



HAL
open science

Intégration de matériaux III-V à base d'arséniures et d'antimoniures pour la réalisation de transistors TriGate et NW à haute mobilité

Tiphaine Cerba

► To cite this version:

Tiphaine Cerba. Intégration de matériaux III-V à base d'arséniures et d'antimoniures pour la réalisation de transistors TriGate et NW à haute mobilité. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Grenoble Alpes, 2018. Français. NNT : 2018GREAT082 . tel-02092576

HAL Id: tel-02092576

<https://theses.hal.science/tel-02092576>

Submitted on 8 Apr 2019

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 : **Nano Electronique et Nano Technologies**

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

Tiphaine CERBA

Thèse dirigée par **Thierry BARON, Directeur de Recherche,
Laboratoire des Technologies de la Microélectronique, et**

préparée au sein du **Laboratoire des Technologies de la
Microélectronique**

dans **l'École Doctorale Electronique Electrotechnique
Automatique & Traitement du signal (EEATS)**

Intégration de matériaux III-V à base d'arséniures et d'antimoniures pour la réalisation de transistors TriGate et NW à haute mobilité

Thèse soutenue publiquement le **24 octobre 2018,**
devant le jury composé de :

Mme Jumana BOUSSEY

Directrice de Recherche, LTM Grenoble, Présidente

M. Xavier WALLART

Directeur de Recherche, IEMN Lille, Rapporteur

M. Yvon CORDIER

Directeur de Recherche, CRHEA Valbonne, Rapporteur

M. Eric TOURNIE

Professeur, IES Montpellier, Examineur

M. Thierry BARON

Directeur de Recherche, LTM Grenoble, Directeur de thèse

Mme Maryline BAWEDIN

Maître de Conférences, IMEP Grenoble, Co-encadrante invitée



Résumé en français

La miniaturisation des transistors a progressé par nœud technologique avec l'introduction successive de nouveaux matériaux (high k, Cu, SiGe, Ti) et de nouvelles architectures (FinFET, NWFET). Pour les nœuds technologiques avancés, une nouvelle rupture en matériau est envisagée pour remplacer le silicium du canal de conduction par des matériaux à forte mobilité (2D, III-V). Les matériaux III-V sont de bons candidats pour répondre à cette problématique grâce à leur forte mobilité de type n (InGaAs, InAs, InSb) ou de type p (GaSb). Au cours de cette thèse, un intérêt particulier a été porté au couple de matériaux InAs/GaSb, qui offre un avantage supplémentaire de par son accord de paramètre de maille permettant d'accéder dans une même structure à des couches de mobilités n et p.

La croissance de matériau III-V directement sur substrat (001)-Si 300mm est aujourd'hui un défi d'intérêt majeur pour proposer des procédés compatibles avec les plateformes industrielles CMOS. Ces croissances restent complexes à cause de la formation de défauts : parois d'antiphase, dislocations, fissures ... générées respectivement par la différence de polarité, de paramètre de maille et de coefficient d'expansion thermique entre le silicium et les matériaux III-V.

Dans cette thèse, nous présentons une première démonstration de croissance par MOVPE de GaSb directement sur substrat (001)-Si nominal 300mm compatible avec les plateformes industrielles CMOS. Les couches de GaSb présentent une rugosité de surface sub-1 nm, et une qualité cristalline au niveau de l'état de l'art en MBE. La croissance d'une couche d'InAs a ensuite permis la réalisation d'un démonstrateur FinFET à canaux multiples d'InAs. Ce dernier a été élaboré via une technique lithographique alternative à haute résolution basée sur l'utilisation de copolymère à bloc. Ce procédé simple en seulement cinq étapes de fabrication a été privilégié afin d'accéder à des canaux de conduction en forte densité et de faibles dimensions.

Abstract

Abstract

The transistors's miniaturization evolved through technological nodes with the successive introduction of new materials (high k, Cu, SiGe, Ti) and new architectures (FinFET, NWFET). For the advanced technological nodes, a new breakthrough in material is expected to replace the silicon of the conduction channel by high mobility materials (2D, III-V). III-V materials are good candidates thanks to their n-type (InGaAs, InAs, InSb) or p-type (GaSb) high mobility. During this PhD, a particular interest has been given to the InAs/GaSb pair of materials, which offers an additional advantage by its lattice parameter match enabling n-type and p-type high mobility layers in the same structure.

Nowadays, the growth of III-V materials directly on (001) -Si 300mm substrates is a challenge of major interest to develop processes compatible with industrial platforms. These growths remain complex because of defects formation: antiphase boundaries, dislocations, cracks... generated respectively by the difference of polarity, lattice mismatch and gap in thermal expansion coefficient between the silicon and III-V materials.

In this work, we present a first demonstration of GaSb growth by MOVPE directly on nominal (001) -Si 300mm substrate compatible with industrial platforms. The GaSb layers exhibit a sub-1 nm surface roughness and a state of the art crystalline quality equivalent to MBE. The growth of an InAs layer then allowed the realization of an InAs FinFET multi-channel demonstrator. This latter was developed via a high resolution alternative lithographic technique based on block copolymer. This simple method in five steps lead to conduction channels with a high density of wires, of small dimensions.

Remerciements

Remerciements

Cette thèse a été l'occasion de tisser un réseau collégial et professionnel dont l'efficacité et le soutien ont été déterminants dans les réussites que nous avons connues tout le long de ces travaux de thèse. Je tiens à remercier le personnel permanent et non-permanent du laboratoire LTM qui m'a accueilli pendant ces trois années, et parmi eux tout particulièrement :

- Thierry Baron, mon directeur de thèse, pour ses prises de décision avisées et son exigence qui a su toujours me stimuler au-delà des acquis.
- Mickäel Martin, pour le partage très formateur de son expérience en épitaxie, sa vivacité d'esprit, et un merci tout particulier pour m'avoir soutenue, parfois à la force de ses bras.
- Jeremy Moeyaert, pour sa disponibilité, son soutien et sa bonne humeur
- Bassem Salem, pour sa réactivité et son implication dans la recherche, qui m'ont incitée moi-même à toujours plus d'engagement
- Sylvain David, pour m'avoir immergée dans l'univers de la microscopie à haute résolution et m'avoir transmis son goût pour la recherche et sa curiosité. J'espère que j'appliquerai ses valeurs tout au long de ma carrière
- Les thésards et post-doctorants avec qui j'ai partagé le quotidien d'une vie de thèse, avec les bons moments et les moments de doute : Oumaima, Thibault, PV, Marie-Léonor, Jérôme, Nicolas, Vincent, Georges, Aymen, Etienne, Tiphaine, Anthony, Ahmad, Remi
- Ma stagiaire, Pauline Hauchecorne, pour être venue prêter main-forte à notre équipe et à qui je souhaite une très belle continuation
- Au secrétariat du LTM, avec Malou, Gaëlle et Sylvaine aux commandes pour une efficacité redoutable.

Je tiens également à remercier Xavier Chevalier et Geoffrey Lombard, deux électrons libres rattachés à Arkema mais hébergés sur le site du CEA, toujours forts de propositions, et qui ont démontré leur ingéniosité à contourner ou surmonter les points de blocage.

Je remercie mes encadrants de thèse du LETI, Hervé Boutry, et de l'IMEP, Maryline Bawedin, pour leur disponibilité, et leur renfort bienveillant pour consolider mes travaux. Je remercie également Sorin Cristoloveanu, qui a veillé dans l'ombre sur le bon déroulement de ma thèse et s'en est fait le gardien scientifique.

Je m'attache spécialement à remercier les membres du laboratoire de l'IES qui m'ont reçue au cours de ma visite à Montpellier et particulièrement Eric Tournié, Laurent Cerutti, Jean-Baptiste Rodriguez, avec qui nous avons conjointement travaillé.

J'adresse un clin d'œil à mes amis, qui toujours fidèles aux postes, ont su me tendre la main à chaque « cassage de gueule ». Merci pour vos regards bienveillants sur mes erreurs et votre incroyable propension à vous réjouir avec moi. Sans vous, j'y serai peut-être arrivée, mais avec beaucoup moins de classe, et avec très certainement beaucoup moins d'entrain. Spéciale dédicace à : Elie, Justine, Mélo, Bella, Lilou, Ouma, Thibault, PV, Marie-Léonor, Prisca, Jill.

Remerciements

A ma mère, mon père et mes deux frères : merci d'avoir toujours cru en moi, d'avoir ouvert le champ des possibles. Vous êtes les liens invisibles qui m'assurent contre une chute et me tirent vers le haut. Cette victoire, c'est aussi la vôtre.

Je tire ma révérence humblement, avec la certitude que ces travaux ont été nourris par un travail d'équipe efficace, un environnement dynamique, des plateformes performantes, et que ma contribution seule n'aurait pas permis d'obtenir la qualité des résultats qui vont être présentés. Je pars donc avec la gratitude d'avoir pu mener mon projet à bien et avec la joie d'avoir contribué à révéler les propriétés d'un matériau qui n'a pas fini de faire parler de lui.

Liste des abréviations utilisées

Liste des abréviations utilisées

AFM	Atomic Force Microscopy
APB	Anti Phase Boundary
BCP	Block Copolymer
CG	Croissance colonnaire
CFC	Cubique Face Centrées
CD-SEM	Critical Dimension Scanning Electron Microscope
CD	Critical Dimension
DSA	Directed Self Assembly
DIBL	Drain Induced Barrier Lowering
EUV	Extreme Ultra Violet
EOT	Equivalent Oxide thickness
FINFET	Fin Field-effect transistor
FDSOI	Fully Depleted Silicium on Insulator
FM	Franck van der Merwe
Fib-STEM	Focused Ion Beam Scanning Transmission Electron Microscopy
FWHM	Full width at Half Maximum
FET	Field Effect Transistor
GPA	Geometrical phase analysis
HAADF	High-Angle Annular Dark-Field
LELE	Litho-Etch-Litho-Etch
LT	Low Temperature
MOS	Metal Oxide Semiconductor
MOSFET	Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor
MOCVD	Metalorganic Chemical Vapor Deposition
MBE	Molecular beam epitaxy
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
NWFET	Nanowire Field Effect Transistor

Liste des abréviations utilisées

NAND	Opérateur de l'algèbre de Boole NON-ET
NOR	Opérateur de l'algèbre de Boole NON-OU
ODT	Ordre-Désordre transition
OPL	Organic Planarization Layer
Pt	Platine
PL	Photoluminescence
PS	Polystyrène
PMMA	Poly methylmethacrylate
PGMEA	Propylene glycol methyl ether acetate
HT	High Temperature
RMS	Root Mean Square
SK	Stranski Krastanov
STEM	Scanning Transmission Electron Microscopy
SADP	Self Aligned Double Patterning
SAQP	Self Aligned Quadruple Patterning
SIARC	Silicon-containing Anti-Reflective Coating
TMGa	Tri Methyl Gallium
TEGa	Tri Ethyl Gallium
TESb	Tri Ethyl Antimony
TMSb	Tri Methyl Antimony
TBAs	Tertiary Butyl Arsine
TEM	Transmission Electron Microscopy
TOF-SIMS	Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry
VW	Volmer Weber
XRD	X-Ray Diffraction

Liste des variables utilisées

Liste des variables utilisées

C	Capacité
ϵ_0	Permittivité du vide
K	Constante diélectrique de l'oxyde
A	Surface capacité
t	Epaisseur oxyde
γ_e	Energie de surface de la couche épitaxiée
γ_s	Energie de surface du substrat
γ_i	Energie de l'interface
h_c	Epaisseur critique
f	(Chapitre II) Différence paramètre de maille, (Chapitre III) fraction volumique du bloc minoritaire
b	Vecteur de Burgers
ν	Coefficient de Poisson
λ	Longueur d'onde
β	Angle entre le vecteur de Burgers et la ligne tangente à la dislocation
a	Paramètre de maille
T_0	Température constante aux alentours de 400°C
ω, θ	Angles rayons X
d_{hkl}	Distance inter-réticulaire
n	un nombre entier
n_i	indice de réfraction
ρ	densité de dislocations
R_H	Résistance de Hall
d	(Chapitre II) Epaisseur d'une couche, (Chapitre III) Espace entre les motifs de confinement
B	Champ magnétique
R	(Chapitre II) Résistance, (Chapitre III) Résolution

Liste des variables utilisées

N	(Chapitre II) Période d'un super-réseau, (Chapitre III) Degré de polymérisation
θ_i	Valeur angulaire d'un pic satellite
x	Concentration
k_1	Paramètre propre à l'appareillage et à la résine
NA	Pouvoir de résolution
θ_{max}	Demi-angle cône de lumière
ΔG_m	Energie de Gibbs ou Enthalpie libre
ΔH_m	Enthalpie de mélange
ΔS_m	Entropie
T	Température
χ_{AB}	Paramètre de Flory-Huggins
L_0	Période du copolymère à bloc
W_n	Largeur de la zone de déplétion dans le matériau dopé n
W_p	Largeur de la zone de déplétion dans le matériau dopé p
L_{Dn}	Longueur de Debye dans la région dopé n
L_{Dp}	Longueur de Debye dans la région dopé p
N_d	Nombre de dopants de type donneur
N_a	Nombre de dopants de type accepteur
n_i	Densité intrinsèque de porteurs
N_c	Densité équivalente d'états dans la Bande de Conduction
N_v	Densité équivalente d'états dans la Bande de Valence
ϕ_s	Potentiel de surface
ϕ_F	Potentiel de Fermi
ϵ_{sc}	permittivité diélectrique du semiconducteur
e	charge élémentaire
μ	mobilité
σ	conductivité
l	longueur des Fins
m_n	masse effective des électrons

Liste des variables utilisées

m_p masse effective des trous

k_B Constante de Boltzmann

E_g Energie du gap

h Constante de Planck

Table des matières

Résumé en français	1
Abstract.....	2
Remerciements	3
Liste des abréviations utilisées	5
Liste des variables utilisées.....	7
Introduction générale	12
I. Epitaxie par MOCVD de GaSb sur substrat silicium nominal 300 mm	23
I.1 Introduction	23
I.1.1 Réacteur MOCVD et principe de la croissance.....	23
I.1.2 Défis de la croissance III-V sur Si	26
I.2 Optimisation du procédé de croissance.....	32
I.2.1 GaSb/GaAs/Si	42
I.2.2 GaSb sur silicium : Traitement de surface du Si.....	47
I.2.3 Optimisation de la couche de nucléation du GaSb sur Si	48
I.2.4 Optimisation de la couche à haute température du GaSb sur Si.....	52
I.2.5 Process optimisé	56
I.2.6 Etude de la qualité cristalline, des contraintes et des défauts dans les couches de GaSb	58
Conclusion du chapitre I.....	81
Références.....	83
II. Stratégie de réduction des dislocations.....	95
II.1 Optimisation des propriétés structurales : Super-réseaux, recuit.....	95
II.1.1 Super-réseau AlSb/GaSb	99
II.1.2 Super-réseau InAlSb/GaSb	103
II.1.3 Cycle de recuits thermiques.....	105
Conclusion du chapitre II.....	106
Références.....	108
III. Epitaxie de multicouches InAs/GaSb sur un pseudo substrat GaSb/(001)-Si	110
III.1 Epitaxie d'une couche mince d'InAs sur un pseudo substrat GaSb/(001)-Si	111
III.2 Epitaxie d'une couche mince de GaSb sur un empilement InAs/GaSb sur (001)-Si nominal 300mm	116
Conclusion du chapitre III.....	120

Liste des variables utilisées

Références.....	121
IV. Développement technologique d'un composant FinFET à canal d'InAs sur substrat (001)-Si nominal.....	123
IV.1 Le choix d'une technique lithographique alternative.....	123
IV.2 Réalisation d'un masque de gravure à base de copolymères à bloc.....	126
IV.2.1 Procédé d'auto-assemblage de copolymères à blocs et Graphoépitaxie.....	127
IV.2.2 Ouverture du masque : Gravure sélective d'un bloc par rapport à l'autre	149
IV.3 Réalisation d'un FinFET à multi-fils d'InAs.....	167
IV.3.1 Gravure des Fins InAs.....	168
IV.3.2 Caractérisations électriques.....	175
Conclusion du chapitre IV	180
Références.....	182
Conclusion générale.....	189
Publications.....	192
Brevets	193
Communications nationales.....	194
Communications internationales.....	194

Introduction générale

Les transistors occupent le paysage de la microélectronique depuis plusieurs dizaines d'années notamment avec leur fonction dans les microprocesseurs pour stocker et traiter des données. Le premier enjeu apparaît de façon évidente avec le besoin d'accroître les performances des transistors. En 1974, Dennard¹ répond à ce besoin et lance la course à la miniaturisation en montrant qu'un transistor plus petit est également plus performant (Figure 0-1).

Device or Circuit Parameter	Scaling Factor
Device dimension t_{ox}, L, W	$1/\kappa$
Doping concentration N_a	κ
Voltage V	$1/\kappa$
Current I	$1/\kappa$
Capacitance C	$1/\kappa$
Delay time/circuit VC/I	$1/\kappa$
Power dissipation/circuit VI	$1/\kappa^2$
Power density VI/A	1

Figure 0-1: Tableau récapitulatif de l'impact de la miniaturisation par un facteur $k < 1$ sur les paramètres généraux d'un transistor¹

Cette découverte se marie avec le besoin recrudescant de densifier les microprocesseurs pour optimiser leur capacité de traitement de données. Les transistors ont suivi un schéma évolutif prédit par Gordon E. Moore en 1965 qui annonçait une densification des transistors au sein d'un microprocesseur d'un facteur deux, tous les deux ans et à coût constant². De 1971 à 2005 la densité de transistors au sein d'un microprocesseur va exploser de quelques milliers à plusieurs centaines de millions en suivant cette loi (Figure 0-2). Chiffrés à plus d'un milliard dans les dernières technologies, les transistors vont révéler de nouveaux problèmes liés à leur surpopulation.

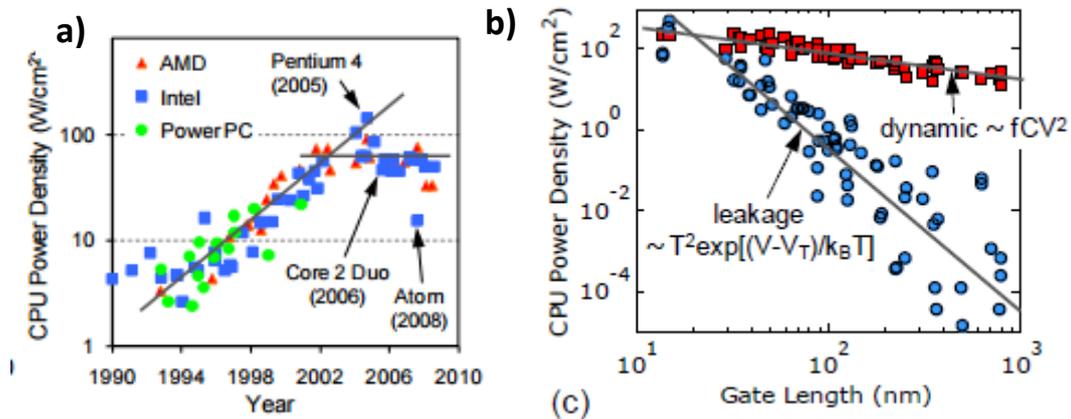


Figure 0-3: Graphiques illustrant a) le seuil de puissance imposé par la rétention de la chaleur b) l'augmentation des fuites avec la miniaturisation des dimensions des transistors⁴

Depuis sa découverte avant-gardiste par W. Shockley en 1950, le transistor n'a cessé d'évoluer, avec notamment l'intégration du silicium qui est devenu aujourd'hui le matériau de référence. Adoptées par l'industrie de la microélectronique, les technologies sur silicium possèdent aujourd'hui le monopole du développement des circuits intégrés en s'appuyant sur un savoir-faire vieux de 65 ans.

Les transistors peuvent être classés en différentes catégories en fonction de leur structure interne et des moyens employés pour mobiliser les charges électriques. Nous nous intéresserons principalement aux transistors à structure metal-oxyde-semiconducteur (MOS), qui sont actuellement les transistors les plus utilisés (Figure 0-4).

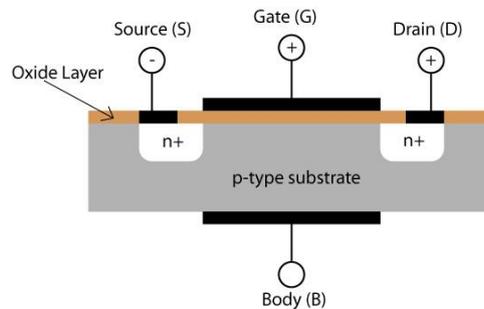


Figure 0-4: Schéma d'un MOSFET (metal-oxide-semiconductor field effect transistor)⁵

Le transistor à effet de champ ou FET (Field Effect Transistor) possède trois électrodes : la grille, la source et le drain. Dans un FET la conduction est commandée par un champ électrique produit par une tension appliquée sur la grille. Les transistors MOS ont la spécificité de présenter une grille avec un empilement métal-oxyde-semiconducteur qui agit comme une capacité. Les transistors Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistor ou MOSFET allient les attributs du transistor MOS et du FET en utilisant une grille (FET) constituée d'un empilement métal-oxyde-semiconducteur (MOS) pour contrôler les charges électriques dans le substrat silicium.

Introduction générale

Un MOSFET en mode inversion se compose d'un substrat silicium dopé p (ou n) sur lequel sont générées deux inclusions de silicium dopé n (ou p) appelées source et drain. Dans le cas d'un MOSFET en mode accumulation le semi-conducteur et les inclusions auront un dopage de même type (Figure 0-5).

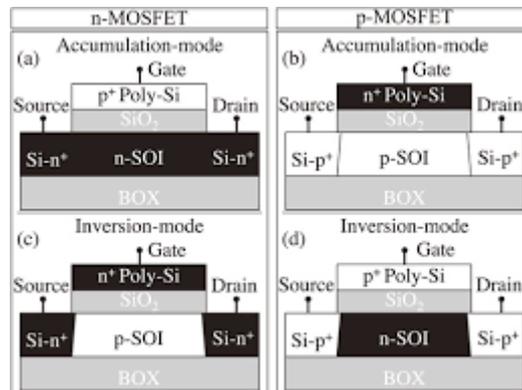


Figure 0-5: Représentation d'un MOSFET en mode accumulation a) de type n b) de type p et en mode inversion c) de type n et d) de type p ⁶

Les inclusions sont ensuite recouvertes d'un métal qui servira de contact. Entre la source et le drain, un empilement d'oxyde puis de métal va être déposé pour constituer la grille. Appliquer une tension sur la grille permet de contrôler le courant entre la source et le drain. Par exemple dans le cas d'un MOSFET à inversion, avec un substrat dopé p et des sources et drains dopés n, pour une tension de grille positive, les charges négatives du silicium dopé p vont venir s'accumuler à l'interface avec l'oxyde de grille et ainsi ouvrir un canal de conduction pour les charges négatives de la source et du drain. Ces charges vont pouvoir circuler et générer un courant électrique, il s'agit du mode passant du transistor. Le principe du transistor MOSFET repose sur la force électrostatique exercée par les charges entre elles au travers d'une fine barrière d'oxyde. La grille est isolée du canal.

Le terme n-MOS est utilisé pour des transistors MOS avec un canal de conduction de type n, ce qui correspond dans le cas d'un MOSFET en mode inversion à un substrat dopé p et à des sources et drains dopés n. A l'inverse le terme p-MOS désigne les transistors MOS à canal de conduction de type p.

Trois régimes de fonctionnement du transistor sont possibles en fonction de la tension appliquée sur la grille : mode d'accumulation, mode de déplétion et mode d'inversion.

Pour bien comprendre le fonctionnement de ces trois régimes, il est préalablement nécessaire de définir deux valeurs remarquables de la tension de grille V_G : la tension de bande-plate V_{FB} et la tension de seuil V_T .

Le travail de sortie est l'énergie nécessaire pour arracher un électron du niveau de Fermi d'un métal ou d'un semi-conducteur. La différence de travail de sortie entre le métal de la grille et le semi-conducteur est rarement nulle, l'alignement des niveaux de Fermi de ces

matériaux va donc induire une courbure des bandes de conduction et de valence du semi-conducteur.

La tension de bande plate caractérise la tension à appliquer sur la grille pour restaurer « des bandes plates », c'est-à-dire compenser la différence de travail de sortie entre le métal et le semiconducteur (Figure 0-6a). Dans un cas idéal, cette tension est nulle.

La tension de seuil est définie comme la tension de grille pour laquelle on observe une transition vers un régime d'inversion avec formation d'un canal de conduction. Ce canal assure le passage du courant entre la source et le drain et donc le passage de l'état OFF à l'état ON du transistor. Pour un MOSFET en mode inversion, nous distinguerons donc trois régimes de fonctionnement, illustrés dans la Figure 0-6 dans le cas d'un n-MOS :

- $V_G < V_{FB}$ régime d'accumulation (Figure 0-6b)
Les porteurs majoritaires du semiconducteur, soit des électrons pour un semiconducteur dopé n ou des trous pour un semiconducteur dopé p, vont s'accumuler à l'interface entre le semiconducteur et l'oxyde de grille.
- $V_{FB} < V_G < V_T$ régime de désertion (d'appauvrissement) (Figure 0-6c)
Les porteurs majoritaires du semiconducteur vont être repoussés de l'interface avec l'oxyde de grille et former une zone de quelques nanomètres qu'on appellera zone de déplétion, avec peu de porteurs de charges majoritaires et des porteurs de charges minoritaires.
- $V_G > V_T$ régime d'inversion (Figure 0-6d)
Dans ce régime, les porteurs minoritaires du semiconducteur vont être attirés à l'interface avec l'oxyde de grille et former une zone locale de charges de polarité inverse à celle du dopage du canal.

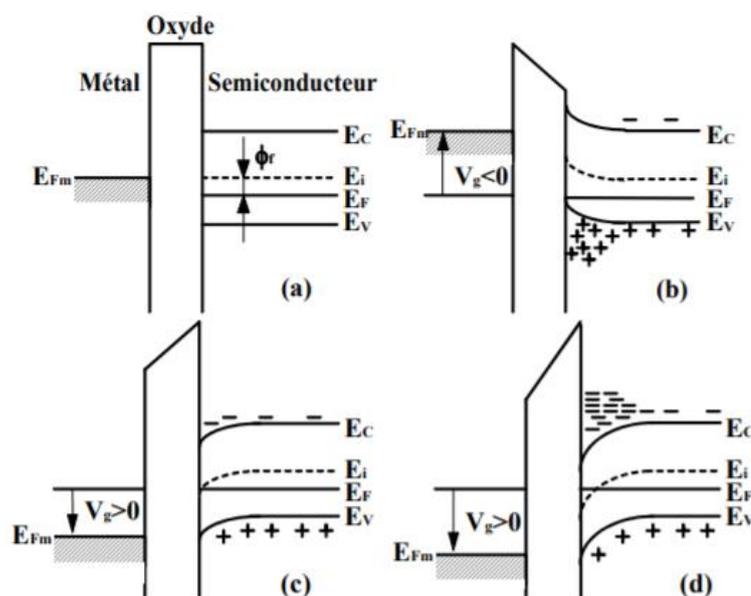


Figure 0-6: Exemple d'une jonction MOS avec canal de type n selon différents régimes de fonctionnement a) bandes plates b) accumulation c) désertion d) inversion⁷

Introduction générale

Les transistors n-MOS et p-MOS sont souvent couplés dans les dispositifs pour pouvoir coder des informations sous forme de bit, à savoir des 0 ou des 1, en fonction du statut passant ou bloquant des transistors (Figure 0-7). On parle alors de circuit logique CMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor).

Il existe plusieurs configurations des circuits CMOS pour former des portes NAND ou NOR en fonction de la connexion entre les transistors (parallèle ou série).

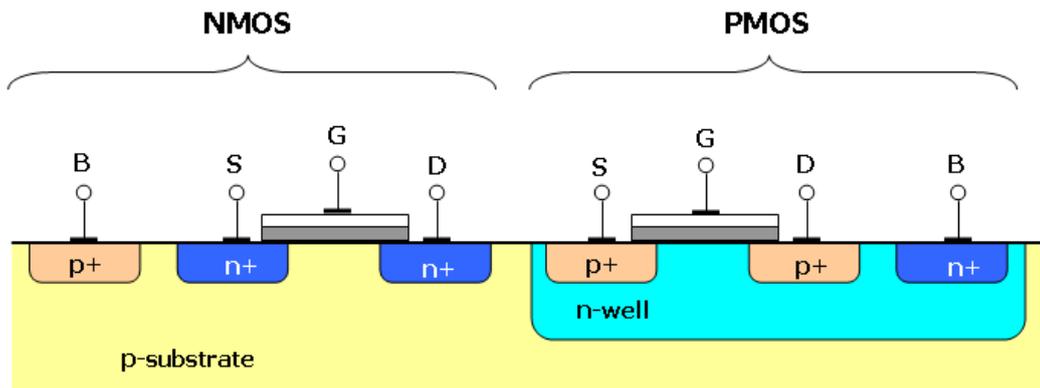


Figure 0-7: Schéma d'une intégration CMOS ⁸

Les transistors sur substrat silicium et/ou avec un canal en silicium ont évolué par paliers de miniaturisation appelés des nœuds technologiques. Chaque nœud a permis l'essor d'une technologie de rupture. Les transistors MOSFET planaires ont commencé à atteindre leur limite de performance au vu des effets parasites élevés dits de canaux courts qui sont apparus durant la miniaturisation. Ces effets ont pu être réduits en augmentant fortement le dopage dans le canal de conduction mais au prix d'une dégradation de la mobilité des porteurs de charges et d'une augmentation de la puissance consommée due aux fuites⁹.

Le nœud technologique 90 nm qui correspond à des longueurs de grille de 35 à 50 nm a vu le développement des canaux dits contraints, en silicium ou silicium-germanium. En effet la contrainte dans une couche modifie la structure de bande et donc la masse effective des porteurs¹⁰. Un nouveau facteur limitant a bientôt dû être considéré. En effet en réduisant les dimensions de la grille, celle-ci a progressivement perdu son contrôle sur le canal de conduction. Cet effet est quantifié par le couplage capacitif entre la grille et le canal :

$$C = \frac{\epsilon_0 K A}{t}$$

Avec C la capacité, ϵ_0 la permittivité du vide, K la constante diélectrique relative de l'oxyde, A la surface de la capacité et t l'épaisseur de l'oxyde.

La miniaturisation relie la réduction de la surface de la capacité avec la réduction de l'épaisseur de l'oxyde pour conserver un couplage capacitif fort. Néanmoins, cette réduction ne compense plus la diminution de la surface de la grille et induit de fortes fuites par effet tunnel.

Introduction générale

Une nouvelle technologie de rupture a donc émergé avec l'apparition des matériaux high-K¹¹. L'oxyde de grille en dioxyde de silicium (K= 3,9) a été remplacé par des matériaux avec une constante diélectrique plus élevée. L'épaisseur équivalente d'oxyde (EOT) correspond à l'épaisseur d'oxyde de silicium nécessaire pour produire le même effet que l'oxyde high-K utilisé. Elle est de l'ordre du nanomètre (Figure 0-8) pour le nœud technologique 65 nm et sera encore réduite en deçà du nanomètre pour les nœuds 45 et 32 nm¹².

Paramètres / Années		1997	1999	2002	2005	2008	2011	2014
Longueur effective de canal L_{eff} (nm)	Transistor	200	140 (120)	100 (90)	70 (60)	50	35	25
	1/2 cellule DRAM	250	180	130 (115)	100 (80)	70 (60)	50 (40)	35 (30)
Tension minimale V_{th} (V)		1.8-2.5	1.5-1.8	1.2-1.5	0.9-1.2	0.6-0.9	0.5-0.6	0.37-0.42
Surface DRAM (mm^2)		280	400	560	790	1120	1580	2240
DRAM : taille mémoire en Bits		256M	1G	4G	16G	64G	256G	1T
Diamètre du substrat (mm)		200	300	300	300	450	450	450
Épaisseur d'oxyde équivalente $t_{ox,eq}$ (nm)	Transistor	4-5	3-4 (1.5-1.9)	2-3 (1.5-1.9)	1.5-2 (1.0-1.5)	<1.5	<1.0	?
	DRAM	6-7	5.5-6	4-5	3-4	<3	<2	?
Épaisseur de la grille (nm)		200	144	104	80	56	40	?
Profondeur des jonctions x_j (nm)		100-200	70-140	50-100	40-80	15-30	10-20	?
Extension des zones de source et de drain (LDD)(nm)		50-100	36-72	26-52	20-40	15-30	10-20	?
Dopage du substrat (pour $W_{dg} < 1/4 L_{eff}$)		10^{18}	2.10^{18}	3.10^{18}	4.10^{18}	8.10^{18}	$1.4.10^{19}$?

Figure 0-8: Tableau récapitulatif des dimensions des transistors en fonction de l'année de production⁹

Pour le nœud technologique 45 nm, la miniaturisation conventionnelle des transistors qui conduit à la réduction de l'épaisseur de l'oxyde de grille, de la longueur de la grille et à l'augmentation du dopage du canal ne suffit plus à répondre aux exigences de performance et de basse consommation des transistors⁹. De nouveaux chemins sont donc à explorer, appelant à l'essor de technologies de rupture, basées sur de nouvelles architectures et de nouveaux matériaux.

En réponse aux limites de la miniaturisation, de nouvelles technologies percent et proposent des solutions aux problématiques rencontrées : l'implémentation d'une couche isolante supplémentaire dans le substrat sous le canal, le « buried oxyde », pour limiter les fuites de courant dans la technologie planaire FDSOI^{13,14} ou le passage à une structure en trois dimensions FinFET pour augmenter le contrôle de la grille sur le canal¹⁵⁻¹⁹.

De ce fait, le nœud technologique 14 nm illustre la coexistence de trois technologies : le MOSFET planaire, le FDSOI (Figure 0-10) et le MOSFET à grilles multiples ou FinFET (Figure 0-9).

