin d'être plus reproductible vis-à-vis des motifs d'InGaAs qui, après gravure plasma, sont soumis à cette solution pour retirer le masque dur, les couches réactives et les éventuelles couches de passivation.

Méthode	Conditions
Plasma	2000 sccm O <sub>2</sub> , 100 sccm N <sub>2</sub> O, 900 W, 1200 mTorr, 2min
Humide	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 10%, 5min
Thermique	460°C, 5min

Tableau V.2 – Conditions choisies pour les différentes méthodes d'oxydation

#### V.1.2.1 Etape d'oxydation

Les épaisseurs d'oxydes suite aux différentes oxydations sont visibles sur la figure V.4.a. La valeur de référence après le nettoyage HF est également donnée et l'InGaAs présente alors un oxyde natif de 1,5 nm. C'est avec l'oxydation thermique que l'oxyde obtenu est le plus épais tandis que l'oxydation humide fournit l'oxyde le moins épais.

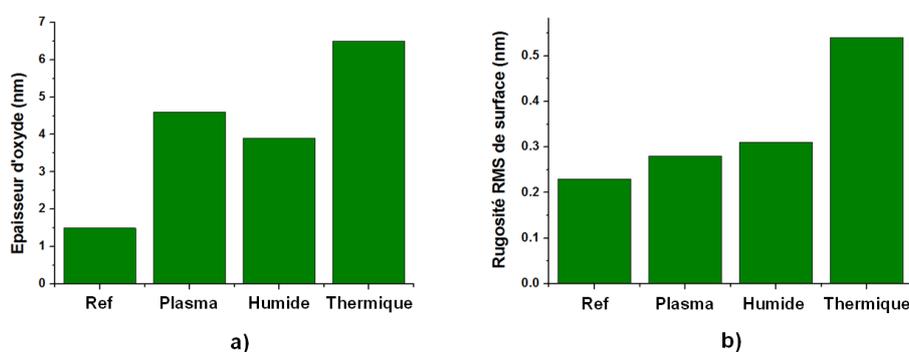
Pour les trois méthodes, le mécanisme qui régit l'oxydation de l'InGaAs est la diffusion des molécules d'oxygène à travers l'oxyde de surface jusqu'au matériau non-oxydé. Les mécanismes de diffusion de particules au sein d'un solide sont de type brownien et donc décrits par une loi de Fick : les particules se déplacent des zones où les concentrations sont élevées vers les zones à concentrations plus faibles. Dans notre cas, les atomes d'oxygène se déplacent ainsi de l'oxyde de surface vers l'InGaAs non oxydé. Le déplacement d'un atome d'oxygène d'un site d'adsorption du réseau cristallin à un autre se fait par franchissement d'une barrière de potentielle (E) grâce à l'agitation thermique. Le coefficient de diffusion (D) est alors décrit par une loi d'Arrhenius :

$$D = D_0 e^{-\left(\frac{E}{K_B T}\right)}$$

Où K<sub>B</sub> représente la constante de Boltzmann. Il en résulte que le coefficient de diffusion de l'oxygène évolue avec la température. Or, l'oxydation humide est réalisée à température ambiante, l'oxydation plasma à 250°C et l'oxydation thermique à 650°C. Les coefficients de

diffusion sont alors classés comme suit :  $D_{\text{thermique}} > D_{\text{plasma}} > D_{\text{humide}}$ . La diffusion de l'oxygène au sein de l'InGaAs est donc plus efficace lorsque la température est plus élevée ce qui explique alors les différentes épaisseurs d'oxyde obtenues avec les trois méthodes d'oxydation.

Les rugosités des surfaces d'InGaAs suite aux différentes oxydations sont visibles sur la figure V.4.b La rugosité RMS de référence après le nettoyage HF est également donnée et possède une valeur de 0,23 nm. Contrairement à ce que nous avons pu observer dans la section précédente, tous les procédés d'oxydation entraînent une hausse de la rugosité de surface. Une explication à cela peut provenir du fait que la rugosité des surfaces d'InGaAs avant l'oxydation est ici très basse du fait du nettoyage au HF. Comme nous l'avons mentionné dans la section I.4 de chapitre I, la rugosité d'une surface peut être représentée comme une succession de zones convexes et concaves et lors de l'oxydation, les parties convexes sont plus oxydées que les parties concaves. Or comme un matériau s'expand lors de son oxydation, les parties convexes seront alors plus dilatées que les parties concaves, augmentant ainsi la rugosité de surface. La forte rugosité obtenue après l'oxydation thermique peut également être le résultat d'une évaporation des oxydes d'arsenic. Cette dégradation de la rugosité suite à l'étape d'oxydation n'est pas entièrement problématique puisque c'est finalement la valeur de la rugosité après le retrait sélectif qui est la plus importante et qui se doit d'être plus faible que la valeur initiale.



**Figure V.4 – Comparaison de l'épaisseur oxydée (à gauche) et de la rugosité (à droite) des surfaces d'InGaAs obtenues avec les trois méthodes d'oxydation**

La composition chimique issue de l'analyse XPS des surfaces d'InGaAs après oxydation est visible sur la figure V.5. Toutes les analyses XPS montrées dans ce chapitre sont issues des acquisitions effectuées avec l'XPS 300 mm pour un angle de  $23^\circ$  (analyse en profondeur). Les proportions relatives des constituants de l'InGaAs ainsi que le ratio des contributions oxydées pour chaque élément sont donnés dans le tableau V.3. Des traces de silicium sont présentes en surface de l'InGaAs après les trois techniques d'oxydation. Nous attribuons cela à une contamination du réacteur plasma, du four de recuit et des béchers utilisés pour la chimie. Du carbone est également visible à cause de l'exposition à l'air des échantillons. L'oxydation plasma est la méthode qui permet une oxydation plus homogène des éléments de l'InGaAs tandis que par voie humide et thermique, l'indium est plus oxydé que le gallium et l'arsenic. Suite à l'oxydation thermique, l'indium est entièrement présent sous forme oxydée dans toute la profondeur sondée par XPS tandis que le gallium et l'arsenic présentent des contributions non oxydées. Il est probable que l'indium soit uniquement présent sous forme oxydée sur une plus

grande profondeur que celle analysée, ce qui nous laisse penser que l'oxydation de l'InGaAs est plus hétérogène par voie thermique.

L'oxydation plasma préserve le mieux la surface de l'InGaAs bien qu'elle soit légèrement enrichie en arsenic. Cela peut provenir de la formation des liaisons As-As du fait que les oxydes d'arsenic sont moins stables que ceux d'indium ou de gallium. A l'interface avec l'InGaAs non oxydé, ils sont alors convertis sous une forme d'oxyde plus stable tel que celui du gallium<sup>8</sup> ( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ) ou de l'indium<sup>7</sup> ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) via la réaction d'oxydoréduction suivante :  $\text{As}_2\text{O}_3 + 2 \text{XAs} \rightarrow \text{X}_2\text{O}_3 + 4 \text{As}^0$ , où X désigne indifféremment le gallium ou l'indium.

Suite à une oxydation par voie humide, la surface de l'InGaAs est appauvrie en arsenic (et enrichie en indium). Cela peut s'expliquer par le fait que l'oxydation des semi-conducteurs III-V par une solution de  $\text{H}_2\text{O}_2$  favorise la formation d'un oxyde riche en élément III<sup>9</sup> car ces derniers ont un potentiel d'oxydation plus élevé<sup>10</sup>. La présence d'hydrogène peut aussi entraîner une dissolution de l'arsenic par la formation de composés  $\text{As}(\text{OH})_3$ <sup>9,11</sup>.

Enfin, après oxydation thermique, la surface d'InGaAs est fortement appauvrie en arsenic, ce qui entraîne mécaniquement un enrichissement en gallium et en indium (avec une hausse du gallium légèrement plus importante que celle de l'indium). Dans le cas des semi-conducteurs III-V, les éléments III s'oxydent plus facilement que les éléments V du fait d'un potentiel d'oxydation plus élevé et leurs oxydes sont thermodynamiquement plus stables que ceux des éléments V<sup>10</sup>. Les éléments III ont également une pression de vapeur saturante plus élevée que les éléments V et une évaporation de ces derniers est alors probable<sup>12</sup>. Enfin, l'évaporation des oxydes des éléments V est plus importante que ceux des éléments III car ils possèdent des températures de fusion et d'ébullition bien plus basses<sup>13</sup>. Pour l'oxyde d'arsenic  $\text{As}_2\text{O}_3$ , ses températures de fusion et d'ébullition sont respectivement de 312°C et 465°C tandis que la température de fusion des oxydes  $\text{In}_2\text{O}_3$  et  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  est de 1900°C. Toutes ces causes peuvent ainsi être à l'origine de l'appauvrissement de la surface en arsenic lors de l'oxydation thermique.

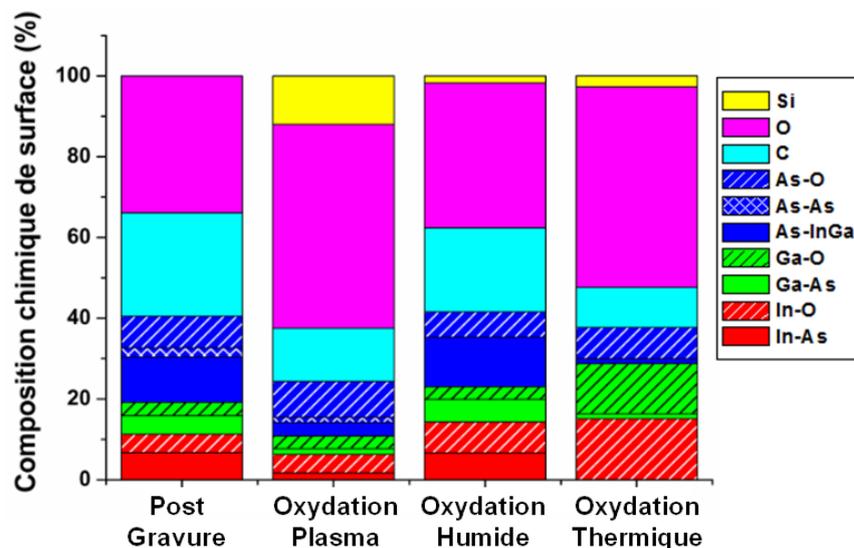


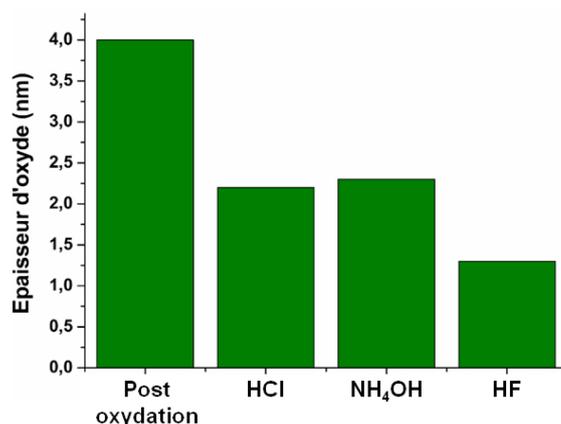
Figure V.5 – Composition chimique des surfaces d'InGaAs après oxydation déterminées par XPS

	$\frac{[In]}{[In+Ga]}$	$\frac{[In+Ga]}{[As]}$	$\frac{[In_{ox}]}{[In_{total}]}$	$\frac{[Ga_{ox}]}{[Ga_{total}]}$	$\frac{[As_{ox}]}{[As_{total}]}$
Post épitaxie	0,6	1	0,08	0,05	0,15
Post gravure	0,59	0,9	0,4	0,42	0,37
Oxydation Plasma	0,58	0,8	0,72	0,68	0,66
Oxydation Humide	0,62	1,24	0,53	0,36	0,34
Oxydation Thermique	0,53	3,17	1	0,91	0,87

**Tableau V.3 – Proportions relatives des éléments de l’InGaAs et pourcentage des contributions oxydés pour chaque élément issus des quantifications XPS**

### V.1.2.2 Etape de retrait sélectif

D’après la littérature, cinq chimies sont classiquement utilisées pour nettoyer les oxydes de semi-conducteurs III-V<sup>14,15</sup> : HF, HCl, NH<sub>4</sub>OH, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S. Un bain de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> se révèle cependant moins efficace que du HF ou du HCl pour retirer l’InGaAs oxydé tandis que la chimie (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S n’est présente sur aucun équipement 200 ou 300 mm au sein de la plateforme du Leti. Cette solution est en général difficilement adaptable au niveau industriel, son installation est compliquée et demande une lourde maintenance car les déchets doivent être traités séparément des autres déchets chimiques à cause de sa très grande réactivité. De plus, cette solution dégage une odeur nauséabonde ce qui requiert un équipement adapté pour éviter les fuites. Le choix de la chimie à employer pour la suite de notre étude sera ainsi déterminé sur la comparaison de l’efficacité de bains HF 1%, HCl 3% et NH<sub>4</sub>OH 4%. Le temps de chaque bain sera de trois minutes. Pour cela, nous avons exposé une surface d’InGaAs ayant subi une oxydation humide à ces trois chimies de retrait. Sur la figure V.6, nous pouvons constater que le HF retire une épaisseur d’oxyde plus importante que les deux autres chimies. Cela est dû à la présence de silicium en surface de l’InGaAs. Les chimies HCl et NH<sub>4</sub>OH ne consomment pas ce dernier ni ses oxydes comme nous pouvons le constater sur la figure V.7. Le silicium reste alors en surface et crée une couche de passivation qui bloque l’action de la chimie. Après un retrait en NH<sub>4</sub>OH, de l’azote est également présent en surface de l’InGaAs sous forme de liaison avec le silicium, la composante N1s étant située à 398 eV<sup>16</sup>. Seul un retrait au HF permet d’éliminer le silicium et de retrouver un état de surface propre avec une épaisseur d’oxyde natif identique à celle présente avant l’oxydation. Pour la suite de notre étude, la méthode de retrait de l’oxyde d’InGaAs se fera par bain HF.



**Figure V.6 – Comparaison de l’épaisseur oxydée restante suite aux différentes chimies de retrait**

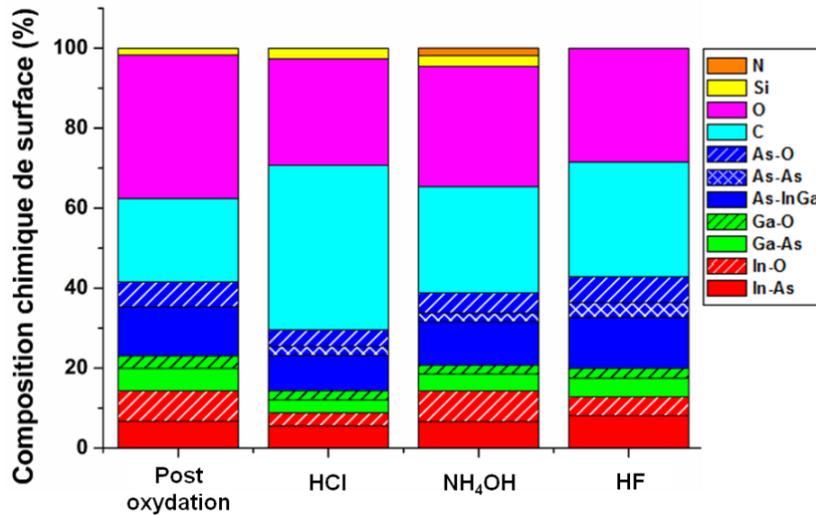


Figure V.7 – Composition chimique des surfaces d'InGaAs suite aux différentes chimies de retrait déterminées par XPS

Les épaisseurs d'oxydes et les rugosités des surfaces d'InGaAs suite au retrait sélectif en HF sont visibles sur la figure V.8. Les valeurs de référence de la surface d'InGaAs post gravure plasma sont rappelées par les lignes pointillées. Le nettoyage HF des surfaces d'InGaAs permet de retirer entièrement l'oxyde créé et les valeurs mesurées par ellipsométrie correspondent à l'oxyde natif qui s'est reformé en surface. Les légères différences d'épaisseurs obtenues pour les trois méthodes résultent uniquement de délais inégaux entre le nettoyage HF et la mesure ellipsométrique. Le retrait sélectif en HF entraîne bien une baisse de la rugosité mais qui diffère selon la méthode de croissance de l'oxyde. Il apparaît que la rugosité de surface post-HF est corrélée avec l'homogénéité de l'oxydation des éléments de l'InGaAs discutée au sein de la section V.1.2.1 et répertoriée dans le tableau V.3. La meilleure homogénéité était obtenue avec l'oxydation plasma tandis que l'oxydation thermique engendrait l'oxydation la plus hétérogène. Lors du nettoyage HF, seuls les éléments oxydés de l'InGaAs sont retirés et il apparaît alors logique que l'InGaAs oxydé de façon la plus homogène entre ses constituants possède in fine une rugosité de surface la plus faible.

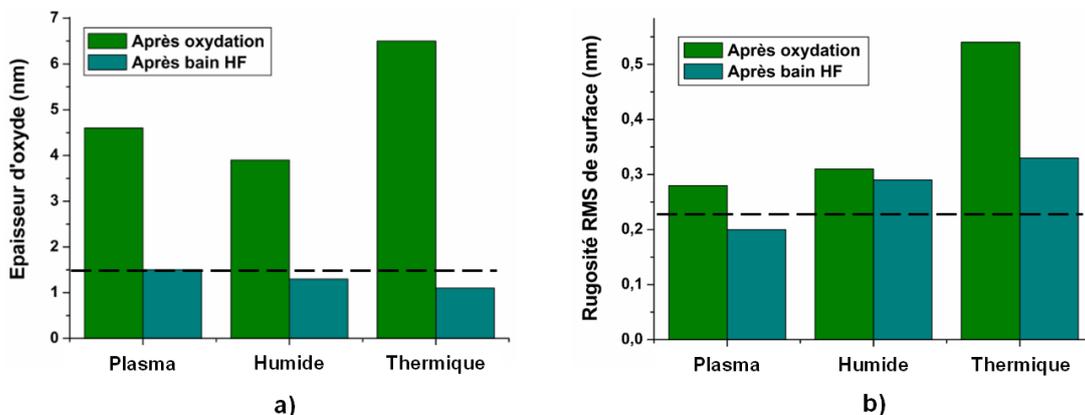


Figure V.8 – Comparaison de l'épaisseur oxydée (a) et de la rugosité (b) des surfaces d'InGaAs suite au retrait sélectif en HF

La composition chimique issue de l'analyse XPS des surfaces d'InGaAs après le retrait sélectif en HF pour chaque méthode d'oxydation est visible sur la figure V.9. Les proportions relatives des éléments de l'InGaAs sont données dans le tableau V.4. Des traces de carbone sont visibles sur chaque surface à cause de l'exposition à l'air des échantillons. Suite au retrait de l'oxyde par la solution de HF, la surface de l'InGaAs est mieux préservée lorsque l'oxydation a été effectuée par voie plasma ou humide. Le ratio entre l'indium et le gallium est en effet identique à ceux d'une surface après épitaxie ou après gravure plasma. Cependant, un enrichissement supplémentaire en arsenic est provoqué par le retrait HF, ce qui éloigne encore le ratio  $[In+Ga]/[As]$  de sa valeur de référence post-épitaxie. La surface de l'InGaAs est fortement dégradée lorsque l'oxydation a été effectuée par voie thermique, la surface se retrouve appauvrie en gallium et enrichie en arsenic par rapport aux surfaces post gravure plasma et post épitaxie.