Introduction générale

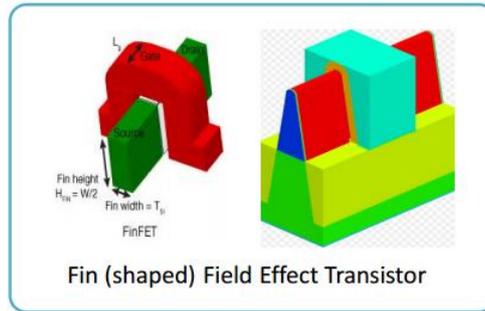


Figure 0-9 : Schéma d'un FinFET constitué de trois électrodes (à gauche) : la grille (rouge), la source et le drain(vert). Vue en coupe d'un FinFET (à droite) avec le Fin ou canal, recouvert de l'oxyde de grille et de la grille.²⁰

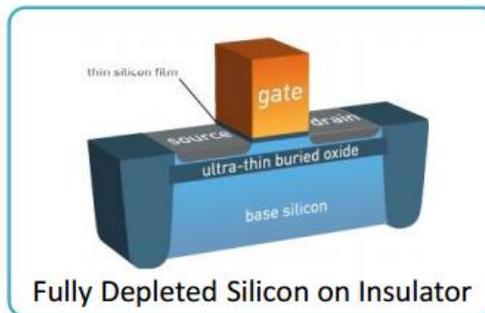


Figure 0-10 : Schéma d'un transistor FDSOI (fully depleted silicon on insulator) avec une couche d'oxyde pour isoler le canal de conduction du substrat²⁰

La miniaturisation et la diversification des composants a ainsi permis d'atteindre le nœud technologique 14 nm et les nœuds suivants. A ce stade de la miniaturisation les transistors FDSOI et FinFET présentent des performances équivalentes (Figure 0-11) et ouvrent des voies de diversification pour les applications hautes performances (FinFET) ou basse consommation (FDSOI) ²⁰.

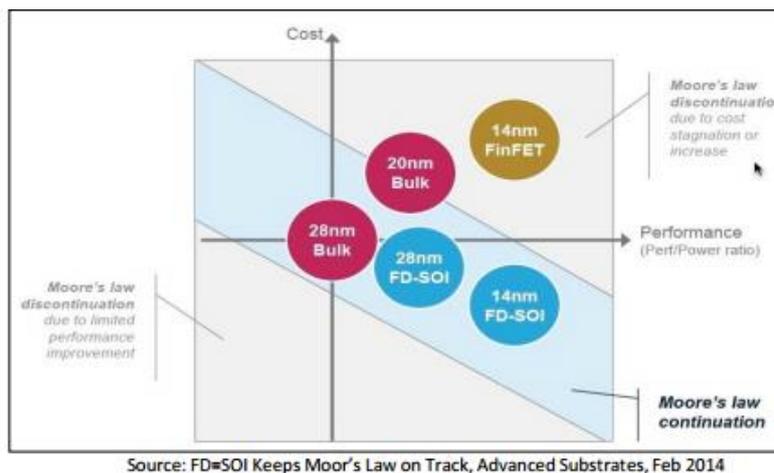


Figure 0-11: Graphique du suivi et des dérives de la loi de Moore dans la miniaturisation des transistors avec les différentes technologies actuelles.²⁰

Introduction générale

Dans la continuité des transistors à grille multiples, un transistor au couplage capacitif idéal serait un transistor dont la grille enveloppe complètement le canal de conduction. Dans ce cas, la surface de recouvrement est maximale, le couplage capacitif l'est également. Il s'agit de la technologie des transistors à grille enrobante ou nanowireFETs (NWFETs). Les technologies NWFETs apparaissent dans la feuille de route de l'ITRS à partir des nœuds technologiques 7 nm et 5 nm²¹. Le canal de conduction n'est plus une couche 2D mais un nanofil horizontal ou vertical à base de silicium, de silicium germanium ou de matériaux III-V (Figure 0-12).

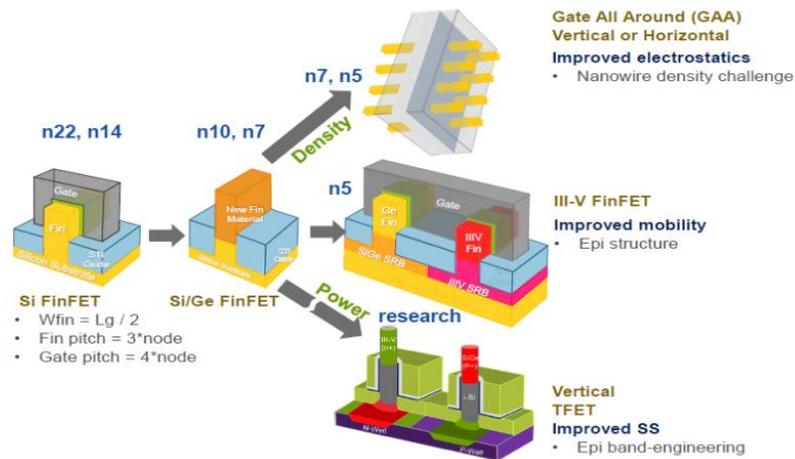


Figure 0-12: Représentation des différentes architectures de transistors et des différents matériaux envisagés pour les générations de transistors à venir.²⁰

La miniaturisation des transistors a été réalisée conjointement avec une amélioration des techniques lithographiques, dont l'atteinte de la limite de résolution aurait été synonyme d'un arrêt dans la réduction des dimensions des transistors. Cet arrêt n'a jamais eu lieu. Les techniques lithographiques se sont perfectionnées au rythme des nœuds technologiques, avec le passage d'une lithographie optique à une lithographie optique à immersion pour le nœud technologique 40 nm, puis à l'introduction du multiple patterning jusqu'au nœud technologique 16/14 nm. A ce niveau de miniaturisation, la lithographie optique standard 193 nm couplée à une configuration en immersion et à du quadruple patterning atteint ses limites de résolution et doit être relayée par des techniques plus performantes.

Plusieurs alternatives lithographiques offrent des possibilités pour prétendre à des dimensions sub-10 nm, la lithographie extrême UV (EUV), le nanoimprint et le directed self assembly (DSA)²².

Dans un papier conjointement écrit par Samsung, Global Foundries et TSMC publié en 2016, les trois industriels détaillent la technologie FinFET pour le nœud technologique 7 nm, notamment avec l'introduction de la lithographie EUV. Le choix d'une architecture FinFET avec canal de conduction en silicium est donc fixé pour le nœud technologique 7 nm et repousse l'éventuelle transition vers des architectures NWFET avec des matériaux alternatifs au nœud technologique 5 nm.

Pour promouvoir cette transition, les démonstrateurs se sont multipliés avec un éventail de matériaux de plus en plus large. Les matériaux se sont perfectionnés, en glissant progressivement du matériau référence, le silicium, vers des matériaux à plus forte mobilité et plus petit gap, tel que le germanium pour rester dans la famille des semiconducteurs IV, ou vers les semi-conducteurs III-V avec l'InAs, l'InGaAs. Ces derniers présentent les plus fortes mobilités d'électrons avec des valeurs de $40000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ et $15000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ respectivement, qui induisent directement une hausse du courant à l'état passant d'un transistor. L'introduction de ces matériaux à petit gap s'accompagne également d'une réduction de la tension à appliquer pour polariser le transistor, ce qui se traduit par une baisse de la puissance consommée. Au programme de l'IEDM 2017, une section dédiée aux dispositifs nanoélectroniques à base de semiconducteurs III-V a donné lieu à plusieurs exposés, introduisant des démonstrateurs en configuration NWFET verticaux ou FinFET. L'InGaAs est roi, avec malgré tout quelques exposés présentant du GaN, de l'InAs, ou des matériaux 2D déjà très présents sur des thématiques de diode et de photodétecteur^{23,24}.

L'InAs présente un fort potentiel d'intégration dans des transistors n-MOS de par sa forte mobilité d'électrons, mais il en va de même pour le GaSb avec sa forte mobilité de trous pour des structures complémentaires de type p-MOS. Celui-ci de surcroît est parfaitement accordé en paramètre de maille avec l'InAs. Ce dernier atout en fait un binôme idéal pour de la co-intégration via la croissance de multicouches InAs/GaSb.

Mes travaux de thèse portent sur l'épitaxie et l'intégration de multicouches InAs/GaSb par MOCVD sur un pseudo substrat GaSb/(001)-Si pour la réalisation d'un démonstrateur FinFET. Cette étude se situe en amont d'une phase d'industrialisation et vise à démontrer la faisabilité d'un démonstrateur de type FinFET sans jonctions avec des canaux multiples d'InAs pour des nœuds technologiques avancés. Ces travaux ont permis d'aboutir à deux innovations : une première démonstration d'épitaxie par MOCVD de GaSb directement sur substrat (001)-Si²⁵, et l'intégration novatrice des couches d'InAs en seulement cinq étapes de fabrication avec un masque de gravure à base de copolymère à bloc²⁶.

La réalisation de ce démonstrateur débutera par une première étape d'épitaxie par MOCVD d'une couche de GaSb sur substrat silicium nominal pour réaliser un pseudo-substrat GaSb/(001)-Si. L'optimisation de cette étape sera présentée dans le premier chapitre de cette thèse.

Afin de caractériser nos couches GaSb/(001)-Si, des mesures systématiques seront réalisées par AFM, MEB et ellipsométrie pour prendre connaissance de la rugosité de surface des couches, de la présence ou non de défauts de surface et de l'épaisseur des couches. En cas de la présence de défauts surfaciques, des caractérisations EDX pourront être menées en renfort des observations MEB pour identifier la nature des défauts. Pour des épitaxies avec des résultats prometteurs, un second jeu de caractérisations plus poussées pourra être envisagé avec la préparation d'une lame mince au Fib-STEM puis une observation au STEM ou au TEM pour atteindre une résolution atomique. Des caractérisations par diffraction des rayons X permettront également d'obtenir des informations sur la qualité cristalline des couches de GaSb par l'extraction de la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction (FWHM).

Pour les meilleures épitaxies, les propriétés électriques des couches seront évaluées par mesure d'effet Hall en configuration Van der Pauw. Un troisième jeu de caractérisations pourra également être envisagé avec des intervenants extérieurs. Les propriétés optiques du matériau pourront notamment être étudiées avec la collaboration du laboratoire IES pour effectuer des mesures de photoluminescence. Des mesures TOF-SIMS ou HAADF-STEM pourront également être réalisées avec les équipes de la plateforme de nano-caractérisation (PFNC).

L'intégration sur silicium est un pré-requis pour transférer les technologies III-V sur une plateforme industrielle, formatée pour des substrats silicium nominaux 300mm. Elle amène le besoin d'épitaxier des couches III-V directement sur silicium, malgré la différence de polarité et de paramètre de maille entre les matériaux qui va générer des parois d'antiphase et des dislocations. Un intérêt particulièrement sera porté aux stratégies de gestion des dislocations dans le second chapitre de cette thèse.

La gestion de ces défauts va permettre de conserver la mobilité des porteurs de charge intrinsèquement élevée de l'InAs et du GaSb, en accord de paramètre de maille, et ainsi permettre leur exploitation à titre de canal de conduction pour des applications nanoélectroniques. Afin d'accéder à ces fortes mobilités des multicouches InAs/GaSb seront épitaxiées sur le pseudo substrat GaSb/(001)-Si et présentées dans le troisième chapitre.

La réalisation du démonstrateur FinFET à canal d'InAs devra quant à elle faire appel à des techniques lithographiques alternatives pour atteindre des dimensions sub-20 nm sans avoir recours à des techniques de multiple-patterning ni des techniques extrême UV (EUV) très coûteuses à ce stade de l'étude. Le choix de la technique à base de copolymère à bloc s'est imposé par sa capacité à générer un masque de gravure pour des réseaux denses, homogènes en dimensions à des échelles sub-20 nm de canaux de conduction. Cette approche par copolymère à blocs devra être couplée à une approche de graphoépitaxie pour assurer la linéarité des motifs à transférer via un confinement physique des copolymères à blocs. Le procédé complet d'intégration développé conjointement sur la Plateforme Technologique Amont (PTA) et sur la plateforme du CEA-LETI sera présenté dans le quatrième chapitre.

Une conclusion générale clôturera ce manuscrit en rappelant les résultats majeurs obtenus sur l'ensemble des chapitres. Enfin, une ouverture vers des perspectives d'étude sera présentée.

I. Epitaxie par MOCVD de GaSb sur substrat silicium nominal 300 mm

I.1 Introduction

Dans ce chapitre, notre but est de réaliser un pseudo substrat GaSb/(001)-Si composé d'une couche de GaSb sur Si de qualité comparable à l'état de l'art en MBE. Après avoir rappelé le principe de la croissance par MOCVD et les défis liés à l'épitaxie d'un matériau III-V sur silicium, nous présenterons la réalisation d'une épitaxie de GaSb directement sur substrat (001)-Si nominal en dissociant :

- L'état de l'art existant
- La présentation de nos résultats
- La discussion de nos résultats par rapport à l'état de l'art

I.1.1 Réacteur MOCVD et principe de la croissance

Pour répondre au besoin de travailler sur des substrats silicium de 300 mm, toutes les épitaxies ont été réalisées sur un réacteur MOCVD (*Figure I-1*) fourni par Applied Materials et hébergé sur la plateforme silicium 300mm du CEA-Leti. L'équipement dispose d'un module de nettoyage SICONI permettant la désoxydation de la surface de silicium sous un plasma NF_3/NH_3 .

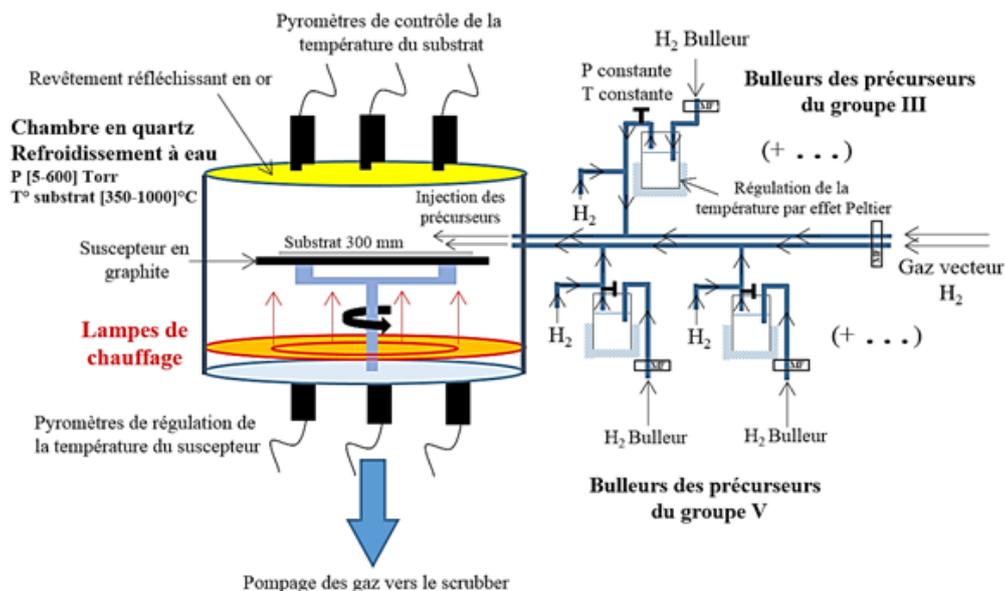


Figure I-1: Schéma illustrant un réacteur MOCVD²⁷

L'équipement se compose de 4 blocs : l'armoire de stockage des précurseurs, la chambre de croissance, le module ADIXEN pour transporter des plaques sous vide, le module SICONI. Les précurseurs organo-métalliques sont des métaux (Ga, In) ou des métalloïdes (Sb, As) liés à des groupes organiques méthyl (-CH₃) ou éthyl (C₂H₅). Une dizaine de précurseurs sont disponibles sur le réacteur tels que le tertiarybutylarsine TBAs, le trimethylgallium TMGa (Ga(CH₃)₃) et le triethylantimony TESb (Sb(C₂H₅)₃). Ces différents précurseurs sont stockés dans des bulleurs²⁸, illustrés Figure I-2.

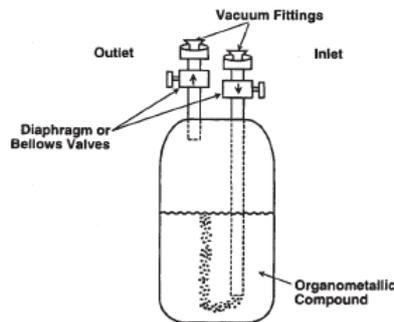


Figure I-2: Schéma d'un bulleur²⁸

La température et la pression y sont maintenues constantes à des valeurs permettant un équilibre entre la phase gazeuse et liquide des précurseurs. Un flux de gaz vecteur, dans notre cas du H₂, est utilisé pour transporter les précurseurs sous forme gazeuse, des bulleurs jusqu'à la chambre de croissance. Pour cela un flux quantifié d'H₂ est introduit dans le bulleur et chasse un flux équivalent de précurseurs dans les lignes de transmission. Les flux d'H₂ et de précurseurs, la pression partielle dans les bulleurs et l'ouverture des bulleurs sont contrôlés par l'utilisateur. Les espèces sont ensuite introduites dans une chambre de croissance en quartz.

Il s'agit d'un réacteur MOCVD horizontal. Le substrat est posé sur un suscepteur en graphite au centre de la chambre de croissance. Sa température est mesurée par des pyromètres situés au niveau du suscepteur (bottom pyrometer) et au niveau du dôme (top pyrometer) et peut être ajustée via l'utilisation de lampes de chauffage. Le suscepteur est mis en rotation pour permettre une croissance homogène sur l'ensemble du substrat et compenser l'arrivée latérale des espèces. Les espèces viennent réagir sur le substrat chauffé et se décomposent en dépôt solide sur le substrat et en éléments gazeux. Ces éléments gazeux produits au cours de la réaction sont pompés vers l'exhaust et incinérés dans le brûleur de gaz. La réaction chimique simplifiée des espèces au contact du substrat peut s'écrire²⁸ :



R et R' désignent les groupes méthyl (-CH₃) et éthyl (C₂H₅), M l'élément de groupe III et E l'élément de groupe V. Le composé gazeux nRR' est un produit de réaction pompé vers l'exhaust alors que le produit ME constitue le dépôt solide en surface du substrat.

La décomposition des précurseurs organométalliques au niveau du substrat chauffé suit un enchaînement de réactions encore mal compris.

La croissance de couches minces fait appel à quelques étapes cependant bien identifiées : l'adsorption des espèces en surface du substrat, la diffusion des espèces en surface, l'attachement à un site de nucléation et finalement la désorption des produits de réaction.

Selon le modèle de Langmuir, la surface peut être définie comme un nombre fixe de sites sur lesquels les espèces peuvent être adsorbées. Les espèces sont introduites simultanément dans la chambre de croissance et donc mises en compétition pour occuper un site.

Le premier phénomène qui intervient est une chemisorption en deux étapes. La première étape est la physisorption de la molécule qui se lie à la surface avec une liaison faible de Van der Waals. Cette molécule une fois physisorbée, peut être désorbée ou diffusée en surface jusqu'à un site de nucléation tel qu'un bord de marche atomique. Une fois sur un site de nucléation la molécule forme alors une liaison chimique forte avec la surface. Usuellement les cations sont adsorbés par une surface constituée d'anions et inversement, limitant la compétition entre les espèces.

Le choix des précurseurs utilisé doit prendre en compte les températures de croissance du matériau souhaité et considérer la consommation des précurseurs. En effet la pression de vapeur saturante d'un précurseur (figure I-3) définit la pression à laquelle sa phase gazeuse est en équilibre avec sa phase liquide à une température donnée dans un système fermé. Plus la pression de vapeur saturante d'un précurseur est élevée plus ce dernier sera volatile et donc devra être introduit en quantité dans la chambre de croissance pour obtenir une réaction avec le substrat.

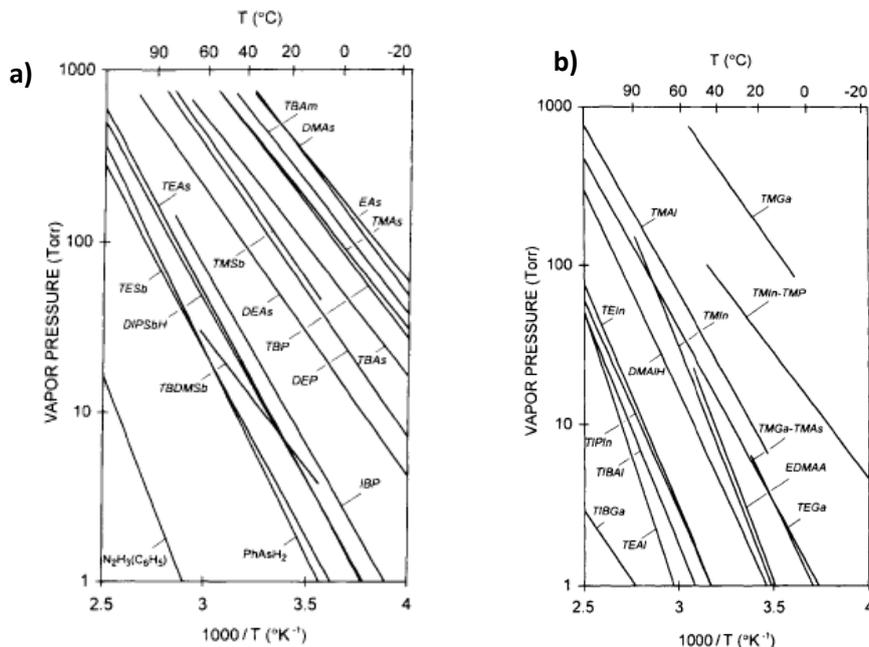


Figure I-3: Courbes de la pression de vapeur saturante de différents précurseurs métal-organiques en fonction de la température a) éléments III b) éléments V²⁹.

Pour une température au sein du buller de 20 °C, le TMGa a une pression de vapeur saturante de 120 Torr alors que celle du TESb s'élève à 3-4 Torr pour la même température.

Le TMSb présente quant à lui une pression de vapeur saturante de l'ordre de 80 Torr à 20 °C²⁹. D'autre part les précurseurs se décomposent à différentes températures en surface d'un substrat et doivent être adaptés aux températures de croissance du matériau.

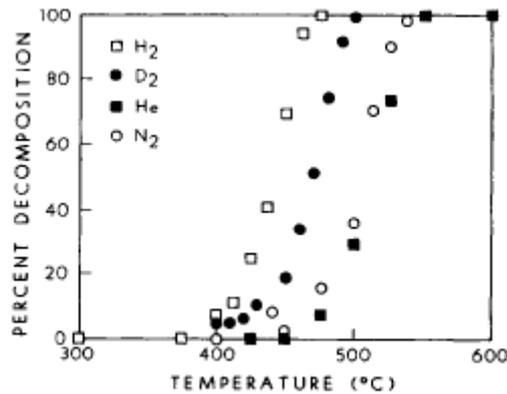


Figure I-4: Courbes du pourcentage de décomposition du TMGa en fonction de la température de croissance pour différents gaz porteurs²⁹

La Figure I-4 illustre le pourcentage de décomposition du précurseur TMGa dilué dans différents flux porteurs. Dans notre cas le TMGa se décompose à 50% à 450 °C, ne permettant pas d'obtenir de forte vitesse de croissance pour des températures en dessous de 450 °C. De la même façon le TESb ne se décompose plus en dessous de 400 °C dans un flux porteur d'hélium²⁹. La croissance de couche de GaSb devra donc être réalisée à des températures avoisinant les 400 °C au minimum et, pour conserver une vitesse de croissance élevée, au-dessus de 450 °C.

I.1.2 Défis de la croissance III-V sur Si

L'épitaxie consiste à faire croître un cristal, c'est-à-dire un matériau parfaitement organisé, sur un substrat cristallin soit de même nature, dans ce cas on parle d'homoépitaxie, soit de nature différente, dans ce cas il s'agit d'hétéroépitaxie. En conditions réelles, l'organisation du cristal épitaxié n'est pas parfaite et présente des défauts structuraux de type fautes d'empilement ou macles. Ces défauts sont généralement formés à l'interface entre les matériaux, qu'ils soient de même nature ou de nature différente. Les fautes d'empilement sont constituées de quelques plans atomiques formant une structure hexagonale, bornée par des dislocations partielles dont le vecteur de Burgers ne fait pas partie des vecteurs de translation de la maille cristalline. Les macles correspondent quant à elles à une ligne de démarcation entre deux zones présentant une symétrie miroir. Les macles, comme les fautes d'empilement, se propagent dans les plans [111].

En fonction des énergies de surface et d'interface entre les matériaux en présence, l'épitaxie d'un matériau cristallin suivra l'un des cinq modes de croissance suivants³⁰ (Figure I-5) : Volmer-Weber (VW), Franck van der Merwe (FM), Stranski Krastanov (SK), croissance colonnaire (CG), croissance par diffusion de marches (SF « step flow »). Si on définit γ_s comme l'énergie de surface du substrat, γ_e comme l'énergie de surface de la couche épitaxiée

et γ_i comme l'énergie d'interface, alors la différence $\gamma_s - \gamma_i - \gamma_e$ nous permet de prédire le mode de croissance de la couche épitaxiée.

- Pour $\gamma_s - \gamma_i - \gamma_e > 0$, le dépôt mouille parfaitement le substrat et va croître couche par couche, soit selon le mode Franck van der Merwe.
- Pour $\gamma_s - \gamma_i - \gamma_e < 0$, à l'inverse, le dépôt se condense immédiatement en îlots 3D sans passage par une couche 2D, il s'agit de la croissance Volmer-Weber.
- Pour $\gamma_s - \gamma_i - \gamma_e$ proche de zéro, une croissance intermédiaire de type Stranski Krastanov intervient, faisant appel à une couche de mouillage 2D et à la formation d'îlots 3D. La contrainte induite entre les deux matériaux par une forte différence de paramètre de maille orientera plutôt une relaxation sous forme de croissance 3D. En effet l'énergie de couches épitaxiées fortement contraintes peut diminuer quand le film éclate en îlots 3D en conservant le volume de la couche²⁹.

Une fine couche de mouillage persiste pour des désaccords de paramètre de maille intermédiaires afin de réduire l'énergie d'interface. Il s'agit du mode de croissance Stranski Krastanov. Pour des désaccords de paramètre de maille importants, la croissance sera directement amorcée par la formation d'îlots 3D. Ce type de croissance Volmer-Weber sera retrouvée pour les croissances de matériaux III-V sur silicium tels que le GaAs/Si, GaSb/Si.

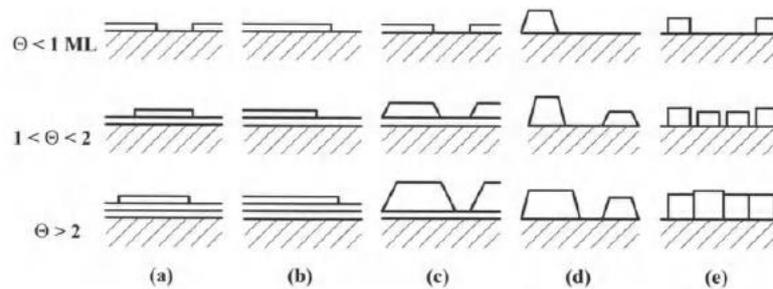


Figure 1-5: Différents modes de croissance a) Franck van der Merwe b) diffusion de marches c) Stranski Krastanov d) Volmer Weber e) colonnaire. Θ représente la couverture en monocouches³⁰

Pour contrer cette amorce de croissance 3D et accéder à des croissances planes, l'utilisation de couches de nucléation à basse température est indispensable. En effet une croissance directe à haute température permet aux espèces de migrer à la surface du substrat et de se condenser en îlots 3D de grandes tailles et faible densité. En amorçant la croissance par un dépôt à basse température et haute pression, la mobilité des espèces est réduite et permet de densifier les îlots 3D tout en les maintenant à de faibles dimensions. Une étape ultérieure de recuit thermique permet ainsi de faire coalescer les îlots et d'obtenir une couche plane, sur laquelle peut être poursuivie une croissance à haute température.

Au cours de la croissance de matériau III-V sur substrat silicium, des défauts structuraux propres à l'utilisation de matériaux III-V vont venir s'ajouter aux défauts communs (macles, fautes d'empilement).

Les défis à relever pour réaliser des hétéroépitaxies de matériaux III-V sur silicium à fort désaccord de paramètres de maille résident donc dans la gestion de ces défauts

supplémentaires : dislocations, parois d'antiphase et fissures, liés respectivement à la différence de paramètre de maille, la différence de polarité et la différence de coefficient de dilatation thermique entre les matériaux.

Nous allons passer en revue chacun de ces défis afin d'éclairer les stratégies de gestion de ces défauts qui ont été développées dans cette thèse.

Dislocations

Au cours d'une hétéroépitaxie, les contraintes entre les deux matériaux vont être accommodées par une relaxation élastique jusqu'à une épaisseur critique h_c , définie par la formule de Matthews-Blakeslee telle que³¹ :

$$h_c = \frac{|b|}{f(1 + \gamma)8\pi \cos\lambda} (1 - \gamma \cos^2\beta) \ln\left(\frac{ah_c}{|b|}\right)$$

Avec f la différence de paramètre de maille, γ le coefficient de poisson, $|b|$ l'amplitude du vecteur Burgers des dislocations, λ l'angle entre le vecteur de Burgers et une ligne qui repose à l'interface film/substrat et qui est normale à la ligne des dislocations, β est l'angle entre la ligne des dislocations et leur vecteur de Burgers, a est la paramètre de coupure.

Dans le cas de deux cristaux avec une forte différence de paramètre de maille, cette épaisseur critique est de l'ordre du nanomètre. La couche épitaxiée va donc immédiatement relaxer plastiquement avec la formation de dislocations à l'interface entre les deux matériaux. Ces dislocations, couramment appelées « misfit dislocations », sont accompagnées de la formation de dislocations traversantes également appelées « threading dislocations ». Il s'agit de défauts qui viennent restaurer l'équilibre dans une couche fortement contrainte, en relaxant les contraintes via une déformation de la maille cristalline.

Les dislocations sont définies par deux vecteurs : le vecteur de Burgers qui indique l'amplitude et la direction de la déformation induite, la ligne de dislocation qui indique dans quelle direction se propage la dislocation.

Les dislocations peuvent être catégorisées selon trois types : les dislocations coins, les dislocations vis, ou les dislocations mixtes. Les dislocations coins (edge dislocations) et les dislocations vis (screw dislocations) vont déformer la maille cristalline par translation dans la direction de leur vecteur de Burgers. Les dislocations coins présentent un angle de 90° entre leur vecteur de Burgers et leur ligne de dislocation, elles sont couramment appelées dislocations 90°. Ces dislocations présentent un vecteur de Burgers qui repose dans le plan de l'interface et relaxent donc très efficacement les contraintes. Les dislocations vis présentent quant à elles un vecteur de Burgers parallèle à la ligne de dislocation. Les dislocations peuvent être caractérisées en surface de la couche épitaxiée si le vecteur de Burgers de la dislocation n'est pas parallèle à la surface (Figure I-6). En effet, toute composante selon l'axe de croissance du vecteur de Burgers va induire une marche (centaines d'Angströms), plus ou moins élevée en fonction de l'inclinaison du vecteur de Burgers, en surface de la couche épitaxiée.

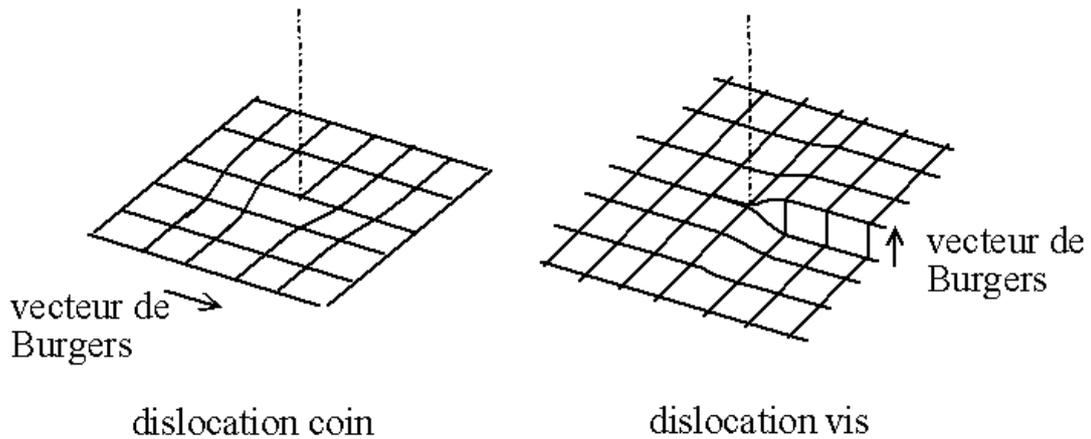


Figure 1-6: Schéma d'une dislocation coin et d'une dislocation vis avec la déformation de surface induite par leur vecteur de Burger³²

Enfin les dislocations mixtes présentent à la fois des composantes de dislocations coins et vis, avec un angle de 60° ou 30° entre leur vecteur de Burgers et la ligne de dislocation. Ces dislocations sont mobiles (vitesse = 10⁵ cm/s) dans les plans les plus compacts du cristal, à savoir dans les plans (111).

Les structures Zinc-Blende du GaSb ou du GaAs peuvent être assimilées à des structures cubiques faces centrées (CFC) pour la compréhension de la nucléation et de la propagation des dislocations. La croissance de couches minces CFC fortement contraintes au-delà de l'épaisseur critique h_c va induire la formation de dislocations, quel que soit le mode de croissance : Frank-van der Merwe (couche par couche), Stranski-Krastanov (couche de mouillage 2D suivie d'une croissance 3D), ou Volmer Weber (îlots 3D). Les vecteurs de Burgers possibles pour ces dislocations reposeront sur les diagonales des faces :

$$\pm \frac{a}{2} [101] \quad \pm \frac{a}{2} [011]$$

$$\pm \frac{a}{2} [\bar{1}01] \quad \pm \frac{a}{2} [0\bar{1}1]$$

Dans le cas d'une croissance faisant intervenir la formation d'îlots, la coalescence des îlots peut générer de nouvelles dislocations selon les vecteurs de Burgers :

$$\pm \frac{a}{2} [110] \quad \pm \frac{a}{2} [\bar{1}\bar{1}0]$$

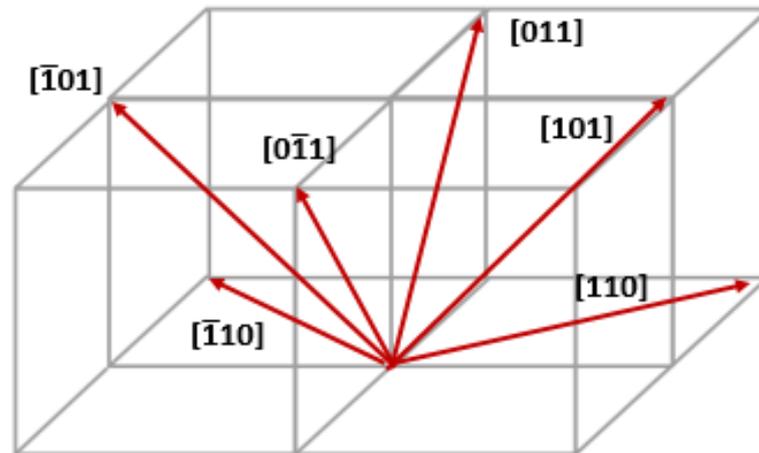


Figure I-7: Schéma d'une maille cubique avec les directions cristallines

Indépendamment de son vecteur de Burgers, la ligne de dislocation ne peut pas se terminer à l'intérieur du cristal. Une dislocation doit donc, soit rencontrer une autre dislocation pour se transformer ou s'annihiler, soit émerger en surface libre, soit reboucler vers l'interface³³. De plus, le vecteur de Burgers est invariant sur toute la ligne de dislocation.

Parois d'antiphase

Un matériau polaire, c'est-à-dire composé de deux types d'atomes différents A et B, va croître par une alternance de couches constituées d'atomes A et de couches constituées d'atomes B, de manière à former des liaisons de type A-B. Au cours de la croissance d'un matériau polaire sur un matériau non polaire, cet arrangement peut être perturbé par la formation de liaisons A-A ou B-B, principalement dans les plans [110], appelées des parois d'antiphase (APBs). Ces parois apparaissent suite à un décalage dans la maille cristalline qui peut être induit, soit à la verticale d'une marche monoatomique du substrat, soit par la présence à la fois d'atomes A et d'atomes B dans la première monocouche déposée³⁴. L'apparition de ces défauts peut être réduite par la reconstruction de la surface du substrat en marches bi-atomiques ou par l'utilisation de pré-traitement de surface à base soit d'atomes A soit d'atomes B avant la croissance du matériau polaire.

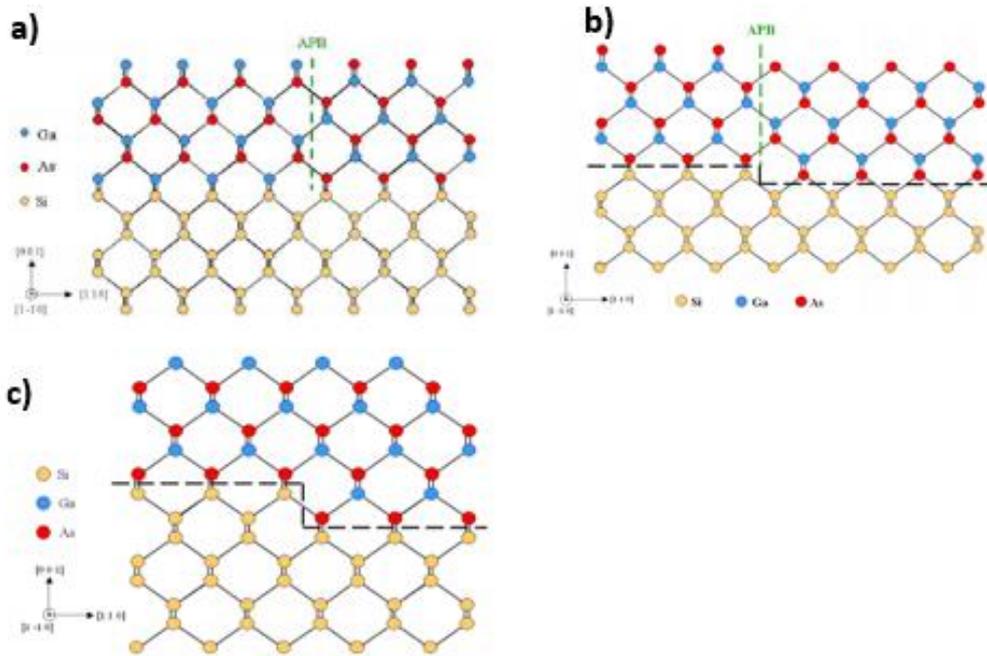


Figure I-8: Parois d'antiphase générées a) par la présence d'atomes Ga et d'atomes As dans la première monocouche déposée b) par une marche monoatomique du substrat. c) Absence de parois d'antiphase avec un substrat reconstruit en marches bi-atomiques³⁴

Les parois d'antiphase délimitent un domaine d'antiphase, soit un domaine présentant une phase différente des domaines voisins. Cette différence est visible sur des caractérisations STEM par une inversion du contraste. Nous l'illustrons par l'image STEM d'une couche de GaSb avec un super-réseau AlSb/GaSb où une couche sombre, en changeant de domaine d'antiphase, va apparaître claire (Figure I-9).

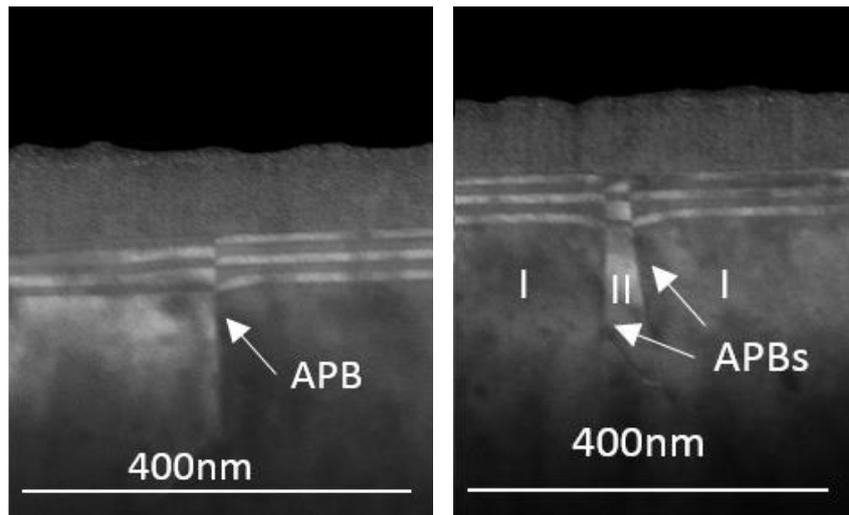


Figure I-9: Image STEM en vue en coupe de parois d'antiphase (APBs)

La vitesse de croissance d'un matériau peut également varier d'un domaine d'antiphase à un autre. Les parois d'antiphase ont la propriété de s'annihiler au cours de la croissance du matériau polaire si elles se rencontrent. Le taux d'annihilation des parois ainsi que leur propagation dans la couche va dépendre de la largeur des terrasses entre chaque marche monoatomique du substrat, et du plan dans lequel se propage la paroi d'antiphase. En effet les parois d'antiphase dans le plan [110], qui sont plus favorables énergétiquement que les parois d'antiphase dans les plans [111], ont des probabilités plus faibles de s'auto-annihiler³⁵.

Fissure

La différence de coefficient de dilatation thermique entre deux matériaux peut générer des contraintes très importantes dans les couches épaisses (de l'ordre de qq μm), allant jusqu'à la création de crevasses. Ces fissures constituent une rupture dans la continuité de la maille cristalline.

Après avoir détaillé les différents défis liés à l'épitaxie de matériau III-V sur substrat silicium, nous allons à présent (partie I.2) nous intéresser au développement et à l'optimisation d'un pseudo-substrat GaSb/Si(001) avec la croissance par MOCVD d'une couche de GaSb sur substrat (001)-Si nominal 300mm.

I.2 Optimisation du procédé de croissance

La croissance d'une couche de GaSb sur substrat silicium doit relever les différents défis liés à la croissance (fautes d'empilement, cracks, dislocations, incorporation de contaminants) ainsi que les défis spécifiques liés à la croissance de matériaux III-V sur silicium (APBs).

Le GaSb possède une différence de paramètre de maille de 12,2% avec le silicium. Cette différence de paramètre de maille va pouvoir être accommodée jusqu'à une épaisseur limite de l'ordre de quelques monocouches (relaxation élastique immédiate sous forme d'îlots 3D) où la couche de GaSb sera contrainte pour s'accorder au paramètre de maille du silicium. Au-delà de cette épaisseur limite, la couche de GaSb va relaxer par la création de dislocations. Le GaSb fait également partie des matériaux polaires, et va donc être sensible à la formation de parois d'antiphase au cours d'une croissance sur un matériau non polaire, tel que le silicium. Ces défauts pourront être résorbés par des traitements de surface du silicium avant la croissance du GaSb, une restructuration de surface du silicium ou l'utilisation de substrat avec une forte désorientation.

Enfin la différence de coefficient thermique entre le GaSb et le Si s'élève à $5,15 \times 10^{-6} \text{ C}^{-1}$, soit à une extension du GaSb de 10^{-2} \AA supérieure à celle du silicium pour la gamme de température envisagée pour la croissance du GaSb. Cette différence de coefficient de dilatation thermique peut être responsable de contrainte additionnelle au cours du retour à la température ambiante des couches et doit être prise en compte.

Dans ce chapitre, les différentes étapes d'optimisation d'une couche plane de GaSb sur substrat silicium (001)-Si sont étudiées afin d'accéder aux propriétés d'intérêt du matériau. En effet le GaSb dispose d'une mobilité des porteurs de charge de type p intrinsèque de $1000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, soit bien au-dessus de celle du silicium, actuellement utilisé dans les composants nanoélectroniques. L'objectif est de limiter l'impact des défauts générés dans des couches de GaSb épitaxiées sur silicium pour conserver une mobilité des porteurs de charge avantageuse par rapport au silicium, bien qu'inférieure à la mobilité dans du GaSb « bulk ». La seconde propriété d'intérêt du GaSb est sa capacité à émettre de la lumière grâce à son gap direct. La gestion des défauts au cours de l'épitaxie de GaSb sera donc primordiale pour limiter la création de centres de recombinaison non radiatifs.

Pour bénéficier des propriétés intrinsèques du GaSb et limiter la génération de défauts au cours de l'épitaxie, plusieurs approches sont possibles pour réaliser la croissance : couche métamorphique, croissance en deux étapes... En nous inspirant de résultats obtenus au préalable au sein de l'équipe matériaux du LTM avec des croissances de GaAs sur Si²⁷ et sur la base d'une étude de l'état de l'art international, nous avons opté pour des croissances en deux étapes, avec une première étape de nucléation, suivie d'une étape de croissance à plus haute température.

Ce procédé en deux étapes fera l'objet de plusieurs optimisations :

- optimisation de la couche de nucléation avec le contrôle de la température, de la pression et du ratio V/III au cours de la croissance
- optimisation de la couche à haute température avec le contrôle des paramètres de croissance (T° , P, ratio V/III)
- une étude d'impact de l'épaisseur de la couche de nucléation sur les propriétés générales de la couche optimisée.

La quantité de défauts sera évaluée par l'intermédiaire de plusieurs techniques de caractérisation. Des études de surface seront réalisées par des mesures AFM, MEB et STEM en vue plane, des études structurales pour observer l'arrangement cristallin et/ou l'impact des défauts seront quant à elles menées par mesure de diffraction de rayons X et microscopie électronique STEM, TEM. Enfin les propriétés physiques du GaSb, à savoir la mobilité des porteurs de charge et l'émission lumineuse, seront vérifiées par mesure d'effet Hall et de photoluminescence respectivement.

Nous allons à présent introduire les résultats que nous avons retenus dans l'état de l'art concernant des croissances par MBE ou par MOCVD de couche de GaSb sur substrat silicium ou sur pseudo-substrat GaAs/Si (p34-42). Les résultats obtenus dans le cadre de ces travaux de thèse seront ensuite présentés (p42-75) avant de les discuter par rapport à l'état de l'art (p75-81).



L'intégration de couches III-V à base d'antimoine (Sb) sur substrat silicium a fait l'objet d'une recherche foisonnante au cours de ces dernières décennies. Le GaSb a particulièrement été étudié, pour ses propriétés optiques et électroniques, comme introduit précédemment. Une fois la croissance de GaSb sur un matériau III-V

bien maîtrisée, l'objectif a été d'intégrer le GaSb sur substrat silicium afin de pouvoir transférer les croissances sur des équipements de type industriels.

La croissance de GaSb sur substrat de GaAs ou une couche de GaAs met en œuvre une croissance de matériau polaire sur matériau polaire et ne génère donc pas de parois d'antiphase. En revanche, la différence de paramètre de maille entre le GaSb et le GaAs s'élève à 7,8%. Une forte densité de dislocations à l'interface entre les deux matériaux va donc être générée. Pour empêcher les dislocations de se propager dans la couche de GaSb plusieurs alternatives ont été étudiées :

- Couche métamorphique, c'est-à-dire une couche avec un gradient de concentration
- Couche de nucléation avec un autre matériau tel que l'AlSb
- Croissance directe en plusieurs étapes
- Croissance directe en une seule étape

Nous allons détailler les trois approches, en particulier l'approche 2 et 3 dont les enseignements guideront les travaux de la thèse.

Tokranov et al³⁶ et Fasteneau et al³⁷ ont intégré des couches métamorphiques ternaires d'AlAsSb ou GaAsSb entre le substrat GaAs et la couche de GaSb pour bloquer la propagation des dislocations en MBE.

Brar et al³⁸ et Brown et al.³⁹ ont, quant à eux, initié l'approche avec une couche intermédiaire d'AlSb de 50 nm en s'appuyant sur les travaux de Malik et al⁴⁰. Cette dernière équipe avait réalisé en 1986 la première croissance de GaSb sur substrat silicium avec une couche intermédiaire d'AlSb. L'intégration d'AlSb à l'interface GaSb/GaAs a été largement reprise pour les épitaxies par MBE⁴¹⁻⁴⁴ avec des épaisseurs de l'ordre du nanomètre. Kim et al⁸ ont ainsi pu épitaxier par MBE une couche fine de GaSb sur substrat GaAs via une couche de nucléation d'AlSb de 1,2 nm d'épaisseur. Ils ont montré qu'une couche d'AlSb de 22 nm ne permettait plus de réduire la densité de dislocations, imposant la nécessité de travailler avec de faibles épaisseurs.

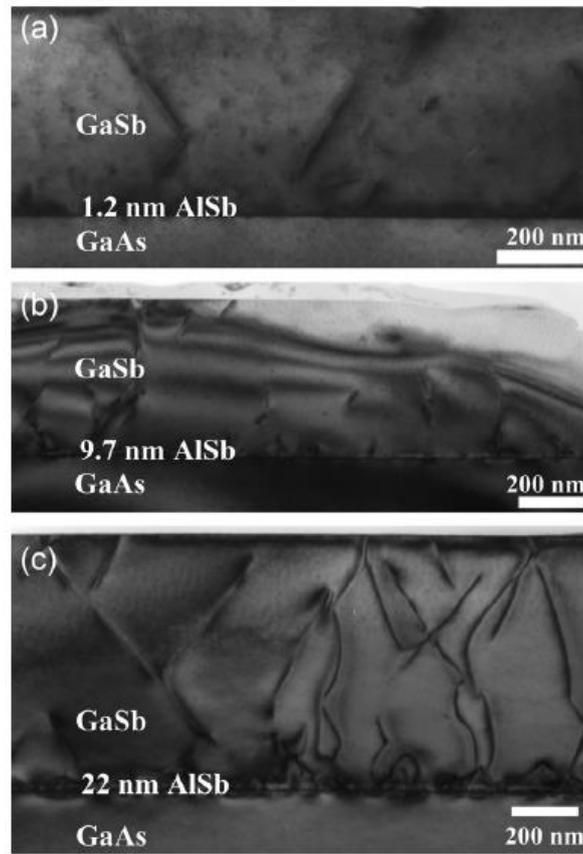


Figure I-10: Image TEM en vue en coupe d'une croissance de GaSb sur substrat GaAs avec une couche intermédiaire d'AlSb d'une épaisseur de a) 1,2 nm b) 9,7 nm c) 22 nm⁴¹

En 2011, Y.Wang et al.⁴¹ ont poursuivi l'analyse avec des caractérisations par TEM en vue plane et en vue en coupe pour observer l'influence de l'épaisseur de la couche d'AlSb sur la densité de dislocations (Figure I-10).

	Sample A	Sample B	Sample C	Sample D
Layers of AlSb (ML)	0	3	4	16
Threading dislocation (10^8 defects/cm ²)	8 ± 2	9 ± 1	0.6 ± 0.1	7 ± 2
60° dislocation (%)	10	17.4	0	5.6
Spacing of Lomer (nm)	5.7 ± 0.2	5.3 ± 0.7	5.5 ± 0.1	5.6 ± 0.3
Thickness of interface (nm)	2.12	2.02	0.70	1.14
Pure Lomer dislocation (%)	64.7	68.4	100	75.8

Figure I-11: Tableau récapitulatif des croissances réalisées par Wang et al.⁴¹ et de ses résultats

Ils ont montré qu'une épaisseur d'AlSb de 4 monocouches, soit l'équivalent de 1,5 nm, réduisait la densité de dislocations d'un facteur dix. Pour une épaisseur inférieure à 1 nm, la couche d'AlSb n'avait aucun effet réducteur sur la densité de dislocations (Figure I-11).

Nous allons à présent détailler les résultats obtenus avec des croissances par MOCVD de GaSb sur substrat GaAs en plusieurs étapes. La couche de nucléation ne fait plus appel à d'autres matériaux tels que l'AlSb, mais met en œuvre une couche de GaSb épitaxiée à basse température. Nguyen et al.⁴⁵ ont appliqué cette approche à une croissance de couche épaisse de GaSb sur substrat GaAs par MBE. En MOCVD, Ning et al.⁴⁶ ont ajouté une étape de recuit, instaurant un procédé de croissance en trois étapes, pour épitaxier une couche fine de GaSb sur substrat GaAs.

La dernière approche envisagée pour la croissance de GaSb sur substrat GaAs est l'épitaxie directe, sans utilisation d'étape à basse température ou de couche intermédiaire. Wang et al.⁴⁷ et Craig et al.⁴⁸ en ont fait l'expérience respectivement en MOCVD et en MBE.

Les résultats de rugosité de surface obtenus par ces différents groupes de chercheurs sont résumés dans le Tableau 1. Ils mettent en évidence une mise en œuvre d'une couche d'AlSb uniquement dans le cas d'une croissance par MBE. C'est également dans ce cas que la rugosité la plus faible a été obtenue pour une couche de 470 nm de GaSb⁴³.

En MOCVD deux approches ont été rapportées, à savoir l'épitaxie directe sur substrat GaAs et l'épitaxie en plusieurs étapes. Cette dernière approche présente la plus faible rugosité de surface avec 0,5 nm pour une couche de 250 nm d'épaisseur⁴⁶. Le meilleur procédé actuellement proposé en terme de rugosité de surface est donc une croissance en plusieurs étapes par MOCVD. Il s'avère qu'en comparant les résultats obtenus par diffraction de rayons X, la croissance par MOCVD en plusieurs étapes est également celle qui présente la plus faible largeur à mi-hauteur du pic de diffraction du GaSb, soit la meilleure qualité cristalline.

	Technique croissance	Épaisseur GaSb	Rugosité de surface (RMS)	Méthode croissance
Kim ⁴³	MBE	470 nm	0,7 nm	AlSb
Nguyen ⁴⁵	MBE	4 µm	0,91 nm	2 étapes
Craig ⁴⁸	MBE	3 µm	1,6 nm	Directe (180arcsec avec super-réseau)
Wang ⁴⁷	MOCVD	700 nm	6 nm	Directe (360arcsec)
Ning ⁴⁶	MOCVD	250 nm	0,5 nm	3 étapes (201 arcsec)

Tableau 1: Tableau récapitulatif des croissances réalisées par MOCVD et par MBE selon les différentes approches : avec couche de nucléation AlSb, croissance en plusieurs étapes, croissance directe

Les paramètres de croissance du GaSb varient beaucoup d'une méthode de croissance à une autre. Les croissances de GaSb sur substrat GaAs ont été référencées avec des températures avoisinant les 450°C^{36,49,50}, les 500°C^{48,38,39,44,51-58} et les 550°C^{37,42,59,60} en MBE et avoisinant les 500°C⁶¹⁻⁶⁷ et 600°C^{46,68-71} en MOCVD. Manasevit et al.⁷² ont réalisé la première épitaxie de GaSb sur substrat GaAs en MOCVD en montrant que l'utilisation des précurseurs méthyl- (TMG-) et éthyl (TES-) était viable. Depuis, les croissances par MOCVD

de GaSb font appel à plusieurs couples de précurseurs : [TESb-TMGa]⁶³ , [TMSb-TEGa]^{73,46,71,67} , [TMSb-TMGa]⁶⁶. Le couple TMSb-TEGa est le plus couramment utilisé. Un autre paramètre influant mérite d'être relevé, il s'agit du ratio du flux de précurseurs à base d'éléments V sur le flux de précurseurs à base d'éléments III, couramment appelé le ratio V/III. Pour la croissance de GaSb par MOCVD ce ratio est compris entre 0,5 et 3. Cette valeur a plus précisément été évaluée à 1 pour optimiser la qualité cristalline du GaSb⁷⁴.

La croissance de GaSb sur substrat silicium fait intervenir un défaut de type paroi d'antiphase. En effet s'agissant d'une croissance de matériau polaire sur un matériau non-polaire, des parois d'antiphase vont être générées au cours de la première couche de GaSb déposée au niveau des marches monoatomiques de la surface du silicium. Pour prévenir ces défauts, la plupart des croissances sont réalisées sur des substrats désorientés^{53,75-78} avec un traitement de surface du silicium qui induit une reconstruction en marches bi-atomiques. La différence de paramètre de maille entre le GaSb et le silicium s'élève à 12,2%, les contraintes entre les deux couches sont donc très importantes et vont générer un taux de dislocations élevé. La couche de nucléation d'AlSb prend alors une autre dimension et devient essentielle dans les croissances de GaSb sur silicium par MBE^{48,53,56,78-92}. Les travaux d'Akahane et al⁷⁹ s'appuient sur des mesures de diffraction aux rayons X pour montrer que l'amincissement du pic de diffraction (FWHM) de la couche de GaSb dépend de l'épaisseur de la couche intermédiaire d'AlSb ainsi que de sa température de croissance (Figure I-12). Cet amincissement témoigne de la réduction du nombre de défauts dans la couche de GaSb, en supposant la nature de ces défauts. Ses résultats, illustrés dans la figure 21, mettent en évidence un procédé de croissance avec une FWHM de 525 arcsec pour un GaSb épitaxié à 500°C sur 5 nm d'AlSb.

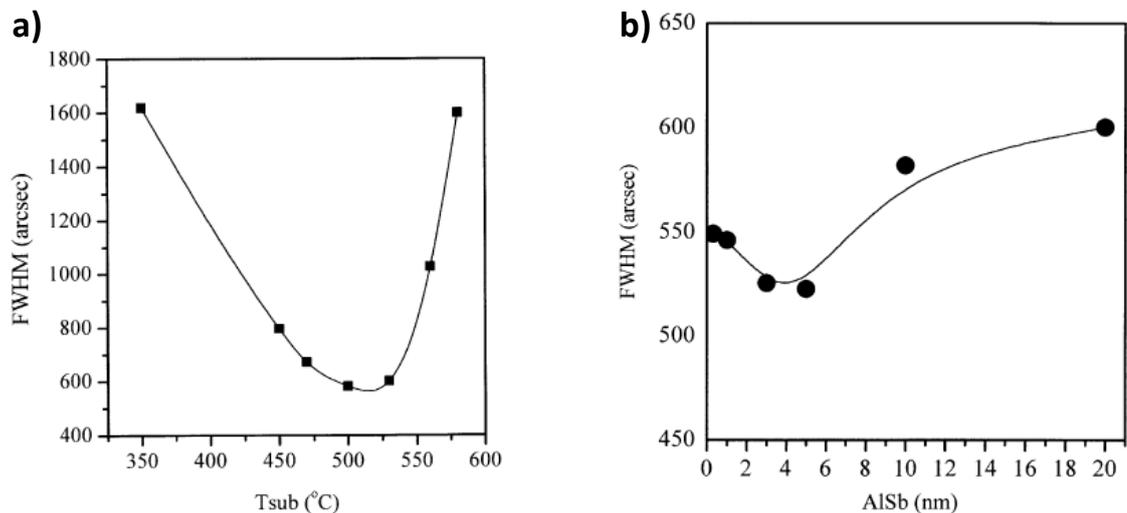


Figure I-12: Graphiques extraits de l'article d'Akahane et al. La courbe a) illustre la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction du GaSb (en arcsec) en fonction de la température de croissance du GaSb. La courbe b) illustre la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction du GaSb (en arcsec) en fonction de l'épaisseur de la couche intermédiaire d'AlSb⁷⁹

En 2010, Toyota et al.^{91,93,94} confirment l'amélioration de la qualité cristalline de 400 nm de GaSb en présence d'une couche d'AlSb de 20 nm, avec une réduction de la rugosité de surface de 65,4 nm à 14,7 nm, accompagnée d'une réduction de la FWHM obtenue par mesures XRD qui diminue jusqu'à 587 arcsec. Cette valeur est comparable à celle obtenue par Akahane et al.^{79,80} avec une couche d'AlSb plus fine (10 nm) et une couche de GaSb plus épaisse (500 nm). L'équipe de Rodriguez et al.⁸⁸ vient confirmer ces résultats en 2016.

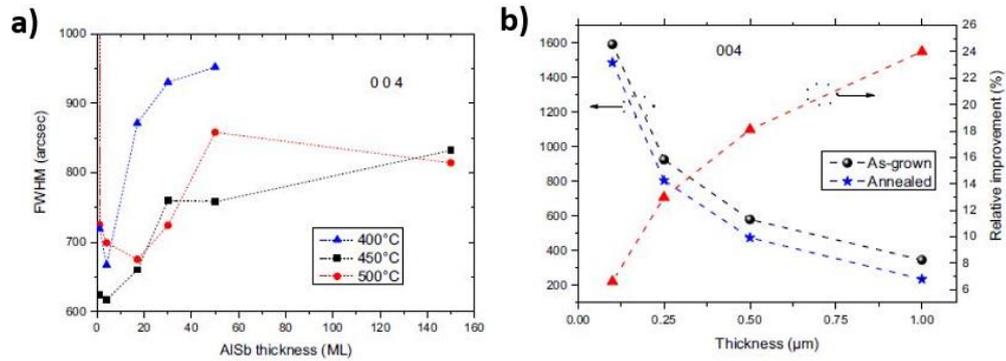


Figure I-13: Graphiques extraits de l'article de J.B Rodriguez.⁸⁸ La courbe a) illustre la dépendance entre la FWHM et l'épaisseur de la couche d'AlSb pour plusieurs températures de croissance de l'AlSb. La courbe b) représente la FWHM en fonction de l'épaisseur de GaSb épitaxiée sur 5 nm d'AlSb⁸⁸

Ils obtiennent une FWHM de 500 arcsec pour une couche de 500 nm de GaSb épitaxiée par MBE sur substrat silicium avec une couche intermédiaire de 5 nm d'AlSb (Figure I-13). Ce résultat est actuellement le meilleur référencé dans la littérature. Le Tableau 2 résume les meilleurs résultats de croissance de GaSb sur substrat silicium obtenus par MBE dans la littérature reportée en référence. La Figure I-14 illustre les facteurs de mérite obtenus au cours de la croissance de GaSb sur silicium par MBE de l'équipe de Rodriguez et al.⁸⁸ comparés aux valeurs idéales.

	Empilement	Rugosité de surface	FWHM	Densité de dislocations émergentes
J.B Rodriguez ⁸⁸	500nm GaSb/5nm AlSb/Substrat_Si	>2 nm	500 arcsec	10 ⁸ cm ⁻²
Toyota ⁹¹	400nm GaSb/ Substrat_Si 400nm GaSb/Sb/ Substrat_Si 400nm GaSb/20nm AlSb/ Substrat_Si	65,4 nm 7,4 nm 14,7 nm	677 arcsec 587 arcsec	
Akahane ^{79,80}	500nm GaSb/Substrat_Si 500nm GaSb/10nm AlSb/Si		700 arcsec 582 arcsec	

Tableau 2: Tableau récapitulatif des meilleurs résultats de croissance par MBE de GaSb sur substrat silicium

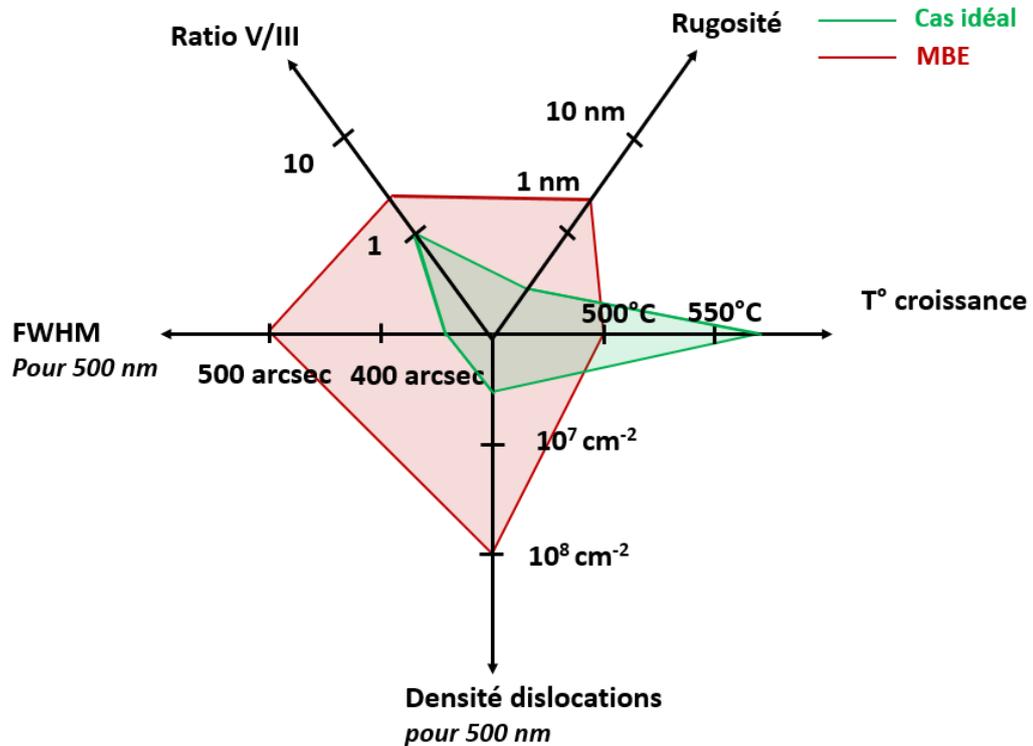


Figure I-14: Facteurs de mérite obtenus au cours de la croissance de GaSb sur silicium par MBE de l'équipe de J.B Rodriguez et al.⁸⁸

Nous allons à présent nous intéresser au rôle de la couche de nucléation en AlSb au cours des croissances de GaSb sur silicium. Vajargah et al.⁹⁵ proposent une vue en coupe par TEM à haute résolution d'une couche intermédiaire d'AlSb épitaxiée par MBE (Figure I-15). L'AlSb, comme le GaSb, suit un mode de croissance en trois dimensions sur le silicium, à savoir il croît sous forme d'îlots. En revanche les îlots d'AlSb sont de plus petites dimensions que ceux de GaSb et vont ici jouer le rôle d'obstacle à la diffusion des atomes de gallium. En effet, la croissance du GaSb débute sur les flancs des îlots d'AlSb⁸¹ avant de coalescer en formant une couche planaire.

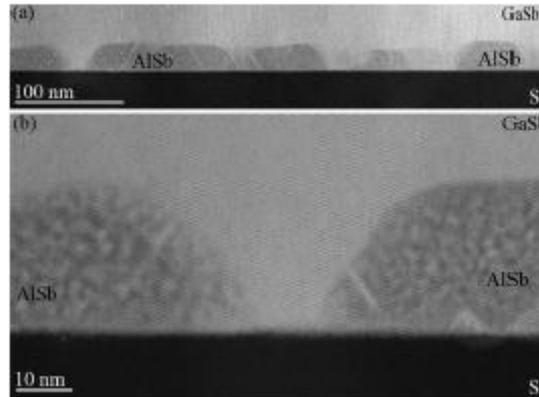


Figure I-15: Image HAADF-STEM en vue en coupe d'une croissance de GaSb sur substrat silicium avec une couche intermédiaire d'AlSb.⁹⁵

En MOCVD très peu de démonstrations de croissance de GaSb sur substrat silicium ont été réalisées. Ghalamestani et al.⁹⁶ en 2007 a également montré quelques résultats de croissance de GaSb sur substrat silicium via une croissance en deux étapes. La rugosité de surface obtenue avoisinait les 8 nm. Un second groupe, Lv et al⁹⁷ ont étudié en 2015 la nucléation en trois dimensions du GaSb sur silicium en testant l'influence d'une interruption de la croissance.

L'importance portée à la gestion des dislocations à l'interface GaSb/Si pour prévenir les dégradations optiques et électroniques du GaSb a permis de mettre en évidence l'apparition, dans certaines conditions expérimentales d'un réseau de dislocations localisé à l'interface. Quelques études avaient notifié la présence de ce réseau^{42,49,50,59,98} avant qu'il ne soit étudié pour la première fois par l'équipe de Jallipalli et al^{53-55,75,78,86,99} sur une interface GaAs/GaSb puis sur une interface Si/AlSb. Ce réseau est composé de dislocations à 90°, dites de Lomer, qui se propagent parallèlement à la surface du substrat selon les directions [110] et [-110] et ne viennent pas dégrader les propriétés de la couche épitaxiée (Figure I-16). La densité de dislocations émergentes est ainsi réduite de 10^9 - 10^{10} cm⁻² à 10^5 cm⁻²^{55,99,82}.