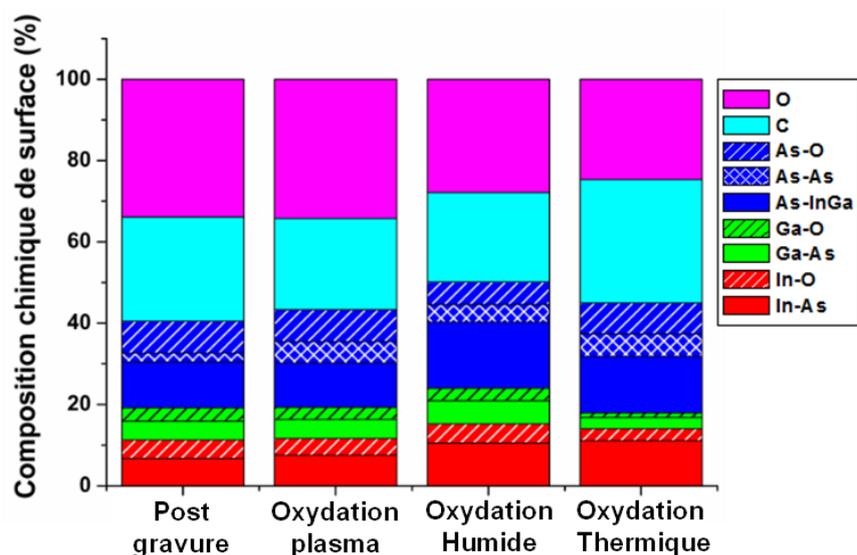


Figure V.9 – Composition chimique, déterminée par XPS, des surfaces d'InGaAs après retrait sélectif en HF selon la méthode d'oxydation utilisée

	$[In] / [In+Ga]$	$[In+Ga] / [As]$
Post épitaxie	0,6	1
Post gravure	0,59	0,9
Oxydation Plasma	0,6	0,8
Oxydation Humide	0,62	0,85
Oxydation Thermique	0,78	0,66

Tableau V.4 – Proportions relatives des constituants de l'InGaAs, issues des quantifications XPS, après retrait en HF selon la méthode d'oxydation utilisée

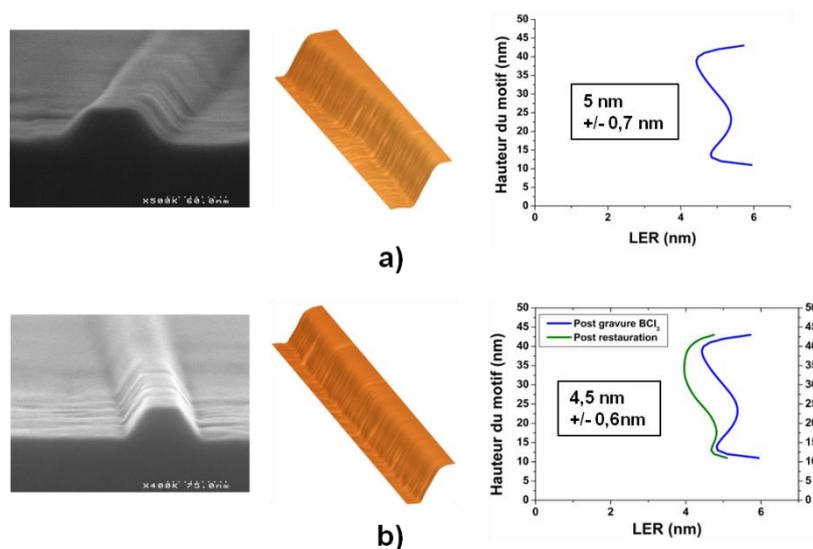
Les oxydes de l'InGaAs ont une très grande solubilité dans les solutions acides et leur retrait en HF s'opère par la formation d'hydrates  $XF_3 \cdot H_2O$ <sup>15</sup> (où X désigne indépendamment l'indium, le gallium ou l'arsenic). La consommation de l'InGaAs oxydé est quasiment instantanée et la surface peut ensuite subir une ré-oxydation qui se fait de façon préférentielle sur les éléments III car ils possèdent un potentiel d'oxydation plus élevé que les éléments V. Lors du bain HF, il se déroule ainsi de façon continue et simultanée un retrait des oxydes et une ré-oxydation de la surface. Du fait de son plus grand potentiel d'oxydation, le gallium est

susceptible d'être l'élément le plus oxydé et donc le plus consommé par le HF. A l'inverse, du fait de son plus faible potentiel d'oxydation et du transfert de l'oxydation depuis les oxydes d'arsenic vers les atomes d'indium et de gallium, l'arsenic est susceptible d'être l'élément le moins oxydé et donc le moins consommé par la solution de HF. Cela entraîne également la formation de liaisons As-As pendant l'étape de HF, ce qui explique la baisse du ratio  $[\text{In+Ga}]/[\text{As}]$ .

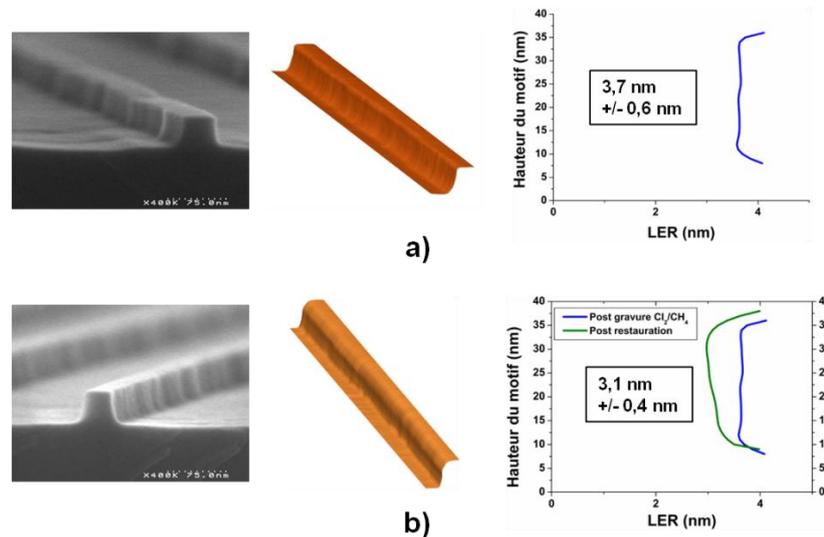
**La succession d'une étape d'oxydation par plasma d'oxygène et d'un retrait sélectif de l'oxyde en HF est la seule méthode qui permet de diminuer la rugosité (environ 15%) de la surface d'InGaAs.** Cette méthode préserve la proportion entre l'indium et le gallium mais la surface est enrichie en arsenic. Cela provient de la présence de liaisons As-As après la gravure plasma qui ne peut être corrigée par le traitement de restauration puisque ce dernier a également tendance à enrichir la surface en arsenic.

## V.2 Application du procédé de restauration sur les motifs d'InGaAs

Au sein des chapitres III et IV, nous avons pu constater que suite à une gravure dans un réacteur ICP, les flancs des motifs d'InGaAs possédaient une rugosité très élevée. Pour rappel, en utilisant un masque SiN, les LER obtenus sont respectivement de 5 nm et 3,7 nm pour des gravures en  $\text{BCl}_3$  à  $55^\circ\text{C}$  et  $\text{Cl}_2/\text{CH}_4$  à  $200^\circ\text{C}$ . Nous avons alors soumis ces mêmes motifs à l'étape d'oxydation par plasma d'oxygène puis au retrait sélectif de l'oxyde en HF. Les figures V.10 et V.11 montrent respectivement l'action du procédé de restauration sur les flancs de l'InGaAs gravés en plasma de  $\text{BCl}_3$  ou en  $\text{Cl}_2/\text{CH}_4$ . Pour les deux méthodes de gravure, la rugosité est effectivement lissée. Les LER obtenus sont de 4,5 nm pour la chimie  $\text{BCl}_3$  et 3,1 nm pour la chimie  $\text{Cl}_2/\text{CH}_4$ , soit une baisse de LER de 10% et 16% respectivement. La diminution de la rugosité sur les flancs des motifs d'InGaAs est donc similaire à celle obtenue sur les surfaces blanket.

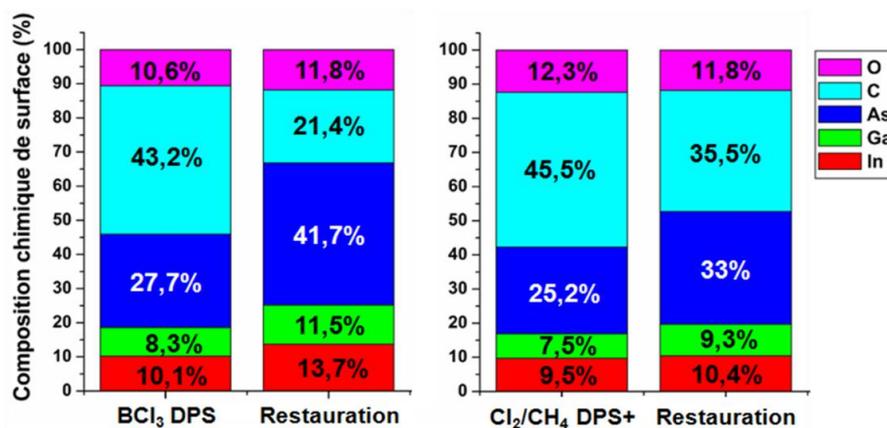


**Figure V.10 – Images MEB et rugosité des flancs, obtenu par AFM, des motifs d'InGaAs après gravure plasma en  $\text{BCl}_3$  (a) et après gravure plasma en  $\text{BCl}_3$  et application du procédé de restauration (b)**



**Figure V.11 – Images MEB et rugosité des flancs, obtenu par AFM, des motifs d’InGaAs après gravure plasma en  $\text{Cl}_2/\text{CH}_4$  à  $200^\circ\text{C}$  (a) et après gravure plasma en  $\text{Cl}_2/\text{CH}_4$  à  $200^\circ\text{C}$  et application du procédé de restauration (b)**

La composition chimique issue de l’analyse Auger des flancs des motifs d’InGaAs suite au procédé de restauration est visible sur la figure V.12. La stœchiométrie de l’InGaAs est donnée dans le tableau V.5. Pour rappel, suite aux gravures plasma, les flancs des motifs étaient enrichis en arsenic. A l’instar des analyses XPS effectuées sur les surfaces blanket (section V.1.2.2), les analyses Auger montrent que le procédé de restauration préserve la stœchiométrie entre l’indium et le gallium et provoque un enrichissement des flancs en arsenic.



**Figure V.12 – Composition chimique des flancs des motifs d’InGaAs, déterminée par analyse Auger, après gravure plasma dans les réacteurs ICP puis après application du procédé de restauration**

	[In]/[In+Ga]	[In+Ga]/[As]
As dep	0,55	0,83
$\text{BCl}_3$	0,55	0,66
$\text{BCl}_3$ + restauration	0,54	0,6
$\text{Cl}_2/\text{CH}_4$	0,56	0,67
$\text{Cl}_2/\text{CH}_4$ + restauration	0,53	0,6

**Tableau V.5 – Stœchiométrie des flancs des motifs d’InGaAs, issue des analyses Auger, après gravure plasma dans les réacteurs ICP puis après application du procédé de restauration**

### V.3 Conclusion du chapitre

Les travaux menés au cours de ce chapitre ont démontré la possibilité de diminuer de près de 15% la rugosité des flancs des motifs d'InGaAs en mettant en place un procédé de restauration en deux étapes : une étape d'oxydation suivie d'une étape de retrait par voie humide HF. Nous avons montré que l'utilisation d'un plasma d'oxygène permettait l'oxydation la plus homogène des trois éléments de l'InGaAs, comparée à une oxydation thermique ou humide. Cette méthode d'oxydation a donc été retenue, car nous avons constaté que plus l'oxydation est homogène, plus le retrait en HF permet de lisser sa surface.

En revanche, si ce procédé permet de préserver la stœchiométrie entre l'indium et le gallium, il provoque un enrichissement des flancs en arsenic. Cela provient du fait qu'un nettoyage en HF engendre la présence de liaisons As-As en surface de l'InGaAs car du fait de leur potentiel d'oxydation plus élevé, l'indium et le gallium vont être légèrement plus oxydés que l'arsenic, qui sera alors moins consommé lors du nettoyage HF et se retrouve en excès sur les surfaces d'InGaAs. Cet enrichissement en arsenic est déjà présent après le nettoyage HF effectué post-gravure plasma pour retirer les couches de passivation. Le procédé de restauration provoque un enrichissement supplémentaire puisque l'étape de retrait sélectif est réalisée avec du HF. En perspectives de ce travail, pour retrouver une stœchiométrie de l'InGaAs post épitaxie, il faudrait trouver un procédé capable de retirer uniquement l'arsenic et notamment les liaisons As-As sélectivement à l'indium et au gallium.

Les deux étapes de ce procédé sont isotropes et les résultats obtenus sont donc identiques en fond de gravure et sur les flancs des motifs. Enfin, l'application de ce procédé de restauration entraîne la consommation de 5 nm d'InGaAs en surface, cela engendre ainsi une réduction de CD de 10 nm sur les motifs.

L'étude de restauration menée au sein de ce chapitre a été entièrement effectuée sur des échantillons d'InGaAs mais ce procédé est entièrement réalisable sur des substrats entiers 200 mm ou 300 mm.

## V.4 Bibliographie du chapitre

- 1. G.C. DeSalvo, C.A. Bozada, J.L. Ebel, D.C. Look, J.P. Barrette, C.L.A. Cerny, R.W. Dettmer, J.K. Gillespie, C.K. Havasy, T.J. Jenkins, K. Nakano, C.I. Peitlord, T.K. Quach, J.S. Sewell, and G. David Via**  
« *Wet Chemical Digital Etching of GaAs at Room Temperature* »  
*J. Electrochem. Soc.*, Vol. 143, Issue 11, Pages 3652-3656 (1996)
- 2. C.S. Seibert, J. Li, W. Yuan and D.C. Hall**  
« *Oxygen-enhanced wet thermal oxidation of  $In_{0.53}Ga_{0.47}As$*  »  
Paper MM3 – EMC 2011
- 3. R.J. Hussey, G.I. Sproule, J.P. McCaffrey, and M.J. Graham**  
« *Characterization of oxides formed on InP, InGaAs, InAlAs and InGaAs/InAlAs heterostructures at 300-500°C* »  
*Oxidation of Metals*, Vol. 57, Nos. 5/6 (2002)
- 4. B. Schwartz**  
« *GaAs surface chemistry – a review* »  
*C R C Critical Reviews in Solid State Sciences*, 5:4, 609-624 (1975)
- 5. K. Navatril**  
« *Thermal oxidation of gallium arsenide* »  
*Czech. J. Phys. B* 18 (1968)
- 6. D.H. Laughlin and C.W. Wilmsen**  
« *Thermal oxidation of InAs* »  
*Thin Solid Films*, 70, 325-332 (1980)
- 7. C.W. Wilsem**  
« *Chemical composition and formation of thermal and anodic oxide/III-V compound semiconductor interfaces* »  
*J. Vac. Sci. Technol.* 19 (3), (1981)
- 8. C.L. Hinkle, E.M. Vogel, P.D. Ye, and R.M. Wallace**  
« *Interfacial chemistry of oxides on InGaAs and implications for MOSFET applications* »  
*Solid State and Materials Science* (15), 188-207 (2011)
- 9. D.H. van Dorp, D. Weinberger, S. Van Wouterghem, S. Arnauts, K. Strubbe, F. Holsteys and S. De Gendt**  
« *Nanoscale etching : dissolution of III-As and Ge in HCl/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> solutions* »  
*ECS Transactions*, 69 (8) 235-242 (2015)
- 10. R.C. Weast**  
« *Handbook of chemistry and physics* »  
Chemical Rubber Co., Cleveland, Ohio, (1970)
- 11. D.H. van Dorp, S. Arnauts, D. Cuypers, J. Rip, F. Holsteys, S. De Gendt and J.J. Kelly**  
« *Nanoscale etching of InGaAs in H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/HCl solutions for advanced CMOS processing* »  
*ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 3 (6) P179-P184 (2014)
- 12. L.I. Maissel and R. Glang**  
« *Handbook of thin film technology* »  
McGraw-Hill, New York (1970)

**13. O. Kubaschewski and B.E. Hopkins**

« *Oxidation of Metals and Alloys* »

Butterworths, London, (1962)

**14. M. Rebaud, M.C. Roure, V. Loup, Ph. Rodriguez, E. Martinez, P. Besson**

« *Chemical treatments for native oxide removal of GaAs wafers* »

ECS Transactions, **69** (8) 243-250 (2015)

**15. F.L. Lie, W. Rachmady, and A.J. Muscat**

« *In<sub>0.53</sub>Ga<sub>0.47</sub>As(100) native oxide removal by liquid and gas phase HF/H<sub>2</sub>O chemistries* »

Microelectronic Engineering (**87**), 1656-1660 (2010)

**16. G.M. Ingo, N. Zacchetti, D. della Sala, and C. Coluzza**

« *Xray photoelectron spectroscopy investigation on the chemical structure of amorphous silicon nitride (aSiN<sub>x</sub>)* »

J. Vac. Sci. Technol. A (**7**), 3048 (1989)

# *Chapitre VI*

## *Procédé de gravure par couche atomique*

---

Dans les chapitres précédents, nous avons vu qu'avec les gravures plasma conventionnelles, un procédé à température ambiante ne permettait pas l'obtention de flancs droits et que l'anisotropie n'était possible qu'avec une élévation de la température pour permettre la désorption des produits de gravure de l'indium. Cela entraîne cependant des vitesses de gravure élevées qui pourraient mettre en péril la précision de gravure requise pour la structuration du canal d'InGaAs. De plus, nous avons montré que les flancs des motifs d'InGaAs étaient enrichis en arsenic, du fait de la formation de liaisons As-As et possédaient une rugosité non négligeable. L'objectif de ce chapitre est alors d'explorer un concept de gravure basé sur deux étapes autolimitées qui permettrait une gravure de l'InGaAs avec une précision atomique.

## VI.1 Introduction

Comme nous l'avons évoqué dans la partie I.5 du chapitre I, le concept de gravure par couche atomique a largement été étudié et mis en œuvre pour la gravure de surfaces planes de semi-conducteurs III-V. Cependant, de manière générale, ce concept de gravure n'a quasiment pas été démontré sur des motifs. Un exemple d'application prometteuse pour notre étude est une méthode proposée par Posseme et al.<sup>1</sup> pour la gravure des espaceurs nitrure. Les travaux de Posseme et al. portent sur une ouverture de matériau en haut et en bas de motifs mais ce procédé semble pouvoir s'appliquer au transfert de motifs dans une couche mince d'InGaAs. Dans ce chapitre nous avons ainsi voulu évaluer la pertinence de cette méthode pour notre application.

### VI.1.1 Gravure d'espaceurs SiN avec un concept de gravure par couche atomique

La méthode proposée par Posseme et al. repose sur le concept de gravure par couche atomique où des couches de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sont modifiées par conversion lors d'une première étape autolimitée pour être sélectivement retirées lors d'une seconde étape également autolimitée par rapport au canal SiGe d'un transistor dans le cadre de la gravure des espaceurs. Le principe de ce procédé est illustré sur la figure VI.1. Dans une première phase, la modification du matériau se fait par implantation plasma d'ions hélium ou hydrogène car seuls des ions légers peuvent être implantés sur plusieurs nanomètres de profondeur sans induire une pulvérisation excessive. Dans un second temps, la couche modifiée est retirée sélectivement par rapport au matériau non modifié par une étape de gravure humide avec une solution de HF 1% ou bien à l'aide d'un plasma  $\text{NH}_3/\text{NF}_3$ <sup>2</sup>, l'idée étant d'utiliser une réaction chimique où le matériau modifié est consommé bien plus rapidement que celui non implanté afin d'obtenir une sélectivité importante. A ce jour, cette méthode pour retirer de manière contrôlée une certaine épaisseur de matériau a uniquement été démontrée et validée sur du nitrure de silicium<sup>1-3</sup>.

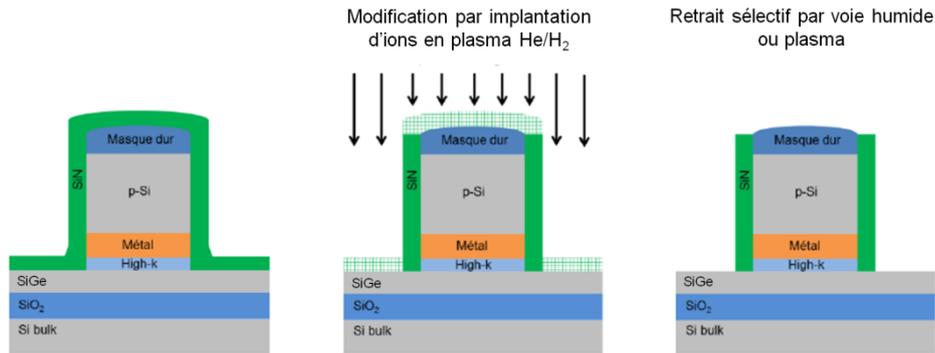
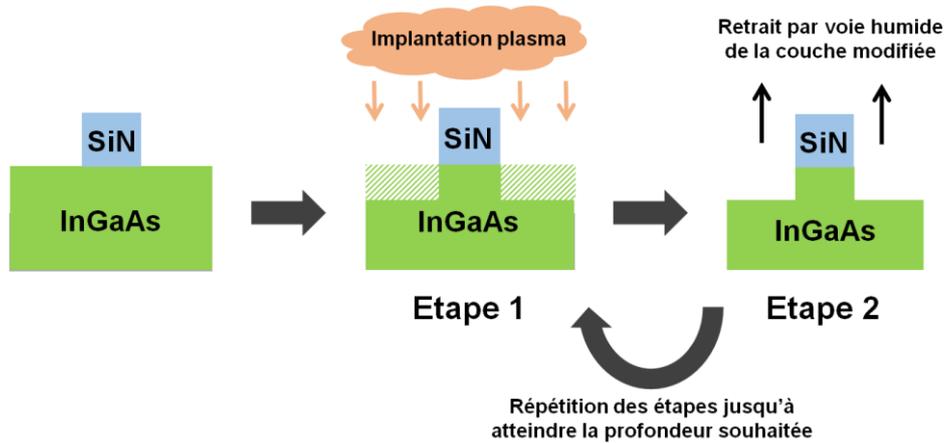


Figure VI.1 – Illustration du procédé de gravure des espaceurs nitrure

### VI.1.1 Application du procédé à la gravure de motifs d'InGaAs

L'approche développée par Posseme et al. semble prometteuse pour la gravure de motifs d'InGaAs. En effet, l'implantation s'effectue avec des ions directionnels, ce qui favorise une modification anisotrope du matériau et les flancs ne devraient pas être trop endommagés par le bombardement ionique. De plus, l'implantation d'ions légers tels que l'hélium ou l'hydrogène n'engendre pas, voire très peu, de pulvérisation du substrat ce qui entraîne l'absence de dépôts ou de couches de passivation sur les flancs des motifs. Enfin, la forte sélectivité entre le matériau modifié et celui qui ne l'est pas permet l'absence de couche réactive contrairement à une gravure plasma et si le retrait est effectué par voie humide, cela élimine de plus les éventuels résidus présents en surface. Le procédé que nous proposons de mettre en œuvre sur les surfaces d'InGaAs est illustré sur la figure VI.2. La modification du matériau lors de la première étape se fera par implantation plasma d'ions hélium ou hydrogène. Les régions non protégées par le masque SiN seront ainsi modifiées sur une certaine épaisseur puis pourront être retirées sélectivement par rapport aux zones non modifiées à l'aide d'un bain chimique lors d'une seconde étape également autolimitée. Le processus sera ensuite répété de manière cyclique jusqu'à avoir transféré le motif à la profondeur souhaitée.