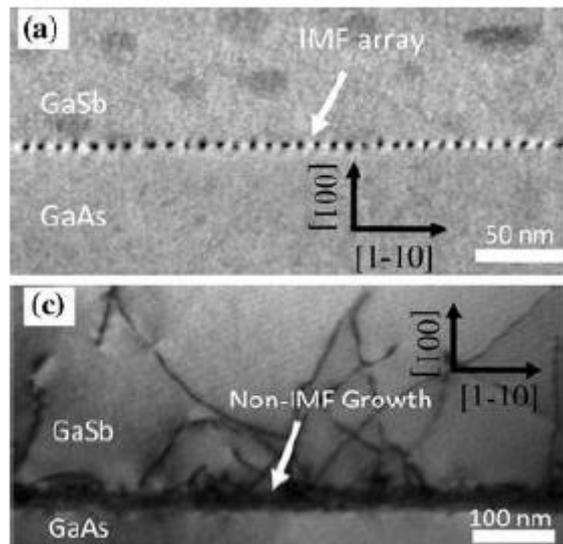


Figure I-16: Image TEM en vue en coupe de l'interface GaSb/GaAs avec et sans réseaux de dislocations de Lomer⁵⁵

Néanmoins ce dernier résultat n'a pas encore été confirmé par d'autres équipes de recherche.

Vajargah et al.¹⁰⁰ ont étudié la formation de ces dislocations avec des caractérisations TEM à haute résolution (Figure I-17, Figure I-18). Ils ont imagé une croissance par MBE de GaSb sur substrat silicium avec une couche intermédiaire d'AlSb de 5 nm. Ils ont ainsi pu vérifier la présence du réseau périodique de dislocations à la fois à l'interface AlSb/Si et à l'interface GaSb/Si sans modification de la périodicité. D'autre part ils ont pu confirmer que les dislocations 90° relâchaient très efficacement les contraintes à l'interface et permettaient d'obtenir une couche complètement relaxée proche de la surface. La périodicité du réseau de dislocations dépend des matériaux en présence, elle a été évaluée à 3,46 nm pour l'interface AlSb/Si, 5,6 nm pour l'interface GaSb/GaAs^{55,75} et 4,8 nm pour l'interface AlSb/GaAs⁴³.

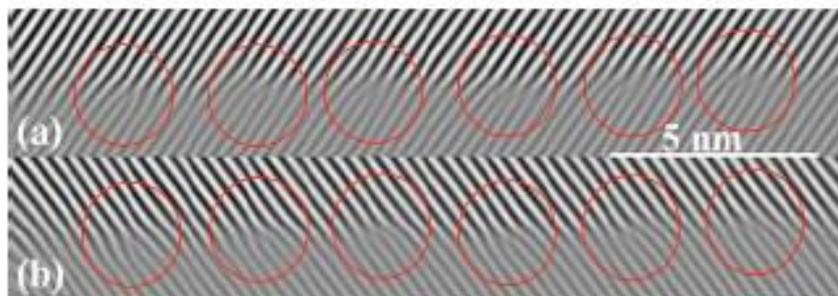


Figure I-17: Images filtrées des transformées de Fourier des pics de Bragg (a) -111 (b) 1-11. Le réseau de dislocations de Lomer est entouré en rouge.¹⁰⁰

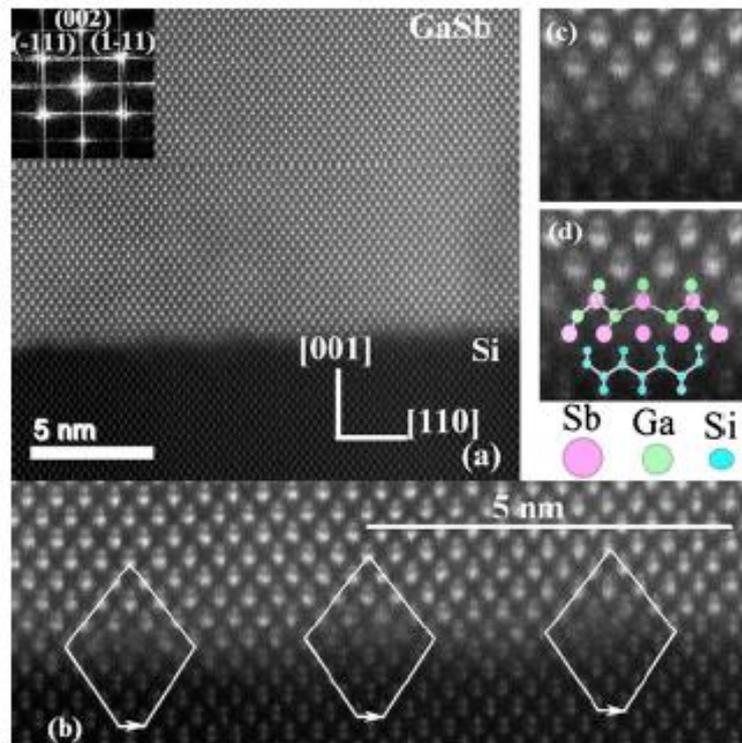


Figure I-18: Images HAADF-STEM en vue en coupe d'une couche de GaSb épitaxiée par MBE sur substrat silicium.¹⁰⁰

Les conditions expérimentales permettant de générer un réseau de dislocations de Lomer à l'interface ne sont pas très claires. Huang et al.⁹⁹ proposent une croissance de GaSb à 510°C sur substrat GaAs avec une surface riche en gallium pour favoriser l'apparition du réseau de dislocations.

En conclusion de cet état de l'art nous retenons que des couches de 500 nm de GaSb avec une rugosité de quelques nanomètres et une densité de dislocations de 10^8 cm^{-2} ont été obtenues en MBE en utilisant une couche de nucléation en AlSb. Il ressort également que, malgré les résultats de croissance de GaSb obtenus sur GaAs, seules deux publications présentent une croissance de GaSb sur silicium par MOCVD, avec des résultats très en deçà de l'état de l'art en MBE. Ces enseignements vont guider les pistes de recherche que nous allons présenter dans la partie qui suit.



1.2.1 GaSb/GaAs/Si

Notre but est de réaliser un pseudo-substrat GaSb/(001)-Si mettant en œuvre une couche de GaSb de plusieurs centaines de nanomètres d'épaisseur, épitaxiée sur un substrat silicium nominal 300 mm.

Nous commencerons à caractériser le point de procédé de l'équipementier d'une croissance de GaSb sur une couche GaAs en menant une étude comparative des couches obtenues chez l'équipementier et au LETI, puis nous optimiserons ce procédé sur substrat silicium.

L'étude d'un échantillon de 1cm×1cm fourni par l'équipementier et constitué d'une couche de 150 nm de GaSb sur 420 nm de GaAs sur substrat silicium, a permis de définir un premier jeu de résultats non-optimisés sur GaAs : avec une rugosité de surface RMS de 1,2 nm (Figure I-19a), une interface GaSb/GaAs sans aspérités (Figure I-19b) et des défauts de surface d'une largeur de 12-16 μm (Figure I-19c), extraits via des caractérisations AFM, MEB en vue en coupe et MEB en vue plane, respectivement.

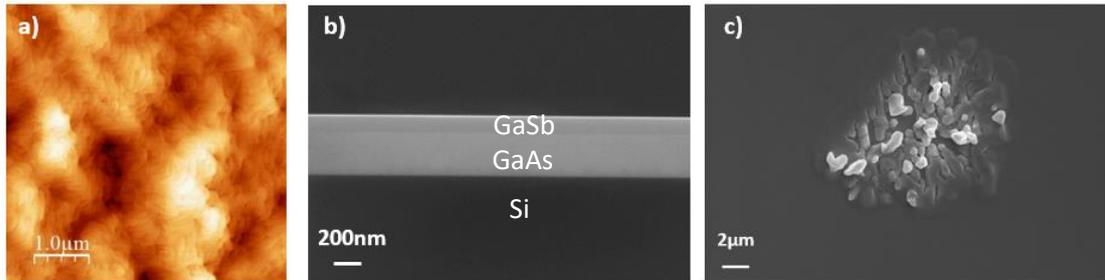


Figure I-19 : Caractérisation d'une croissance de 145 nm-165 nm de GaSb sur 420 nm de GaAs sur substrat Si réalisée par Applied Materials à Santa Clara a) scan AFM de $5\mu\text{m}\times 5\mu\text{m}$ b) image MEB en vue en coupe c) image MEB en vue plane

Les défauts de surface (Figure I-19c) sont de grandes dimensions, en effet ils sont cent fois plus larges que l'épaisseur de GaSb. Ces défauts ponctuels, larges et denses semblent indiquer un problème au cours de la croissance du GaSb, qui peut être lié à l'interface GaAs/GaSb, à l'état de surface du GaAs avant croissance du GaSb, ou à la nucléation du GaSb. Pour aller plus loin dans la compréhension de ces défauts, une lame mince a été réalisée au Fib-STEM et observée au STEM (Figure I-20).

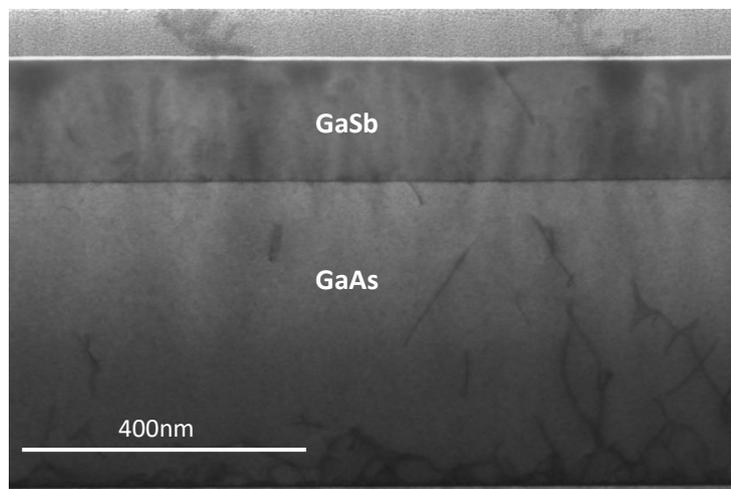


Figure I-20 : Image STEM en vue en coupe d'un empilement 150 nm GaSb/ 420 nm GaAs/Si réalisé à Santa Clara

La lame mince réalisée pour l'observation est d'une longueur de 30 μm et a été amincie jusqu'à 100 nm. De nombreux défauts sont présents à l'interface GaAs/Si liés à la différence de paramètre de maille entre les deux matériaux (4%) et à la différence de polarité. Ces défauts sont un mélange à la fois de dislocations, qui s'étendent dans toute la couche de GaAs, et de parois d'antiphase qui rebouclent dans les premières centaines de nanomètres. En revanche aucun défaut majeur n'apparaît à l'interface GaSb/GaAs. Afin

d'identifier la provenance des défauts et les corriger, de nouvelles épitaxies de GaSb ont été réalisées à Grenoble en appliquant le même procédé sur un empilement GaAs/Si afin de comparer les résultats obtenus avec ceux de Santa Clara.

Le réacteur MOCVD à Grenoble fourni par Applied Materials est équipé des mêmes précurseurs que Santa Clara, TESb, TBAs, TMGa pour la croissance de GaAs et GaSb, en revanche les paramètres propres de l'équipement peuvent varier : à savoir le calibrage et la boucle d'auto-régulation de la température dépendent des pyromètres et du logiciel utilisé. Le procédé, testé sur des plaques Si 300 mm, a donné des résultats similaires en bord de plaque (Figure I-21).

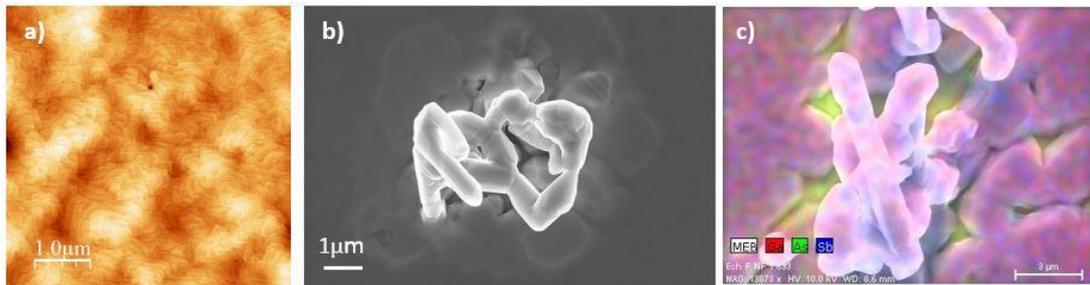


Figure I-21: Caractérisation d'une croissance de 200 nm de GaSb sur 420 nm de GaAs sur substrat Si 300mm en bord de plaque a) scan AFM de $5\mu\text{m}\times 5\mu\text{m}$ b) image MEB en vue plane c) image EDX

En effet la caractérisation AFM (Figure I-21a) révèle une rugosité de surface de 0,7 nm, soit inférieure à celle obtenue par l'équipe de Santa Clara pour des épaisseurs similaires. Les mêmes défauts de surface sont visibles sur les images MEB en vue plane (Figure I-21b) sans que la caractérisation en vue en coupe ne puisse en révéler l'origine. En revanche la caractérisation EDX révèle une forte présence d'arsenic au niveau des crevasses ouvertes par les défauts (Figure I-21c). La couche de GaSb a donc craqué sur l'intégralité de son épaisseur jusqu'au GaAs sous-jacent. Cette caractérisation met en évidence l'implication de la couche de nucléation du GaSb dans la formation de ces crevasses de surface. Ces défauts présentent également des largeurs de 4 à 6 μm , soit environ 10 μm moins larges que celles observées préalablement et une densité de 21800 cm^{-2} . Le même procédé de croissance, réalisé sur deux équipements différents, montrent une variation de la taille des défauts. Ces derniers sont donc liés aux paramètres propres de l'équipement, soit à la température effective au niveau du substrat et/ou à l'uniformité de la température/des flux entre le bord et le centre de la plaque. L'ensemble des caractérisations en bord de plaque semble impliquer la température de la couche de nucléation dans l'apparition des défauts de surface.

Les caractérisations du centre de la plaque ont, quant à elles, révélé un autre type de défauts de surface qui rugosifie la couche de GaSb jusqu'à une RMS de 10 nm (Figure I-22). Les caractérisations EDX montrent que ces défauts sont riches en gallium (Figure I-22d). Le ratio V/III de 0,75 avec le taux de décomposition des précurseurs pour une température donnée de 600°C de la couche à haute température semble donc à ajuster.

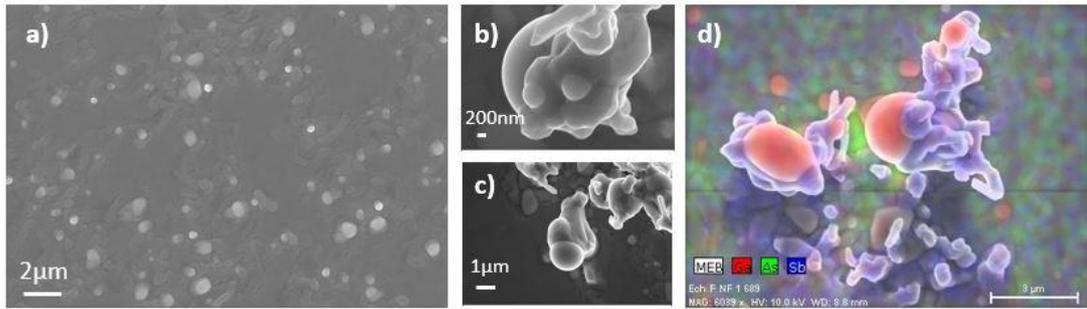


Figure I-22 : a) b) c) Caractérisation MEB en vue plane au centre de la plaque d) image EDX

Trois hypothèses sont posées suite à l'analyse de ces caractérisations :

- Implication de la couche de nucléation dans la génération des défauts
- Impact de la température de la couche de nucléation sur les défauts
- Déséquilibre du ratio V/III pendant la croissance de la couche à 600°C.

Pour valider les hypothèses mises en avant après les caractérisations du premier échantillon, trois échantillons ont été réalisés en décomposant chaque étape de la croissance du GaSb :

- Couche de nucléation (LT) (Figure I-23)
- Couche de nucléation + montée en température (Figure I-24)
- Couche de nucléation + montée en température + couche à haute température (HT) (Figure I-25)

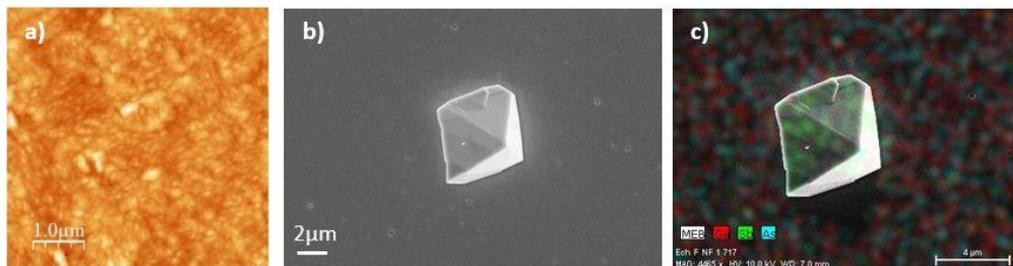


Figure I-23: a) Scan AFM 5μmX5μm de la couche de nucléation de GaSb b) Image MEB en vue plane c) image EDX

Le premier échantillon montre une couche de nucléation de GaSb d'une rugosité RMS de 2 nm en bord de plaque (Figure I-23a). Des cristaux d'antimoine de 4-6 μm sont visibles à la surface de la couche (Figure I-23b et c) avec une densité de 5900 cm⁻² au centre de la plaque et de 31842 cm⁻² en bord de plaque. Cette inhomogénéité peut être expliquée par un écart de température entre le centre et le bord de la plaque, qui induit une décomposition des précurseurs plus ou moins importante. Les dimensions des défauts en bord de plaques sont similaires à celles observées pour les défauts de surface après la croissance complète du GaSb. En revanche la densité des défauts de la couche de nucléation est plus élevée que la densité des défauts en surface d'une couche de GaSb complète. Les défauts de la couche de nucléation n'ont donc pas tous un impact sur la croissance des couches ultérieures.

Le second échantillon illustre la couche de nucléation suivie du dépôt pendant la montée en température pour atteindre 600°C. Ce dépôt induit une déplétion autour des cristaux d'antimoine et la formation de filaments (Figure I-24).

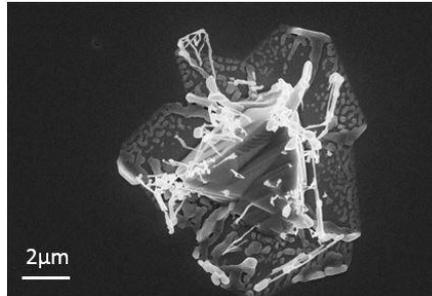


Figure I-24: Image MEB en vue plane de la croissance du GaSb pendant la montée en température autour d'un cristal d'antimoine

Enfin le troisième échantillon montre le résultat d'un empilement complet avec les deux types de défauts, au centre (Figure I-25a) et au bord (Figure I-25b). La densité des défauts est corrélée à la densité des cristaux d'antimoine pendant la croissance de la couche de nucléation dans le cas des défauts de bord, et en est indépendante dans le cas des défauts de centre. Ces caractérisations viennent confirmer que les défauts de bord apparaissent dès la couche de nucléation sous forme de cristaux d'antimoine. Les défauts de centre sont quant à eux générés au cours de la croissance de la couche à haute température par un déséquilibre du ratio V/III. Au vu des caractérisations de la couche de nucléation, les défauts observables au bord de la plaque pourraient également être présents en moindre densité au centre de la plaque mais peuvent être écartés par le déséquilibre du ratio V/III. Ce déséquilibre n'est quant à lui pas observé en bord de plaque à cause d'une inhomogénéité en température qui modifie la décomposition des précurseurs.

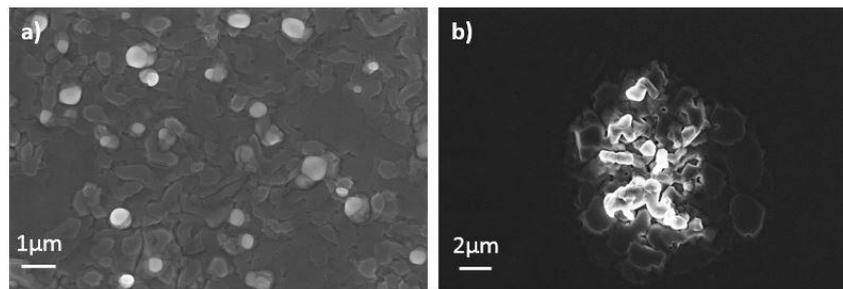


Figure I-25: Image MEB en vue plane des défauts de croissance d'une couche de GaSb/Si a) au centre d'une plaque 300mm b) au bord d'une plaque 300mm

Les caractérisations réalisées sur ces trois échantillons ont permis d'identifier les premiers points procédés à optimiser :

- Génération de défauts pendant la croissance avec la montée en température
- Excès d'antimoine pendant la croissance de la couche de nucléation
- Excès de gallium pendant la croissance de la couche à haute température.

Le ratio V/III doit donc être ajusté pour chacune des deux étapes de croissance, en vérifiant que la température de consigne utilisée est bien la température optimale. Ces ajustements seront réalisés au cours de la croissance directe de GaSb sur substrat silicium, soit sans l'utilisation d'une couche intermédiaire de GaAs.

1.2.2 GaSb sur silicium : Traitement de surface du Si

La transition vers une croissance directe de GaSb sur substrat silicium a nécessité l'optimisation du traitement de surface du silicium avant la croissance du GaSb afin d'éviter la formation de parois d'antiphase. Comme indiqué sur la Figure I-8, deux actions doivent être conjointement menées pour éviter la formation des parois d'antiphase :

- Restructuration de la surface de silicium en marches biatomiques au lieu de monoatomiques
- Amorce de croissance avec une mono couche constituée d'un même type d'atome.

Afin de restructurer la surface du silicium en marches biatomiques, le substrat est introduit dans la chambre de croissance et recuit à haute température sous atmosphère H_2 ¹⁰¹⁻¹⁰³. Suite à ce recuit, plusieurs expositions du silicium ont été testées, à la fois avec des éléments III et V : TMGa, TESb, TBAs.

La préexposition à base de TBAs s'est avérée le meilleur traitement de surface pour amorcer la croissance du GaSb, avec une rugosité RMS de 1,4 nm contre 8 nm sans préexposition ou avec préexposition TESb et TMGa pour des empilements complets : couche de nucléation et couche à haute température d'une épaisseur totale de 200 nm (Figure I-26).

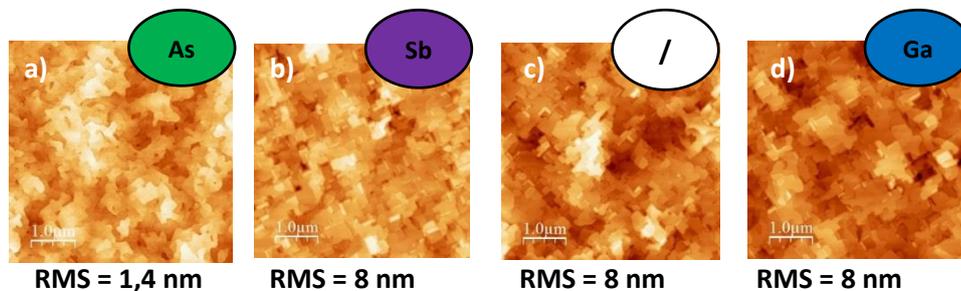


Figure I-26: Scans AFM 5 µm × 5 µm de 200 nm de GaSb épitaxié sur substrat (001)-Si après traitement de surface du Si avec a) TBAs b) TESb c) sans traitement d) TMGa

L'arsenic peut intervenir au niveau du silicium avec une contribution à la restructuration de surface. Il a récemment été montré^{104,105,106} que des préexpositions à l'arsenic permettaient d'obtenir des couches de GaP sur silicium sans parois d'antiphase. En effet les atomes d'hydrogène et les atomes d'arsenic participent tous les deux à la formation des marches biatomiques du silicium. Ces résultats peuvent expliquer l'influence du prétraitement TBAs sur la croissance du GaSb.

D'un point de vue environnemental, des études de contamination ont montré que les parois de la chambre de croissance étaient recouvertes d'arsenic malgré les nettoyages réalisés entre chaque croissance, induisant une présence d'arsenic dans la chambre de croissance qui a pu participer à sa meilleure adsorption à la surface du silicium.

1.2.3 Optimisation de la couche de nucléation du GaSb sur Si

Une fois le traitement de surface du silicium défini, le procédé testé sur couche de GaAs a été repris directement sur silicium, avec une première phase d'optimisation visant la couche de nucléation avec des tests sur les paramètres de croissance : Température, ratio V/III, épaisseur de la couche.

Dans un premier temps, le ratio V/III de la couche de nucléation a été optimisé, à une température constante T_0 , en réduisant progressivement le flux d'antimoine jusqu'à disparition des cristaux d'antimoine. En abaissant le ratio V/III de 0,3 à 0,17 par palier de 0,04 la densité des défauts, à taille constante, a chuté jusqu'à 0,6 cristaux/mm² pour un ratio de 0,25. Au-delà, les défauts ont rétréci jusqu'à annihilation pour une valeur du ratio V/III de 0,17 (Figure I-27). La diminution du flux d'antimoine permet de réduire l'excès d'antimoine responsable de la génération des cristaux, observés précédemment au cours de la croissance de la couche de nucléation (Figure I-23).

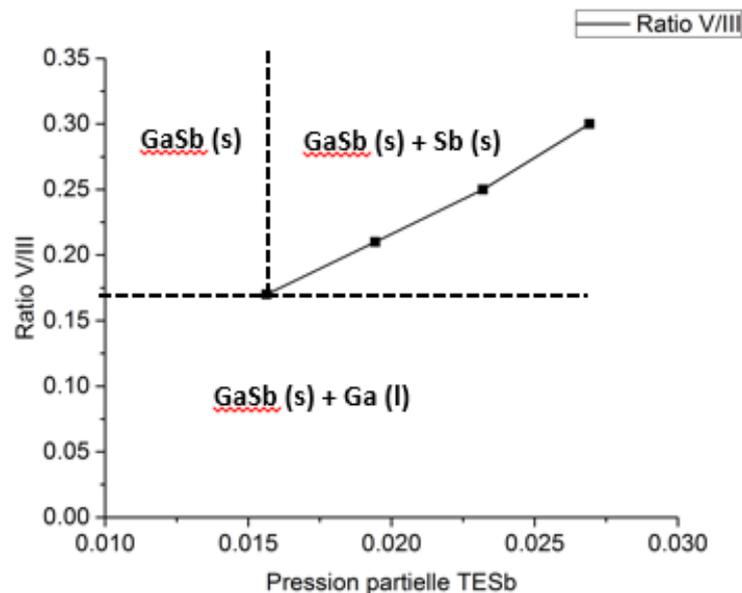


Figure I-27: Graphique des espèces solides en présence au cours d'une croissance MOCVD à T_0 avec différents ratio V/III et pression partielle de TESb

La diminution du flux d'antimoine entraîne une rugosification de la couche de nucléation (Figure I-28), qui peut être expliquée par l'effet surfactant et lissant de

l'antimoine. Pour supprimer les défauts de surface tout en maintenant une faible rugosité de la couche de nucléation le ratio V/III optimal a été fixé à 0,17.

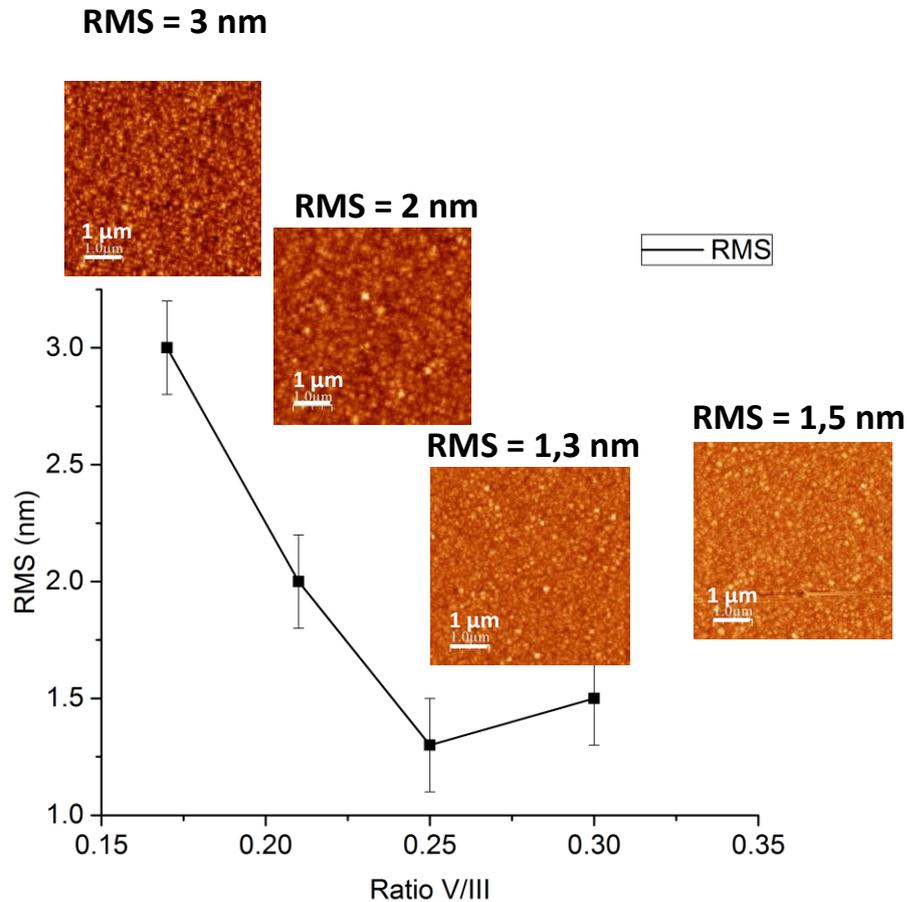


Figure I-28 : Graphique de la rugosité de surface RMS d'une couche de nucléation GaSb sur Si de 25 nm à T_0 °C en fonction du ratio V/III

Une fois le ratio V/III ajusté, une étude en température entre 350°C-450°C a été réalisée pour tenter de rattraper la rugosification de la couche induite par la baisse du flux d'antimoine. Un premier jeu d'échantillons a été réalisé pour établir les vitesses de croissance du GaSb pour ces températures.

Sur la base de ces vitesses, un second ensemble d'échantillons a ensuite été réalisé avec des épaisseurs équivalentes de GaSb.

Les caractérisations AFM de ce second jeu d'échantillons révèlent que l'augmentation de la température de croissance induit une augmentation de la rugosité RMS de surface de 1,6 nm à 7,1 nm (Figure I-29).

Si on définit T_0 comme la température de croissance de la couche de nucléation testée préalablement, les croissances les moins rugueuses sont obtenues pour T_0-30 °C. Etant dans un mode de croissance cinétiquement limité, les vitesses de croissance chutent avec la température de croissance à cause d'une décomposition incomplète des précurseurs. La

croissance de la couche de nucléation à faible température permet de réduire la rugosité de surface en limitant la mobilité des espèces en surface. La variation en température induit également un excès de gallium, uniquement au centre de la plaque, pour des températures de l'ordre de T_0 .

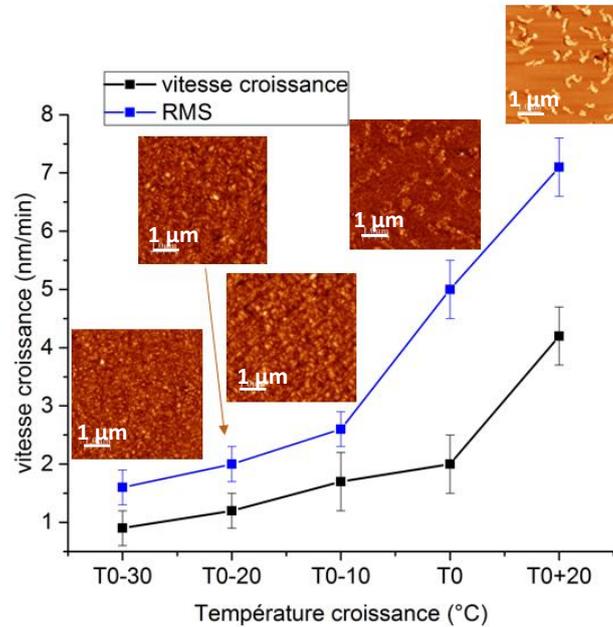


Figure I-29: Graphique de la vitesse de croissance et de la rugosité de surface d'une couche de 25 nm de GaSb sur Si en fonction de la température de croissance, Scans AFM de 5µmX5µm

Pour des pressions partielles de TESb et un ratio V/III identiques, mais à une température légèrement plus élevée que T_0 , une phase liquide du gallium apparaît en plus de la phase solide du GaSb au centre de la plaque pour un ratio V/III de 0,17 (Figure I-27). La différence de températures entre le centre et le bord de la plaque, estimé à environ 10°C, suffit à induire une différence de décomposition du TMGa responsable de l'apparition de gouttes de gallium.

La température optimale de croissance est donc fixée à $T_0-30^\circ\text{C}$. En effet pour des températures inférieures, la limite de décomposition du précurseurs TMGa serait atteinte, ces températures n'ont donc pas été explorées.

Après l'optimisation du ratio V/III et de la température de croissance de la couche de nucléation de GaSb, une étude portant sur l'impact de l'épaisseur de la couche de nucléation a été réalisée. Un ensemble d'échantillons a été réalisé à $T_0-30^\circ\text{C}$ avec un ratio V/III de 0,17 et d'une épaisseur comprise entre 5 et 45 nm.

Sur ces couches de nucléation de différentes épaisseurs, la même couche de GaSb de 450 nm à haute température a été épitaxiée. Les échantillons ont été réalisés avec la couche de GaSb à haute température optimisée.