Pour chacune des deux étapes, il est primordial de générer le moins de dommages possibles au sein de l'InGaAs. Lors de la première étape, le critère principal est de modifier l'InGaAs sans le pulvériser et également sans consommer le masque SiN. Il est également très important que la transition entre la couche modifiée et celle non modifiée soit abrupte. Lors de la seconde étape, il est indispensable que le retrait de l'InGaAs modifié soit très sélectif vis-à-vis de l'InGaAs non modifié et du masque SiN (aussi bien modifié que non modifié). Enfin, un dernier critère décisif de ce procédé est de pouvoir contrôler de manière précise l'épaisseur retirée à chaque cycle.



**Figure VI.2 – Illustration du concept de gravure par couche atomique appliqué à la gravure de motifs d'InGaAs.**

La suite de ce chapitre s'articule autour de trois parties. Dans un premier temps, nous effectuerons une étude préliminaire pour évaluer si la modification et le retrait sélectif d'une certaine épaisseur est possible sur des surfaces d'InGaAs. Ensuite, nous étudierons chacune des étapes du procédé et les modifications qu'elles entraînent en surface du matériau telles que l'épaisseur modifiée, la stœchiométrie ou la rugosité afin de choisir les paramètres plasma et de retrait humide adaptés. Enfin dans une dernière partie, nous appliquerons le procédé avec les paramètres retenus à la gravure de motifs d'InGaAs et nous évaluerons les dommages engendrés sur leurs flancs. Toutes les études sont effectuées sur des échantillons d'InGaAs thermiquement collés sur des substrats SiO<sub>2</sub> 300 mm. Les expériences sont menées au sein du réacteur ICP de la plateforme de gravure 300mm du LTM.

## VI.2 Détermination des chimies de plasma de l'étape d'implantation et de la chimie humide de l'étape de retrait sélectif

Dans cette partie, nous nous intéressons à la potentialité du procédé de gravure par couche atomique sur une surface d'InGaAs. Nous soumettons ainsi dans un premier temps le matériau à un bombardement d'ions hélium ou hydrogène afin de voir si cela permet de créer une couche modifiée en sa surface tout en respectant le critère de ne pas pulvériser l'InGaAs ni le masque SiN ni le substrat SiO<sub>2</sub>. Si tel est le cas, nous inspecterons alors différentes méthodes pour retirer cette couche modifiée de façon sélective à l'InGaAs non modifié et au masque SiN. Ces essais nous permettront alors de définir un protocole expérimental pour la suite de notre étude.

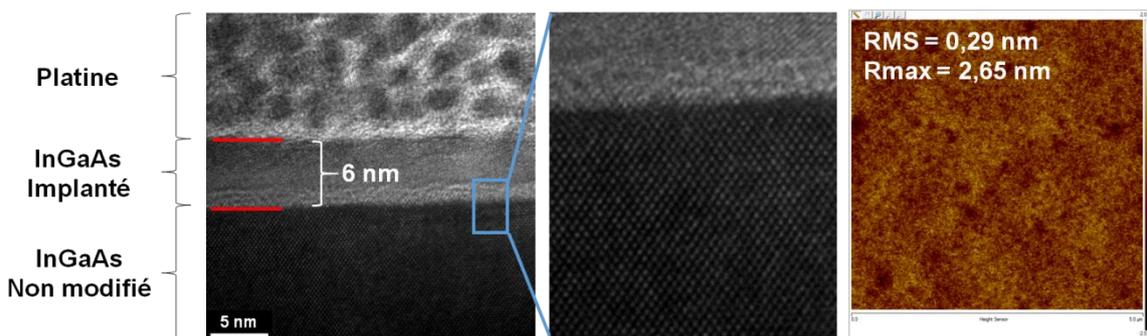
### VI.2.1 Etape de modification par les ions

Pour cette première étude, des échantillons blankets d'InGaAs sont thermiquement collés sur un substrat SiO<sub>2</sub> puis soumis à un bombardement d'ions hélium ou hydrogène. Pour vérifier que le masque ne subira pas de consommation lors de cette première étape, des surfaces de SiN sont également disposées sur les substrats. Les conditions plasma utilisées pour les deux procédés sont identiques avec un débit de gaz de 100 sccm, une puissance source de 800 W, une

tension de polarisation de -140 V, une pression fixée à 10 mTorr et un temps d'implantation de 60s. Nous travaillons dans des conditions de parois propres.

L'implantation d'ions hydrogène s'est révélée inadaptée à l'InGaAs car ces derniers réagissent fortement avec l'arsenic et le gallium pour former des composées  $\text{AsH}_3$  et  $\text{GaH}_3$  très volatils. L'analyse XPS montre que la surface de l'InGaAs soumise à un bombardement hydrogène est uniquement composé d'indium sous la forme de liaisons In-In et In-O. Nous pouvons également souligner que la surface de l'InGaAs ne présente plus un aspect miroir mais est de couleur blanche et mate. Nous pouvons toutefois souligner que le SiN n'a subi aucune consommation durant le procédé plasma et le substrat  $\text{SiO}_2$  a perdu 0,4 nm.

Après exposition au plasma d'hélium, nous pouvons remarquer, sur l'image obtenue par observation MET (figure VI.3), que la surface d'InGaAs est modifiée sur près de 6 nm. L'implantation d'ions hélium a alors engendré la création d'une couche d'InGaAs amorphe et composée d'éléments plus légers, comme indiqué par la différence de contraste visible sur cette image. Nous pouvons également constater que la couche amorphe semble composée de deux régions distinctes, l'une de 4 nm de profondeur proche de la surface et l'autre de 2 nm proche de l'InGaAs non modifié. La surface de la couche amorphe semble plutôt lisse et sa rugosité RMS est de 0,29 nm contre 0,13 nm pour un InGaAs de référence avant implantation. L'interface entre les couches modifiées et non modifiée apparaît convenablement plane et l'InGaAs sous-jacent n'a de plus pas subi de dommages physiques et a conservé sa parfaite cristallinité. Cela est un élément essentiel du procédé d'implantation, puisque l'interface doit être la plus plane et uniforme possible afin de ne pas générer de rugosité au fur et à mesure des cycles. Enfin, il convient de souligner qu'à cause de la pulvérisation ionique, l'InGaAs a subi une consommation de 0,5 nm et le substrat  $\text{SiO}_2$  de 0,7 nm. La surface de SiN n'a, pour sa part, subi aucune consommation.



**Figure VI.3 – Observation MET et image AFM d'une surface d'InGaAs après implantation d'ions hélium**

La composition chimique de la couche amorphe, obtenue par une analyse XPS in situ résolue en angle est visible sur la figure VI.4.b et les proportions relatives des éléments de l'InGaAs sont répertoriées dans le tableau VI.1 selon la profondeur sondée. Une forte contamination fluor est visible en surface, qui peut trouver son origine dans les procédures de nettoyage en plasmas  $\text{NF}_3$ ,  $\text{Cl}_2$  et  $\text{O}_2$  utilisées après chaque gravure. Un faible pourcentage de silicium oxydé est présent en surface, ce dernier peut provenir du substrat  $\text{SiO}_2$  qui subit une

consommation de 0,8 nm pendant l'implantation hélium ou bien d'une contamination résiduelle de la chambre de gravure provenant des parois. De l'oxygène est également visible en quantité non négligeable, la consommation du substrat étant trop faible pour pouvoir justifier sa présence, il peut alors être le fruit de résidus émanant de la procédure de nettoyage ou bien des parois du réacteur. L'hélium est l'élément chimique qui possède la plus forte énergie d'ionisation (24,59 eV) donc, lors de l'utilisation d'un plasma d'hélium, toutes les impuretés présentes au sein du réacteur vont être préférentiellement ionisées. Les énergies d'ionisation du silicium, de l'oxygène et du fluor sont respectivement de 8,15 eV, 13,62 eV et 17,42 eV et cela explique que ces éléments soient également implantés dans la couche modifiée de l'InGaAs. Enfin, une faible part de carbone, attribué à un reste de celui originairement présent sur la surface, est perceptible sur la quantification chimique. Nous pouvons remarquer que les concentrations du fluor, du silicium et de l'oxygène sont identiques en surface et en profondeur de l'InGaAs et nous en déduisons alors que ces derniers sont implantés au sein de la couche amorphe contrairement au carbone qui correspond à une contamination de surface puisqu'il n'est plus présent en profondeur de l'InGaAs.

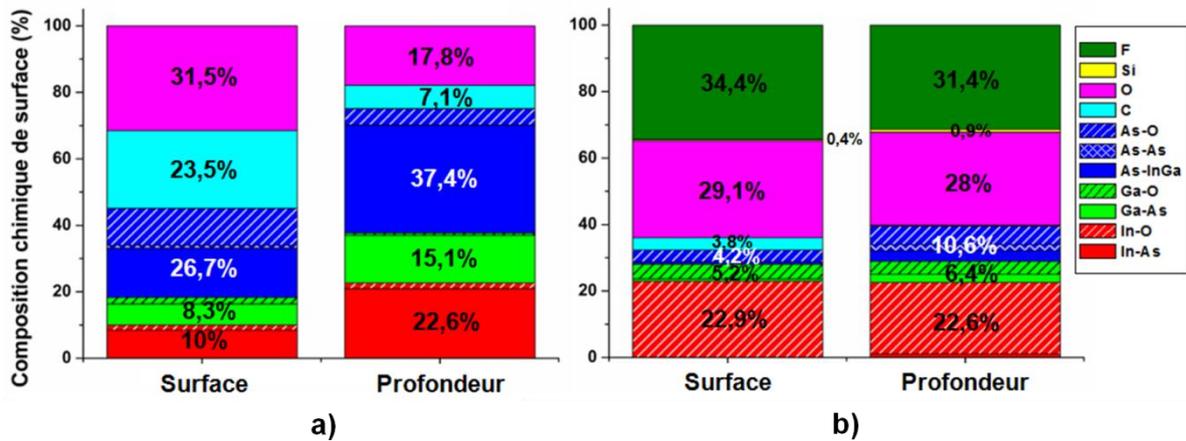


Figure VI.4 – Composition chimique issue de l'analyse XPS résolue en angle d'une surface d'InGaAs avant (a) et après (b) implantation d'ions hélium

	Surface		Profondeur	
	[In]/[In+Ga]	[In+Ga]/[As]	[In]/[In+Ga]	[In+Ga]/[As]
Référence	0,54	0,68	0,6	1
Implantation He	0,82	6,69	0,78	2,7

Tableau VI.1 – Proportion relative des éléments de l'InGaAs avant et après implantation d'ions hélium, en fonction de la profondeur analysée par XPS

Concernant l'InGaAs, suite à l'implantation d'ions hélium sur sa surface, ce dernier apparaît fortement oxydé. L'oxydation n'est cependant pas homogène pour ses trois composants, l'indium est l'élément le plus oxydé tandis que l'arsenic est celui qui l'est moins. Il se manifeste également que cette couche amorphe est enrichie en indium et appauvrie en arsenic. Cela peut s'expliquer par des pulvérisations préférentielles des différents composants de l'InGaAs. Des simulations d'implantation d'ions hélium avec une énergie de 150 eV (proche de l'énergie réelle dans le réacteur de gravure) sur une surface d'InGaAs possédant une stœchiométrie identique à celle avant le procédé plasma ont été effectuées à l'aide du logiciel

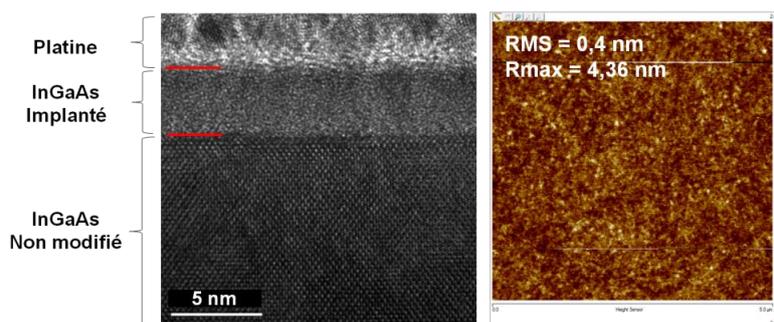
SRIM. Les rendements de pulvérisation issus de ces calculs sont présentés dans le tableau VI.2 et nous pouvons alors constater que l'arsenic est davantage pulvérisé par les ions hélium tandis que l'indium est l'élément le moins pulvérisé. La dégradation de la stœchiométrie au sein de la couche amorphe de l'InGaAs peut donc s'expliquer par cette pulvérisation préférentielle. Nous pouvons également ajouter que la présence de fluor au sein du réacteur de gravure peut aussi participer à la consommation de l'arsenic par la formation de produits de gravure  $\text{AsF}_3$  hautement volatils.

	Atomes / ion	eV / atome
In	0,0022	2,34
Ga	0,0043	9,39
As	0,022	5,05

**Tableau IV.2 – Rendements de pulvérisation des composants de l'InGaAs soumis à un bombardement d'ions He possédant une énergie de 150 eV calculés avec le logiciel SRIM**

Après l'implantation d'hélium, l'InGaAs amorphisé est très majoritairement oxydé. Cela n'est pas dû à une remise à l'air mais bien à l'étape d'implantation elle-même et l'oxygène présent au sein du réacteur de gravure est ainsi implanté dans la couche d'InGaAs. Nous avons alors eu pour idée de remplacer l'implantation en hélium par une implantation en oxygène en conservant les mêmes conditions plasma, notamment l'énergie de bombardement. Nous travaillons toujours avec un substrat de  $\text{SiO}_2$  et dans des conditions de parois propres.

Tout comme l'implantation d'hélium, l'implantation d'oxygène engendre la création d'une couche d'InGaAs amorphe, uniforme et lisse comme cela est visible sur la figure VI.5. L'interface entre les couches modifiées et non modifiées est également plane et l'InGaAs sous-jacent n'a pas non plus subi de dommages physiques et a conservé sa cristallinité. En revanche, la profondeur amorphe n'est que de 3,5 nm (contre 6 nm pour l'hélium) mais contrairement à l'implantation d'ions hélium, il n'y a pas de régions distinctes au sein de cette couche modifiée. L'InGaAs a subi ici une pulvérisation de 1,5 nm, trois fois plus importante que pour l'hélium. Comme le montrent les rendements de pulvérisation calculés par SRIM (cf. tableau V.3), pour une même énergie d'implantation, la pulvérisation des éléments de l'InGaAs est plus importante lors d'un bombardement d'ions oxygène que hélium. La rugosité de surface est alors plus élevée avec une RMS de 0,4 nm (contre 0,29 nm pour l'hélium). La surface de  $\text{SiO}_2$  a subi une perte de 1 nm et celle de SiN de 0,5 nm.

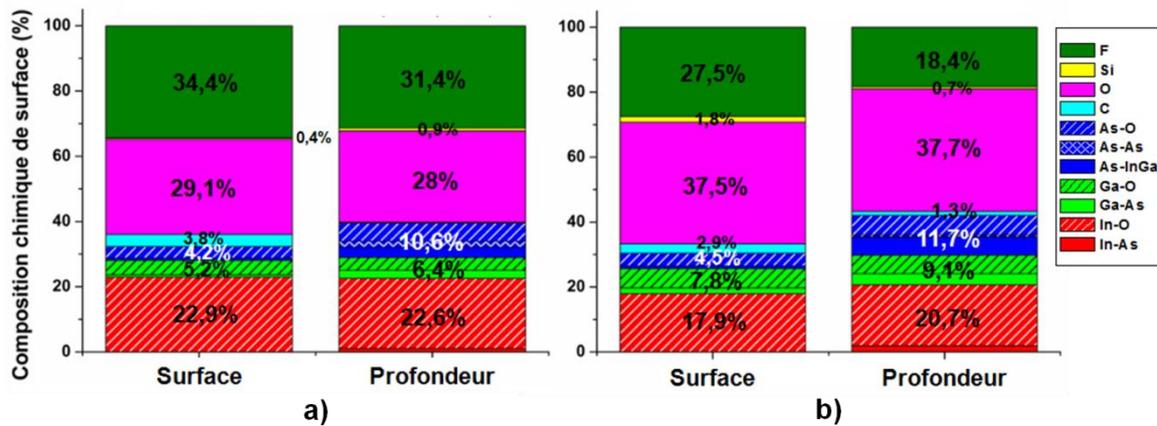


**Figure VI.5 – Observation MET et image AFM d'une surface d'InGaAs après implantation d'ions oxygène**

Atomes / ion	Hélium	Oxygène
In	0,0022	0,138
Ga	0,0043	0,114
As	0,022	0,529

**Tableau IV.3 – Rendements de pulvérisation des composants de l’InGaAs soumis à un bombardement d’ions hélium ou oxygène possédant une énergie de 150 eV calculés avec le logiciel SRIM**

La composition chimique et les proportions relatives des éléments de l’InGaAs sont respectivement visibles sur la figure VI.6.b et le tableau VI.4. Comme précédemment, du fluor et du silicium oxydé sont implantés au sein de l’InGaAs. La surface de l’InGaAs est moins dégradée suite à l’implantation oxygène mais présente toujours un enrichissement en indium et un appauvrissement en arsenic due à une pulvérisation préférentielle des composants de l’InGaAs ainsi qu’à la gravure de l’arsenic par le fluor. L’implantation d’ions oxygène provoque une forte oxydation de l’InGaAs qui n’est pas homogène entre ses constituants. L’indium est l’élément le plus oxydé tandis que l’arsenic est le moins oxydé.



**Figure VI.6 – Composition chimique issue de l’analyse XPS résolue en angle d’une surface d’InGaAs après implantation d’ions hélium (a) ou d’ions oxygène (b)**

	Surface		Profondeur	
	[In]/[In+Ga]	[In+Ga]/[As]	[In]/[In+Ga]	[In+Ga]/[As]
Référence	0,54	0,68	0,6	1
Implantation He	0,82	6,69	0,78	2,7
Implantation O <sub>2</sub>	0,7	5,67	0,69	2,51

**Tableau VI.4 – Proportions relatives des éléments de l’InGaAs d’une surface de référence et après implantation d’ions hélium ou oxygène en fonction de la profondeur analysée par XPS**

Suite à l’implantation d’ions hélium ou oxygène, la composition chimique de la couche amorphe créée en surface se révèle relativement identique et constituée d’InGaAs oxydé, ce qui suggère alors la présence d’une forte contamination en oxygène au sein du réacteur plasma. La consommation du substrat SiO<sub>2</sub> n’est en effet que de 0,7 nm lors du plasma hélium, ce qui correspond à un débit d’oxygène relâché dans la phase gazeuse de 0,02 sccm, bien trop faible pour expliquer les résultats similaires entre les plasma d’hélium et d’oxygène. Dans le cas de

l'implantation d'ions hélium, il semble ainsi que nous implantions également des ions oxygène dans l'InGaAs. Lorsqu'un ion pénètre dans un matériau, sa perte d'énergie est proportionnelle à son numéro atomique comme cela est décrit par la formule de Bethe-Block. Ainsi, plus une particule est lourde, plus sa longueur de pénétration dans un matériau sera faible. Nous avons pu le vérifier par simulation à l'aide du logiciel SRIM et la répartition des ions hélium et oxygène lors de leur implantation dans une couche d'InGaAs est visible sur la figure VI.7. Avec une profondeur moyenne de 1,6 nm et un écart type de 0,9 nm, les ions oxygène pénètrent effectivement moins loin dans le matériau que les ions hélium qui vont à une profondeur moyenne de 3,9 nm avec un écart type de 2,2 nm. L'épaisseur de la couche amorphe par l'implantation d'ions oxygène est ainsi plus faible du fait que les ions pénètrent moins loin. Dans le cas de l'implantation d'ions hélium, des ions oxygènes sont également implantés, or les ions hélium vont aller plus loin que les ions oxygène ce qui explique la présence des deux régions distinctes dans la couche amorphe présentée en figure VI.3. En comparant les deux images TEM des figures VI.3 et VI.5, nous pouvons alors constater qu'avec les conditions plasma utilisées, les ions oxygène ne pénètrent que jusqu'à 4 nm dans l'InGaAs tandis que les ions hélium pénètrent jusqu'à 6 nm.