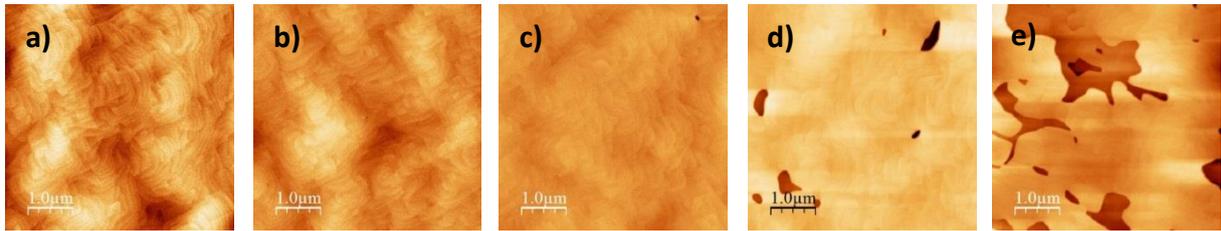


Figure I-30: Scans AFM $5\mu\text{m}\times 5\mu\text{m}$ d'une couche totale de 450-500 nm de GaSb avec une couche de nucléation d'une épaisseur de a) 5 nm b) 15 nm c) 25 nm d) 35 nm e) 45 nm

Après restructuration de la surface du substrat de silicium en marches biatomiques, quelques îlots monoatomiques résiduels demeurent. Ces îlots génèrent des parois d'antiphase qui peuvent se rencontrer et s'annihiler dans les premières centaines de nanomètres de GaSb épitaxiées. C'est le cas pour les échantillons réalisés avec des épaisseurs de couche de nucléation comprises entre 5 et 25 nm (Figure I-30a,b et c). L'épaisseur de la couche de nucléation a donc un impact direct sur la propagation des parois d'antiphase dans la couche de GaSb à haute température.

A la verticale d'une paroi d'antiphase une légère déplétion apparaît en surface, qui permet de la caractériser par microscopie à force atomique. Des parois d'antiphase émergentes sont visibles sur les images AFM des échantillons réalisés avec des couches de nucléations épaisses, de 35 ou 45 nm (Figure I-30d et e), la densité de parois d'antiphase étant croissante avec l'épaisseur de la couche de nucléation. L'apparition des parois d'antiphase en surface s'accompagne d'une augmentation de la rugosité de surface, qui passe de 0,6 nm pour les échantillons sur couche de nucléation mince (Figure I-30a,b et c) à 1,1 nm puis 2,4 nm pour des couches de nucléation épaisses (Figure I-30d et e). Nous avons donc expérimentalement montré que les couches de nucléation fines semblent favoriser un changement de direction cristallographique des parois d'antiphase, qui augmente leur taux d'annihilation.

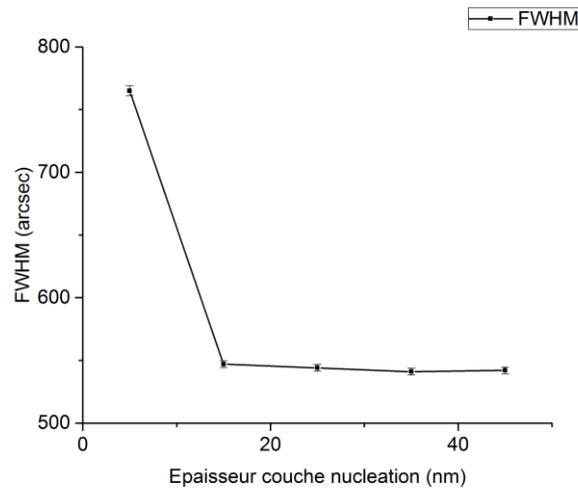


Figure I-31: Largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic de diffraction aux rayons X du GaSb(004) pour des couches de 450-500 nm de GaSb avec différentes épaisseurs de couche de nucléation à $T_0-30^\circ\text{C}$

En revanche les caractérisations aux rayons X des couches en configuration ω -scans révèlent une très nette augmentation de la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction (004) du GaSb pour des couches de nucléation de 5 nm. La FWHM est en effet constante autour d'une valeur de 545 arcsec indépendamment de l'épaisseur de la couche de nucléation avant de monter à 765 arcsec pour une couche de nucléation de 5 nm. Cette augmentation est significative et dénote d'une baisse de la qualité cristalline du GaSb à haute température. En dessous d'une valeur critique, la couche de nucléation n'assure plus son rôle et les défauts jusqu'alors contenus dans la couche de nucléation se propagent dans la couche à plus haute température.

Au vu des caractérisations AFM et de diffraction aux rayons X, une couche de nucléation de 15 nm semble la plus adaptée pour favoriser la croissance d'un GaSb à haute température sans parois d'antiphase émergentes et avec une qualité cristalline satisfaisante.

Avant optimisation, la couche de nucléation développée sur GaAs était réalisée à T_0 avec un ratio V/III de 0,37 et une épaisseur de 25 nm. Sur silicium cette couche de nucléation a été optimisée à $T_0-30^\circ\text{C}$ avec un ratio V/III de 0,17, une vitesse de croissance de 1 nm/min et une épaisseur de 15 nm, permettant d'accéder à des couches de 450-500 nm de GaSb avec une FWHM de 545 arcsec et une rugosité de 0,6 nm, sans défauts de surface.

1.2.4 Optimisation de la couche à haute température du GaSb sur Si

La couche de GaSb épitaxiée à haute température a quant à elle suivi le même schéma d'optimisation que la couche de nucléation avec une première approche centrée sur l'ajustement du ratio V/III, puis des températures de croissance.

Afin de contrebalancer l'excès de gallium identifié pendant la croissance à haute température au centre de la plaque 300 mm (Figure I-25a), le ratio V/III a été testé à la hausse

à partir de la valeur référence d'une croissance de GaSb sur GaAs d'une valeur de 0,67. Pour des ratios V/III supérieurs à 0,88 un excès d'antimoine apparait sous la forme de défauts très facettés (Figure I-32). L'augmentation du TESb introduit dans la chambre de croissance induit donc une rugosification de la couche, contraire à l'effet lissant qui avait été observé en augmentant le TESb pour la croissance de la couche de nucléation.

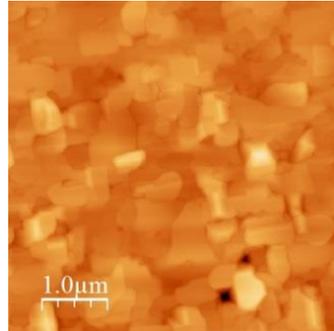


Figure I-32: Image AFM d'une couche de 200 nm de GaSb avec un ratio V/III de 1,01

En faisant varier le ratio V/III de 0,84 à 1,01 la rugosité de surface d'une couche de GaSb de 200 nm va augmenter d'un facteur dix. La fenêtre est réduite pour n'induire ni un excès de gallium, ni un excès d'antimoine (Figure I-33).

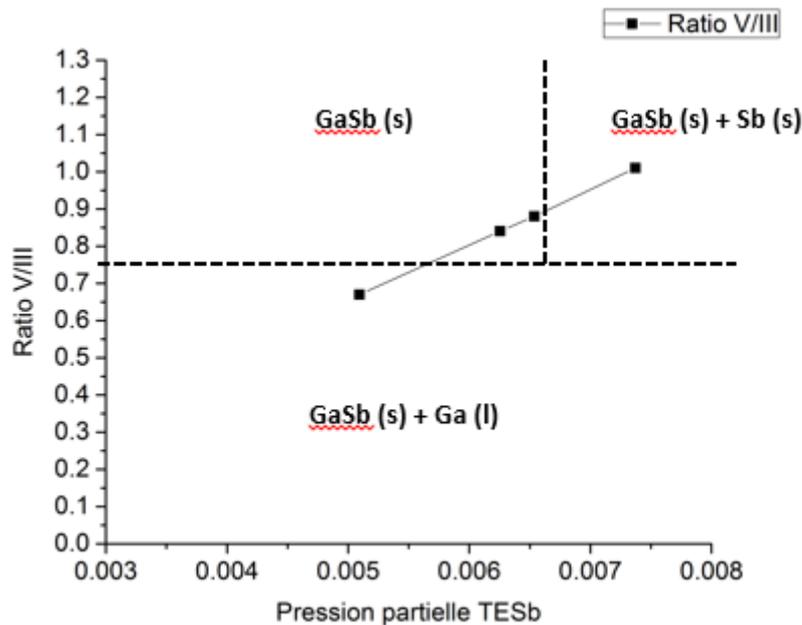


Figure I-33: Graphique des espèces solides en présence au cours d'une croissance MOCVD à 600°C avec différents ratios V/III et pressions partielles de TESb

Afin d'assurer une faible rugosité de surface sans excès de gallium ou d'antimoine, le ratio V/III sera fixé à 0,88.

Sur une gamme de température [580°C ; 630°C] plusieurs échantillons ont été réalisés sur une couche de nucléation non optimisée, avec un ratio V/III de 0,88.

En mesurant par ellipsométrie les épaisseurs de GaSb au centre et au bord de la plaque il est possible de déduire l'emplacement de la gaussienne de décomposition des précurseurs. Elle se situe idéalement à mi-rayon du substrat afin de conserver des épaisseurs homogènes entre le centre et le bord de la plaque. La distribution des précurseurs sur l'ensemble de la plaque 300 mm varie avec la température de croissance. Pour des températures de l'ordre de 630°C, la couche de GaSb est plus épaisse en bord de plaque, la gaussienne s'est donc déplacée vers le bord, à l'inverse pour des températures proches de 580°C le dépôt est plus important au centre de la plaque, la gaussienne s'est donc déplacée vers le cœur (Figure I-34).

De ce fait, les vitesses de croissance au centre de la plaque diminuent lorsque la température augmente, alors que la tendance inverse est constatée pour les vitesses de croissance en bord de plaque (Figure I-35).

On observe une inversion vers 610-620°C, où les vitesses de croissance au centre deviennent inférieures aux vitesses de croissance en bord de plaque. Cette inversion correspond également à une différence en épaisseur bord-centre quasi nulle. A 610-620°C, les épaisseurs de GaSb centre-bord sont homogènes.

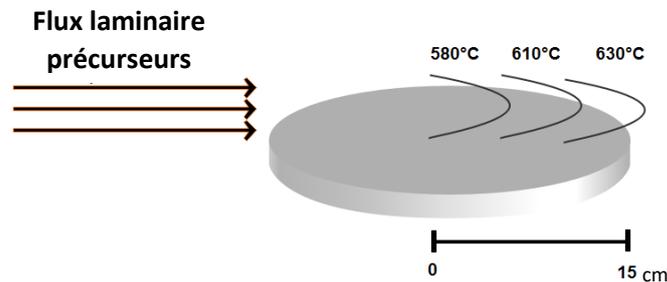


Figure I-34: Schéma représentant une plaque 300mm dans un réacteur MOCVD horizontal avec la distribution des précurseurs sur la plaque en fonction de la température

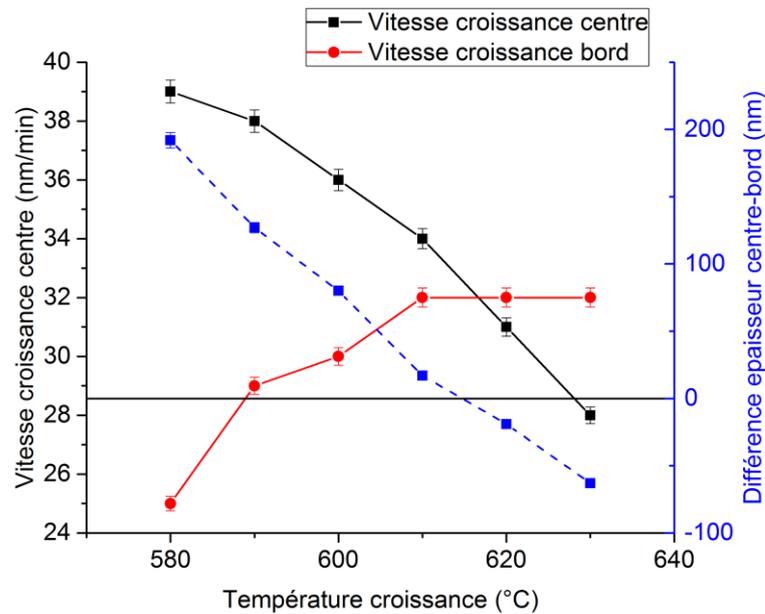


Figure I-35: Graphique de la vitesse de croissance du GaSb à haute température au centre et au bord de la plaque 300mm et différence d'épaisseur bord-centre en fonction de la température de croissance.

Une étude par diffraction aux rayons X en configuration ω -scans montre une FWHM quasi constante de 500-550 arcsec indépendamment de la température de croissance sur la gamme [580 ; 610]. Cette valeur augmente significativement lorsque la température de croissance dépasse les 620°C jusqu'à atteindre 750 arcsec pour 630°C.

Cette perte de qualité cristalline s'accompagne d'une baisse de la vitesse de croissance moyenne. Pour des températures trop élevées, on observe une désorption des atomes après décomposition des précurseurs, entraînant une dégradation de la structure cristalline. La rugosité de surface qualifiée par microscopie à force atomique décroît quant à elle avec la hausse en température et passe le seuil des 1 nm pour les températures de 600°C et au-delà.

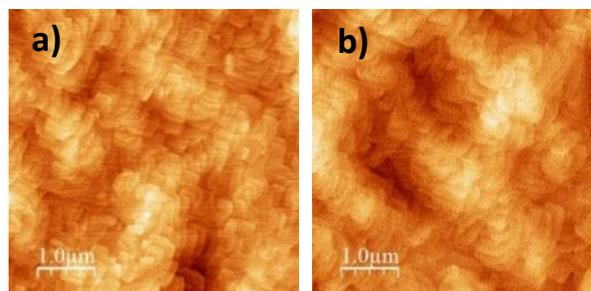


Figure I-36: Scans AFM 5 μm X 5 μm de 400-450 nm de GaSb épitaxié à 630°C avec une rugosité a) de 0,5 nm au centre de la plaque 300 mm et b) de 0,6 nm au bord de la plaque 300 mm

Il est à la fois nécessaire de travailler à haute température pour conserver cette rugosité sub-nanométrique tout en préservant la qualité cristalline et l'uniformité centre-bord. La température de 620°C semble répondre à ces trois critères de sélection.

La couche à haute température présente les meilleures caractéristiques en termes de rugosité et de FWHM pour une température de 620°C avec un ratio V/III de 0,88 et une vitesse de croissance d'environ 30 nm/min.

1.2.5 Process optimisé

	Epaisseur	Vitesse croissance	Ratio V/III	Température	Pression
Pré-traitement TBAs	monocouche			T0 – 30°C T0 = [350;450]	
Couche nucléation	15 nm	1 nm/min	0,17	T0 – 30°C T0 = [350;450]	200 Torr
Couche haute température		30 nm/min	0,88	620°C	20 Torr

Tableau 3: Tableau récapitulatif du procédé de croissance optimisée de GaSb sur substrat (001)-Si

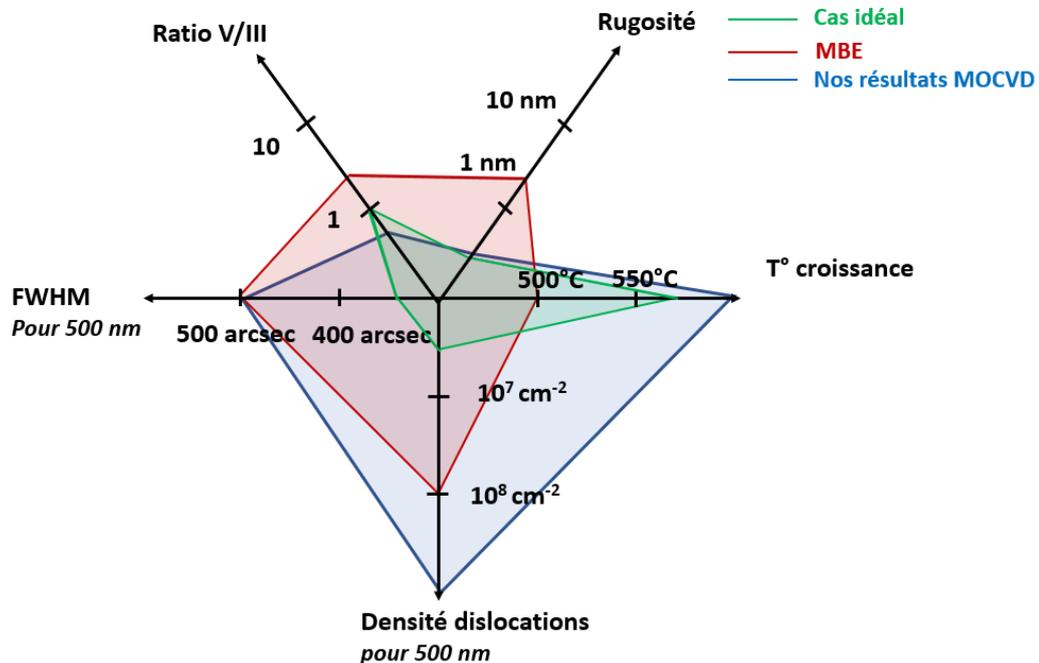


Figure 1-37: Facteurs de mérite illustrant les caractéristiques de notre procédé MOCVD en comparaison des procédés MBE notamment avec les résultats de l'équipe de J.B Rodriguez⁸⁸

Nous allons dresser un bref bilan des caractéristiques de couches GaSb épitaxiées par MOCVD, comparées à un cas idéal et aux cas de croissances par MBE. La Figure I-37 illustre que nos résultats en termes de rugosité de surface sont proches d'un cas de croissance idéale et bien en deçà des résultats obtenus en MBE. La largeur à mi-hauteur du pic de diffraction (004)GaSb présente une valeur égale à celle obtenue au cours de croissances MBE. En revanche les valeurs mesurées de dislocations divergent d'un facteur dix. Cette différence peut provenir de la méthode d'extraction de la densité de dislocations : extraction par mesure de diffraction aux rayons X avec le modèle de Gay et al. ou le modèle de Williamson et al., caractérisation TEM en vue plane ou en vue de profil, révélation chimique.... En conclusion le procédé par MOCVD que nous avons développé permet d'accéder à des couches de GaSb avec une rugosité sub-nanométrique et une qualité cristalline égale à celle d'une couche GaSb épitaxiée par MBE. La densité de dislocations est toutefois élevée et fera l'objet d'une optimisation dans le chapitre II.

Une fois l'intégralité du procédé de dépôt optimisé (Tableau 3), des échantillons ont été réalisés avec différentes épaisseurs de la couche à haute température pour établir nos nouveaux points de références sur silicium.

Des épaisseurs de la couche à haute température de 80 nm, 235 nm, 485 nm et 880 nm ont été réalisées, pour des épaisseurs totales de GaSb de 100 nm, 250 nm, 500 nm et 900 nm.

La rugosité RMS de ces échantillons décroît avec l'épaisseur de la couche de GaSb, jusqu'à atteindre une rugosité minimum de 0,4 nm pour 900 nm de GaSb (Figure I-38).

Des parois d'antiphase sont visibles sur les scans AFM pour des épaisseurs de 100 nm, et sont absentes sur les scans 250 nm, 500 nm et 900 nm. Les parois d'antiphase résiduelles générées malgré le traitement de surface du silicium rebouclent donc dans les premières centaines de nanomètres de la couche.

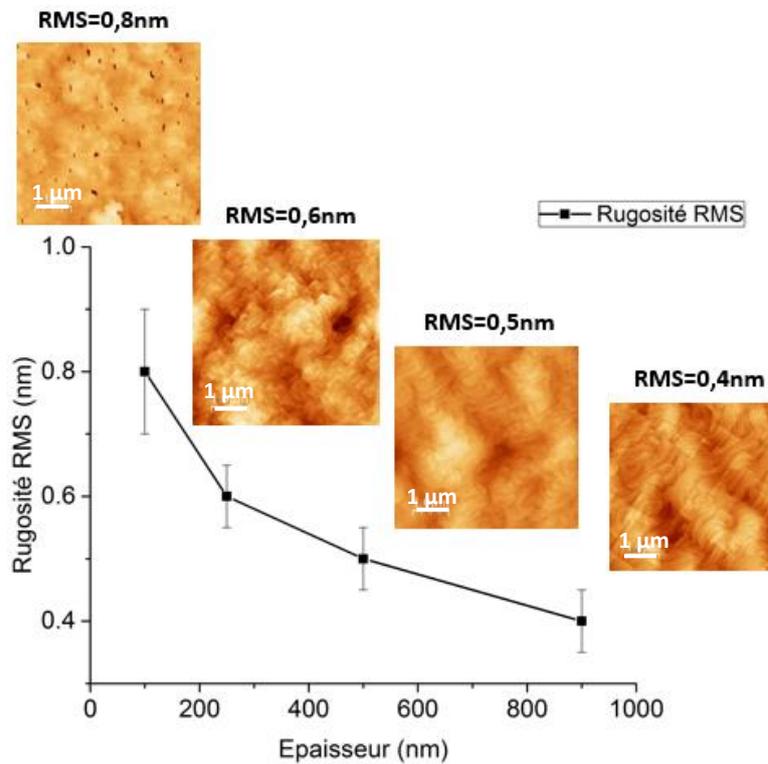


Figure I-38: Courbe représentant la rugosité de surface en fonction de l'épaisseur de la couche de GaSb

I.2.6 Etude de la qualité cristalline, des contraintes et des défauts dans les couches de GaSb

Dans cette partie nous nous intéresserons à la caractérisation de la qualité cristalline des couches de GaSb et particulièrement à la densité de défauts en comparant les valeurs de densité obtenues avec différentes techniques de caractérisation. Des mesures de relaxation des couches de GaSb seront également menées par diffraction de rayons X. Le but est de comprendre la différence d'un facteur dix entre nos densités de dislocations et celles mesurées pour des épitaxies en MBE, avec une FWHM équivalente.

Une étude de diffraction par rayons X a été réalisée en configuration ω -scans sur l'ensemble des échantillons, puis en configuration ω - 2θ et en cartographie de l'espace réciproque sur l'échantillon de 250 nm d'épaisseur.

La première étude permet d'accéder à la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction (004) du GaSb et ainsi de qualifier la qualité cristalline générale des couches de GaSb pour une épaisseur donnée (Figure I-39). La seconde étude donne accès aux valeurs de contrainte et de paramètre de maille de la couche en utilisant le pic de diffraction asymétrique (224) du GaSb. Enfin la cartographie de l'espace réciproque permet de dissocier les contraintes et paramètres de maille selon l'axe de croissance et dans le plan.

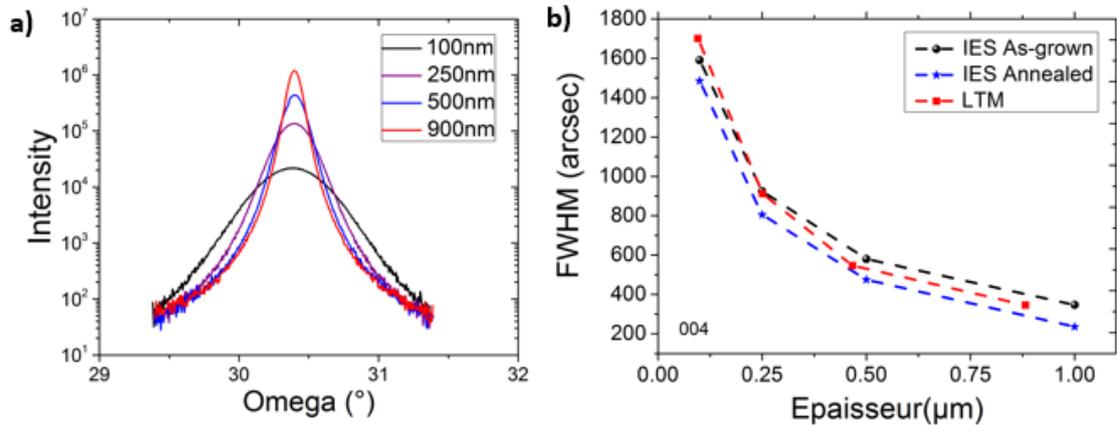


Figure I-39: a) ω -scans du pic de diffraction (004)GaSb avec différentes épaisseurs de couche (LTM) b) Largeur à mi-hauteur du pic de diffraction (004)GaSb en fonction de l'épaisseur de la couche (IES en bleu et noir, LTM en rouge)

La Figure I-39a montre un pic de diffraction du GaSb centrée autour de la valeur 30,4°. La valeur théorique de l'angle du rayon diffracté peut être déduite à partir de la loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$$

Avec θ l'angle d'incidence des rayons X par rapport à la surface, d_{hkl} la distance inter-réticulaire, λ la longueur d'onde des rayons X et n l'ordre de diffraction.

Pour une longueur d'onde donnée $\lambda_{Cu} = 1,541 \text{ \AA}$ et en prenant $d_{hkl} = a_{GaSb} = 6,095 \text{ \AA}$, on en déduit :

$$\theta_{th} = \arcsin\left(\frac{2\lambda}{a}\right) = 0,5301 \text{ rad} = 30,37^\circ$$

La valeur théorique et la valeur expérimentale de l'angle du rayon diffracté concordent.

La variation de la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction en fonction de l'épaisseur de la couche de GaSb est également vérifiée. L'étalement du pic de diffraction est quant à lui lié à la présence de défauts structuraux dans la couche de GaSb. La densité de dislocations parmi ces défauts est extraite en suivant la formule de Gay et al.¹¹⁸, modifiée par Dunn et Koch¹¹⁹ en 1957:

$$p = \frac{FWHM^2}{(2\pi \ln 2)b^2}$$

Avec b le vecteur de Burgers des dislocations et FWHM la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction du GaSb.

Ici nous nous intéresserons aux dislocations avec un vecteur de Burgers selon une des diagonales de la face de la maille cubique.

Dans ce cas le vecteur de Burgers b vaut :

$$b = \frac{\sqrt{2}}{2} a$$

Avec a le paramètre de maille du GaSb. Les valeurs de densité de dislocations extraites des mesures de diffraction aux rayons X sont référencées dans le Tableau 4.

Epaisseur couche GaSb	FWHM	Densité de dislocations
<i>nm</i>	<i>arcsec</i>	<i>cm⁻²</i>
100	1700	$7,92 \times 10^9$
250	910	$2,40 \times 10^9$
500	550	$8,37 \times 10^8$
900	350	$3,58 \times 10^8$

Tableau 4: Valeur de densité de dislocations extraites des mesures de diffraction de rayons X

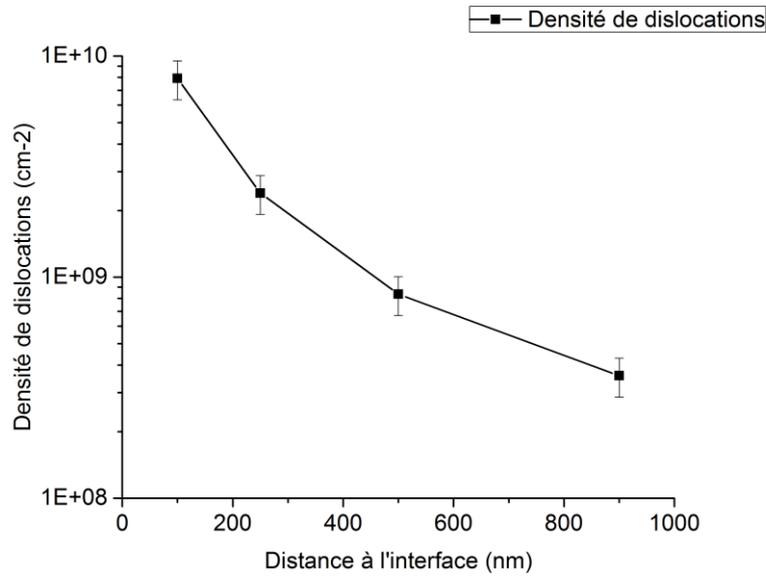


Figure I-40: Courbe de la densité de dislocations dans une couche de GaSb épitaxiée sur Si en fonction de la distance à l'interface. Valeurs extraites des mesures par diffraction de rayons X

Le calcul de contrainte basé sur les mesures XRD des raies symétrique (004) et asymétrique (224) du GaSb en configuration ω -2 θ montre une relaxation complète (101,3%) d'une couche de 250 nm de GaSb (Figure I-41).

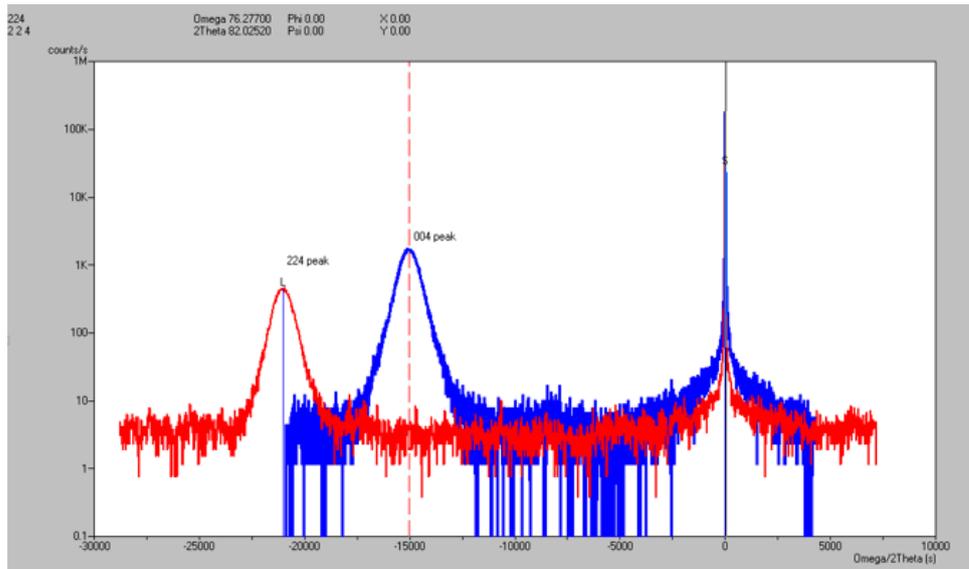


Figure I-41: Scan XRD en configuration ω - 2θ d'une couche de 250 nm de GaSb épitaxiée sur (001)-Si

La différence de paramètre de maille a donc été complètement relaxée sur une épaisseur de 250 nm. La contrainte a même évolué vers une légère contrainte en tension de 1,3%. Cette contrainte résiduelle peut être liée à la différence de coefficient thermique entre le GaSb et le silicium. Pour mieux comprendre la relaxation des contraintes, une cartographie de l'espace réciproque du même échantillon de 250 nm de GaSb épitaxiée sur (001)-Si a été réalisée selon la raie symétrique (004) et la raie asymétrique (224) (Figure I-42).

Q_x et Q_y représentent les coordonnées du vecteur de l'onde diffracté Q dans le réseau réciproque.

La Figure I-42a montre la cartographie de l'espace réciproque de la raie symétrique 004 avec un pic de diffraction du silicium et du GaSb alignés selon l'axe Q_y , la couche de GaSb n'est donc pas tiltée par rapport au substrat silicium. L'étalement du pic du GaSb selon l'axe Q_y peut être corrélé avec la présence de défauts dans la couche.

Sur la Figure I-42b, le pic du GaSb de la raie (224) est aligné avec la ligne de relaxation, $R=1$. La couche est donc complètement relaxée. Ce résultat vient confirmer les premières analyses effectuées par les mesures ω - 2θ . La cartographie de l'espace réciproque de la raie asymétrique (224) du GaSb permet d'extraire les valeurs de paramètre de maille du GaSb selon l'axe de croissance a_{\perp} et dans le plan a_{\parallel} . Ces dernières sont respectivement évaluées à 6,11 Å et 6,09 Å.

A la température de croissance du GaSb à haute température, la différence de paramètre de maille entre le GaSb et le Si est de 12,57%. Au cours de la descente en température jusqu'à température ambiante, le GaSb se contracte avec une amplitude de 0,03 Å alors que le silicium ne varie que sur une amplitude de 0,009 Å. Cette différence va générer de nouvelles contraintes, équivalentes à la différence entre le désaccord de paramètre de maille à température ambiante et à température de croissance du GaSb. Cet

Epitaxie par MOCVD de GaSb sur substrat silicium nominal 300 mm

écart s'élève à 0,34%. La dilatation résiduelle de 0,3% dans le plan peut être attribuée à la différence de coefficient thermique entre le GaSb et le silicium.

La Figure I-42c est un zoom sur la tache de diffraction du GaSb de la Figure I-42b. Sa forme ellipsoïdale est due à la présence de défauts et/ou de mosaïcité dans la couche de GaSb.

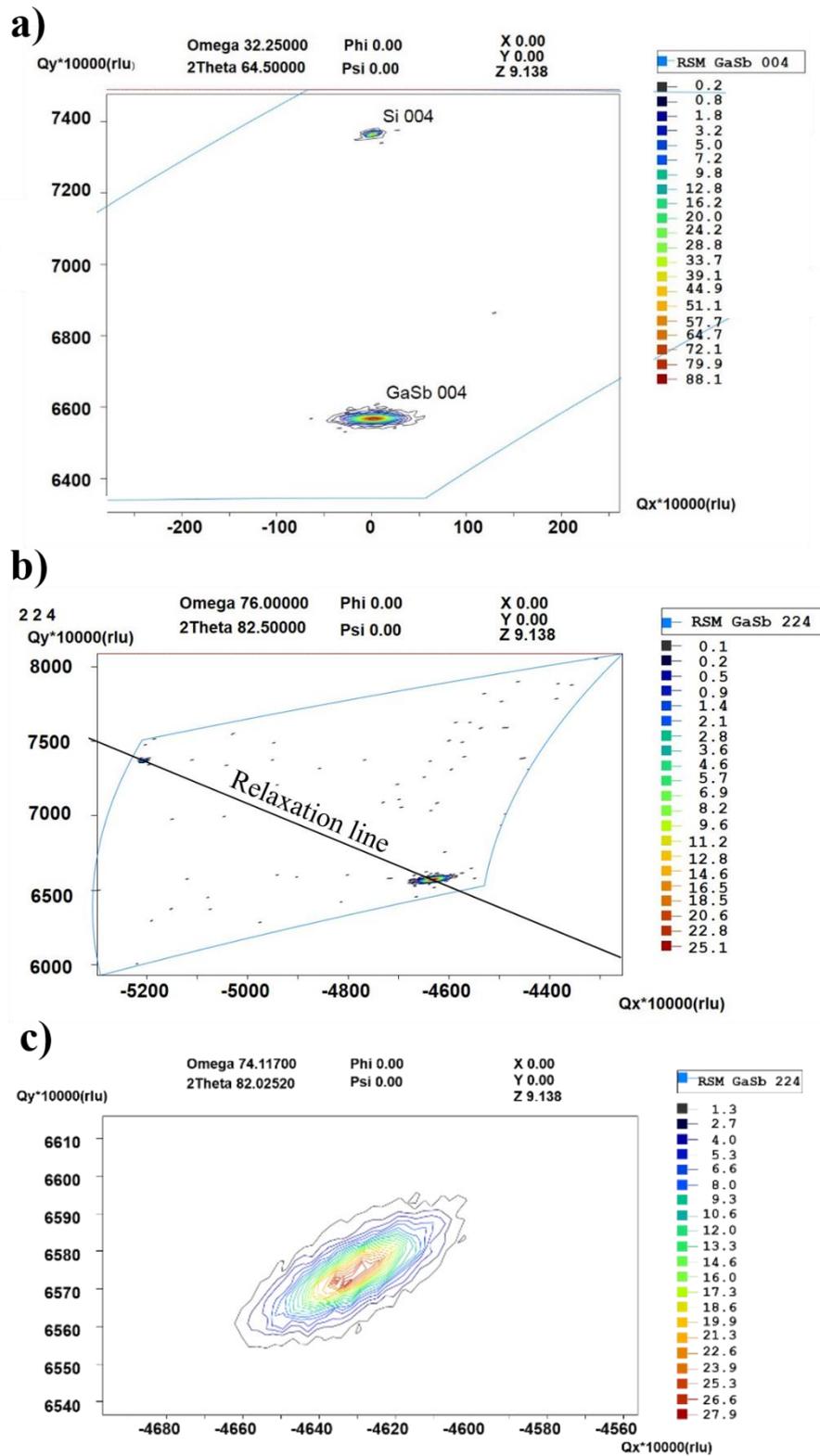


Figure I-42: Cartographie de l'espace réciproque d'une couche de 250 nm de GaSb épitaxiée sur (001)-Si selon la raie symétrique (004) et la raie asymétrique (224)

Afin de venir confirmer les valeurs de densité de dislocations extraites des caractérisations par rayons X, des lames de GaSb sur (001)-Si ont été amincies sur le Fib-STEM pour une observation au STEM et au TEM en vue plane et vue en coupe.

Une fois l'échantillon de 1 cm X 1 cm chargé sur le Fib-STEM, deux types de prélèvement ont été effectués :

Le prélèvement d'une lame de 30 μm de long et 2 μm de large pour une caractérisation en vue en coupe (Figure I-43gauche)

Le prélèvement d'un bloc de 30 μm par 30 μm pour une caractérisation en vue plane (Figure I-43droite)

Une fois la lame ou le bloc prélevé, il est amené sur une grille comportant quatre doigts, chaque doigt étant un support pour venir coller le morceau prélevé. Une fois fixé sur un doigt, la lame ou le bloc est aminci sous faisceau d'ions Ga. La lame sera idéalement amincie d'une largeur de 2 μm à une centaine de nanomètres pour permettre l'observation STEM en transmission.

L'amincissement de lames comportant du GaSb est très délicat et a dû faire l'objet d'une optimisation. En effet si le procédé de prélèvement de la lame mince n'est pas modifié, la procédure pour amincir la lame a dû être ajustée pour limiter l'altération de la structure cristalline sous faisceau d'ions gallium.

Il est apparu qu'à forte énergie, un eutectique se formait sur la couche de GaSb, avec la création de gouttes d'antimoine. Ces gouttes migrent sur l'ensemble de la couche de GaSb et s'arrêtent à l'interface GaSb/Si en laissant derrière elles des traînées d'antimoine. Cet eutectique apparaît dès l'interruption de la gravure, avec un temps de latence allant de quelques secondes à quelques dizaines de secondes. A proximité de la zone non amincie, dont le volume est plus important pour évacuer la chaleur, l'eutectique est moins dense ou n'apparaît pas. Nous expliquons donc l'apparition de cet eutectique par la montée en température dans la lame mince induite par le bombardement d'ions Ga. L'apparition de cet eutectique peut aussi être induite par l'amorphisation sur quelques nanomètres du GaSb par le faisceau d'ions Ga. En réduisant l'énergie des ions Ga, la profondeur d'amorphisation est diminuée de même que la quantité d'énergie et donc la chaleur apportée à la lame. Une fois apparues, il est très difficile de faire disparaître les gouttes d'antimoine. La diminution de l'énergie doit donc se faire avant la génération des gouttes d'antimoine, soit pour des épaisseurs de lame de 250 nm. Pour continuer l'amincissement, l'énergie sera progressivement diminuée de 30 kV à 8 kV, 5 kV et 2 kV, entraînant une chute de la vitesse de gravure. Bien que le procédé soit ainsi allongé d'une heure, il permet de limiter la dégradation de la surface de la lame.

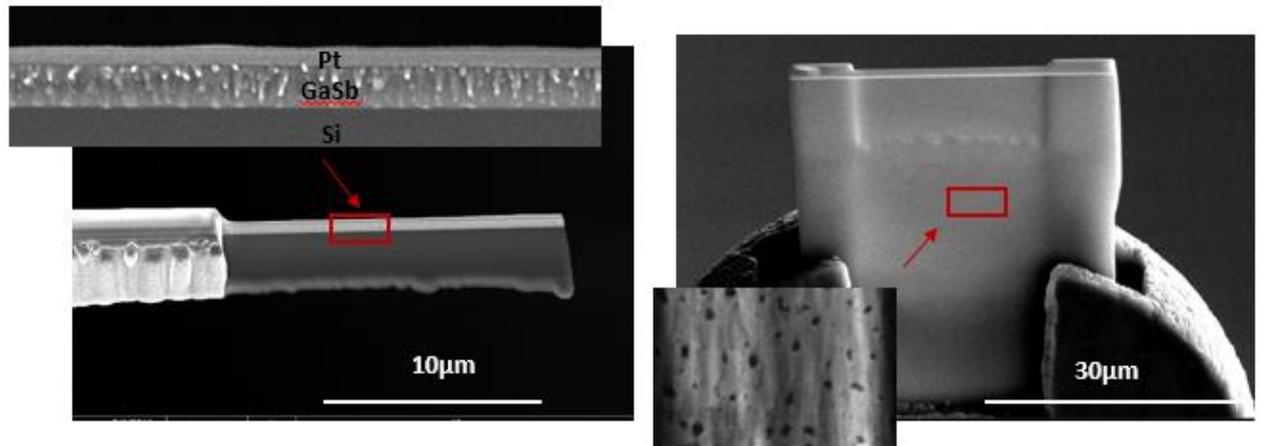


Figure I-43: Lames amincies au Fib-STEM, à gauche pour une image en vue en coupe, à droite pour une image en vue plane. Encadrés sur l'apparition de défauts au cours de l'amincissement

En suivant cette procédure optimisée, des lames ont pu être réalisées pour l'observation en vue en coupe et en vue plane. Les caractérisations en vue plane ont été effectuées sur deux échantillons : l'un de 250 nm de GaSb sur Si, l'autre de 900 nm de GaSb sur Si.

Il a été possible de mesurer avec précision la densité de dislocations émergentes en comptant le nombre de dislocations présentes en surface sur une zone de $3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$. Le spot d'observation étant réduit, il est nécessaire de caractériser plusieurs zones sur la lame et de moyenner les valeurs obtenues. Nous avons donc effectué 6 mesures sur des zones différentes. Les dislocations émergentes sont des dislocations avec une composante vis, mais il peut s'agir de dislocations mixtes. Pour confirmer qu'il s'agit de dislocations 60° , il faudrait mesurer la hauteur de la marche induite en surface. Les densités de dislocations émergentes mesurées s'élèvent à $8 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ pour 250 nm de GaSb (Figure I-44b) et $8 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ pour 900 nm (Figure I-44a). Ces valeurs sont légèrement plus élevées que celles extraites des caractérisations par diffraction aux rayons X (Figure I-45). L'absence de fautes d'empilement en surface est également notable. En effet, ces défauts, très reconnaissables, génèrent une topologie de surface sous forme de trapèze. Les surfaces des couches GaSb pour 250 nm et 900 nm en sont dépourvues.

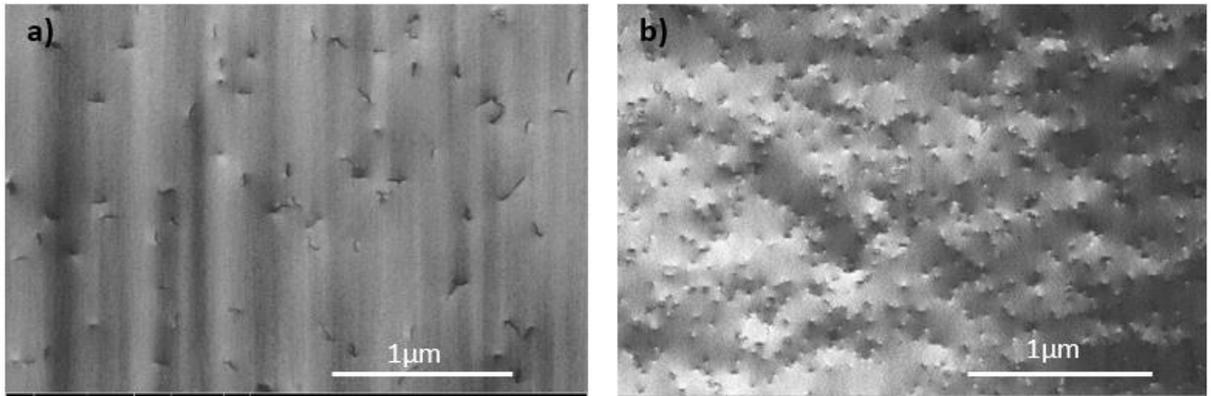


Figure I-44: Vue plane en STEM d'une couche de GaSb sur Si d'une épaisseur de a) 900 nm b) 250 nm

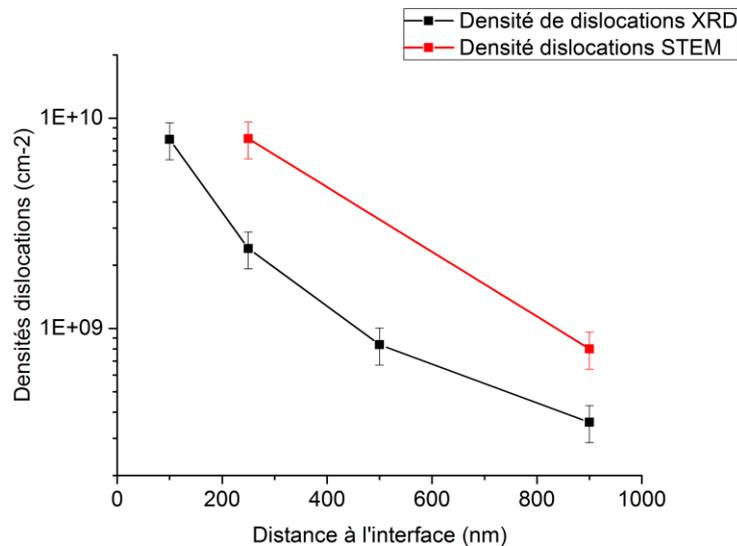


Figure I-45: Figure 29 en superposant des points de densité de dislocations extraites de mesure STEM en vue plane.

La quantification de la densité de dislocations par XRD ou par imagerie électronique donne accès à des densités qui divergent d'un facteur dix. Nous avons essayé de comprendre cette différence par la nature des observations. La technique d'extraction par XRD repose sur les mesures de diffraction réalisées sur le pic symétrique (004) du GaSb, et de ce fait ne considère que des défauts dans les plans perpendiculaires à cette direction. Cette restriction peut expliquer les valeurs de densité de dislocations inférieures à celles mesurées par TEM. De plus la zone sondée par les mesures de rayons X s'étend sur un millimètre et donne donc accès à une valeur moyenne des défauts, sans pouvoir en distinguer la nature. A l'inverse, la caractérisation par image électronique permet l'observation directe mais locale des défauts. Les mesures par imagerie électronique sont donc plus fiables pour accéder à des densités réelles de dislocations. Les mesures par XRD permettent quant à elle d'accéder à une évaluation de la densité de défauts, sachant que des mesures selon plusieurs pics de diffraction seraient nécessaires pour prendre en compte tous les défauts.

Nous avons utilisé des caractérisations par HAADF-STEM en vue en coupe sur une lame amincie en configuration lame inverse pour caractériser l'interface GaSb/Si. Cette

configuration permet de réduire la formation de l'eutectique d'antimoine en amincissant la lame mince par la face arrière, soit en utilisant le substrat silicium comme masque de gravure.

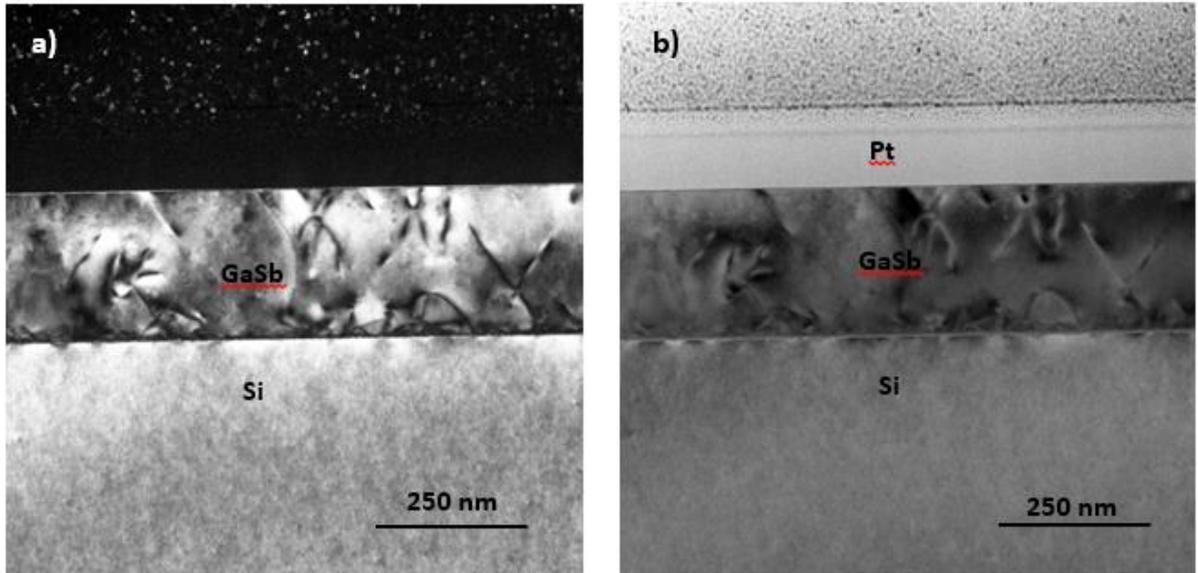


Figure I-46: Image STEM en configuration 2 ondes a) champ clair b) champ sombre

La Figure I-46 montre une image en vue en coupe réalisée au STEM en configuration deux ondes¹. Il ressort très nettement un premier jeu de défauts confinés dans les cinquante premiers nanomètres de la couche, avec à la fois des parois d'antiphase et des dislocations qui rebouclent vers l'interface. Le reste de la couche présente une plus faible densité de défauts, avec des dislocations qui vont émerger en surface en suivant une direction cristalline particulière. Ces dislocations émergentes sont celles qui, mesurées en vue plane, montraient une densité de l'ordre de $8 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ pour 250 nm de GaSb.

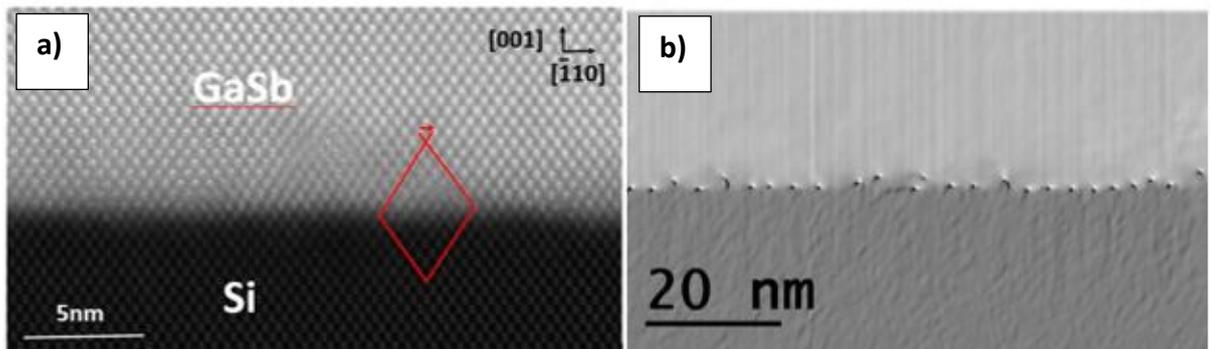


Figure I-47: Image en vue en coupe d'une interface GaSb/Si a) image HAADF-STEM avec un circuit de Burger dessiné en rouge b) image traitée par le logiciel GPA pour extraire les contraintes dans la couche

¹ Cette méthode consiste à orienter le cristal de façon à exacerber une tache de diffraction \vec{g} c'est-à-dire à n'avoir que le faisceau direct et cette onde diffractée. L'image est ensuite formée en insérant un diaphragme de sélection d'air qui sélectionne le faisceau diffracté. Les défauts qui introduisent des déplacements \vec{u} non orthogonaux à \vec{g} sont visibles

La Figure I-47a montre une image HAADF-STEM haute résolution de l'interface GaSb/Si.

Un circuit de Burgers a été tracé autour d'une dislocation d'interface indiquant un vecteur de Burger de $\frac{1}{2} [-110]$. Les dislocations d'interface ressortent sur les images STEM traitées par le logiciel d'analyse de phase géométrique (GPA) (Figure I-47b) ou via l'application de filtres de Fourier.

Ces images traitées révèlent un réseau de dislocations 90° localisées à l'interface GaSb/Si. Ces dislocations sont périodiquement espacées de 8 plans atomiques avec une incertitude de 2 plans atomiques. La valeur théorique d'espacement entre les dislocations 90° si elles sont seules à intervenir dans le mécanisme de relaxation de la différence de paramètre de maille vaut :

$$\text{Espacement} = \frac{b}{f}$$

Avec b le vecteur Burgers des dislocations et f la différence de paramètre de maille.

Le vecteur Burgers des dislocations d'interface est $b = 4,31 \text{ \AA}$, on obtient donc un espacement théorique entre les dislocations 90° de 3,5 nm.

Cet espacement nous permet de définir une périodicité théorique de 7 plans atomiques entre chaque dislocation d'interface. La valeur théorique concorde avec la valeur expérimentale mesurée sur les images STEM traitées avec des filtres de Fourier. La densité de dislocations 90° devrait donc permettre la relaxation totale de la couche de GaSb à proximité immédiate de l'interface GaSb/Si. Pourtant des dislocations avec une composante vis, supposées 60° , sont également présentes en surface de la couche.

Les deux types de dislocations sont donc en compétition pour relaxer la couche mais l'apparition du réseau périodique de dislocations 90° à l'interface n'induit pas une diminution de la densité de dislocations émergentes. La couche est entièrement relaxée selon les mesures par diffraction par rayons X.

En mesurant avec précision l'espacement inter-planaire sur les images HAAD-STEM il est possible de mesurer la différence de paramètre de maille entre le substrat silicium et la couche de GaSb. En moyenne, la différence de paramètre de maille selon l'axe de croissance est égale à 12,2% alors qu'elle vaut 12,4% dans le plan, avec une incertitude de 0,2%. La couche de GaSb est donc soumise à une légère contrainte en tension dans le plan, qui peut être attribuée à la différence de coefficient de dilatation thermique entre le GaSb et le silicium.

Ces mesures permettent de remonter aux valeurs de paramètre de maille du GaSb, respectivement de $6,096 \text{ \AA}$ selon l'axe de croissance et de $6,105 \text{ \AA}$ dans le plan. Ces résultats sont cohérents avec les valeurs extraites à partir de la cartographie de l'espace réciproque. Dans ce cas, la couche de GaSb est complètement relaxée à proximité de l'interface GaSb/Si.

Nous avons voulu approfondir notre compréhension des dislocations 90° qui apparaissent quelques nanomètres au-dessus de la ligne d'interface entre le GaSb et le silicium (Figure I-47b). Nous avons supposé que le pré-traitement de surface du silicium avant la croissance du GaSb était responsable de cet écart de linéarité et nous avons donc entrepris des mesures EDX sur des images HAADF-STEM (Figure I-48). Les éléments chimiques en présence à l'interface ont ainsi pu être identifiés avec une haute résolution. Une monocouche d'arsenic était volontairement induite en traitement de surface du silicium avant épitaxie de la couche GaSb. En revanche les caractérisations EDX ont montré une présence beaucoup plus importante d'arsenic qui a entraîné la formation d'îlots de GaAs à l'interface avec le silicium. Ces îlots d'environ 5 nm de haut et 15 nm de large ne forment pas une couche continue de GaAs. Trois types d'interface sont donc présentes : l'interface GaAs/Si, l'interface GaSb/Si et l'interface GaSb/GaAs. La présence d'une interface tripartite pourrait expliquer la génération d'une densité de dislocations plus élevée que la valeur attendue pour une interface GaSb/Si. La présence de ces îlots vient également corroborer l'observation d'un décalage entre certaines dislocations 90° et la ligne d'interface avec le silicium. En effet des dislocations 90° supplémentaires nucléer à l'interface entre le GaAs et le GaSb, soit à quelques nanomètres de l'interface avec le silicium.

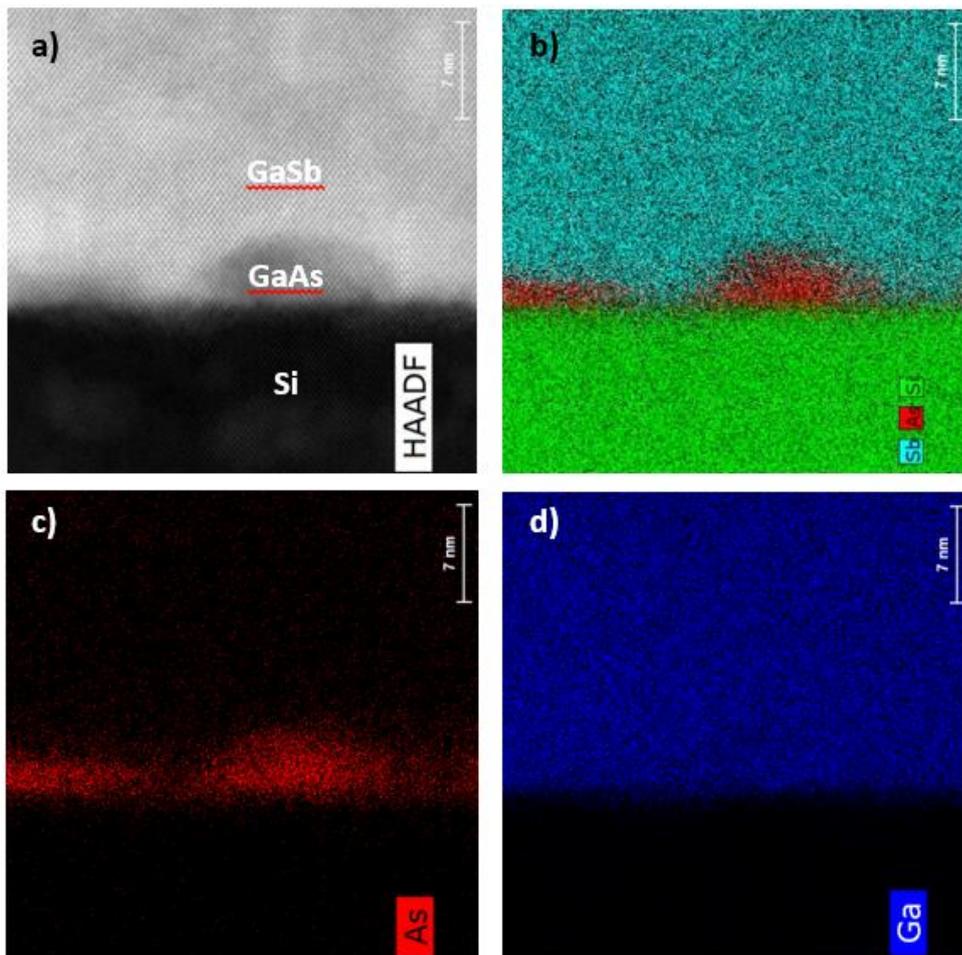


Figure I-48: image HAADF-STEM d'une interface GaSb/Si analysée par EDX a) image non traitée b) image avec les trois éléments Ga, Sb et As de couleurs différentes c) image avec l'As en rouge d) image avec le Ga en bleu

Des caractérisations en TOF-SIMS complémentaires ont été réalisées pour approfondir l'analyse de l'interface GaSb/Si. L'objectif de ces caractérisations est de confirmer l'identification des éléments chimiques en présence à l'interface et de venir estimer la diffusion de l'arsenic dans la couche de GaSb.

Une caractérisation en TOF-SIMS nécessite la pulvérisation d'un échantillon sous un faisceau d'ions. La matière arrachée de la surface est collectée par un spectre de masse, qui permet via le temps de vol des ions de déterminer leur nature.

Une optimisation des paramètres de mesure a été effectuée, et a conduit à une nouvelle procédure mettant en œuvre l'utilisation d'un canon d'abrasion O₂ à 2keV pour une meilleure détection des ions positifs (Ga), ou césium à 2 keV pour des ions négatifs (As,Sb).

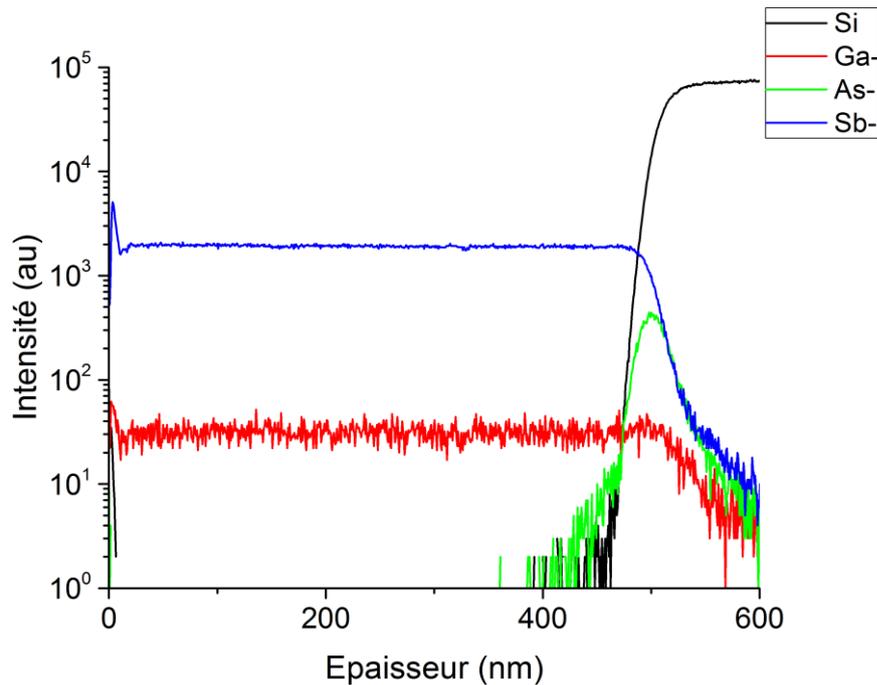


Figure I-49: Spectre TOF-SIMS d'une couche de GaSb/Si réalisé avec un canon Cs 2keV. Le zéro de l'axe des abscisses défini la surface de l'échantillon et l'interface se situe à environ 500 nm de la surface.

La Figure I-49 montre le profil TOF-SIMS d'un échantillon d'une couche de 500 nm de GaSb épitaxiée sur Si après traitement de surface à l'arsenic. Ce profil permet d'identifier clairement la présence d'arsenic à l'interface GaSb/Si avec une résolution spatiale en profondeur de quelques nanomètres. L'arsenic n'est pas présent dans le reste de la couche de GaSb. Il n'est pas possible de quantifier les atomes d'arsenic à partir de ce profil, et donc de dissocier la présence d'une monocouche volontairement induite avec la présence d'îlots de GaAs.

Pour conclure sur la campagne de caractérisation menée sur les couches de GaSb épitaxiées sur silicium, les propriétés physiques du GaSb ont été testées : l'émission lumineuse et la mobilité des porteurs de charge, via des expériences de photoluminescence et de mesure d'effet Hall.

Dans l'optique d'exploiter le gap direct des couches de GaSb épitaxiées sur silicium pour des applications optoélectroniques, l'émission lumineuse à température ambiante et à basse température a été vérifiée. Afin d'assurer un bon confinement des porteurs, des couches de GaSb d'une épaisseur de 500 nm comprise entre des barrières d'AlSb de 20 nm ont été épitaxiées avec deux types de couverture (« capping ») : un capping GaSb et un capping InAs.

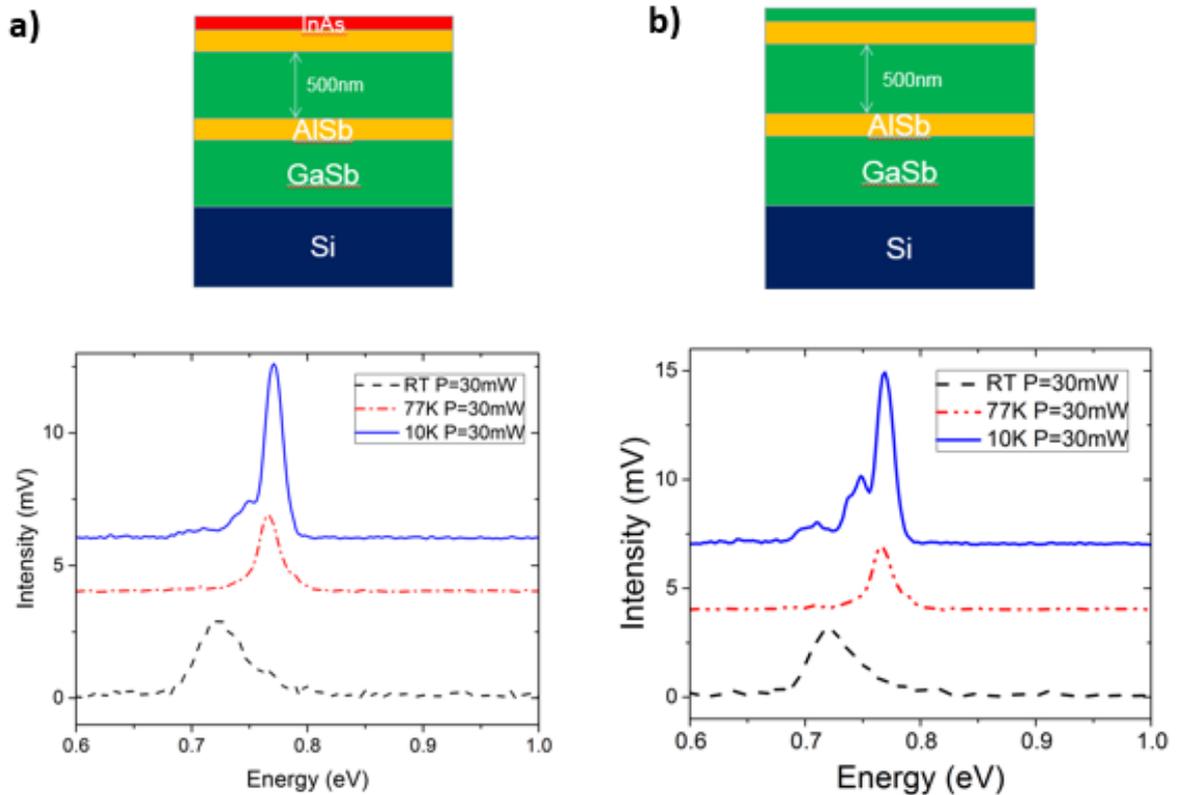


Figure I-50: Spectre PL à 10K, 70K et 300K et schéma des empilements pour des puits de 500 nm de GaSb entre des barrières d'AlSb de 20 nm avec a) capping InAs b) capping GaSb

La Figure I-50 montre le spectre de photoluminescence à 10 K, 77 K et 300 K (RT) d'une couche de 500 nm de GaSb. A 10 K, l'émission PL est dominée par un pic à 0,777 eV qui correspond à la « raie A » couramment observée dans le GaSb et identifiée comme une transition bande-accepteur. Nous attribuons les autres pics proches de 0,748 eV et 0,710 eV à des répliques du phonon de la raie A et à la seconde ionisation de l'accepteur impliqué dans la raie A. Il est connu que le GaSb montre une émission PL intense à basse température.

En augmentant la température de mesure, des émissions bande-bande apparaissent et deviennent progressivement dominantes alors que les autres raies disparaissent. Une émission PL est observée à température ambiante avec un pic d'intensité maximum proche de 0,725 eV correspondant au gap du GaSb. Les couches de GaSb épitaxiées directement sur silicium présentent une émission lumineuse intense à température ambiante. Les dislocations qui peuvent intervenir comme des centres de recombinaison non radiatifs ne suppriment donc pas l'émission lumineuse du GaSb.

Enfin dans l'optique d'une intégration en FINFET ou NWFET, la mobilité des porteurs de charge dans des couches de GaSb de 100 nm, 250 nm, 500 nm et 900 nm ont été mesurées par effet Hall.

Des échantillons carrés sont clivés puis contactés par les coins par un dépôt et une diffusion d'indium.



Figure I-51: Schéma d'un échantillon contacté pour des mesures d'effet Hall

En suivant la méthode de Van Der Pauw, un courant est injecté entre les contacts opposés 1-3 et la tension est mesurée une première fois entre les deux autres contacts 2-4 (Figure I-51). L'expérience est ensuite répétée en soumettant l'échantillon à un champ magnétique perpendiculaire à la surface. Les deux résistances $R = \frac{V_{24}}{I_{13}}$ (sans champ magnétique) et $R' = \frac{V'_{24}}{I_{13}}$ (avec champ magnétique) sont différentes, et de leur différence peut être extraite la résistance de Hall définie tel que :

$$R_H = \frac{d}{B} (R - R')$$

Avec d l'épaisseur de la couche et B le champ magnétique appliqué. Pour $R_H < 0$ les porteurs de charge sont de type p, à l'inverse pour $R_H > 0$ les porteurs de charge sont de type n. A partir de la valeur de la résistance de Hall, on extrait la densité de porteurs de charge et la mobilité.