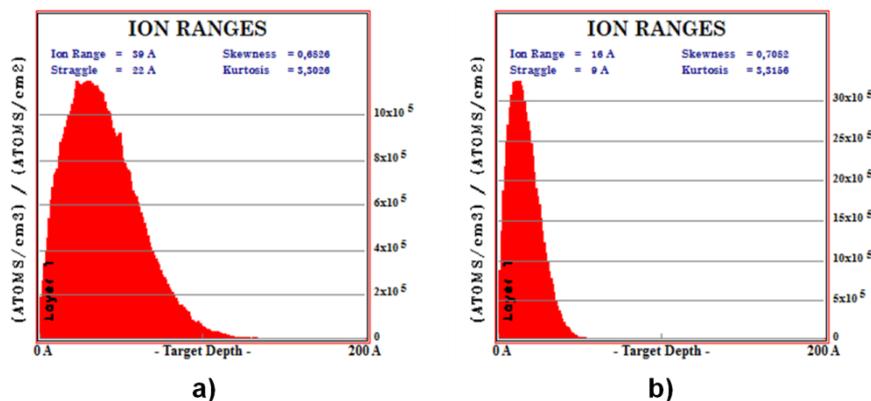


Figure VI.7 – Répartition des atomes d'hélium (a) ou d'oxygène (b) implantés dans une couche d'InGaAs avec une énergie de 150 eV

Dans cette section, nous avons montré qu'il était possible de modifier une certaine épaisseur d'InGaAs sous l'action d'un bombardement d'ions hélium ou oxygène. Dans les deux cas, le critère de transition abrupte entre la couche modifiée et celle non modifiée est respecté (cf figure VI.3 et VI.5). Le tableau VI.5 répertorie les épaisseurs modifiées et pulvérisées pour l'InGaAs, le SiN et le substrat SiO<sub>2</sub>. Bien que le plasma d'hydrogène soit celui qui minimise la pulvérisation des matériaux, sa forte réactivité chimique avec l'arsenic et le gallium ne le rend pas compatible pour la modification de l'InGaAs. D'après ce tableau, le plasma d'hélium apparaît être une meilleure solution que le plasma d'oxygène pour effectuer l'étape de modification. Il permet d'obtenir une épaisseur d'InGaAs modifiée plus importante avec une pulvérisation des matériaux plus faibles. Pour ces raisons, nous choisissons par la suite d'évaluer le retrait d'une couche d'InGaAs modifiée par implantation d'ions hélium. Il convient de souligner que les résultats de la section suivante sur l'étape de retrait sélectif seraient identiques avec une modification de l'InGaAs par plasma d'oxygène.

	H <sub>2</sub>	He	O <sub>2</sub>
Épaisseur d'InGaAs amorphe (dont épaisseur oxydée)	x	6 nm (4 nm)	3,5 nm (3,5 nm)
Épaisseur d'InGaAs pulvérisée	x	0,5 nm	1,5 nm
Épaisseur de SiN pulvérisée	0 nm	0 nm	0,5 nm
Épaisseur de SiO <sub>2</sub> pulvérisée	0,4 nm	0,7 nm	1 nm

Tableau VI.5 – Récapitulatif des épaisseurs modifiées et pulvérisées avec chaque plasma

### VI.2.2 Etape de retrait sélectif par voie humide

La modification d'une surface d'InGaAs par implantation ionique crée une couche amorphe et oxydée sur quelques nanomètres. Pour le retrait de cette couche implantée, nous optons alors pour un bain chimique capable de consommer l'InGaAs oxydé sélectivement à l'InGaAs sous-jacent non oxydé ainsi qu'au SiN (aussi bien implanté que non implanté). Comme mentionné dans le chapitre précédent, cinq chimies sont classiquement utilisées pour nettoyer les oxydes de semi-conducteurs III-V<sup>4,5</sup> : HF, HCl, NH<sub>4</sub>OH, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S mais nous limiterons là encore notre étude aux trois premières chimies pour les mêmes raisons que celles évoquées dans le chapitre précédent (chapitre V, section V.1.2.2). Le tableau VI.6 présente alors la compatibilité des bains HF, HCl et NH<sub>4</sub>OH avec l'InGaAs non oxydé et le SiN aussi bien implanté que non implanté. Il apparaît que ces trois chimies n'engendrent aucune consommation de l'InGaAs non oxydé mais un bain HF consomme le SiN. Nous avons donc évalué les chimies HCl ou NH<sub>4</sub>OH comme chimie de retrait. Ces deux méthodes entraînant les mêmes résultats nous ne montrerons que les effets d'un bain HCl sur le retrait de la couche d'InGaAs amorphe.

	HF	HCl	NH <sub>4</sub> OH		
InGaAs oxydé					Compatible
SiN					Non Compatible

Tableau VI.6 – Compatibilité des chimies de retrait de l'InGaAs oxydé avec l'InGaAs non oxydé et les matériaux utilisés comme masque pour la gravure des motifs

Les surfaces d'InGaAs implantées sont donc immergées dans une solution de HCl concentrée à 4% pendant 3 minutes. Les images MET de la figure VI.8 montrant la surface d'InGaAs implantée avant et après le bain HCl, révèlent que la couche amorphe n'a été qu'à moitié consommée sur une épaisseur d'environ 3nm.

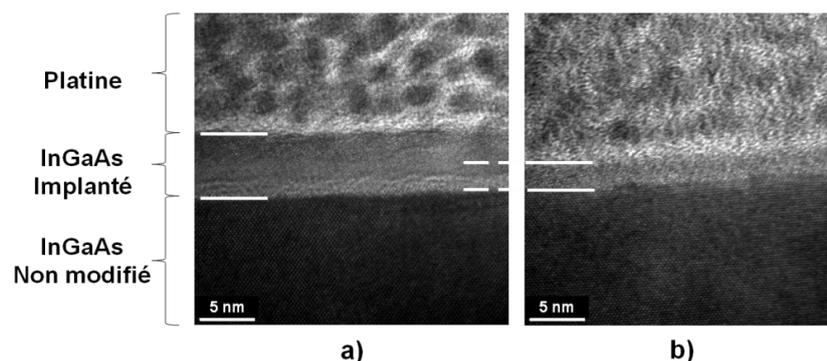


Figure VI.8 – Observation MET d'une surface d'InGaAs après implantation d'ions hélium (a) puis après exposition à un bain HCl 4% pendant 3 minutes (b)

La composition chimique de la surface de l'InGaAs et les proportions relatives des éléments de l'InGaAs sont visibles sur la figure VI.9.b et dans le tableau VI.7. L'analyse XPS confirme l'observation MET d'un retrait partiel de la couche amorphe. Nous constatons ici que l'InGaAs oxydé a bien été en grande partie retiré par la solution de HCl mais la surface présente toujours une oxydation légèrement supérieure à celle d'un oxyde natif. L'InGaAs est de plus fortement enrichi en arsenic du fait qu'il était l'élément le moins oxydé suite à l'implantation plasma et qu'il a alors été le moins consommé par la solution HCl. Cet enrichissement s'accompagne de la présence d'une forte proportion de liaisons As-As.

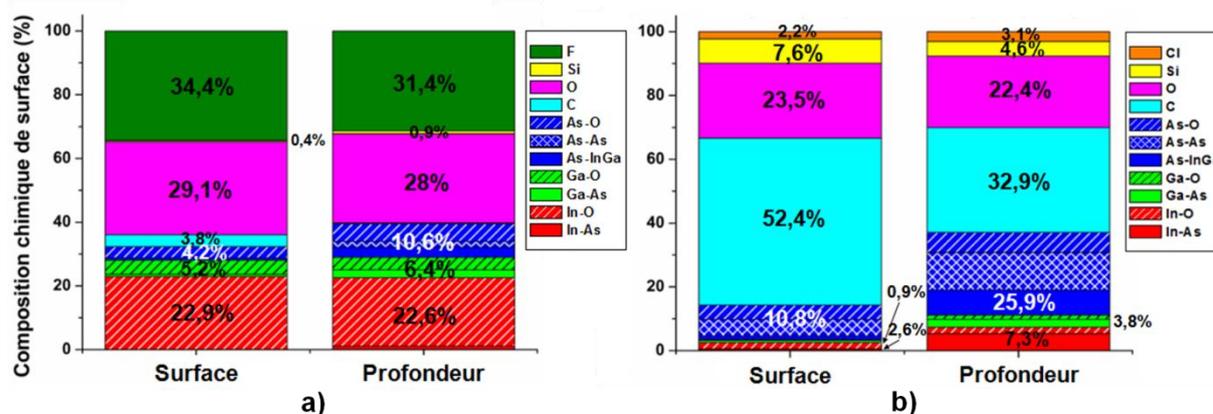


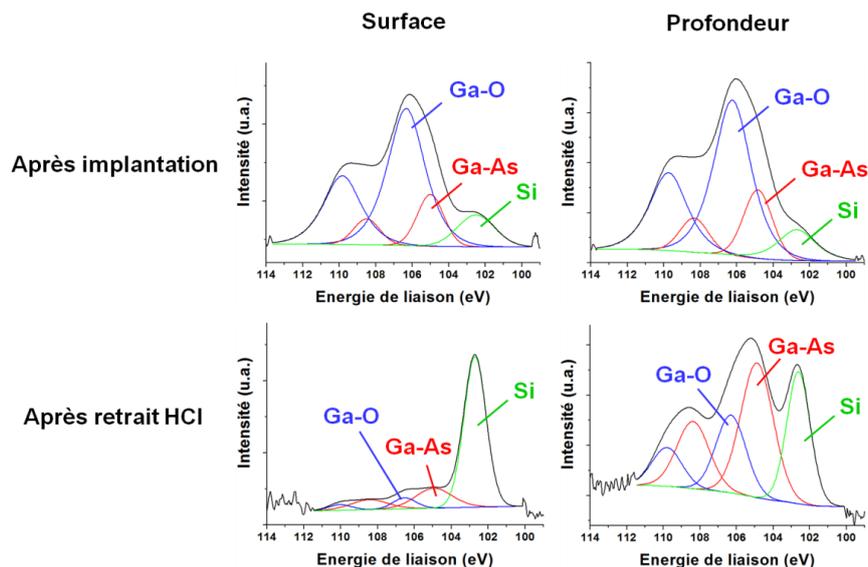
Figure VI.9 – Composition chimique issue de l'analyse XPS résolue en angle d'une surface d'InGaAs implantée, avant (a) et après (b) immersion à un bain HCl

	Surface		Profondeur	
	[In]/[In+Ga]	[In+Ga]/[As]	[In]/[In+Ga]	[In+Ga]/[As]
Référence	0,54	0,68	0,6	1
Implantation He	0,82	6,69	0,78	2,7
Retrait HCl	0,76	0,27	0,65	0,43

Tableau VI.7 – Proportions relatives des éléments de l'InGaAs après implantation d'ions hélium puis après le retrait sélectif en HCl en fonction de la profondeur analysée par XPS

La solution de HCl a entièrement nettoyé le fluor présent sur la surface mais a entraîné une légère contamination en chlore. En revanche, nous observons que les contributions du silicium et du carbone sont bien plus importantes qu'elles ne l'étaient après l'étape d'implantation. La présence de carbone peut s'expliquer par une possible contamination des béciers utilisés pour réaliser l'étape de retrait ou bien de résidus de la pâte thermique qui est majoritairement composée de carbone et qui se seraient déposés en surface de l'échantillon lors de son immersion dans la solution de HCl. Le silicium est quant à lui présent car une chimie en HCl ne le consomme pas, tout comme ses composés tels que le SiO<sub>2</sub> ou le Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Sur les spectres XPS du silicium présentés sur la figure VI.10, nous pouvons ainsi constater que suite au bain HCl la contribution de ce dernier devient prépondérante par rapport aux éléments de l'InGaAs. Nous pensons alors que lors du retrait de l'InGaAs amorphe par la solution HCl, l'InGaAs oxydé est consommé mais pas le silicium qui s'était retrouvé implanté dans la couche d'InGaAs lors de l'étape de modification. Ce dernier crée une couche de passivation bloquant l'action de la chimie HCl pour retirer toute la couche d'InGaAs modifiée. Ce phénomène

n'apparaît pas forcément problématique à la fin du premier cycle car la couche amorphe a pu être partiellement retirée et l'InGaAs oxydé en grande partie consommé mais cela est néfaste pour la suite du procédé. En effet, le silicium présent au sein de cette couche est voué à y rester car il ne sera pas consommé par la chimie de retrait et la nouvelle implantation va amener une part supplémentaire de silicium qui ne sera à son tour pas consommé lors de l'étape de retrait. Nous comprenons alors aisément qu'au fur et à mesure des cycles, la surface de l'InGaAs va s'enrichir en silicium ce qui peut à terme rendre inefficace le retrait par la solution HCl et donc bloquer le procédé de gravure. Deux solutions s'offrent alors à nous, soit entreprendre l'élimination de toute contamination silicium, soit changer la chimie de retrait de la couche modifiée en utilisant du HF, au risque de ne plus être sélectif avec les matériaux de masquage.



**Figure VI.10 – Spectres XPS en surface et en profondeur de la couche des pics Ga<sub>3p</sub> et Si<sub>2p</sub> avant et après exposition de l'InGaAs au bain HCl**

### VI.2.3 Solutions pour s'affranchir du silicium

#### - Remplacement du substrat SiO<sub>2</sub> :

La première source évidente de contamination silicium réside dans le substrat SiO<sub>2</sub>. Pendant l'étape d'implantation, il est consommé de 0,7 nm ce qui représente un débit de silicium de 0,01 scm allant dans la phase gazeuse. Afin d'éliminer cette contribution, nous remplaçons le substrat SiO<sub>2</sub> par un substrat Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. L'implantation d'ions hélium se fait toujours dans les mêmes conditions plasma évoquées au début de la section VI.2.1. Nous pouvons préciser que la nature du substrat n'a aucune influence sur l'épaisseur d'InGaAs modifiée et cette dernière s'étend toujours sur une profondeur de près de 6 nm. L'InGaAs subit également une consommation de 0,9 nm et le substrat Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 1,3 nm due à la pulvérisation ionique, le fluor présent au sein du réacteur peut également participer à la consommation du substrat. La composition chimique de la surface d'InGaAs implantée avec un substrat Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est alors visible sur la figure VI.11.b. La nature du substrat n'a aucune conséquence sur l'étape d'implantation, l'oxydation et l'état de surface de l'InGaAs sont similaires et une contamination de la surface par le fluor, le silicium et le carbone est toujours présente. Le remplacement du substrat SiO<sub>2</sub> par un substrat Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> n'a donc pas éliminé l'implantation de silicium au sein de la couche amorphe

et ce dernier apparaît même en plus forte proportion. **La contamination silicium ne provient donc pas du substrat  $\text{SiO}_2$  mais nous utiliserons dorénavant des substrats  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pour réaliser l'étape d'implantation.**

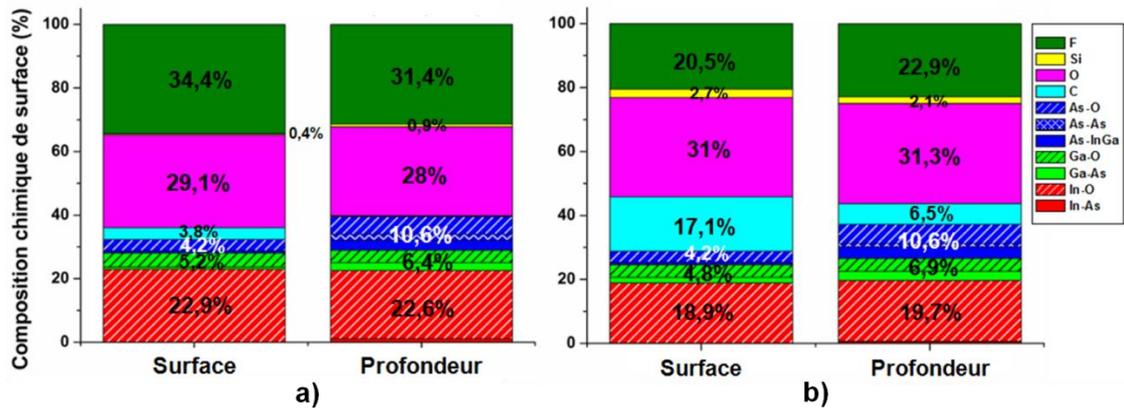


Figure VI.11 – Composition chimique issue de l'analyse XPS résolue en angle d'une surface d'InGaAs implantée en plasma d'hélium avec un substrat  $\text{SiO}_2$  (a) ou  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (b)

- Conditionnement des parois du réacteur :

Les parois du réacteur de gravure peuvent également être une source de contamination en silicium. Afin de limiter leur influence nous les avons donc conditionnées avant l'étape d'implantation avec un dépôt carboné réalisé à l'aide d'un plasma de méthane avec un débit de 100 sccm, une puissance source de 500 W, une puissance de polarisation nulle, une pression de 5 mTorr et un temps de 60s. Cela engendre un dépôt de 75 nm qui reste présent tout au long de l'étape d'implantation (il mesure 72 nm après une minute de plasma hélium). Le carbone consommé se retrouve implanté dans l'InGaAs comme nous pouvons le constater sur la composition chimique de surface présentée en figure VI.12.b. Le conditionnement permet cependant d'éliminer la contamination du fluor soit par écrantage des parois soit parce que ce dernier réagit alors avec le carbone. Malgré le dépôt carboné, du silicium est implanté dans l'InGaAs avec une quantité plus importante que dans des conditions de parois propres. **La contamination silicium ne proviendrait donc pas des parois du réacteur de gravure.** La dernière source de contamination réside alors dans le dôme en quartz du réacteur sur lequel le dépôt carboné peut avoir du mal à se former.

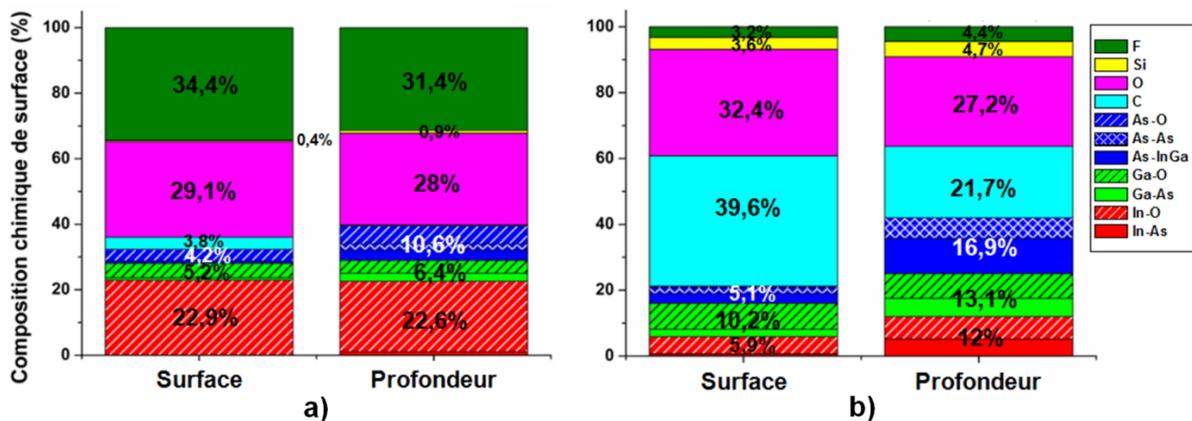
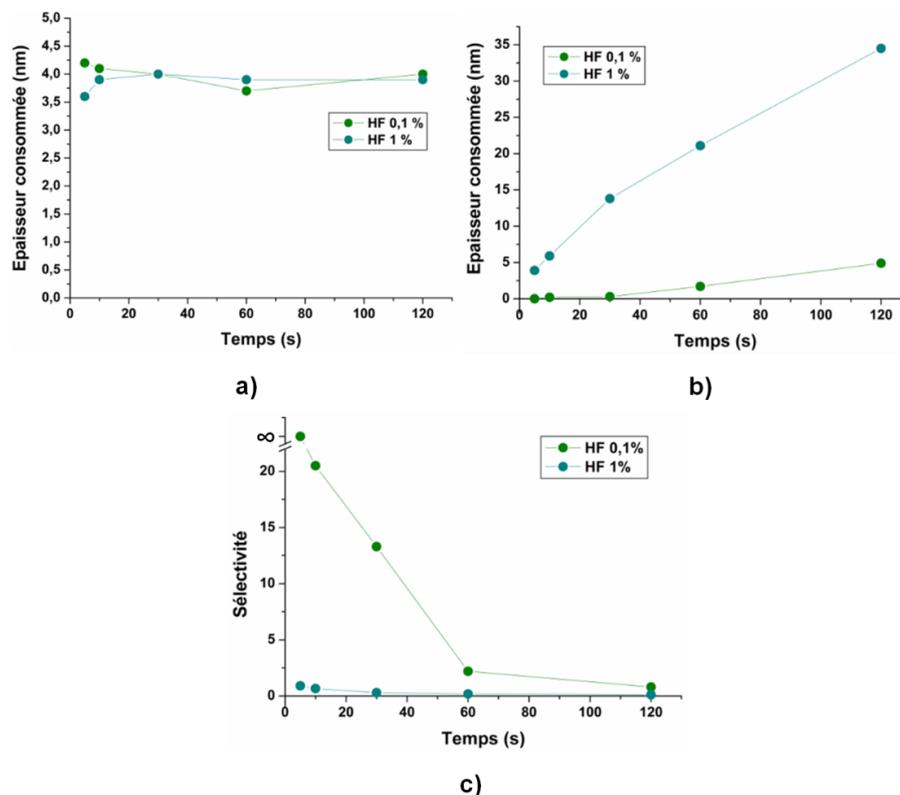


Figure VI.12 – Composition chimique issue de l'analyse XPS résolue en angle d'une surface d'InGaAs implantée avec des conditions de parois propres (a) ou carbonées (b)

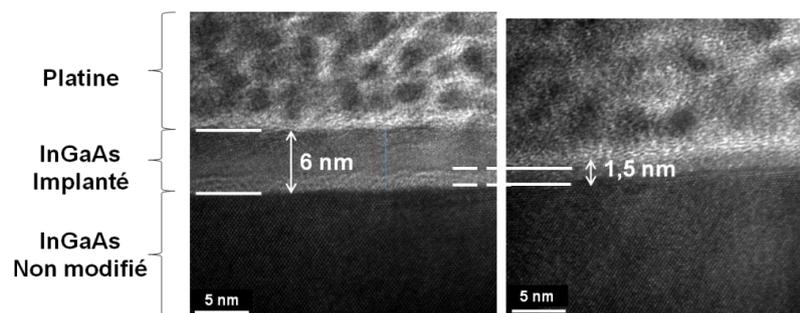
Malgré les différentes stratégies mises en place, il semble impossible de s'affranchir de la présence en silicium au sein de la couche modifiée d'InGaAs. Nous avons également réalisé des essais d'implantation dans deux autres réacteurs de gravure mais les résultats sont identiques et la contamination en silicium est inévitable. Les solutions de HCl et NH<sub>4</sub>OH sont alors inadaptées pour l'étape de retrait sélectif. Cela pourrait remettre en cause notre étude mais nous avons tout de même souhaité la continuer en exploitant une dilution de HF. L'utilisation d'une solution de HF est en effet la seule option restante pour retirer la couche d'InGaAs modifiée moyennant une étude sur le SiN implanté et non implanté puisqu'une telle chimie peut entraîner sa consommation. Nous avons ainsi testé deux concentrations de HF (0,1% et 1%) sur des temps allant de 5s à 2min afin d'obtenir une sélectivité satisfaisante entre l'InGaAs implanté et le SiN implanté. Sur la figure VI.13.a, nous constatons que l'InGaAs modifié est consommé sur environ 4 nm et ce, de façon instantané puisque la concentration et le temps de HF n'ont aucune influence. En revanche, la consommation du SiN implanté (figure VI.13.b) évolue linéairement avec le temps et est fortement dépendante de la concentration de la solution. La sélectivité entre l'InGaAs et le SiN implanté diminue ainsi avec la concentration et le temps de HF (figure VI.13.c). Une sélectivité infinie est tout de même obtenue avec une solution de HF 0,1% limitée à 5s, le SiN n'est pas consommé dans ces conditions tandis que la couche d'InGaAs modifiée a été retirée.



**Figure VI.13 – Epaisseurs consommées de SiN (a) ou d'InGaAs (b) implantés et sélectivités entre l'InGaAs et le SiN (c) en fonction de la concentration et du temps de la solution de HF**

Lors de l'étape de retrait, les surfaces d'InGaAs implantées sont donc immergées dans une solution de HF concentrée à 0,1% pendant 5 secondes. L'InGaAs non modifié et la surface de SiN n'ont subi aucune consommation durant ce bain HF et les images MET de la figure VI.14 confirment qu'environ 4 nm d'InGaAs modifié ont été retirés et la consommation s'est

arrêtée à l'interface entre la couche amorphe fortement oxydée et la couche amorphe très peu oxydée qui n'a reçu que l'implantation d'ions hélium. Comme discuté précédemment, des ions oxygène sont également implantés au sein de l'InGaAs avec les ions hélium mais sur une plus faible profondeur. La solution de HF semble alors consommer uniquement la couche amorphe si celle-ci est oxydée. Dans le cas de l'implantation réalisée en parois carbonées, l'InGaAs modifié était très peu oxydé et l'arsenic ne présentait aucun oxyde (cf. figure VI.12.b), son immersion dans une solution de HF n'a alors pas eu d'effet et l'InGaAs amorphisé n'a pas été retiré. Cela illustre ainsi la nécessité d'oxyder la couche d'InGaAs implantée pour qu'elle soit consommée par la solution de HF. **Pour la suite de notre étude, nous effectuerons alors l'implantation avec un mélange 100 sccm He / 5 sccm O<sub>2</sub> pour contrôler l'oxydation de la surface de l'InGaAs.** L'épaisseur de la couche modifiée et sa composition chimique sont identiques à celles présentées précédemment lors de l'implantation en hélium seul (cf. figure VI.3). Lors de l'étape d'implantation avec ce mélange de gaz et après 60s de plasma, l'InGaAs subit une pulvérisation de 0,9 nm, le SiN de 0,1 nm et le substrat Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 1,4 nm.



**Figure VI.14 – Observation MET d'une surface d'InGaAs après implantation d'ions hélium (à gauche) puis après exposition à un bain HF 0,1% pendant 5 secondes (à droite)**

La composition chimique de la surface de l'InGaAs et les proportions relatives des éléments de l'InGaAs sont visibles sur la figure VI.15.b et dans le tableau VI.8. L'InGaAs oxydé a bien été retiré par la solution de HF, la surface présente toujours une oxydation légèrement supérieure à celle d'un oxyde natif mais nous pensons que cela est dû à l'oxydation de la couche amorphe restante lors de la remise à l'air après l'étape de retrait. L'état de surface initial de l'InGaAs est quasiment retrouvé, bien qu'il y ait un léger appauvrissement en gallium et en arsenic en surface. Du carbone est toujours présent en surface du fait de la remise à l'air. Nous pouvons aussi constater que du silicium est toujours présent suite au retrait HF. La raison de cette présence est différente de celle constatée après le retrait HCl et n'est ici pas problématique. En effet, contrairement au retrait HCl, le retrait HF consomme effectivement le silicium et ce dernier ne crée pas de couche de passivation bloquant l'action de la chimie car sa concentration est identique en surface et en profondeur. Le silicium présent après le retrait HF correspond au silicium qui s'est retrouvé implanté dans la couche amorphe non oxydée de l'InGaAs qui n'a pas été consommée par la chimie.

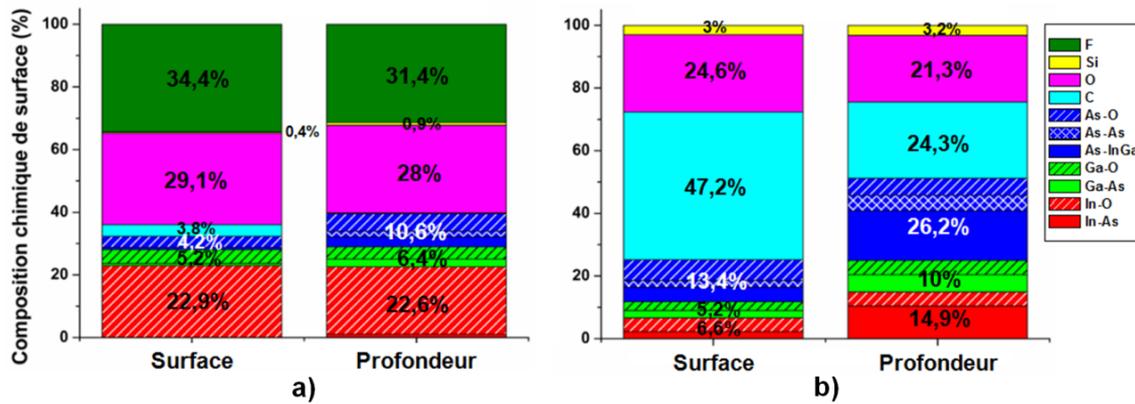


Figure VI.15 – Composition chimique issue de l’analyse XPS résolue en angle d’une surface d’InGaAs implantée, avant (a) et après (b) immersion dans une solution de HF

	Surface		Profondeur	
	[In]/[In+Ga]	[In+Ga]/[As]	[In]/[In+Ga]	[In+Ga]/[As]
Référence	0,54	0,68	0,6	1
Implantation He	0,82	6,69	0,78	2,7
Retrait HF	0,56	0,88	0,6	0,95

Tableau VI.8 – Proportions relatives des éléments de l’InGaAs après implantation d’ions hélium puis après le retrait sélectif en HF en fonction de la profondeur analysée

Suite au retrait sélectif de la couche amorphe par la solution de HF, la rugosité de surface de l’InGaAs est légèrement supérieure à la rugosité post épitaxie comme cela est visible sur la figure VI.16. Nous considérons cependant qu’elle n’est quasiment pas dégradée après un cycle du procédé de gravure.

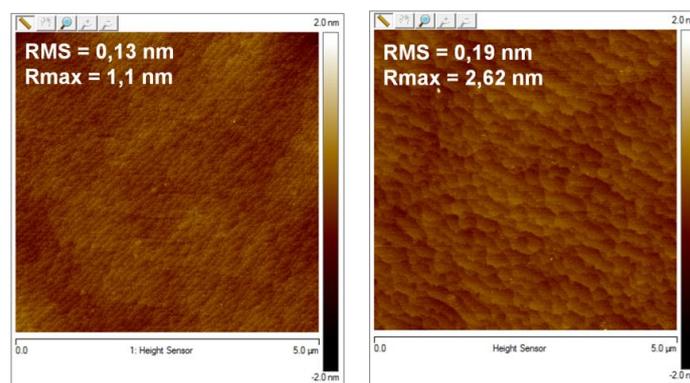


Figure VI.16 – Rugosité d’une surface d’InGaAs implantée, avant (à gauche) et après (à droite) immersion dans une solution de HF

Dans cette partie, nous avons réussi à démontrer la faisabilité d’une technique de gravure par cycle sur l’InGaAs. La modification du matériau est effectuée à l’aide d’un plasma He/O<sub>2</sub>. L’implantation majoritaire d’ions hélium permet d’obtenir couche amorphe plus épaisse, une dégradation de surface plus faible et une oxydation plus profonde de l’InGaAs. Le débit d’oxygène au sein du plasma sera fixé à 5 sccm pour conserver les avantages de l’implantation hélium tout en contrôlant l’apport en oxygène sur la surface. Quels que soient les

procédures de nettoyage et de conditionnement mis en place au sein du réacteur plasma, il semble impossible de s'affranchir d'une implantation de silicium dans l'InGaAs modifié. L'utilisation de chimies HCl ou NH<sub>4</sub>OH pour l'étape de retrait sélectif s'est ainsi révélée inadaptée et une solution de HF est donc nécessaire pour procéder au retrait de la couche amorphe. **En utilisant une concentration de 0,1% et un temps de 5 secondes, l'InGaAs modifié est retiré tandis que l'InGaAs non modifié et le SiN ne subissent aucune consommation. Après un cycle complet de cette technique de gravure, l'InGaAs est consommé sur environ 5 nm (pulvérisation lors de la première étape + retrait lors de la seconde étape) et son état de surface est quasiment identique à celui d'une surface de référence post épitaxie.**

### VI.3 Détermination des paramètres plasma pour l'implantation et conséquences sur l'étape de retrait par voie humide

Cette partie est consacrée à une étude plus approfondie des deux étapes du procédé de gravure. Dans une première section, nous observerons l'influence des paramètres d'implantation (dose et énergie des ions) sur l'épaisseur amorphe de l'InGaAs afin de comprendre les mécanismes mis en jeu lors de la modification du matériau. Puis, dans une seconde section, nous regarderons si les différents paramètres plasma de l'implantation influent sur l'état de surface de l'InGaAs obtenu après l'étape de retrait sélectif. Cela nous permettra de déterminer les paramètres plasma optimaux à choisir lors de l'étape d'implantation pour la réalisation des cycles.

Pour la suite de ce chapitre, nous travaillerons avec des substrats Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 300 mm sur lesquels sont disposés les échantillons d'InGaAs. La réalisation d'un cycle complet du procédé de gravure est composée de l'enchaînement de ces cinq étapes :

- Nettoyage du réacteur avec un plasma NF<sub>3</sub>/Cl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> sans bias et sans substrat
- Conditionnement des parois avec un plasma He/O<sub>2</sub> sans bias sur un substrat Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pendant 2 min
- Etape d'implantation plasma He/O<sub>2</sub> en condition de parois propres avec un substrat Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- Etape de retrait sélectif avec une solution de HF 0,1% pendant 5 secondes (réalisée sur une paillasse de chimie)
- Nettoyage du réacteur avec un plasma NF<sub>3</sub>/Cl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> sans bias et sans substrat

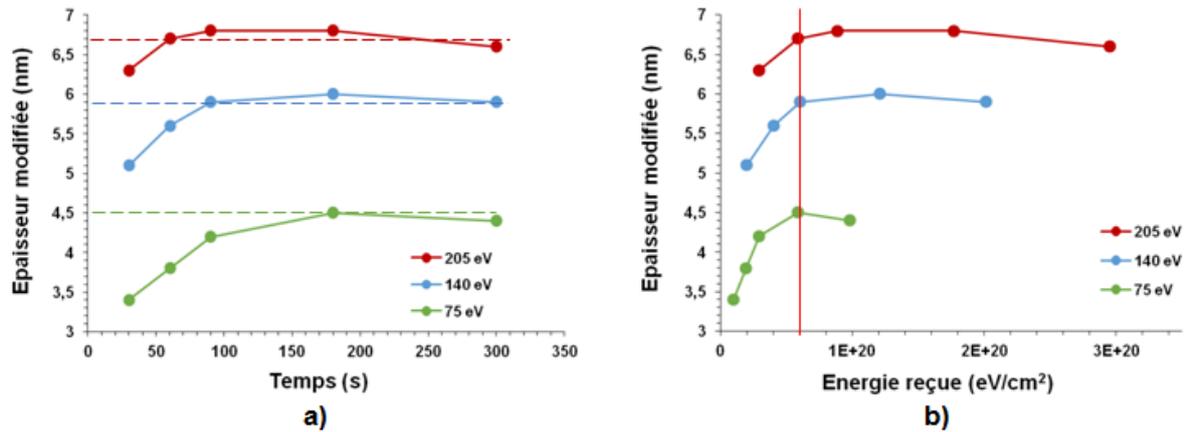
#### VI.3.1 Etude de la première étape : modification par implantation plasma

Lors de la première étape du procédé de gravure, le bombardement d'ions hélium sur la surface de l'InGaAs est responsable de la création d'une couche amorphe. L'intensité du bombardement est déterminée par l'énergie des ions et leur dose, qui correspond au flux d'ions total reçu pendant une période de temps. Pour obtenir une indépendance entre ces deux paramètres, l'énergie des ions est déterminée en modifiant la tension de polarisation du substrat par l'intermédiaire de la puissance de polarisation tandis que l'impact de la dose est déterminé

par une modification du temps d'implantation. En effet, une modification de la dose en jouant sur le flux d'ion par la variation de la puissance source entrainerait également un changement de la tension de polarisation et donc de l'énergie des ions. Durant l'étape de modification, les paramètres plasma suivant sont fixes : le débit de gaz (100 sccm He / 5 sccm O<sub>2</sub>), la puissance source (800 W) et la pression (10 mT).

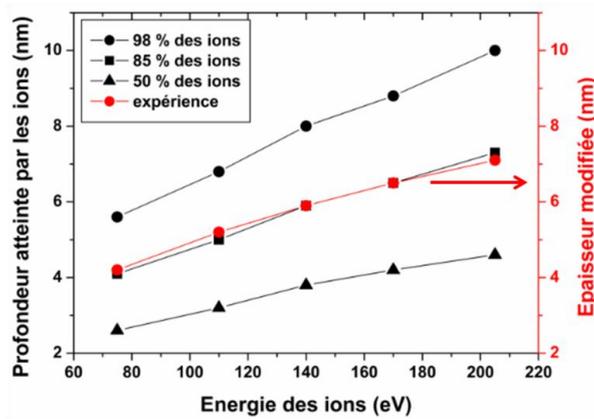
L'épaisseur de la couche modifiée selon l'énergie et la dose d'ions est montrée sur la figure VI.17.a. Les différentes épaisseurs sont obtenues par mesures ellipsométriques en utilisant un modèle bicouche. La première couche est modélisée avec une loi de dispersion de l'InGaAs oxydé tandis que la seconde couche sous-jacente est modélisée avec une loi de dispersion de l'InGaAs cristallin dont la stœchiométrie entre l'indium et le gallium est laissée libre. Il apparaît que l'épaisseur modifiée est principalement déterminée par l'énergie des ions : plus le bombardement ionique est énergétique, plus l'épaisseur amorphe est importante. Nous constatons cependant que pour chaque énergie d'ions, l'évolution de l'épaisseur modifiée avec le temps d'implantation s'effectue en deux étapes. Elle augmente d'abord rapidement pour ensuite atteindre une valeur de saturation repérée par les lignes pointillées. Nous définissons alors l'état stationnaire comme étant le moment où l'épaisseur modifiée atteint cette valeur de saturation. Cela est dû au caractère autolimité de l'implantation qui réside dans le fait qu'à partir du moment où l'état stationnaire est atteint, l'absorption d'atomes d'hélium par le matériau est constante. Des résultats de dynamique moléculaire<sup>6</sup> effectués sur silicium et SiN ont en effet montré qu'à l'état stationnaire, le nombre d'atomes d'hélium éjectés par le bombardement devenait égal au nombre d'atomes d'hélium pénétrant dans le matériau. Un dernier point à soulever sur ce graphe est que l'état stationnaire est atteint d'autant plus rapidement que l'énergie de bombardement est élevée et ce, de manière quasiment linéaire : lorsque l'énergie des ions est doublée, l'état stationnaire est atteint avec un temps deux fois plus court. Lors de l'implantation d'ions hélium dans un matériau, la probabilité que ces derniers soient réfléchis en sa surface est inversement proportionnelle à leur énergie<sup>6</sup>. Ainsi, plus l'énergie de bombardement est faible plus la proportion d'ion transférée dans le matériau est faible, ce qui évidemment diminue l'efficacité et la vitesse de modification de la surface retardant ainsi l'apparition de l'état stationnaire.

En constatant que la tension de polarisation et la dose d'ions reçues par le substrat avaient une influence corrélée sur l'épaisseur de la couche modifiée, nous avons alors retracé le graphe de la figure VI.17.a en fonction du produit de ces deux paramètres (figure VI.17.b). La tension de polarisation est directement accessible via le logiciel de la plateforme de gravure et est exprimée en volt. La dose est le produit du flux d'ions et du temps d'implantation. Le flux a été mesuré à l'aide d'une sonde de flux ionique à couplage capacitif dont le principe de fonctionnement a été décrit dans le chapitre II (section II.3.1.2). Il possède une valeur constante de 0,77 mA/cm<sup>2</sup> dans la gamme de tension de polarisation étudiée. Le produit de la tension de polarisation et de la dose traduit ainsi l'énergie ionique reçue sur le substrat par unité de surface et est exprimée en eV/cm<sup>2</sup>. Sur la figure VI.17.b, nous constatons alors que l'état stationnaire n'est atteint que lorsqu'un seuil en énergie reçue par le substrat est franchi. Ce seuil se situe à une valeur d'environ  $6,0 \cdot 10^{19}$  eV/cm<sup>2</sup>.