Des valeurs similaires de mobilité de l'ordre de $200 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ sont obtenues pour les couches de 100, 250 et 500 nm d'épaisseur de GaSb avec une concentration de porteurs de charge de type p de l'ordre de 10^{18} cm^{-3} . La couche de 900 nm de GaSb présente quant à elle une mobilité légèrement plus élevée, de $300 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Une couche plus épaisse présente en effet moins de dislocations en surface et donc préserve une mobilité plus élevée.

Pour conclure sur la croissance par MOCVD de GaSb sur substrat Si(001) 300 mm, des couches de 500 nm de GaSb ont été épitaxiées sur des substrats GaSb de 2 pouces afin d'établir des points de comparaison entre hétéroépitaxie et homoépitaxie.

Ces croissances ont été caractérisées par :

- AFM pour extraire une valeur de référence de rugosité
- Diffraction aux rayons X pour extraire la valeur idéale de la FWHM du pic GaSb(004)
- Effet Hall pour déterminer la valeur optimale de mobilité d'une couche sans dislocations ni parois d'antiphase.

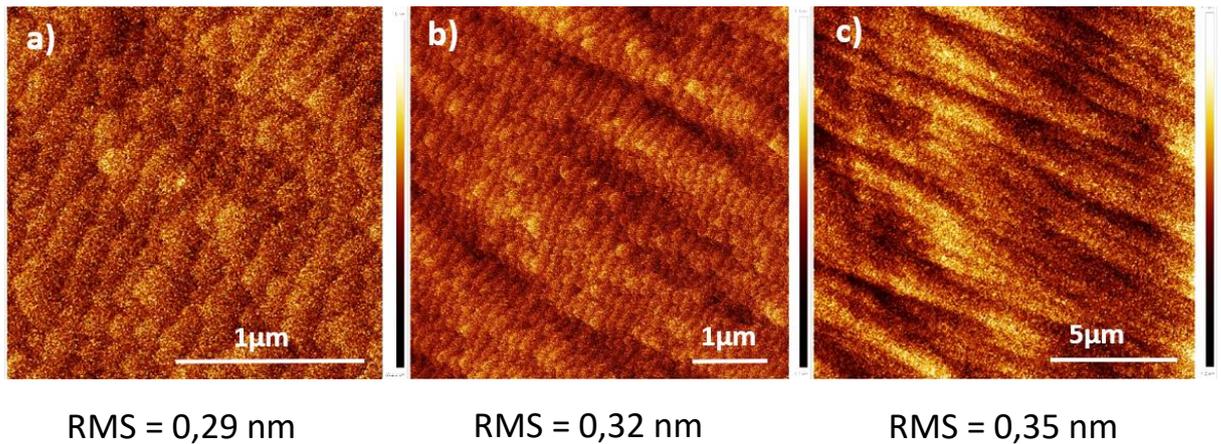


Figure I-52: Images AFM d'une couche de 500 nm de GaSb épitaxiée sur substrat GaSb a) scan $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ b) scan $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ c) scan $15\mu\text{m} \times 15\mu\text{m}$

Les scans AFM $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ (Figure I-52a), $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ (Figure I-52b) et de $15\mu\text{m} \times 15\mu\text{m}$ (Figure I-52c), montrent respectivement une rugosité de la couche de GaSb de 0,29 nm, 0,32 nm et 0,35 nm. Une homoépitaxie de 500 nm de GaSb sur un substrat GaSb permet donc de réduire d'un facteur 2 la rugosité de surface comparée à une hétéroépitaxie sur substrat Si(001). La topologie de surface montre une succession de marches, alignées selon une même direction cristalline, d'une hauteur de 0,4 nm et espacées par des terrasses de $[110;170]$ nm de large. Ces mesures semblent indiquer la présence d'une topologie de surface en marches bi-atomiques.

Les caractérisations par diffraction aux rayons X en mode ω -scans révèlent une largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic de diffraction (004)GaSb de 13 arcsec. Cette valeur est environ 40 fois inférieure à la FWHM obtenue pour des hétéroépitaxies sur silicium. Les défauts de type dislocations et parois d'antiphase ont donc un fort impact sur la qualité cristalline générale de la couche de GaSb.

Cet impact se répercute sur la mobilité mesurée par effet Hall des porteurs de charge de type p, qui augmente de $200\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ pour une hétéroépitaxie de 500 nm de GaSb sur Si à $525\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ pour une homoépitaxie.

Le contrôle et la réduction de ces défauts est donc primordiale pour préserver le potentiel d'intégration des matériaux III-V sur silicium et sera étudié dans le chapitre II.

Dans ce chapitre nous avons fait la démonstration d'une épitaxie de GaSb directement sur substrat silicium nominal 300 mm. L'objectif était de réaliser un pseudo-substrat GaSb/(001)-Si avec une bonne qualité cristalline pour pouvoir ensuite procéder à la croissance de multicouches InAs/GaSb (Chapitre III) et leur intégration dans des structures de type FinFET (Chapitre IV). L'objectif a été atteint avec l'épitaxie de couches de GaSb sur Si présentant les caractéristiques suivantes :

- Absence de parois d'antiphase pour des épaisseurs supérieures à 250 nm
- Rugosité sub-nanométrique
- FWHM d'environ 500 arcsec pour une couche de GaSb de 500 nm.
- Mobilité de l'ordre de $200-300 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$

La densité de dislocations doit encore être réduite et sera abordée au cours du chapitre suivant (chapitre II).



Nous allons à présent comparer nos résultats par rapport à ceux de la littérature. La difficulté induite par la gestion de la très forte différence de paramètre de maille et de la différence de polarité entre le GaSb et le silicium, incite à utiliser une couche intermédiaire de GaAs. En pleine plaque^{46,47}, ou dans des cavités^{107,108}, des croissances de GaSb sur GaAs par MOCVD ont été réalisées.

Seulement deux exemples de croissance de GaSb directement sur substrat silicium nominal ont été référencés en MOCVD, l'une s'est intéressée à la formation d'îlots 3D de GaSb⁹⁷, l'autre a présenté une couche de GaSb uniforme mais très rugueuse sans d'autres caractérisations⁹⁶.

L'approche par couche intermédiaire (ex : GaAs) permet de bénéficier du réseau de dislocations de Lomer à l'interface GaAs/GaSb, connu pour contribuer à la réduction de la densité de dislocations émergentes. La démonstration en a été faite à la fois en MBE^{42,59,98,99,55,109} et en MOCVD^{66,110}.

En présence de ce réseau de Lomer, Wu et al.⁶⁶ ont obtenu des couches de 300 nm de GaSb épitaxiées par MOCVD sur GaAs, avec une densité de dislocations émergentes de $2,5 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$. En MBE, des valeurs encore plus faibles de densité de dislocations émergentes ont été obtenues par le groupe Jallipalli et al.⁹⁹ qui a atteint des densités de $7 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ pour des couches de 3 μm .

Cependant l'épaisseur de la couche a un impact non négligeable sur la densité de dislocations émergentes. Il a été montré que la densité de dislocations émergentes était inversement proportionnelle à l'épaisseur de la couche.¹¹¹ Selon cette estimation, à épaisseur équivalente le groupe en MBE⁹⁹ obtiendrait une densité de dislocations d'une décade inférieure au groupe en MOCVD⁶⁶. En revanche si on considère les résultats de Tan et al.¹⁰⁹, basés sur une optimisation de la formation du réseau de Lomer à l'interface GaSb/GaAs par MBE, des densités de dislocations de 10^8 cm^{-2} sont atteintes pour 120 nm de GaSb. Les croissances MOCVD et MBE atteignent alors les mêmes densités de dislocations.

Une densité de dislocations de 10^5 cm^{-2} ⁵⁵ pour des couches de 3 μm est, pour l'instant, un résultat isolé qui n'a été reproduit par aucun autre groupe de recherche.

Au cours de la croissance de GaSb directement sur silicium, soit en passant d'un désaccord de paramètre de maille de 7,8% à 12,2%, la formation de ce réseau de dislocations de Lomer n'a pas encore été mise en évidence. En revanche, Kim et al.⁵⁶ ont montré que le

réseau de dislocations de Lomer apparaissait également à l'interface AlSb/Si. Or la majorité des croissances de GaSb sur silicium en MBE est réalisée via l'utilisation d'une couche de nucléation AlSb de quelques nanomètres^{48,53,56,78-92}. Les croissances MBE bénéficient donc, même sur substrat silicium, de la présence du réseau de Lomer, leur assurant une faible densité de dislocations émergentes. Rodriguez et al.⁸⁸ présentent ainsi des couches de 500 nm de GaSb épitaxiées par MBE sur un template AlSb/Si avec une densité de dislocations émergentes évaluée par XRD à 10^8 cm^{-2} .

Au cours de nos épitaxies, nous avons pu mettre en évidence la formation du réseau de dislocations de Lomer à l'interface GaSb/Si, via l'utilisation d'un traitement de surface du silicium à base d'arsenic. Bénéficiant également du réseau de Lomer à l'interface avec le silicium, nos croissances par MOCVD de 500 nm de GaSb sur silicium montrent une densité de dislocations similaire à celle obtenue en MBE, de $8 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$, bien que légèrement supérieure. Pour aller plus loin dans la comparaison de la qualité cristalline de nos couches MOCVD avec l'état de l'art existant en MBE, nous avons superposé nos points de mesures avec ceux de l'équipe de Rodriguez et al.⁸⁸ dans un graphique publié en 2016.

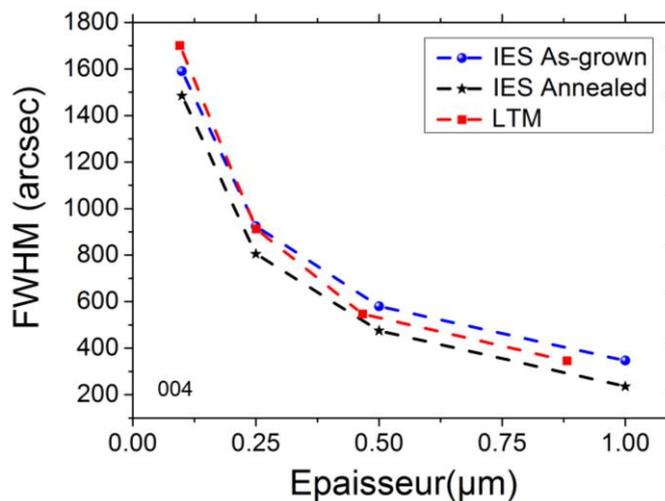


Figure I-53: Comparaison de l'augmentation de la FWHM du pic (004)GaSb en fonction de l'épaisseur de la couche de GaSb. La courbe rouge avec nos valeurs (LTM) a été superposée à un graphique existant (IES) dans un article de 2016⁸⁸

La Figure I-53 représente la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction du GaSb(004) en fonction de l'épaisseur de la couche, avec nos valeurs en rouge, et les valeurs de l'équipe de Rodriguez et al.⁸⁸ en noir et bleu.

Nos mesures sont comparables à celles obtenues en MBE. Nous en concluons que nos croissances GaSb sur substrat silicium par MOCVD ont rattrapé l'état de l'art en MBE. Pour nous assurer de la bonne qualité de nos couches nous avons également comparés nos valeurs à d'autres groupes dans la littérature, ainsi qu'à des croissances faisant intervenir d'autres matériaux, notamment la croissance de GaAs/Si. Yamaguchi et al.¹¹² ont estimé l'évolution de la densité de dislocations émergentes en fonction de l'épaisseur d'une couche de GaAs sur silicium. La Figure I-54 illustre leurs résultats, avec nos points de mesures en

violet qui ont été ajoutés au graphique et qui suivent la même tendance linéaire pour des épaisseurs supérieures à 100 nm avec des valeurs de densité de dislocations émergentes similaires.

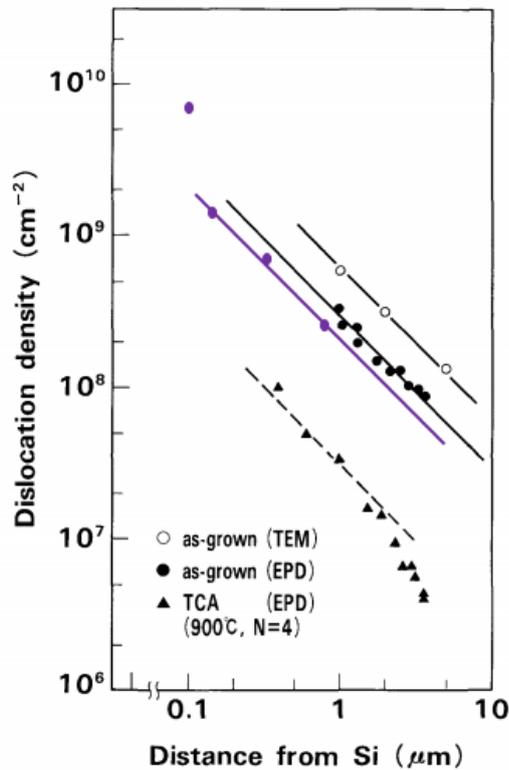


Figure I-54 : Graphique extrait d'une publication de l'équipe Yamaguchi et al.¹¹² représentant la variation de la densité de dislocation déterminés par gravure KOH et observation TEM, pour des couches GaAs/Si amorcés à l'As ou ayant suivi des cycles de recuit thermiques (TCA) à 900°C. Les points violets ont été ajoutés à la courbe et représentent nos points de mesure pour des couches GaSb/Si

En comparant maintenant nos valeurs à des épitaxies de GaSb sur substrat silicium en MBE (Figure I-55), nous constatons que quelle que soit la préparation du substrat Si avant la croissance en MBE, la densité de dislocations est équivalente à celles obtenues sur nos couches MOCVD voire même supérieure si on considère nos mesures par rayons X. Une différence nette dans la gestion des dislocations apparaît pour des épaisseurs de couche de l'ordre de la centaine de nanomètres, ou le traitement de surface D dans les couches MBE marque une forte réduction de la densité de dislocations. Ce traitement de surface consiste en une succession d'étape de bain HF, de plasma O₂ et Ar/O₂ et d'un recuit pendant 30 min.

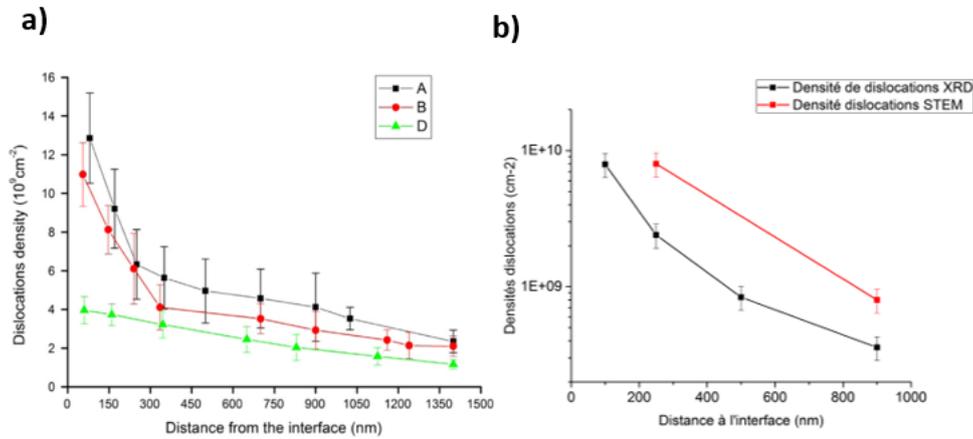


Figure I-55: a) Graphique extrait de la publication de Madiomana et al.¹¹³ illustrant la densité de dislocations dans une couche de GaSb épitaxiée par MBE sur Si en fonction du nettoyage du substrat b) Figure I-45 représentant la densité de dislocations dans une couche de GaSb épitaxiée par MOCVD sur Si (LTM)

Bien que nos résultats de croissance directe de GaSb sur substrat silicium aient montré des résultats très prometteurs, nous avons également testé des croissances de GaSb sur une couche de nucléation AlSb pour nous comparer avec les études en MBE. La Figure I-56 montre des scans AFM d'une couche de nucléation d'AlSb de 10 nm (Figure I-56a), sur laquelle a été effectuée une croissance de 150 nm de GaSb en une (Figure I-56c) ou deux étapes de croissance (Figure I-56b). Ces couches montrent respectivement une rugosité RMS de 1 nm, 108 nm et 30 nm. Dans les deux cas étudiés, l'utilisation d'une couche d'accroche en AlSb, très prisée en MBE, s'est avérée incompatible avec nos procédés MOCVD. En effet une rugosification spectaculaire de la couche de GaSb intervient, avec la formation d'îlots 3D dans le cas d'une croissance en une étape à haute température, et la formation d'une couche extrêmement rugueuse dans le cas d'une croissance avec une étape à basse température suivie d'une étape à haute température.

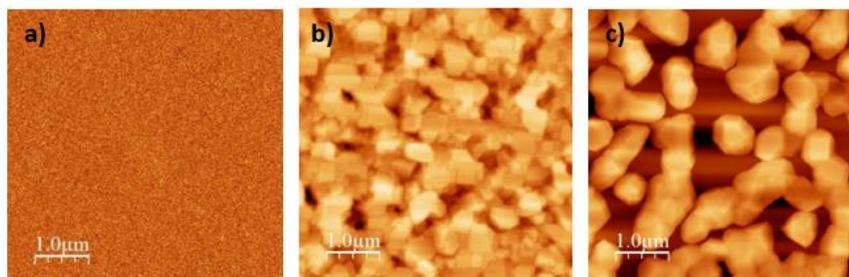


Figure I-56: Scans AFM a) d'une couche de nucléation de 10 nm d'AlSb sur Si b) d'une croissance en deux étapes de 150 nm de GaSb sur une couche de nucléation AlSb c) d'une croissance en une étape à haute température de 150 nm de GaSb sur couche de nucléation AlSb.

Notre procédé optimisé de croissance de GaSb directement sur substrat silicium après un traitement de surface à base d'arsenic nous permet d'accéder à des rugosités sub-nanométrique pour des couches comprises entre 100 nm et 900 nm. Cette rugosité, caractéristique de nos croissances MOCVD, n'a pas encore été égalée dans l'état de l'art. En effet Ghalamestani et al.⁹⁶ ont montré en MOCVD une couche de GaSb avec une rugosité

d'environ 8 nm, alors qu'en MBE Toyota et al.⁹¹ ou Rogriguez et al.⁸⁸ ont épitaxié des couches de 400 nm et 500 nm de GaSb avec des rugosités de 7,4 nm ou supérieure à 2 nm, respectivement. Les températures de croissance du GaSb en MBE sont plus basses qu'en MOCVD, de l'ordre de [450°C:550°C]. Or nous avons montré que la rugosité de surface diminuait en augmentant la température sur la plage [580°C :630°]. Brown et al.³⁹ ont fait la même observation sur la plage [400°C:550°C] pour des croissances de GaSb sur substrat GaAs en MBE. La capacité en MOCVD à travailler à haute température favorise donc la formation d'une surface très lisse.

En revanche, l'inefficacité en MOCVD de l'utilisation d'une couche de nucléation d'AlSb rend très délicate la nucléation du GaSb directement sur silicium. Il faut alors optimiser la préparation de surface du silicium pour permettre une bonne amorce de la croissance du GaSb. Nous avons alors montré que la rugosité RMS de surface diminue lorsque l'épaisseur de la couche de GaSb augmente, jusqu'à une valeur de 0,4 nm pour 900 nm de GaSb. Akahane et al.⁸⁰ ont montré une tendance inverse au cours d'épitaxie de GaSb directement sur silicium par MBE. En effet, la Figure I-57 montre une augmentation significative de la rugosité RMS de 11 nm à plus de 100 nm pour des couches de GaSb de 3 nm à 500 nm d'épaisseur directement épitaxiées sur silicium. En revanche, l'utilisation de la couche de nucléation en AlSb permet d'inverser cette tendance, avec une rugosité de 2 nm pour 500 nm de GaSb et qui décroît avec l'épaisseur de GaSb.

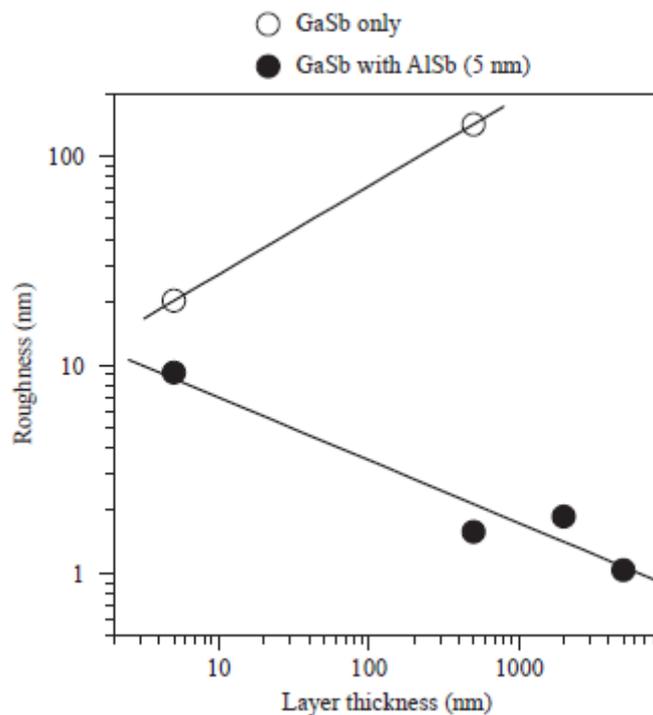


Figure I-57 : Figure extraite d'un article publié en 2005 par Akahane et al.⁸⁰: Dépendance de la rugosité de surface avec l'épaisseur de la couche de GaSb

Les propriétés physiques du GaSb, en particulier la mobilité des porteurs de charge sont difficiles à comparer avec celles d'autres groupes de recherche. En effet plusieurs

paramètres interviennent dans la dégradation de la mobilité : la rugosité de surface, la densité de défauts, la quantité d'impuretés incorporée.

Ces derniers paramètres eux-mêmes vont dépendre de la technique de croissance utilisée, des températures de croissance, des précurseurs, etc...

Dans notre cas, nous avons observé un dopage résiduel de type p de 10^{18} cm^{-3} avec des mobilités de $220 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ pour des couches de 500 nm de GaSb directement épitaxiées sur silicium.

Les caractérisations TOF-SIMS n'ont montré aucune trace d'une contamination carbone importante dans les couches GaSb, ce qui est cohérent avec les températures de croissance utilisées, ni aucune diffusion des atomes Si du substrat. De plus les caractérisations AFM ont montré une faible rugosité de surface, et donc aucune dégradation de la mobilité liée à des effets de surface. La densité de défauts est quant à elle au niveau de l'état de l'art international.

Cependant, notre dopage résiduel reste une décade au-dessus des valeurs standards obtenues pour des croissances en MBE¹¹⁵ ou en MOCVD¹¹⁰⁷³ sur GaAs. Lunin et al⁷³ ont montré une dépendance entre la mobilité des porteurs de charge et le ratio V/III d'une couche de GaSb épitaxiée sur GaAs (Figure I-58), induisant une variation du dopage résiduel de $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ et une variation de la mobilité de 300 à $750 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Notre ratio V/III de 0,89, comparé à des ratios V/III avoisinant l'unité, pourrait donc avoir une influence sur la mobilité et la concentration des porteurs de charge.

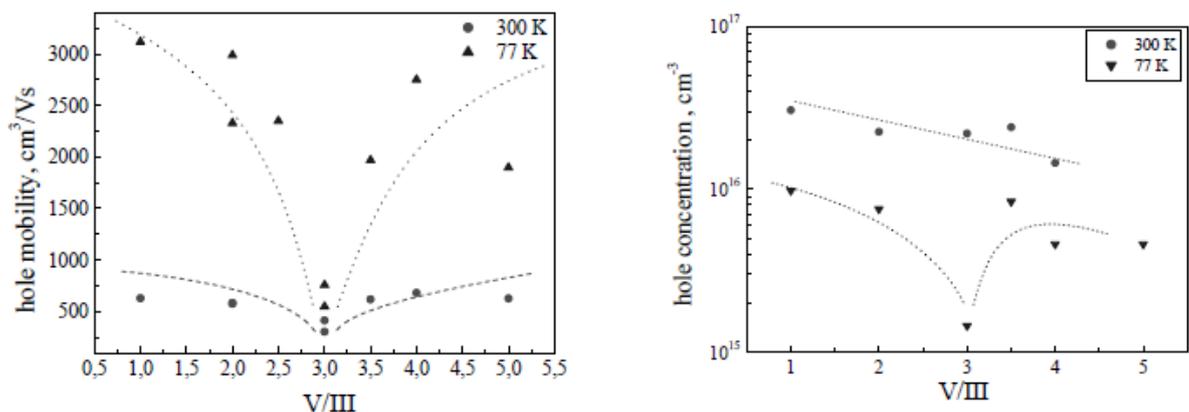


Figure I-58: Graphiques illustrant l'impact du ratio V/III sur la mobilité et la concentration des porteurs de charge⁷³

Borg et al.¹¹⁶ ont réalisé des épitaxies sélectives de GaSb sur substrat silicium par MOCVD et ont obtenu une haute mobilité de trous de $760 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Haywood et al⁶⁸ et Manasevit et al⁷² ont épitaxié des couches de GaSb sur GaAs par MOCVD et obtenu des dopages résiduels de $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ et $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ avec des mobilités respectives comprises entre $670\text{-}1000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ pour l'un et de $610 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ pour l'autre. Dans un cas comme dans l'autre, la densité de dislocations est inférieure à celle générée par une épitaxie de GaSb sur

silicium en pleine plaque.

Wiley et al.¹¹⁷ ont montré une dépendance entre la concentration des porteurs de charge et la mobilité pour des croissances de GaSb.

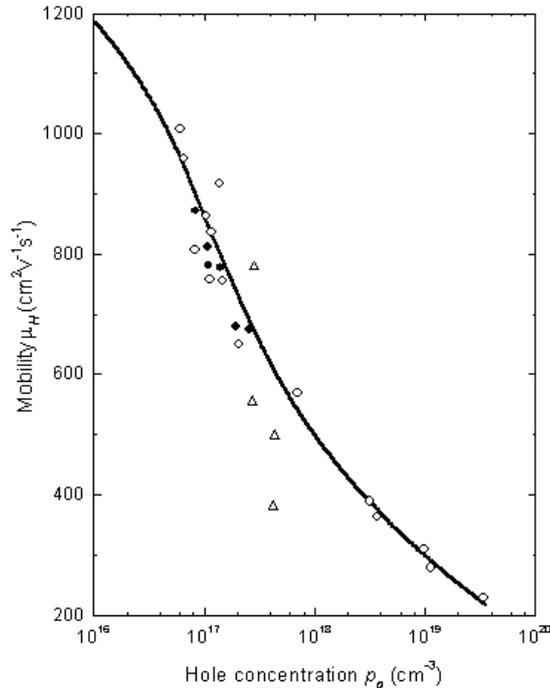


Figure I-59: Graphique de la mobilité des porteurs de charge en fonction de la concentration des porteurs de charge pour des couches de GaSb¹¹⁷

Aux vues de ces résultats, notre dopage résiduel est au-dessus des valeurs moyennes obtenues dans la littérature et doit nous permettre d'accéder à des mobilités avoisinant les 400 cm²V⁻¹s⁻¹ alors que nous obtenons des mobilités de 200-300 cm²V⁻¹s⁻¹. Cet écart est lié à la présence des dislocations.

Conclusion du chapitre I

Dans ce chapitre nous avons présenté le développement d'un procédé d'épitaxie par MOCVD d'une couche de GaSb sur un substrat silicium nominal 300 mm dans le but de réaliser un pseudo-substrat GaSb/(001)-Si.

Dans un premier temps, le substrat silicium a subi une restructuration en deux étapes pour limiter la formation de parois d'antiphase :

1. Recuit à T°>800°C sous atmosphère d'H₂
2. Préexposition de 30 sec sous un flux TBAs

Ces deux actions ont permis d'obtenir des couches de GaSb sur silicium sans parois d'antiphase dès 250 nm d'épaisseur. La préexposition à un flux TBAs a également favorisé

une croissance de couches extrêmement lisses. La rugosité sub-nanométrique obtenue n'a pas d'égale dans l'état de l'art en MBE pour des épitaxies impliquant les mêmes matériaux.

L'étude de l'interface GaSb/Si a montré la formation d'îlots GaAs ainsi qu'un réseau périodique de dislocations 90° . Ce réseau avait été identifié dans l'état de l'art pour des interfaces GaAs/GaSb.

Les épitaxies de GaSb ont été réalisées en deux étapes. La première étape met en œuvre une couche de 15 nm d'épaisseur épitaxiée à basse température, dites « couche de nucléation », avec une vitesse de croissance de 1 nm/min et un ratio V/III de 0,17. La croissance se poursuit avec une seconde étape à haute température qui permet d'accéder à des vitesses de croissance de 30 nm/min avec un ratio V/III de 0,88.

Les couches de 500 nm de GaSb ainsi épitaxiées présentent une mobilité de trous de $200 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ et une émission de photoluminescence à température ambiante. Elles montrent également une largeur à mi-hauteur du pic de diffraction (004)GaSb de 500 arcsec. Cette valeur est comparable à celles obtenues pour des croissances de GaSb sur silicium par MBE. Elle correspond à une densité de dislocations comprise entre $8 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ (mesure XRD) et $3 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ (mesure STEM).

Les dislocations sont directement responsables d'une baisse de la mobilité des porteurs de charge et une baisse de la réponse lumineuse du matériau. Cette densité de dislocations, bien qu'au niveau de l'état de l'art, va donc faire l'objet d'une optimisation au cours du chapitre suivant.

Références

1. Dennard, R. H. *et al.* Design of ion-implanted MOSFET's with very small physical dimensions. *Proc. IEEE* **87**, 668–678 (1999).
2. PRESENT, I. Cramming more components onto integrated circuits. *Read. Comput. Archit.* **56**, (2000).
3. Wikimedia Commons contributors. Transistor Count and Moore's Law. (2011).
4. Pop, E. Energy dissipation and transport in nanoscale devices. *Nano Res.* **3**, 147–169 (2010).
5. University of Cambridge. Introduction to Semiconductors : Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor (MOSFET).
6. Gaubert, P., Teramoto, A. & Sugawa, S. Performances of accumulation-mode n- and p-MOSFETs on Si(110) wafers. *Jpn. J. Appl. Phys.* **56**, 04CD15 (2017).
7. Sze, S. M. *Physics of semiconductor devices*.
8. Wikipedia contributors. CMOS.
9. INTERNATIONAL TECHNOLOGY ROADMAP FOR SEMICONDUCTORS 2011 EDITION. in (2011).
10. Lee, M. L., Fitzgerald, E. A., Bulsara, M. T., Currie, M. T. & Lochtefeld, A. Strained Si, SiGe, and Ge channels for high-mobility metal-oxide-semiconductor field-effect transistors. *J. Appl. Phys.* **97**, 011101 (2005).
11. Hall, S., Bui, O., Mitrovic, I. Z., Lu, Y. & Davey, W. M. Review and perspective of high-k dielectrics on silicon. *J. Telecommun. Inf. Technol.* 33–43 (2007).
12. Jalabert, L. Ingénierie de grille pour application à la micro-electronique MOS sub-micronique. (2001).

13. Bruel, M. Silicon on insulator material technology. *Electron. Lett.* **31**, 1201–1202 (1995).
14. Colinge, J. P. *Silicon-on-Insulator Technology : Materials to VLSI*. (Springer, 2004).
15. Cutaia, D. *et al.* Vertical InAs-Si Gate-All-Around Tunnel FETs Integrated on Si Using Selective Epitaxy in Nanotube Templates. *IEEE J. Electron Devices Soc.* **3**, 176–183 (2015).
16. Tomioka, K., Yoshimura, M. & Fukui, T. A III–V nanowire channel on silicon for high-performance vertical transistors. *Nature* **488**, 189–192 (2012).
17. Colinge, J.-P. Multiple-gate SOI MOSFETs. *Solid-State Electron.* **48**, 897–905 (2004).
18. Ferain, I., Colinge, C. A. & Colinge, J.-P. Multigate transistors as the future of classical metal–oxide–semiconductor field-effect transistors. *Nature* **479**, 310–316 (2011).
19. Colinge, J.-P. *FinFETS and other multi-gate transistors*. (Springer, 2009).
20. Conley, A. FinFET vs. FD-SOI Key Advantages & Disadvantages. (2014).
21. Gargini, P. ITRS, Past, Present and Future. (2015).
22. Neisser, M. & Wurm, S. ITRS lithography roadmap: 2015 challenges. *Adv. Opt. Technol.* **4**, (2015).
23. Koppens, F. H. L. *et al.* Photodetectors based on graphene, other two-dimensional materials and hybrid systems. *Nat. Nanotechnol.* **9**, 780–793 (2014).
24. Li, M.-Y., Chen, C.-H., Shi, Y. & Li, L.-J. Heterostructures based on two-dimensional layered materials and their potential applications. *Mater. Today* **19**, 322–335 (2016).
25. Cerba, T. *et al.* Anti phase boundary free GaSb layer grown on 300 mm (001)-Si substrate by metal organic chemical vapor deposition. *Thin Solid Films* **645**, 5–9 (2018).

26. Cerba, T., Chevalier, X., Salem, B. & Baron, T. Procédé de fabrication d'au moins un canal de conduction basé sur la lithographie avec copolymère à blocs comportant le dépôt préalable des contacts source et drain.
27. Cipro, R. Epitaxie en phase vapeur aux organométalliques et caractérisation de semi-conducteur III-As sur substrat silicium dans une plateforme microélectronique. (Grenoble Alpes, 2016).
28. Zilko, J. L. *Metal organic chemical vapor deposition: technology and equipment*. (William Andrew Publishing: Norwich, NY, 2001).
29. Stringfellow, G. B. *Organometallic vapor-phase epitaxy: theory and practice*. (Academic Press, 1999).
30. Herman, M. A., Richter, W. & Sitter, H. *Epitaxy: physical principles and technical implementation*. (Springer, 2004).
31. Romanov, A. E., Pompe, W., Beltz, G. & Speck, J. S. Modeling of threading dislocation density reduction in heteroepitaxial layers I. Geometry and crystallography. *Phys. Status Solidi B* **198**, 599–613 (1996).
32. Déformation plastique et dislocations.
33. Friedel, J. *Dislocations: International Series of Monographs on Solid State Physics*. **3**, (Elsevier, 2013).
34. Chriqui, Y. Intégration monolithique sur silicium d'émetteurs de lumière à base de GaAs par épitaxie en phase vapeur aux organométalliques sur pseudo-substrat de Ge/Si. (2005).
35. Ayers, J. E., Kujofsa, T., Rango, P. & Raphael, J. E. *Heteroepitaxy of semiconductors: theory, growth, and characterization*. (2017).