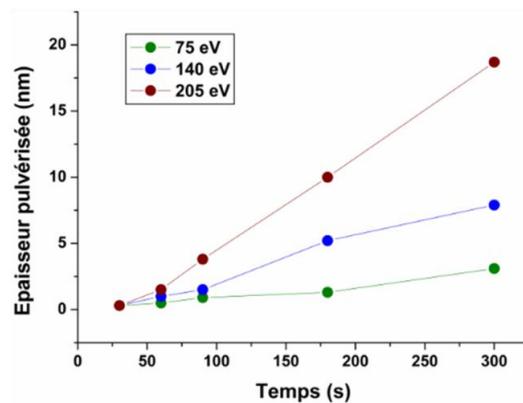
**Figure VI.17 – Epaisseur d’InGaAs modifiée selon l’énergie et la dose des ions (a) ou bien selon l’énergie ionique reçue par la surface (b)**

Lorsque l’état stationnaire est atteint, l’épaisseur de la couche modifiée varie de manière quasi linéaire avec l’énergie de bombardement des ions comme cela est visible sur la courbe rouge de la figure VI.18. A l’aide du logiciel SRIM, nous avons simulé la profondeur atteinte par 50% (profondeur moyenne), 85% (profondeur moyenne + une fois l’écart type) et 98% (profondeur moyenne + deux fois l’écart type) des ions hélium. Les valeurs obtenues sont visibles sur les courbes noires de la figure VI.18 et nous constatons que l’épaisseur modifiée expérimentalement est corrélée avec la profondeur atteinte par 85% des ions hélium. Plusieurs phénomènes pourraient expliquer que l’épaisseur modifiée ne soit pas égale à la profondeur maximale d’implantation des ions. Premièrement, au fur et à mesure du procédé, les ions doivent traverser une couche amorphe de plus en plus épaisse et cela entrave leur pénétration sans collision dans la structure cristalline, ce qui réduit alors la profondeur atteignable. Deuxièmement, lorsque la profondeur se rapproche de celle maximale atteignable par les ions, la dose est de plus en plus faible et peut ne plus être suffisante pour permettre une amorphisation du matériau. Enfin, des simulations de dynamique moléculaire sur l’implantation d’ions hélium dans du silicium montrent que le bombardement ionique modifie le matériau en créant deux régions distinctes<sup>24</sup> : une couche amorphe, en surface, riche en atomes d’hélium et une zone sous-jacente encore cristalline mais présentant une concentration d’atomes d’hélium plus importante que la région amorphe. Cela est dû à un phénomène de piégeage des atomes d’hélium : plus les ions sont implantés profondément plus la probabilité qu’ils soient désorbés de la surface devient faible. Pour de fortes énergies d’implantation (plusieurs dizaines de keV) cela peut même créer des bulles d’hélium au sein du matériau<sup>7</sup>.



**Figure VI.18 – Comparaison de l’épaisseur modifiée expérimentalement avec la profondeur atteinte par les ions hélium obtenue par simulation SRIM**

Il ne faut également pas oublier la pulvérisation de l’InGaAs pendant l’étape d’implantation. Comme le montre la figure VI.19, issue de mesures ellipsométriques, elle n’est plus négligeable pour des temps de procédé longs et augmente avec l’énergie des ions. En limitant la durée d’implantation au temps nécessaire pour atteindre l’état stationnaire, 180s à 75eV, 90s à 140eV et 60s à 205eV, l’épaisseur pulvérisée d’InGaAs est minimisée et vaut respectivement 1,3, 1,1 et 1,5 nm.



**Figure VI.19 – Epaisseur d’InGaAs pulvérisée lors de l’étape d’implantation selon différents temps de procédés et énergies ioniques**

La composition chimique des surfaces d’InGaAs et les proportions relatives des éléments de l’InGaAs en fonction de l’énergie d’implantation sont visibles sur la figure VI.20, les lignes pointillées rappellent la stœchiométrie initiale d’une surface d’InGaAs de référence. Pour les trois conditions choisies ici l’état stationnaire est atteint. La composition chimique de surface est semblable à celle présentée dans la partie précédente sur la figure VI.12.a : du fluor et du silicium sont implantés dans l’InGaAs tandis que ce dernier est majoritairement oxydé et enrichi en indium. Ce qui est intéressant de relever, c’est qu’un bombardement ionique élevé diminue la contamination en fluor et en carbone mais augmente celle du silicium. Enfin, nous pouvons constater que la stœchiométrie de l’InGaAs est légèrement améliorée avec l’énergie des ions mais nous notons l’apparition de liaisons As-As.

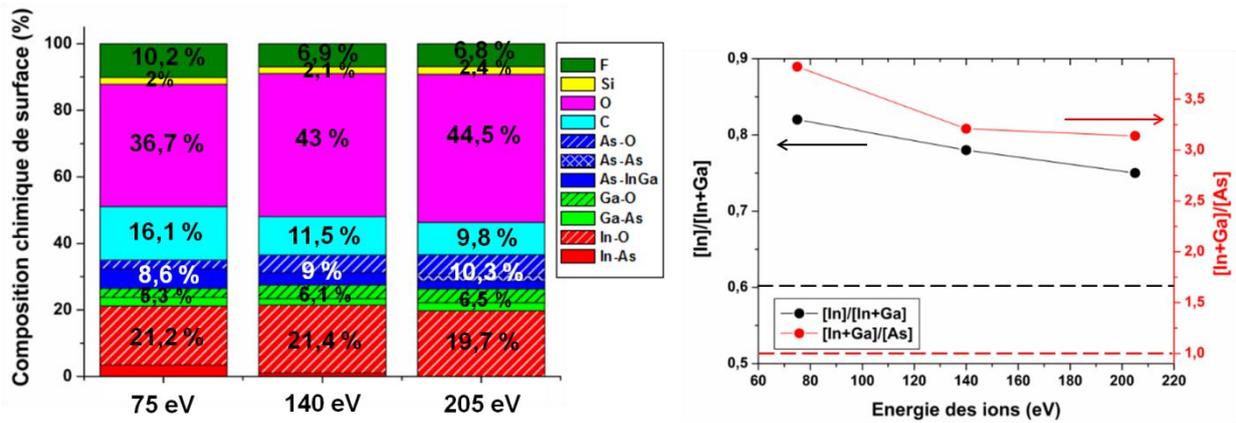


Figure VI.20 – Composition chimique des surfaces d’InGaAs et proportions relatives des constituants de l’InGaAs après implantation avec différentes énergies ioniques

Enfin, la rugosité des surfaces d’InGaAs implantées avec différentes énergies d’ions est visible sur la figure VI.21. L’état stationnaire est atteint pour les trois conditions choisies. La rugosité de surface est légèrement dégradée avec le bombardement ionique. Pour l’implantation à 205 eV, nous pouvons constater la présence de pics blancs sur l’image AFM qui peuvent être le résultat de l’apparition de liaisons As-As en surface de l’InGaAs.

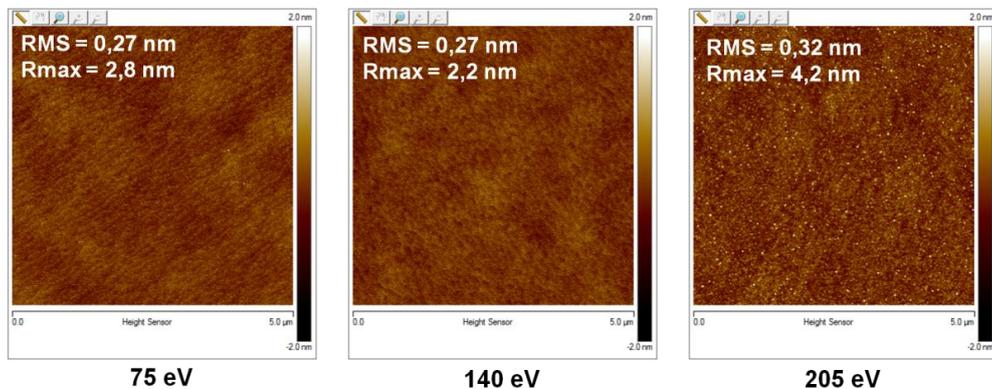


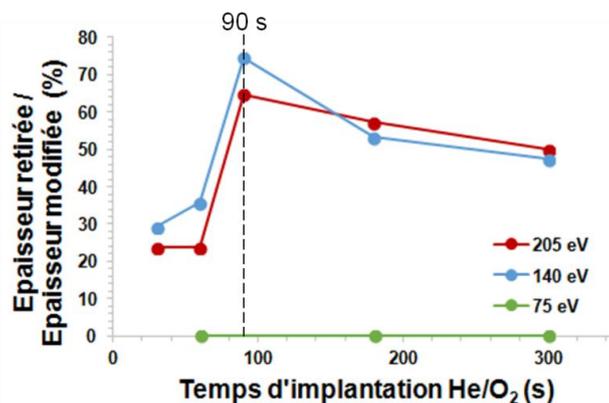
Figure VI.21 – Rugosité des surfaces d’InGaAs implantées avec différentes énergies ioniques

### VI.3.2 Etude de la seconde étape : retrait sélectif par voie humide

L’étape du retrait sélectif de la couche modifiée s’effectue avec une solution de HF concentrée à 0,1% pendant 5 secondes. Le pourcentage d’épaisseur d’InGaAs retirée par le HF par rapport à l’épaisseur modifiée pendant l’étape d’implantation selon les différentes énergies et doses présentées dans la section précédente est montré sur la figure VI.22. Pour rappel, l’état stationnaire est atteint à 180s pour une énergie de 75eV, 90s pour 140 eV et 60s pour 205 eV.

Nous pouvons constater deux résultats différents. Lorsque l’énergie d’implantation est faible (75 eV), il n’y a aucune consommation de la couche amorphe quelle que soit la dose d’ions implantés. Ce résultat est surprenant car la surface d’InGaAs présente une oxydation non négligeable suite à l’étape d’implantation. Une explication possible pourrait être le fait que l’arsenic ne présente qu’une oxydation similaire à un oxyde natif ce qui limiterait la consommation par le HF, mais l’InGaAs devrait tout de même subir une légère consommation.

Lorsque l'énergie d'implantation est plus élevée (140 eV et 205 eV), le HF provoque un retrait partiel de la couche d'InGaAs modifiée. Comme expliqué dans la partie précédente, la solution de HF ne consomme que l'épaisseur d'InGaAs oxydé qui est plus faible que l'épaisseur amorphe. Pour une énergie d'implantation à 140 eV, l'épaisseur retirée présente un maximum lorsque le temps d'implantation est de 90s, ce qui correspond au temps nécessaire pour atteindre l'état stationnaire. Lors de l'implantation d'ions hélium dans l'InGaAs, les impacts ioniques rompent les liaisons covalentes ce qui génère des liaisons pendantes, des doublets non liants ou des trous sur les atomes d'indium, de gallium ou d'arsenic qui deviennent alors des sites réactifs potentiels pour les atomes d'oxygène. Un temps de plasma inférieur à l'état stationnaire est peut-être trop court pour permettre l'implantation d'oxygène en profondeur dans l'InGaAs ce qui résulte ensuite en une faible consommation de la couche amorphe. En revanche, des temps de plasma supérieurs à l'état stationnaire entraînent une plus grande pulvérisation de l'InGaAs et par conséquent des ions oxygène qui se trouvent dans le matériau. La forte pulvérisation pourrait alors réduire la concentration d'oxygène dans l'InGaAs et ainsi diminuer la consommation de la couche amorphe par le HF. Pour une énergie d'implantation de 205 eV, l'épaisseur retirée présente un maximum lorsque le temps d'implantation est de 90s. Ce résultat est surprenant car nous nous serions attendus à avoir une consommation maximale pour un temps de 60s qui correspond au temps nécessaire pour atteindre l'état stationnaire.



**Figure VI.22 – Pourcentage d'épaisseur d'InGaAs retirée par la solution de HF 0,1% 5s selon l'énergie et la dose d'ions utilisées lors de l'implantation**

L'action de la solution de HF sur la composition chimique des surfaces d'InGaAs implantés avec les trois énergies différentes est visible sur la figure VI.23. Comme discuté dans la partie précédente, l'InGaAs oxydé a bien été retiré par la solution de HF, la surface présente toujours une oxydation légèrement supérieure à celle d'un oxyde natif due à la remise à l'air après l'étape de retrait. Du silicium est toujours présent et correspond à celui implanté dans la couche amorphe non oxydée et non retirée par le HF. La stœchiométrie initiale entre l'indium et le gallium est retrouvée pour les trois surfaces mais nous pouvons relever qu'une augmentation de l'énergie d'implantation entraîne après le retrait sélectif un enrichissement de la surface en arsenic avec la présence de liaisons As-As.

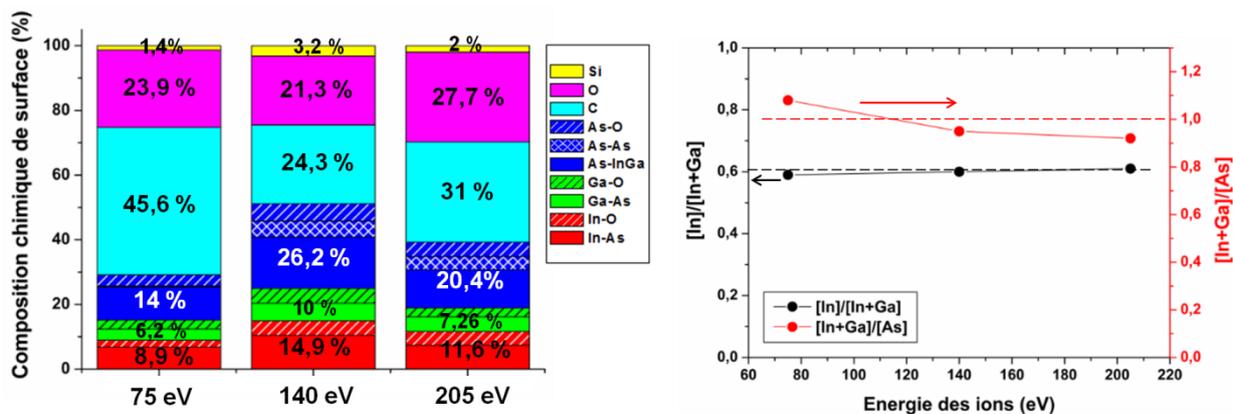


Figure VI.23 – Composition chimique des surfaces d'InGaAs et proportions relatives des constituants de l'InGaAs après l'étape de retrait sélectif

Enfin, la rugosité des surfaces d'InGaAs après le retrait sélectif est visible sur la figure VI.24. Les surfaces d'InGaAs sont plutôt lisses avec une rugosité proche de celle d'un InGaAs post épitaxie, voire identique dans le cas de l'implantation à 75 eV. La dégradation de la surface augmente avec l'énergie d'implantation des ions, comme cela était déjà le cas après l'étape de modification.

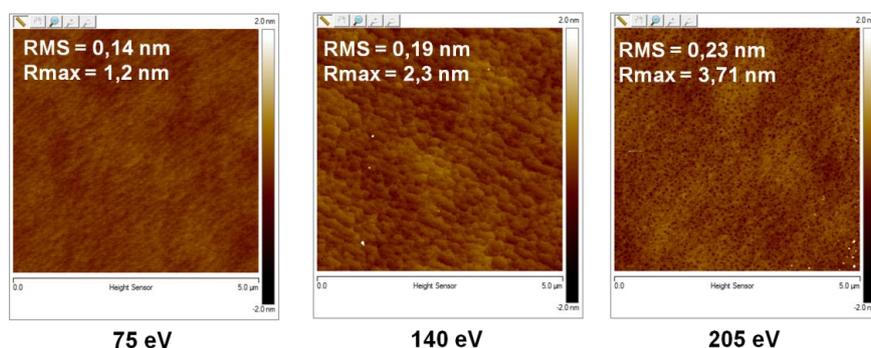


Figure VI.24 – Rugosité des surfaces d'InGaAs après l'étape de retrait sélectif en fonction de l'énergie des ions utilisée lors de l'étape d'implantation

L'influence de l'énergie d'implantation sur les épaisseurs consommées et pulvérisées pour l'InGaAs, le SiN et le substrat Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est résumée dans le tableau VI.9. **L'utilisation d'une énergie d'implantation de 140 eV et d'un temps de 90 secondes se révèle être le meilleur compromis entre la consommation et la pulvérisation de l'InGaAs.** C'est également avec une énergie d'implantation de 140 eV et un temps de 90 secondes que l'épaisseur retirée par la solution de HF est la plus importante, ce qui permet de réduire le nombre de cycles nécessaires. **Un cycle complet permet ainsi la gravure d'environ 5,5 nm d'InGaAs tout en conservant un état de surface proche de celui d'un InGaAs post épitaxie.**

Épaisseurs consommées	75 eV	140 eV	205 eV	Épaisseurs pulvérisées	75 eV	140 eV	205 eV
InGaAs	0 nm	4,4 nm	2,4 nm	InGaAs	1,3 nm	1,1 nm	1,5 nm
SiN	0 nm	0 nm	0 nm	SiN	0,3 nm	0,2 nm	1,6 nm
				Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,6 nm	1,3 nm	1,3 nm

Tableau VI.9 – Récapitulatif des épaisseurs consommées par le HF et pulvérisées à l'état stationnaire pour chaque énergie ionique

## VI.4 Application du procédé à la gravure de motifs d'InGaAs

Les deux parties précédentes nous ont permis de définir les paramètres pour l'étape de modification par implantation plasma et l'étape de retrait sélectif. L'objectif de cette partie est alors de réaliser une succession de cycles pour aboutir à la gravure de la couche d'InGaAs. Les expériences sont menées de manière simultanée sur des échantillons d'InGaAs et de SiN blanket ainsi que des échantillons d'InGaAs présentant des motifs. Dans une première section nous présenterons les résultats de l'enchaînement des cycles sur des surfaces d'InGaAs et de SiN blanket puis le transfert des motifs de SiN au sein de la couche d'InGaAs fera l'objet d'une seconde section.

### VI.4.1 Enchaînement de cycles sur des surfaces blanket

Les épaisseurs des couches d'InGaAs et de SiN au fur et à mesure des étapes des cycles sont respectivement visibles sur les figures VI.25.a et VI.25.b. Pour les deux matériaux, nous pouvons constater que les cycles sont reproductibles. Lors de l'étape de modification, l'InGaAs subit systématiquement une pulvérisation de 1,2 nm et une couche amorphe de 6 nm est créée. L'étape de retrait consomme environ 4,5 nm soit 75% de la couche amorphe. Pour chaque cycle, les résultats des deux étapes sont identiques à ceux présentés dans la partie précédente. L'InGaAs a ainsi été gravé sur 17 nm au bout de trois cycles, ce qui revient à une gravure d'environ 5,7 nm par cycle. Concernant la surface de SiN, nous pouvons constater qu'elle ne subit aucune consommation durant les trois cycles. Une surface de SiN non implantée n'est également pas consommée lors des étapes de HF.

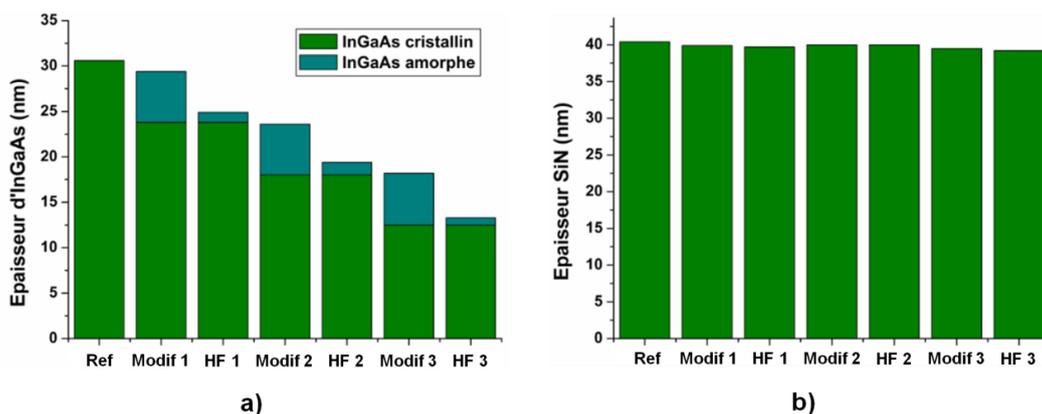


Figure VI.25 – Epaisseur des surfaces d'InGaAs (a) et de SiN (b) au fur et à mesure des cycles

La composition chimique de la surface d'InGaAs et les proportions relatives des éléments de l'InGaAs après la réalisation des trois cycles du procédé sont présentées sur la figure VI.26. Nous pouvons constater que l'enchaînement des cycles provoque un léger appauvrissement de la surface en indium et un fort enrichissement en arsenic dû à une présence de plus en plus importante de liaisons As-As.

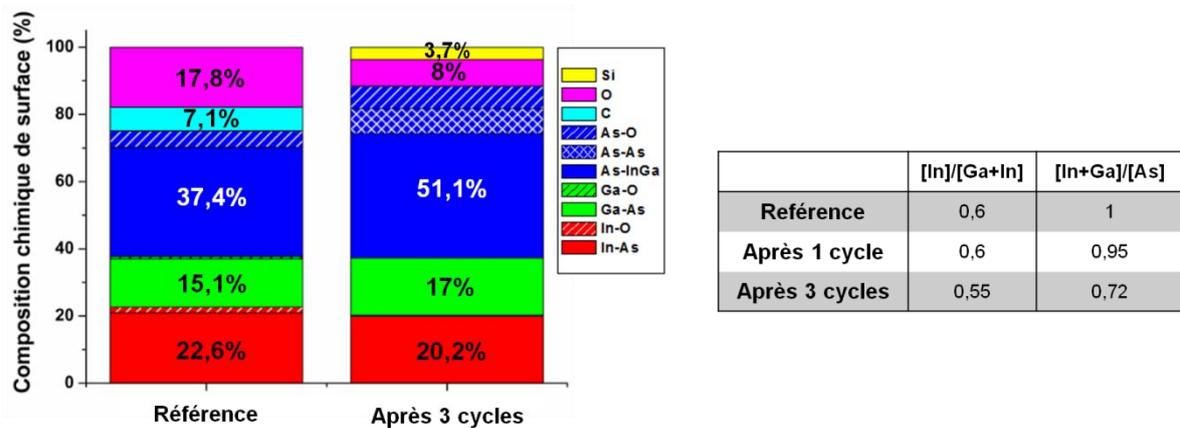


Figure VI.26 – Composition chimique de la surface d’InGaAs et proportions relatives des éléments de l’InGaAs après 3 cycles d’implantation et de retrait déterminée par XPS avec un angle d’acquisition de 23° (analyse en profondeur)

Enfin, la rugosité de surface de l’InGaAs après la réalisation des trois cycles du procédé est présentée sur la figure VI.27. Nous pouvons remarquer que l’enchaînement des cycles va entraîner une légère dégradation de la rugosité de l’InGaAs mais elle reste acceptable.

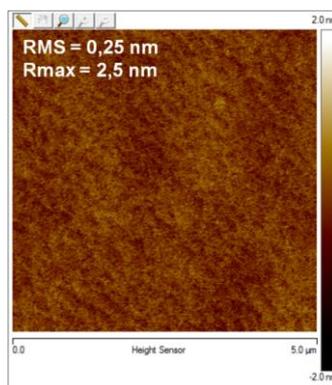


Figure VI.27 – Rugosité de la surface d’InGaAs après 3 cycles

Chaque étape d’un cycle apparaît être reproductible sur la modification de l’InGaAs et la consommation de la couche amorphe ainsi que sur les dégradations engendrées en surface. De plus, le masque SiN ne subit aucune perte d’épaisseur durant la réalisation de ce procédé. Lors de la première étape, la pulvérisation de l’InGaAs est minimisée tandis que celle du SiN est nulle. Lors de la seconde étape, la solution de HF consomme uniquement l’InGaAs modifié et la sélectivité est infinie avec l’InGaAs non modifié et le SiN (aussi bien modifié que non modifié). Les critères fixés en début de ce chapitre sont respectés, ce nouveau procédé de gravure est ainsi validé. Un enchaînement de 5 cycles serait nécessaire pour structurer un motif d’InGaAs de 30 nm de haut.

#### VI.4.2 Gravure de motifs d’InGaAs

L’épaisseur de la couche d’InGaAs ainsi que les dimensions verticales et latérales du masque SiN au fur et à mesure des étapes des différents cycles sont visibles sur la figure VI.28. Concernant l’InGaAs, nous pouvons constater que sa consommation est reproductible d’un cycle à l’autre. Lors de l’étape de modification, sa surface subit une pulvérisation d’environ 2

nm tandis que le retrait HF consomme environ 5,5 nm. Bien que ces valeurs soient légèrement supérieures à celles obtenues précédemment, la gravure verticale des motifs d'InGaAs est semblable à celle des surfaces blanket. En revanche, nous pouvons observer que cela diffère pour le masque SiN. Il présente une hauteur initiale de 81 nm et un CD de 48 nm et contrairement aux résultats de la section précédente, au fur et à mesure du procédé, le SiN subit ici une consommation verticale et latérale. Cette consommation intervient aussi bien lors d'une étape de modification que de retrait et, de plus, n'est pas reproductible d'un cycle à l'autre.

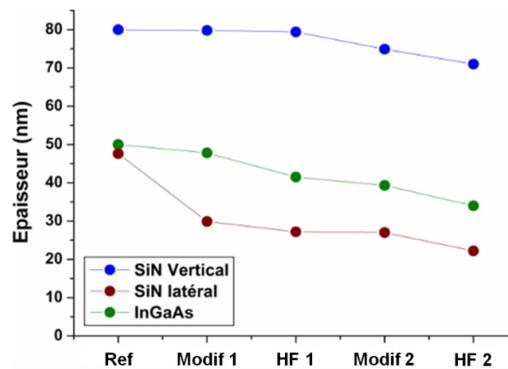


Figure VI.28 – Evolution des épaisseurs verticales de la couche d'InGaAs et du masque SiN ainsi que de l'épaisseur latérale du masque d'InGaAs à mesure des cycles

La hauteur initiale du masque est suffisante pour que sa consommation verticale n'empêche pas le bon déroulement du procédé de gravure mais sa consommation latérale est en revanche plus problématique. En effet, l'InGaAs sous-jacent n'est plus protégé et le CD du sommet du motif suit alors l'évolution de celui du masque et diminue au fur et à mesure des cycles. Cela engendre ainsi un élargissement des motifs et donc une pente de plus en plus prononcés. Comme nous pouvons le voir sur la figure VI.29.b, après cinq cycles du procédé de gravure, les flancs possèdent une pente de 72°, ce qui correspond à un élargissement du motif de 20nm. De plus, nous pouvons constater que le masque SiN devient trop fin et n'adhère plus au motif d'InGaAs.

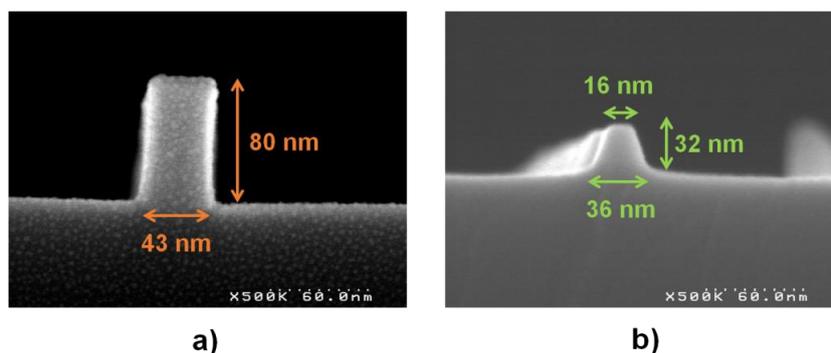


Figure VI.29 – Images MEB du masque SiN utilisé pour la gravure (a) et du motif d'InGaAs après la réalisation de 5 cycles (b)

La consommation latérale du masque est ainsi la cause de la perte de CD du motif d'InGaAs et de la présence de flancs pentus. Plusieurs phénomènes peuvent être à l'origine de cette consommation : une pulvérisation par les ions ou une gravure chimique par le fluor

résiduel lors de l'étape d'implantation, ou bien une gravure humide lors du bain de HF. La détermination de l'origine exacte de la consommation nécessite une étude plus approfondie que nous n'avons pas eu le temps de réaliser lors de cette thèse.

### VI.4.3 Analyse des dommages engendrés sur les flancs de l'InGaAs

Malgré la non-anisotropie des motifs, nous avons tout de même analysé les dommages engendrés sur les flancs par le procédé de gravure. Le motif étudié est celui présenté sur la figure VI.29.b. La composition chimique et la stœchiométrie des flancs de l'InGaAs après la réalisation de cinq cycles et retrait du masque SiN sont présentées sur la figure VI.30. Le procédé de gravure n'affecte pas la stœchiométrie entre l'indium et le gallium mais comme dans le cas des analyses XPS de surface, les flancs présentent un enrichissement en arsenic. Bien que les liaisons chimiques ne soient pas identifiables avec l'analyse Auger, la formation de liaisons As-As sur les flancs doit être à l'origine de cet enrichissement. Le tableau VI.10 compare les stœchiométries de l'InGaAs des différents procédés de gravure mis en œuvre dans cette thèse. Nous pouvons constater que quelle que soit la méthode de gravure, par plasma conventionnel ou bien par couche atomique, la stœchiométrie de l'InGaAs est identique. Cela est le résultat de l'action du bain HF qui permet de restaurer le ratio entre l'indium et le gallium mais qui provoque un enrichissement en arsenic avec la création de liaisons As-As.

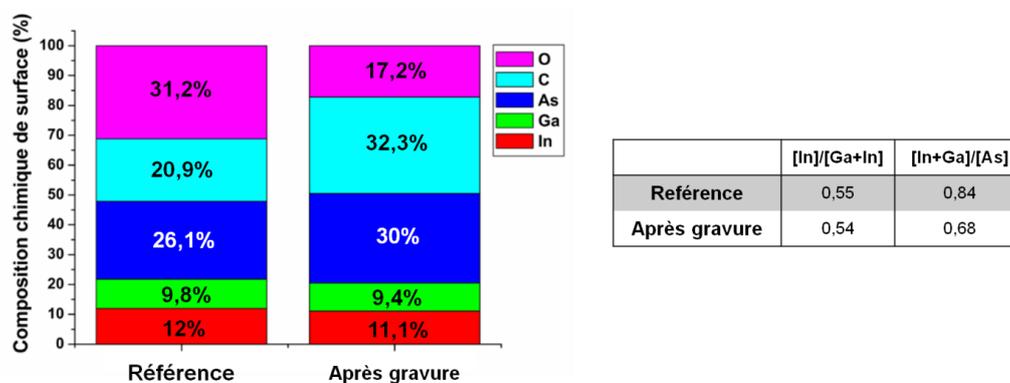


Figure VI.30 – Composition chimique et stœchiométrie des flancs de l'InGaAs après 5 cycles déterminée par analyse Auger

	[In]/[In+Ga]	[In+Ga]/[As]
Référence	0,55	0,83
Gravure par cycles	0,54	0,68
BCl <sub>3</sub>	0,55	0,66
BCl <sub>3</sub> + restauration	0,54	0,6
Cl <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	0,56	0,67
Cl <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> + restauration	0,53	0,6

Tableau VI.10 – Récapitulatif des stœchiométries des flancs de l'InGaAs obtenues avec les différents procédés de gravure et issues des analyses Auger

La rugosité initiale des flancs du masque SiN puis celle du motif d'InGaAs après cinq cycles et retrait du masque est présentée sur la figure VI.31. Pour rappel, le masque possède un LER moyen de 3,6 nm avec un écart type de 0,5 nm. Nous pouvons ainsi constater que lors du

procédé de gravure, la rugosité du masque est transférée aux motifs d'InGaAs qui présentent alors un LER moyen de 3,6 nm avec un écart type de 0,3 nm. Le tableau VI.11 compare les valeurs de LER de l'InGaAs obtenues avec les différents procédés de gravure mis en œuvre dans cette thèse. Ce procédé de gravure par couche atomique ne permet pas d'obtenir des flancs plus lisses qu'avec les procédés de gravure plasma. Cela est essentiellement dû à la perte d'anisotropie causée par la consommation du masque SiN qui expose ainsi les flancs pentus au bombardement ionique et favorise la rugosité.

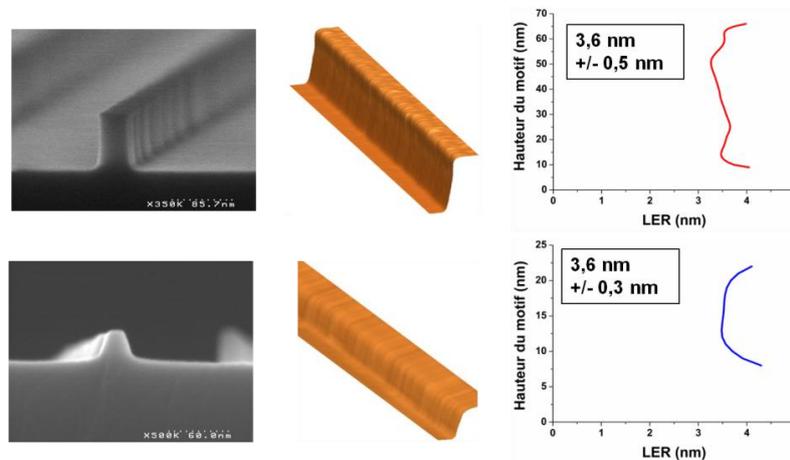


Figure VI.31 – Rugosité initiale des flancs du masque SiN (en haut) et des flancs de l'InGaAs après 5 cycles (en bas)

	LER
Masque	3,6
Gravure par cycles	3,6
BCl <sub>3</sub>	5
BCl <sub>3</sub> + restauration	4,5
Cl <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	3,5
Cl <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> + restauration	3,1

Tableau VI.11 – Récapitulatif des valeurs de LER des flancs de l'InGaAs obtenues avec les différents procédés de gravure

## VI.5 Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons exploré une technique de gravure par cycle pour la structuration de motifs d'InGaAs. Elle est constituée de deux étapes autolimitées, le matériau est d'abord modifié sur une certaine épaisseur qui est ensuite retirée sélectivement par rapport à la couche sous-jacente non modifiée.

Nous avons pu observer que ce procédé de gravure n'était efficace que si l'étape de modification de l'InGaAs entraînait une oxydation de sa surface. La modification est ainsi réalisée par l'implantation plasma d'ions hélium et oxygène. Cela crée en surface une couche amorphe fortement oxydée et une seconde couche sous-jacente également amorphe mais très peu voire non oxydée. L'épaisseur de ces couches amorphes est essentiellement déterminée par l'énergie des ions et la dose reçue sur la surface. Une certaine dose est en effet nécessaire pour

que la couche modifiée atteigne un état de modification stationnaire dont l'épaisseur finale est conditionnée par l'énergie d'implantation des ions. Plus l'énergie ionique sera élevée, plus l'épaisseur de la couche modifiée sera importante et plus son état stationnaire sera atteint rapidement. Il convient cependant de travailler avec des énergies ou des doses peu élevées pour minimiser la pulvérisation de l'InGaAs lors de cette première étape. Enfin, l'implantation bouleverse la stœchiométrie de l'InGaAs en provoquant un fort enrichissement en indium et dégrade légèrement la rugosité de surface.

Malgré les procédures de nettoyage et de conditionnement mis en place au sein du réacteur plasma, nous avons constaté qu'il était impossible de s'affranchir d'une implantation de silicium au sein de la couche modifiée de l'InGaAs. Une solution de HF est alors incontournable pour procéder au retrait de la couche amorphe, avec des conditions très peu agressives pour ne pas consommer le SiN qui est utilisé comme masque. Une concentration de 0,1% pendant 5s permet de retirer l'InGaAs modifié et ne grave pas le SiN. La couche modifiée n'est cependant pas complètement retirée par la solution de HF car elle ne consomme que la couche amorphe oxydée. Il est apparu que l'épaisseur enlevée par le HF était maximale lorsque le temps d'implantation était de 90s. Cela apparaît être un compromis permettant d'obtenir une implantation en profondeur de l'oxygène sans entraîner de pulvérisation importante de l'InGaAs.

Cette nouvelle technique de gravure a pu être validée sur des surfaces blanket d'InGaAs et de SiN. Les cycles sont reproductibles sur les deux matériaux, l'InGaAs est gravé sur près de 6 nm par cycle tandis que le SiN ne subit aucune consommation. Au fur et à mesure des cycles, ce procédé engendre cependant un enrichissement de la surface d'InGaAs en arsenic, à cause de la formation de liaisons As-As et entraîne une légère hausse de la rugosité.

La gravure de motifs d'InGaAs avec ce concept de gravure ne s'est malheureusement pas révélée concluante. Contrairement aux essais sur les surfaces blanket, le masque SiN est consommé au fur et à mesure des cycles. Sa consommation latérale engendre une perte du contrôle dimensionnel de la gravure puisque le CD du sommet du motif d'InGaAs suit l'évolution du masque SiN et est diminué au fur et à mesure des cycles et cela engendre alors un  $CD_{BIAS}$  et une pente de plus en plus prononcés. La consommation du masque SiN n'est pas reproductible d'un cycle à l'autre et peut provenir de diverses causes dont l'origine exacte n'a pas pu être déterminée dans cette thèse. Nous avons tout de même analysé les dégradations engendrées par ce procédé de gravure sur les flancs. La stœchiométrie entre l'indium et le gallium est préservée mais la formation de liaisons As-As provoque un enrichissement en arsenic. La rugosité du masque est transférée sur les flancs de l'InGaAs lors de ce procédé et les valeurs de LER obtenues sont ainsi finalement semblables à celles obtenues dans le chapitre IV avec les procédés de gravure plasma à haute température. Nous restons cependant convaincus que si nous avons pu nous affranchir du silicium et utiliser une solution de HCl, nous aurions pu obtenir de meilleurs résultats.

Comme pour tous les chapitres précédents, l'étude menée ici a été effectuée sur des échantillons d'InGaAs mais ce nouveau procédé de gravure est entièrement réalisable sur des substrats entiers 200 mm ou 300 mm.

## VI.6 Bibliographie du chapitre

1. **N. Posseme, O. Pollet, and S. Barnola.**  
« *Alternative process for thin layer etching: Application to nitride spacer etching stopping on silicon germanium.* »  
Applied Physics Letters, **105** (5): 051605 (2014).
2. **N. Posseme, V. Ah-Leung, O. Pollet, C. Arvet and M. Garcia-Barros**  
« *Thin layer etching of silicon nitride: A comprehensive study of selective removal using NH<sub>3</sub>/NF<sub>3</sub> remote plasma* »  
J. Vac. Sci. Technol A **34**, 061301 (2016)
3. **J. Dubois**  
« *Nouvelle technologie utilisant les plasmas H<sub>2</sub> et He pour contrôler la gravure de couches ultraminces à l'échelle nanométrique* »  
Thèse, Université Grenoble Alpes, France, 2016
4. **M. Rebaud, M.C. Roure, V. Loup, Ph. Rodriguez, E. Martinez, P. Besson**  
« *Chemical treatments for native oxide removal of GaAs wafers* »  
ECS Transactions, **69** (8) 243-250 (2015)
5. **F.L. Lie, W. Rachmady, and A.J. Muscat**  
« *In<sub>0.53</sub>Ga<sub>0.47</sub>As(100) native oxide removal by liquid and gas phase HF/H<sub>2</sub>O chemistries* »  
Microelectronic Engineering (**87**), 1656-1660 (2010)
6. **V. Martyrosyan**  
« *Modification de matériaux Si et Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en couches minces par plasmas H<sub>2</sub> ou He : Simulations atomistiques pour procédés de gravure innovants.* »  
Thèse, Université Grenoble Alpes, France, 2017.
7. **C.C. Griffioen, J.H. Evans, P.C. De Jong and A. Van Veen**  
« *Helium Desorption/Permeation From Bubbles In Silicon: A Novel Method Of Void Production* »  
Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B27, 417-420 (1987)

# Conclusion générale

---

L'objectif de ce travail de thèse était de réaliser la structuration, par gravure plasma, du canal tridimensionnel en InGaAs d'un transistor finFET en générant un minimum de défauts sur les flancs du canal. Bien que la structuration de motifs d'InGaAs ait été démontrée dans la littérature, plusieurs aspects restaient encore à étudier. En effet, la fabrication de transistors finFET avec les dimensions agressives des nœuds technologiques au-delà du 7 nm requiert une précision de gravure nanométrique et nécessite le développement de procédés qui ne génèrent pas de défauts sur les flancs du canal. Il est ainsi nécessaire de mettre en place une méthodologie pour évaluer de manière systématique les défauts engendrés par le plasma sur les flancs des motifs.

Pour fabriquer le canal en InGaAs des transistors finFET, ces travaux ont été organisés autour de trois stratégies de gravure et une stratégie de restauration des flancs. Dans le chapitre III de cette thèse, nous avons ainsi étudié la gravure plasma de l'InGaAs à température ambiante avec des chimies halogénées. Puis, dans le chapitre IV, nous nous sommes intéressés à l'étude de la gravure de l'InGaAs en plasma  $\text{Cl}_2/\text{CH}_4$  avec une température de substrat de  $200^\circ\text{C}$ . Dans le chapitre V, nous avons mis en place un procédé de restauration des flancs après gravure plasma afin de diminuer la rugosité et de retrouver la stœchiométrie. Enfin, dans le chapitre VI, nous avons exploré un concept de gravure par couche atomique constitué de deux étapes autolimitées qui permet théoriquement de graver la matière en ne générant aucun défaut de surface.

Les conclusions issues de l'étude des plasmas halogénés à température ambiante sont les suivantes. Nous avons d'abord montré qu'il était possible de graver des couches minces d'InGaAs avec de telles chimies et une température de substrat de  $55^\circ\text{C}$ . En revanche, **nous avons cependant remarqué que la gravure anisotrope de motifs d'InGaAs est très difficile à obtenir à température ambiante du fait de la présence de produits de gravure non volatils à base d'indium sur les flancs des motifs**. Selon les conditions de gravure, nous avons également observé la présence de voiles épais sur les flancs des motifs. Ces voiles sont constitués de produits de gravure non volatils de l'InGaAs ainsi que de produits de gravure du substrat  $\text{SiO}_2$ . L'élimination des redépôts  $\text{SiO}_x$  est possible en changeant de substrat et en modifiant la nature des parois. Cependant, la présence ou non de  $\text{SiO}_x$  dans les voiles semble n'avoir aucun rôle sur l'anisotropie des motifs et les mécanismes de gravure de motifs d'InGaAs. **Néanmoins, nous avons constaté qu'une pulvérisation ionique suffisante permettait de réduire voire de supprimer ces couches et que plus elles étaient riches en chlore, plus le seuil en énergie ionique pour éviter leur formation est faible**.

Parmi les chimies halogénées étudiées, la meilleure stratégie s'est révélée être un plasma de  $\text{BCl}_3$  car ce dernier présente en effet une plus large fenêtre de paramètres qui n'entraîne pas la présence des couches réactives sur les motifs. Nous avons montré que la meilleure anisotropie possible avec un plasma de  $\text{BCl}_3$  correspondait à des flancs présentant une pente de  $55^\circ$ . Cette pente est essentiellement due à la présence de produits de gravure  $\text{InCl}_x$  non

volatils sur les flancs des motifs qui agissent comme un masque lors du procédé plasma. Cependant, nous n'éliminons pas totalement l'hypothèse du rôle d'une gravure préférentielle selon une orientation cristalline.

Enfin, concernant les défauts générés sur les flancs, le procédé de gravure en  $\text{BCl}_3$  suivi d'une étape de nettoyage des surfaces en HF afin d'éliminer les résidus de gravure provoque **une dégradation de la stœchiométrie de l'InGaAs avec un enrichissement en arsenic. La rugosité des flancs est également altérée suite au procédé plasma en  $\text{BCl}_3$ , du fait de la présence des  $\text{InCl}_x$  sur les flancs. Le LER obtenu est dégradé comparé au masque de gravure et possède une valeur de 5 nm (contre 3,6 nm pour le masque).**

Lors de l'étude de la gravure de l'InGaAs en plasma  $\text{Cl}_2/\text{CH}_4$  avec une température de substrat de  $200^\circ\text{C}$ , nous avons pu mettre en évidence que **pour éviter une attaque latérale des motifs et préserver leur anisotropie, il était nécessaire d'apporter une passivation de type  $\text{SiO}_x$  sur les flancs de l'InGaAs.** En effet, les espèces  $\text{CH}_x$  de la chimie du plasma n'engendrent pas de passivation et participent à la consommation latérale des flancs. Dans notre cas, la passivation des flancs est obtenue par la gravure du substrat  $\text{SiO}_2$  sur lequel sont collés les échantillons d'InGaAs. Une autre stratégie aurait été d'introduire du  $\text{SiCl}_4$  dans la phase gazeuse, mais ce gaz n'est malheureusement pas disponible dans notre réacteur.

Il est également apparu que les flancs de l'InGaAs présentaient une double pente. La pente supérieure est directement corrélée à l'épaisseur des couches de passivation issues des espèces la chimie du plasma et des produits de gravure du substrat  $\text{SiO}_2$  sur lesquels sont collés les échantillons d'InGaAs. **Nous avons alors montré qu'il était possible d'obtenir des flancs quasiment anisotropes ( $85\text{-}87^\circ$ ) pour la partie supérieure des motifs en minimisant la consommation du substrat  $\text{SiO}_2$ .** Concernant la pente inférieure, elle est déterminée par la capacité des espèces du plasma à consommer les produits de gravure peu volatils de l'InGaAs pulvérisés depuis le fond des motifs et redéposés sur les flancs. **Cette pente inférieure peut être améliorée en réduisant l'écart entre la vitesse de redépôt des produits de gravure et la vitesse d'attaque latérale des flancs de l'InGaAs.** Dans le cas d'une intégration finale avec une couche d'InGaAs reposant sur un oxyde enterré, l'utilisation d'une étape de sur-gravure, à plus haute pression (15-20 mTorr), ultra sélective vis-à-vis de cet oxyde permettrait de supprimer la pente inférieure, en venant graver latéralement le pied des motifs. **L'anisotropie des flancs serait alors uniquement déterminée par l'épaisseur des couches de passivation issues de la phase gazeuse.**

Ces couches de passivation se retirent facilement avec un procédé en deux étapes : un plasma d'oxygène pour d'abord éliminer le carbone et oxyder le silicium ainsi que les produits de gravure de l'InGaAs. Puis, dans un second temps, un nettoyage chimique au HF permet de retirer tous les composés oxydés. Suite à ce retrait, l'état de surface des flancs est alors propre et sans résidus. **La stœchiométrie entre l'indium et le gallium est préservée mais les flancs de l'InGaAs sont enrichis en arsenic,** du fait de la formation de liaisons As-As lors du nettoyage HF. **Avec un procédé de gravure en plasma  $\text{Cl}_2/\text{CH}_4$ , les valeurs de LER obtenues sont d'environ 3,5 nm pour la rugosité des flancs, ce qui correspond principalement à la rugosité du masque.** Nous n'avons pas vu d'influence significative des différents paramètres (bias, source et pression) du procédé de gravure en  $\text{Cl}_2/\text{CH}_4$  à  $200^\circ\text{C}$  sur la rugosité des flancs.

Suite à la structuration des motifs d'InGaAs par gravures plasma conventionnelles, nous avons cherché à mettre en œuvre un procédé de restauration des flancs afin de diminuer leur rugosité et de retrouver la stœchiométrie initiale de l'InGaAs. Pour ce faire, nous avons réalisé un procédé en deux étapes : une étape d'oxydation suivie d'une étape de retrait humide en HF. Nous avons montré que l'utilisation d'un plasma d'oxygène, pour réaliser la première étape, permettait l'oxydation la plus homogène des trois éléments de l'InGaAs, comparée à une oxydation thermique ou humide. Nous avons ensuite constaté que plus l'oxydation de l'InGaAs était homogène, plus le retrait en HF permettait de lisser sa surface. **En enchainant alors une étape d'oxydation plasma et d'un retrait humide en HF nous avons montré qu'il était possible de diminuer de près de 15% la rugosité des flancs des motifs d'InGaAs.**

Ce procédé permet de préserver la stœchiométrie entre l'indium et le gallium mais provoque en revanche un enrichissement des flancs en arsenic. Cet enrichissement en arsenic était déjà présent avant le procédé de restauration et était dû aux nettoyages HF menés pour retirer les couches de passivation. **L'étape de retrait sélectif en HF du procédé de restauration provoque alors un enrichissement supplémentaire en arsenic sur les flancs de l'InGaAs.** Pour retrouver la stœchiométrie initiale de l'InGaAs, il est nécessaire de trouver un procédé capable de retirer uniquement l'arsenic et notamment les liaisons As-As sélectivement à l'indium et au gallium.

Afin de s'affranchir des défauts créés par les gravures plasma conventionnelles, nous avons exploré un concept de gravure basé sur deux étapes autolimitées qui permettrait théoriquement de graver l'InGaAs avec une précision nanométrique en ne générant aucun défaut de surface.

La première étape du procédé consiste à venir modifier la surface d'InGaAs via une approche par conversion, la deuxième vise un retrait ultra sélectif de la couche modifiée par rapport à la couche non modifiée. Nous nous sommes appuyés sur les études de Posseme et al. qui ont utilisé cette approche pour la gravure des espaceurs nitrure en utilisant une étape d'implantation He pour modifier la matière suivi d'un retrait humide en HF. Nous nous sommes aperçus que l'implantation He réalisée dans un réacteur ICP conduisait au final à une oxydation de l'InGaAs de par la présence d'oxygène résiduel dans la chambre de gravure. Si des stratégies sont mises en place pour s'affranchir de l'oxygène (en réalisant, par exemple, un revêtement carbone sur les parois du réacteur), alors la couche amorphe générée par l'implantation He ne peut pas être retirée par voie humide lors de la seconde étape. Ainsi, nous avons choisi de modifier l'InGaAs avec un plasma He/O<sub>2</sub> qui conduit à une faible pulvérisation tout en permettant une oxydation contrôlée.

Lors de la première étape, le bombardement ionique crée en surface de l'InGaAs une couche amorphe oxydée dont **l'épaisseur finale est essentiellement déterminée par l'énergie des ions et la dose reçue.** Une certaine dose est en effet nécessaire pour que la couche modifiée atteigne un état de modification stationnaire dont l'épaisseur finale est conditionnée par l'énergie d'implantation des ions. Si nous avons trouvé comment s'affranchir de l'implantation d'oxygène, il nous a été impossible de nous affranchir de l'implantation de silicium dans la couche modifiée d'InGaAs.

La seconde étape consiste à retirer la couche d'InGaAs modifiée sélectivement à l'InGaAs sous-jacent non modifié et au masque dur SiN. A cause de l'implantation de silicium au sein de l'InGaAs modifié, **nous avons dû réaliser l'étape de retrait sélectif avec une solution de HF très peu concentrée (0,1%) et rapide (5s)** pour éviter toute consommation du masque SiN. **Cette étape de retrait sélectif permet de retirer la couche d'InGaAs amorphe et oxydée créée lors de la première étape.** L'utilisation du HF est la meilleure solution alternative que nous avons trouvée. Idéalement, s'il n'y avait pas eu de silicium implanté, l'utilisation d'une solution de SC-1 (mélange  $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) nous aurait permis d'avoir une fenêtre de procédé plus large. En effet, cette gravure humide permet un retrait ultra sélectif de l'InGaAs oxydé vis-à-vis de l'InGaAs non oxydé et de tous les composés à base de silicium.

**Cette nouvelle technique de gravure a pu être validée sur des surfaces blanket d'InGaAs et de SiN. Les cycles sont reproductibles sur les deux matériaux, l'InGaAs est gravé sur près de 6 nm par cycle tandis que le SiN ne subit aucune consommation.** Au fur et à mesure des cycles, ce procédé engendre cependant un enrichissement de la surface d'InGaAs en arsenic, à cause de la formation de liaisons As-As et entraîne une légère hausse de la rugosité. **Les essais de gravure sur motifs n'ont cependant pas été concluants à cause d'une consommation latérale du masque dur SiN.** Cette consommation n'est pas reproductible d'un cycle à l'autre et peut provenir de diverses causes dont l'origine exacte n'a pas pu être déterminée dans cette thèse. Cela provoque alors une perte du contrôle dimensionnel de la gravure puisque la largeur du sommet du motif d'InGaAs suit l'évolution du masque SiN et est diminuée au fur et à mesure des cycles et **les flancs présentent alors une pente de 72°.** **Le LER mesuré suite à ce procédé de gravure par couche atomique est de 3,6 nm, identique à celui du masque.** Enfin, **la stœchiométrie entre l'indium et le gallium est préservée mais du fait de l'utilisation du retrait en HF, les flancs sont enrichis en arsenic.** Nous restons cependant convaincus que si nous avons pu nous affranchir de l'implantation de silicium et utiliser une solution de HCl pour effectuer le retrait sélectif, nous aurions pu obtenir de meilleurs résultats, surtout en terme d'enrichissement des surfaces en arsenic.

Dans cette thèse, nous avons entrepris la structuration de motifs d'InGaAs à travers trois stratégies de gravure. Les défauts générés par ces trois méthodes sur les flancs de l'InGaAs, notamment en termes d'anisotropie, de rugosité et de stœchiométrie sont résumés dans le tableau ci-dessous. Les trois stratégies de gravure préservent la stœchiométrie entre l'indium et le gallium mais provoquent un enrichissement similaire en arsenic. Cet enrichissement est dû à l'apparition de liaisons As-As causée par les étapes de bain HF nécessaires pour retirer les couches de passivation ou bien la couche modifiée lors du procédé de gravure par couche atomique. Le procédé de gravure plasma en  $\text{Cl}_2/\text{CH}_4$  avec une température de substrat de 200°C est celui qui fournit à la fois la meilleure anisotropie et la rugosité la plus faible. Aux vues de ces résultats, il semble ainsi préférable d'utiliser ce procédé pour structurer des motifs d'InGaAs en générant un minimum de défauts sur les flancs.

	Pente des flancs	LER mesuré sur les flancs	Ratio [In]/[In+Ga]	Ratio [In+Ga]/[As]
Surface de référence			0,55	0,83
Gravure BCl <sub>3</sub> 60°C	55°	5	0,55	0,66
Gravure BCl <sub>3</sub> + restauration	55°	4,5	0,54	0,6
Gravure Cl <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> 200°C	87°	3,5	0,56	0,67
Gravure Cl <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> + restauration	<b>87°</b>	<b>3,1</b>	<b>0,53</b>	<b>0,6</b>
Gravure par cycles	72°	3,6	0,54	0,68

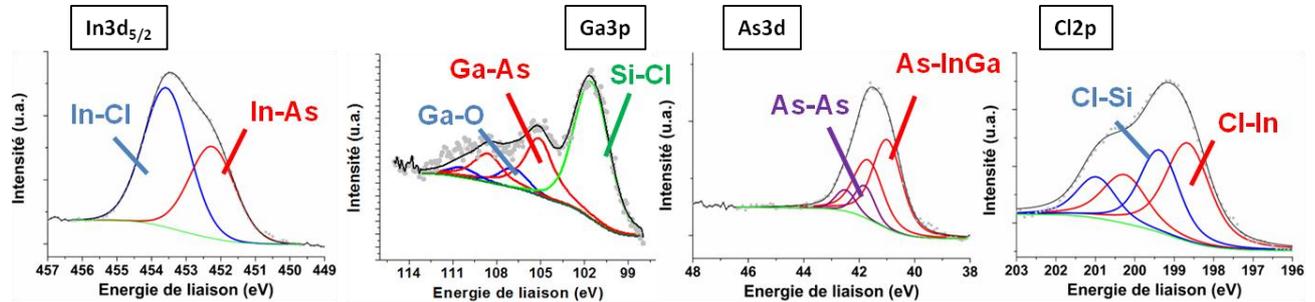
En perspectives de ce travail, deux axes d'études seraient à développer pour améliorer ces résultats.

Le premier concerne la recherche d'un procédé de restauration permettant de consommer les liaisons As-As sélectivement à l'indium et au gallium afin de retrouver la stœchiométrie initiale de l'InGaAs. L'élimination de ces liaisons est en effet cruciale afin de ne pas générer d'états d'interfaces qui dégradent les performances des transistors.

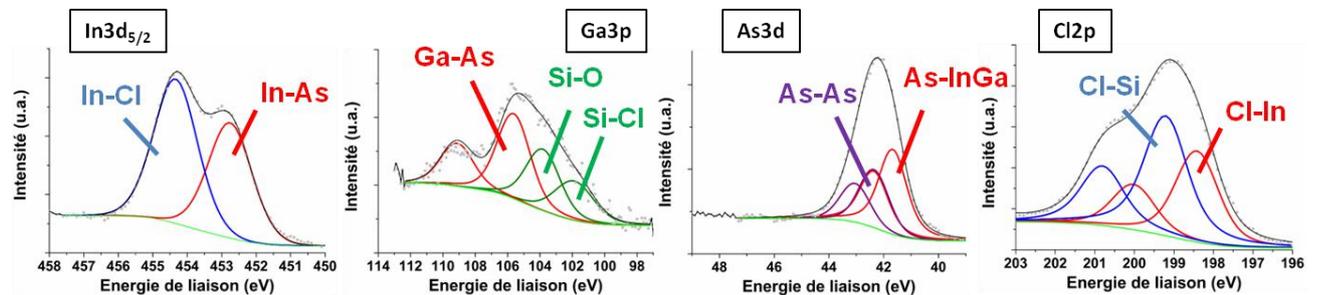
Le second axe d'étude concerne le procédé de gravure par couche atomique. Dans un premier temps, il est nécessaire de comprendre la raison de l'érosion latérale du masque dur SiN. Si cela provient de la chimie de retrait en HF, il serait alors pertinent de réaliser ce procédé dans un réacteur réservé uniquement aux matériaux III-V afin d'éviter toute contamination silicium. Cela pourrait permettre l'utilisation d'une chimie de retrait qui ne consomme pas le masque SiN. En préservant ainsi l'érosion latérale du masque, cela permettrait à la fois de conserver l'anisotropie de gravure et de minimiser la rugosité des flancs. Dans un second temps, il serait intéressant de réaliser l'étape de retrait non plus par voie humide mais à l'aide d'un plasma composé uniquement de neutres réactifs. L'enchaînement de cycles d'implantation et retrait humide n'est en effet pas quelque chose de vraiment industrialisable car cela entraîne une succession d'étapes dans des équipements différents. De plus, l'industrie des semi-conducteurs tente de plus en plus de remplacer les étapes de gravure humide par des étapes de gravure sèche qui utilisent des plasmas downstream. C'est pourquoi initialement, notre but était de valider le concept de gravure par couche atomique avec une étape de retrait par voie humide puis de mettre en œuvre ce concept dans le nouveau prototype de réacteur du LTM. En effet, ce réacteur dispose de deux modes de fonctionnement : un plasma capacitif qui permet de réaliser l'étape d'implantation et un plasma downstream qui permet d'assurer les retraits sélectifs. Cette approche pourrait être poussée dans des études ultérieures.

# Annexe

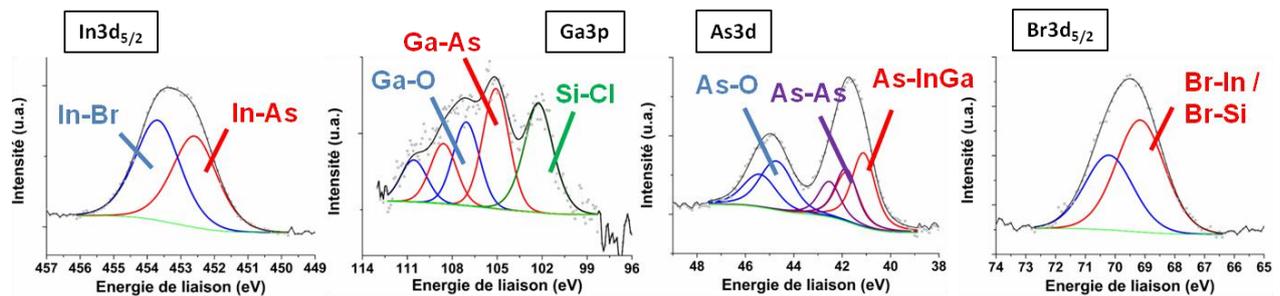
Dans cette annexe sont donnés les spectres XPS des principaux éléments détectés sur les surfaces d'InGaAs suite aux gravures en plasma de  $\text{Cl}_2$  (figure A),  $\text{BCl}_3$  (figure B), et  $\text{HBr}$  (figure C).



**Figure A – Spectres XPS des pics  $\text{In}3d_{5/2}$ ,  $\text{Ga}3p$ ,  $\text{As}3d$  et  $\text{Cl}2p$  d'une surface d'InGaAs gravée en plasma de  $\text{Cl}_2$  et obtenus avec la source monochromatique de l'XPS 200 mm. Les données expérimentales sont représentées par les points gris tandis que l'enveloppe de la solution trouvée par le logiciel est repérée par la ligne noire. La ligne de base est représentée en vert.**



**Figure B – Spectres XPS des pics  $\text{In}3d_{5/2}$ ,  $\text{Ga}3p$ ,  $\text{As}3d$  et  $\text{Cl}2p$  d'une surface d'InGaAs gravée en plasma de  $\text{BCl}_3$  et obtenus avec la source monochromatique de l'XPS 200 mm. Les données expérimentales sont représentées par les points gris tandis que l'enveloppe de la solution trouvée par le logiciel est repérée par la ligne noire. La ligne de base est représentée en vert.**



**Figure C – Spectres XPS des pics  $\text{In}3d_{5/2}$ ,  $\text{Ga}3p$ ,  $\text{As}3d$  et  $\text{Br}3d_{5/2}$  d'une surface d'InGaAs gravée en plasma de  $\text{HBr}$  et obtenus avec la source monochromatique de l'XPS 200 mm. Les données expérimentales sont représentées par les points gris tandis que l'enveloppe de la solution trouvée par le logiciel est repérée par la ligne noire. La ligne de base est représentée en vert.**