36. Tokranov, V., Nagaiah, P., Yakimov, M., Matyi, R. J. & Oktyabrsky, S. AlGaAsSb superlattice buffer layer for p-channel GaSb quantum well on GaAs substrate. *J. Cryst. Growth* **323**, 35–38 (2011).
37. Fastenau, J. M. *et al.* MBE growth of GaSb-based photodetectors on 6-inch diameter GaAs substrates via select buffers. *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct.* **31**, 03C106 (2013).
38. Brar, B. & Leonard, D. Spiral growth of GaSb on (001) GaAs using molecular beam epitaxy. *Appl. Phys. Lett.* **66**, 463 (1995).
39. Brown, S. J., Grimshaw, M. P., Ritchie, D. A. & Jones, G. A. C. Variation of surface morphology with substrate temperature for molecular beam epitaxially grown GaSb(100) on GaAs(100). *Appl. Phys. Lett.* **69**, 1468 (1996).
40. Malik, R. J., van der Ziel, J. P., Levine, B. F., Bethea, C. G. & Walker, J. Molecular-beam epitaxy of GaSb/AlSb optical device layers on Si(100). *J. Appl. Phys.* **59**, 3909 (1986).
41. Wang, Y., Ruterana, P., Desplanque, L., El Kazzi, S. & Wallart, X. Strain relief at the GaSb/GaAs interface versus substrate surface treatment and AlSb interlayers thickness. *J. Appl. Phys.* **109**, 023509 (2011).
42. Qian, W., Skowronski, M. & Kaspi, R. Dislocation density reduction in GaSb films grown on GaAs substrates by molecular beam epitaxy. *J. Electrochem. Soc.* **144**, 1430–1434 (1997).
43. Kim, H. S. *et al.* Dependence of the AlSb buffers on GaSb/GaAs(001) heterostructures. *J. Cryst. Growth* **301-302**, 230–234 (2007).
44. Hao, R. *et al.* Molecular beam epitaxy of GaSb on GaAs substrates with AlSb/GaSb compound buffer layers. *Thin Solid Films* **519**, 228–230 (2010).

45. Nguyen, B.-M. *et al.* Demonstration of midinfrared type-II InAs/GaSb superlattice photodiodes grown on GaAs substrate. *Appl. Phys. Lett.* **94**, 223506 (2009).
46. Ning, Z.-D. *et al.* Metal organic chemical vapor deposition growth and characterization of InAs/GaSb type-II superlattices on GaAs (001) substrates. *Mater. Lett.* **143**, 223–225 (2015).
47. Wang, L.-K. *et al.* High-crystalline GaSb epitaxial films grown on GaAs(001) substrates by low-pressure metal–organic chemical vapor deposition. *Chin. Phys. B* **24**, 018102 (2015).
48. Craig, A. P., Carrington, P. J., Liu, H. & Marshall, A. R. J. Characterization of 6.1Å III–V materials grown on GaAs and Si: A comparison of GaSb/GaAs epitaxy and GaSb/AlSb/Si epitaxy. *J. Cryst. Growth* **435**, 56–61 (2016).
49. Kang, J. M., Nouaoura, M., Lassabatere, L. & Rocher, A. Accommodation of lattice mismatch and threading of dislocations in GaSb films grown at different temperatures on GaAs (001). *J. Cryst. Growth* **143**, 115–123 (1994).
50. Kang, J. M., Min, S.-K. & Rocher, A. Asymmetric tilt interface induced by 60° misfit dislocation arrays in GaSb/GaAs(001). *Appl. Phys. Lett.* **65**, 2954 (1994).
51. Bennett, B. R., Magno, R., Boos, J. B., Kruppa, W. & Ancona, M. G. Antimonide-based compound semiconductors for electronic devices: A review. *Solid-State Electron.* **49**, 1875–1895 (2005).
52. Bennett, B. R., Ancona, M. G., Boos, J. B. & Shanabrook, B. V. Mobility enhancement in strained p-InGaSb quantum wells. *Appl. Phys. Lett.* **91**, 042104 (2007).
53. Jallipalli, A. *et al.* 1.54 μm GaSb/AlGaSb multi-quantum-well monolithic laser at 77 K grown on miscut Si substrate using interfacial misfit arrays. *Electron. Lett.* **43**, (2007).

54. Jallipalli, A. *et al.* Atomistic modeling of strain distribution in self-assembled interfacial misfit dislocation (IMF) arrays in highly mismatched III–V semiconductor materials. *J. Cryst. Growth* **303**, 449–455 (2007).
55. Jallipalli, A. *et al.* Structural Analysis of Highly Relaxed GaSb Grown on GaAs Substrates with Periodic Interfacial Array of 90° Misfit Dislocations. *Nanoscale Res. Lett.* **4**, 1458–1462 (2009).
56. Kim, Y. H. *et al.* Growth mode and structural characterization of GaSb on Si (001) substrate: A transmission electron microscopy study. *Appl. Phys. Lett.* **88**, 241907 (2006).
57. Lenz, A., Tournié, E., Schuppang, J., Dähne, M. & Eisele, H. Atomic structure of tensile-strained GaAs/GaSb(001) nanostructures. *Appl. Phys. Lett.* **102**, 102105 (2013).
58. Richardson, C. J. K., He, L., Apiratikul, P., Siwak, N. P. & Leavitt, R. P. Improved GaSb-based quantum well laser performance through metamorphic growth on GaAs substrates. *Appl. Phys. Lett.* **106**, 101108 (2015).
59. Qian, W., Skowronski, M., Kaspi, R., De Graef, M. & Dravid, V. P. Nucleation of misfit and threading dislocations during epitaxial growth of GaSb on GaAs(001) substrates. *J. Appl. Phys.* **81**, 7268 (1997).
60. Ivanov, S. V. *et al.* Molecular beam epitaxy growth and characterization of thin (< 2 μ m) GaSb layers on GaAs (100) substrates. *Semicond. Sci. Technol.* **8**, 347 (1993).
61. Aindow, M., Cheng, T. T., Mason, N. J., Seong, T.-Y. & Walker, P. J. Geometry and interface structure of island nuclei for GaSb buffer layers grown on (001) GaAs by metalorganic vapour phase epitaxy. *Journal of Crystal Growth* 168–174 (1993).
62. Babkevich, A. Y., Cowley, R. A., Mason, N. J. & Stunault, A. X-ray scattering, dislocations and orthorhombic GaSb. *J. Phys. Condens. Matter* **12**, 4747 (2000).

63. Müller-Kirsch, L. *et al.* Thin GaSb insertions and quantum dot formation in GaAs by MOCVD. *Journal of Crystal Growth* 611–615 (2000).
64. WANG, M. Y. Dislocation et relaxation des contraintes aux interfaces entre semiconducteurs III-V à large différence de paramètres de maille. (Citeseer, 2013).
65. Wang, G. *et al.* A model of threading dislocation density in strain-relaxed Ge and GaAs epitaxial films on Si (100). *Appl. Phys. Lett.* **94**, 102115 (2009).
66. Wu, J., Liu, S., Zhou, W., Tang, W. & Lau, K. M. Effect of antimony ambience on the interfacial misfit dislocations array in a GaSb epilayer grown on a GaAs substrate by MOCVD. in *Optoelectronics and Microelectronics (ICOM), 2012 International Conference on* 5–9 (IEEE, 2012).
67. Zhang, X. B. *et al.* Metalorganic chemical vapor deposition growth of high-quality InAs/GaSb type II superlattices on (001) GaAs substrates. *Appl. Phys. Lett.* **88**, 072104 (2006).
68. Haywood, S. K., Henriques, A. B., Mason, N. J., Nicholas, R. J. & Walker, P. J. Growth of GaSb by MOVPE. *Semicond. Sci. Technol.* **3**, 315 (1988).
69. Haywood, S. K., Mason, N. J. & Walker, P. J. Growth of GaSb by MOVPE; Optimization of electrical quality with respect to growth rate, pressure, temperature and III/V ratio. *Journal of Crystal Growth* 56–61 (1988).
70. Shyang Juang, F. & Kuin Su, Y. Growth and properties of GaSb, Ga_{1-x}In_xSb and Ga_{1-x}Al_xSb epilayers by MOCVD. *Prog Cryst. Growth Charact* **Vol. 20**, 285–312 (1990).
71. Watkins, S. P. *et al.* Atomic force microscopy study of morphology and dislocation structure of InAs and GaSb grown on highly mismatched substrates. *Journal of Crystal Growth* 788–793 (1997).

72. Manasevit, H. M. & Hess, K. L. The use of metalorganics in the preparation of semiconductor materials. *J. Electrochem. Soc. : Solid-state science and technology* 2031 (1979).
73. Lunin, L. S., Ratushniy, V. I., Uelin, V. V. & Levin, R. V. GaSb epitaxial layers : MOCVD growth and characterization. in *Information technology and electrical engineering - Devices and systems, materials and technologies for the future* (2006).
74. Cheng, K. *et al.* High performance extremely thin SOI (ETSOI) hybrid CMOS with Si channel NFET and strained SiGe channel PFET. in *Electron Devices Meeting (IEDM), 2012 IEEE International* 18–1 (IEEE, 2012).
75. Huang, S. H. *et al.* Epitaxial growth and formation of interfacial misfit array for tensile GaAs on GaSb. *Appl. Phys. Lett.* **90**, 161902 (2007).
76. Huang, Y. *et al.* Epitaxial growth and characterization of InAs/GaSb and InAs/InAsSb type-II superlattices on GaSb substrates by metalorganic chemical vapor deposition for long wavelength infrared photodetectors. *J. Cryst. Growth* **314**, 92–96 (2011).
77. Rodriguez, J. B., Cervera, C. & Christol, P. A type-II superlattice period with a modified InAs to GaSb thickness ratio for midwavelength infrared photodiode performance improvement. *Appl. Phys. Lett.* **97**, 251113 (2010).
78. Tatebayashi, J. *et al.* Monolithically Integrated III-Sb-Based Laser Diodes Grown on Miscut Si Substrates. *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **15**, 716–723 (2009).
79. Akahane, K., Yamamoto, N., Gozu, S. & Ohtani, N. Heteroepitaxial growth of GaSb on Si(001) substrates. *J. Cryst. Growth* **264**, 21–25 (2004).
80. Akahane, K., Yamamoto, N., Gozu, S., Ueta, A. & Ohtani, N. Initial growth stage of GaSb on Si(001) substrates with AlSb initiation layers. *J. Cryst. Growth* **283**, 297–302 (2005).

81. Akahane, K., Yamamoto, N., Gozu, S., Ueta, A. & Ohtani, N. (In)GaSb/AlGaSb quantum wells grown on Si substrates. *Thin Solid Films* **515**, 4467–4470 (2007).
82. Balakrishnan, G. *et al.* Room-Temperature Optically Pumped (Al)GaSb Vertical-Cavity Surface-Emitting Laser Monolithically Grown on an Si(1 0 0) Substrate. *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **12**, 1636–1641 (2006).
83. Balakrishnan, G. *et al.* Room-temperature optically-pumped GaSb quantum well based VCSEL monolithically grown on Si (100) substrate. *Electron. Lett.* **42**, 350–352 (2006).
84. Balakrishnan, G. *et al.* Room-temperature optically-pumped InGaSb quantum well lasers monolithically grown on Si (100) substrate. *Electron. Lett.* **41**, 531–532 (2005).
85. Balakrishnan, G. *et al.* Growth mechanisms of highly mismatched AlSb on a Si substrate. *Appl. Phys. Lett.* **86**, 034105 (2005).
86. Huang, S. H., Balakrishnan, G., Khoshakhlagh, A., Dawson, L. R. & Huffaker, D. L. Simultaneous interfacial misfit array formation and antiphase domain suppression on miscut silicon substrate. *Appl. Phys. Lett.* **93**, 071102 (2008).
87. Kim, Y. H., Noh, Y. K., Kim, M. D., Oh, J. E. & Chung, K. S. Transmission electron microscopy study of the initial growth stage of GaSb grown on Si (001) substrate by molecular beam epitaxy method. *Thin Solid Films* **518**, 2280–2284 (2010).
88. Rodriguez, J. B., Madiomanana, K., Cerutti, L., Castellano, A. & Tournié, E. X-ray diffraction study of GaSb grown by molecular beam epitaxy on silicon substrates. *J. Cryst. Growth* **439**, 33–39 (2016).
89. Rodriguez, J. B., Cerutti, L., Grech, P. & Tournié, E. Room-temperature operation of a 2.25 μm electrically pumped laser fabricated on a silicon substrate. *Appl. Phys. Lett.* **94**, 061124 (2009).

90. Toda, T., Jinbo, Y. & Uchitomi, N. Structural and optical characterization of GaSb layers on Si (001) substrates. *Phys. Status Solidi C* **3**, 2693–2696 (2006).
91. Toyota, H., Mikami, A., Endoh, T., Jinbo, Y. & Uchitomi, N. Effect of Sb template layer on GaSb thin films grown on Si(111) substrate by molecular beam epitaxy. *Phys. Status Solidi C* **8**, 269–271 (2011).
92. Young Kyun, N., Moon, D. K., Jae Eung, O. & Woo Chul, Y. Structural and Optical Properties of GaSb Films Grown on AlSb/Si (100) by Insertion of a Thin GaSb Interlayer Grown at a Low Temperature. *J. Korean Phys. Soc.* **57**, 173 (2010).
93. Toyota, H. *et al.* Growth and characterization of GaSb/AlSb multiple quantum well structures on Si(111) and Si(001) substrates. *Phys. Procedia* **3**, 1345–1350 (2010).
94. Toyota, H., Okabe, A., Endoh, T., Jinbo, Y. & Uchitomi, N. Study of Sb template for heteroepitaxial growth of GaSb thin film on Si(111) substrate. *J. Cryst. Growth* **378**, 129–133 (2013).
95. Vajargah, S. H., Ghanad-Tavakoli, S., Preston, J. S., Kleiman, R. N. & Botton, G. A. Growth mechanisms of GaSb heteroepitaxial films on Si with an AlSb buffer layer. *J. Appl. Phys.* **114**, 113101 (2013).
96. Ghalamestani, S. G. *The growth on InAs and GaSb layers and nanowires on Si(111)*. (Lund University, 2012).
97. Lv, Y. *et al.* Growth mechanism and structure characterizations of GaSb islands grown on Si (100) substrates by LP-MOCVD. *Superlattices Microstruct.* **83**, 834–840 (2015).
98. Rocher, A. & Snoeck, E. Misfit dislocations in (001) semiconductor heterostructures grown by epitaxy. *Mater. Sci. Eng. B* **67**, 62–69 (1999).
99. Huang, S. H. *et al.* Strain relief by periodic misfit arrays for low defect density GaSb on GaAs. *Appl. Phys. Lett.* **88**, 131911 (2006).

100. Vajargah, S. H. *et al.* Strain relief and AlSb buffer layer morphology in GaSb heteroepitaxial films grown on Si as revealed by high-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy. *Appl. Phys. Lett.* **98**, 082113 (2011).
101. Martin, M. *et al.* Toward the III–V/Si co-integration by controlling the biatomic steps on hydrogenated Si (001). *Appl. Phys. Lett.* **109**, 253103 (2016).
102. Brückner, S. *et al.* Anomalous double-layer step formation on Si(100) in hydrogen process ambient. *Phys. Rev. B* **86**, (2012).
103. Brückner, S., Supplie, O., Dobrich, A., Kleinschmidt, P. & Hannappel, T. Control Over Dimer Orientations on Vicinal Si(100) Surfaces in Hydrogen Ambient: Kinetics Versus Energetics. *Phys. Status Solidi B* **255**, 1700493 (2018).
104. McMahon, W. E. *et al.* Surfaces and interfaces governing the OMVPE growth of APD-free GaP on AsH₃-cleaned vicinal Si(100). *J. Cryst. Growth* **452**, 235–239 (2016).
105. Supplie, O. *et al.* *In situ* controlled heteroepitaxy of single-domain GaP on As-modified Si(100). *APL Mater.* **3**, 126110 (2015).
106. Navarro, A. *et al.* MOVPE growth of GaP on Si with As initial coverage. *J. Cryst. Growth* **464**, 8–13 (2017).
107. Li, Q., Lai, B. & Lau, K. M. Epitaxial growth of GaSb on V-grooved Si (001) substrates with an ultrathin GaAs stress relaxing layer. *Appl. Phys. Lett.* **111**, 172103 (2017).
108. Orzali, T. *et al.* Epitaxial growth of GaSb and InAs fins on 300 mm Si (001) by aspect ratio trapping. *J. Appl. Phys.* **120**, 085308 (2016).
109. Tan, K. H., Jia, B. W., Loke, W. K., Wicaksono, S. & Yoon, S. F. Formation of interfacial misfit dislocation in GaSb/GaAs heteroepitaxy via anion exchange process. *J. Cryst. Growth* **427**, 80–86 (2015).

110. Hsiao, C.-J. *et al.* Growth of ultrathin GaSb layer on GaAs using metal–organic chemical vapor deposition with Sb interfacial treatment. *Appl. Phys. Express* **9**, 095502 (2016).
111. Ward, T. *et al.* Design rules for dislocation filters. *J. Appl. Phys.* **116**, 063508 (2014).
112. Yamaguchi, M. Dislocation density reduction in heteroepitaxial III-V compound films on Si substrates for optical devices. *J. Mater. Res.* **6**, 376–384 (1991).
113. Madiomanana, K. *et al.* Silicon surface preparation for III-V molecular beam epitaxy. *J. Cryst. Growth* **413**, 17–24 (2015).
114. Gorji Ghalamestani, S., Berg, M., Dick, K. A. & Wernersson, L.-E. High quality InAs and GaSb thin layers grown on Si (111). *J. Cryst. Growth* **332**, 12–16 (2011).
115. Sasaki, S. *et al.* Electrical properties related to growth defects in metamorphic GaSb films on Si. *J. Vac. Sci. Technol. B Nanotechnol. Microelectron. Mater. Process. Meas. Phenom.* **35**, 011203 (2017).
116. Borg, M. *et al.* High-Mobility GaSb Nanostructures Cointegrated with InAs on Si. *ACS Nano* **11**, 2554–2560 (2017).
117. Wiley, J. D. *Semiconductors and Semimetals*. **10**, (Academic Press, 1975).
118. Gay, P., Hirsch, P., & Kelly, A. The estimation of dislocation densities in metals from X-ray data. *Acta Metallurgica*, 1(3), 315–319 (1953).
119. Dunn, C. ., & Kogh, E. Comparison of dislocation densities of primary and secondary recrystallization grains of Si-Fe. *Acta Metallurgica*, 5(10), 548–554 (1957).

II. Stratégie de réduction des dislocations

Ce chapitre a pour objectif d'explorer différentes stratégies de réduction des défauts de type dislocations applicables au pseudo substrat GaSb/(001)-Si qui a été développé dans le chapitre précédent. Les enjeux sont de réduire la densité de dislocations émergentes d'un facteur dix en s'inspirant des techniques utilisées dans l'état de l'art : multicouche enterrée, recuit thermique... Nous commencerons par une revue de l'état de l'art sur les techniques de réduction des dislocations avant de présenter les résultats de ces techniques appliquées à nos croissances de couches GaSb. Nous nous intéresserons particulièrement à un super-réseau AlSb/GaSb, un super-réseau InAlSb/GaSb et des recuits thermiques. Enfin nous conclurons par une discussion de nos résultats par rapport à l'état de l'art.

II.1 Optimisation des propriétés structurales : Super-réseaux, recuit



Différentes techniques ont été explorées pour réduire la densité de dislocations émergentes, indépendamment du substrat sur lequel est réalisée la croissance et les matériaux impliqués. L'une d'elle consiste à introduire une couche pour filtrer les dislocations (DFL) dans la couche épitaxiée. Cette couche DFL peut aussi bien mettre en œuvre :

1. Une couche 2D
2. Des multicouches 2D
3. Une couche 3D constituée de « quantum dots »

Une autre technique consiste à appliquer des cycles de recuits (TCA) après-croissance.

Nous présenterons un bref aperçu des résultats concernant ces quatre techniques avec un intérêt particulier pour l'implémentation de multicouches 2D et l'utilisation de cycle de recuits thermiques.

Des résultats récents (Figure II-1) montrent que l'implémentation d'une couche enterrée de 250 nm d'AlSb dans une couche épitaxiée de GaSb, à 500 nm de l'interface GaSb/GaAs, permet de réduire la densité de dislocations émergentes d'un facteur dix¹.

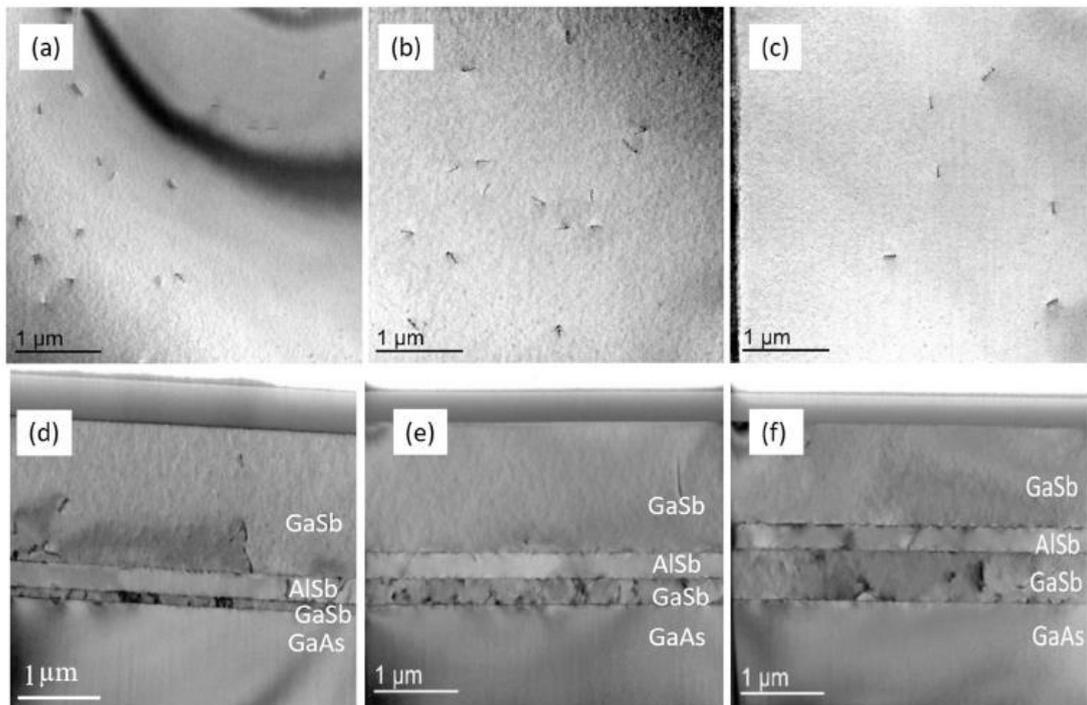


Figure II-1: Image TEM a,b,c) en vue plane et d,e,f) en vue de profil d'une couche de GaSb épitaxiée sur GaAs avec une couche de 250 nm d'AlSb à 100, 250 ou 500 nm de l'interface GaSb/GaAs¹

Des résultats similaires ont été obtenus en se basant sur les travaux pionniers de Matthew et al.² avec l'implémentation d'une multicouche dans une couche épitaxiée. Ces derniers ont souligné l'intérêt de sélectionner une multicouche en accord de paramètre de maille avec la couche épitaxiée pour éviter de générer des défauts supplémentaires au cours de la croissance. La multicouche sera donc couramment composée d'une alternance de deux couches : une couche de même nature que le matériau épitaxié et une couche qui lui est accordée ou quasi-accordée en paramètre de maille.

Cette méthode a déjà montré des résultats pour des couches épitaxiées de GaSb avec implémentation d'une multicouche AlSb/GaSb³⁻⁵. L'équipe de Craig et al.³ a quantifié une diminution de la densité de dislocations émergentes de 10^{10} à 10^8cm^{-2} ³ dans une couche de GaSb après implémentation d'une multicouche constituée de 10 périodes de 5 nm d'AlSb et de 5 nm de GaSb. Une augmentation du nombre de périodes au sein de la multicouche permet d'améliorer la qualité cristalline du GaSb épitaxié⁵. L'équipe de Hao et al.¹⁴ a ainsi développé une multicouche avec 40 périodes d'AlSb/GaSb. Woo et al.⁶ ont également montré qu'une multicouche constituée de 25 périodes de 10 nm d'AlSb et de 10 nm de GaSb bloquait la propagation des parois d'antiphase.

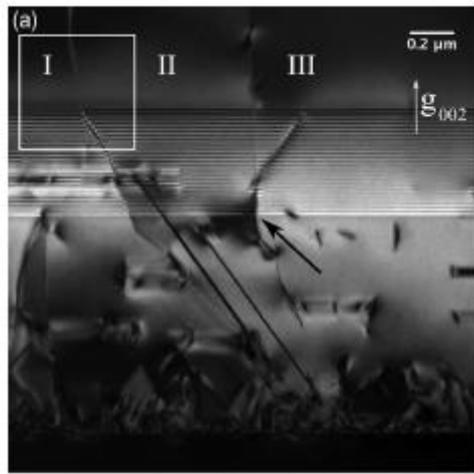


Figure II-2: Image TEM en coupe d'une couche de GaSb épitaxiée sur substrat silicium avec un super-réseau GaSb/AlSb enterré dans la couche de GaSb⁶

Par ailleurs, Qian et al.¹⁵ ont également montré qu'une multicouche constituée de peu de périodes mais de périodes épaisses permettait de filtrer les dislocations. Ils obtiennent une diminution de la densité de dislocations émergentes d'une ou deux décades en mettant en place une multicouche avec 5 périodes de 100 nm de GaSb et 100nm d'AlSb.

D'autres exemples impliquant des matériaux à base d'arsenic ont présenté des résultats concluants. Parmi eux, Tang et al.⁷ ont utilisé une multicouche composée de 5 périodes de 10 nm d'InAlAs et de 10 nm de GaAs pour réduire la densité de dislocations dans une couche épitaxiée de GaAs. Trois multicouches ont été épitaxiées à différentes profondeurs dans la couche de GaAs, induisant une baisse de la densité de dislocations d'un facteur 10 après la première multicouche et d'un facteur 1000 après la troisième multicouche. Ces résultats indiquent que chaque multicouche induit une diminution d'un facteur 10 de la densité de dislocations émergentes.

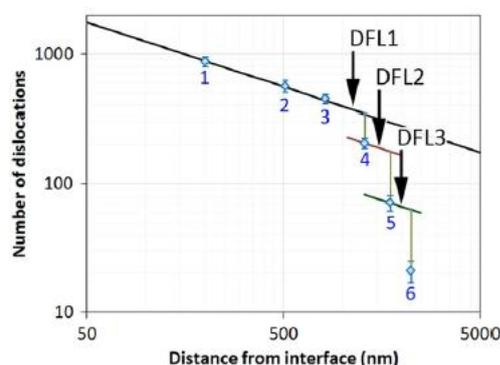


Figure II-3: Evolution de la densité de dislocations en fonction de la distance avec l'interface et avec l'insertion de couche pour filtrer les dislocations (DFL)⁸

George et al.⁸ confirment en 2015 que l'insertion de plusieurs multicouches permet de cumuler l'effet réducteur de chaque multicouche sur la densité de dislocations (Figure II-3)

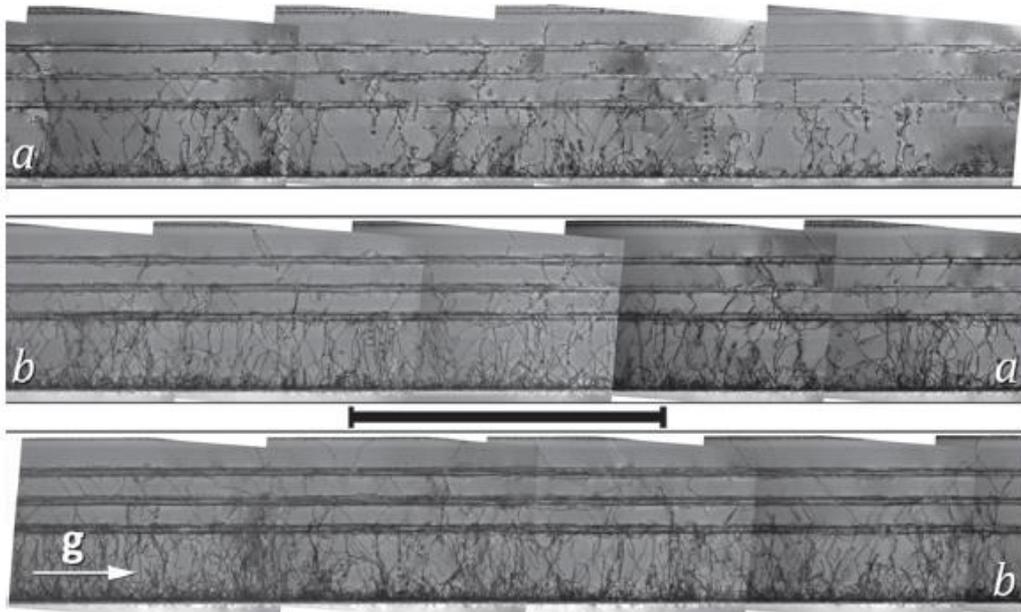


Figure II-4 : Image TEM en vue de profil d'une couche de GaAs épitaxiée sur silicium avec trois multicouches InGaAs/GaAs⁸

Ils présentent ainsi une épitaxie de GaAs sur silicium avec trois multicouches constituées chacune de 5 périodes de 10 nm d'InGaAs et 10 nm de GaAs (Figure II-4).

Enfin, des couches 3D constituées d'îlots InAs ont également montré un effet réducteur d'un facteur 10 sur la densité de dislocations^{9,10}. L'épaisseur optimale des îlots d'InAs a été estimée à 10 monocouches soit à des îlots d'une épaisseur de 20 nm à 30 nm¹⁰.

La dernière technique de réduction de la densité de dislocations émergentes consiste à appliquer des cycles de recuits thermiques après-croissance. Yamaguchi et al¹¹ ont mis en évidence en 1991 que plus la température des recuits et le nombre de cycles de recuits étaient élevés, plus la densité de dislocations émergentes était réduite (Figure II-4). Ils ont ainsi obtenu une réduction de la densité de dislocations d'un facteur 10 pour 4 cycles de recuits allant jusqu'à une température de 900°C. Ces cycles de recuits sont ainsi couramment appliqués à des températures allant jusqu'à 900°C sous atmosphère de H₂ ou H₂ + As pour des matériaux à base d'arsenic^{12,13}.

Nous retenons deux techniques de réduction de la densité de dislocations dans cette revue de l'état de l'art : les multicouches 2D et les cycles de recuits thermiques. Nous explorerons la première technique avec l'incorporation d'une multicouche à 500 nm de l'interface GaSb/Si dans nos couches GaSb. D'autre part nous testerons la seconde technique en réalisant des cycles de recuits post-croissance. Les matériaux présents dans un super-réseau doivent jouer le rôle de barrière contre les dislocations, c'est-à-dire que par un effet de contrainte ils doivent faire courber progressivement les dislocations sans en générer de nouvelles. Pour se faire le couple de matériaux choisi doit être en léger désaccord de

paramètre de maille et/ou présenter une différence de coefficient thermique. Le nombre de périodes choisi pour définir le super-réseau ainsi que son positionnement dans la couche de GaSb peuvent avoir un impact sur le filtrage des dislocations mais n'a pas été étudié dans ce cas. Deux couples de matériaux ont été testés dans nos couches de GaSb : le couple AlSb/GaSb avec une différence de coefficient thermique de $1,9 \text{ C}^{-1}$ et un désaccord de paramètre de maille $<1\%$, et le couple In(20%)AlSb/GaSb avec une différence de coefficient thermique quasi équivalente de $1,8 \text{ C}^{-1}$ et un désaccord de paramètre de maille de 2% . Des cycles de 3 recuits thermiques ont également été appliqués sur des couches de GaSb démunies de multicouches, pour redonner de la mobilité aux dislocations et les faire se rencontrer et s'annihiler.



II.1.1 Super-réseau AlSb/GaSb

Des super-réseaux AlSb/GaSb ont montré des résultats intéressants dans la littérature en MBE³⁶. Ces résultats n'ont pas encore été reproduits sur des croissances MOCVD.

Un procédé établi sur la base de croissance GaAs par MOCVD avec un super-réseau InGaAs/InAlAs a permis de fixer un premier point de référence pour définir la période des multicouches, le nombre de périodes implémenté et le positionnement du super-réseau. Dans ce cadre, le super-réseau utilisé, par analogie avec les super-réseaux testés préalablement sur des couches GaAs, présente 5 périodes de 10 nm AlSb/10 nm GaSb à 500 nm de l'interface avec le silicium puis est couvert par 300 nm de GaSb. Des caractérisations AFM, XRD et TEM en vue en coupe et en vue plane ont été menées afin de contrôler la rugosité de surface, la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction et la propagation des dislocations au sein du super-réseau ainsi que la densité finale de dislocations émergentes en surface de l'empilement complet.

Les images AFM montrent une rugosité de 0,4 nm, équivalente à la rugosité de 900 nm de GaSb en l'absence de super-réseau enterré. En revanche nous remarquons un léger élargissement du pic de diffraction (004) GaSb (Figure II-5a). Cet élargissement est induit, soit par la génération de défauts accompagnant la croissance du super-réseau, soit par un épaulement induit par les couches d'AlSb qui émettent, lorsqu'elles sont relaxées, avec un léger décalage de $0,2^\circ$ par rapport au GaSb.

Dans notre cas les couches d'AlSb sont soumises à une contrainte en compression dans le plan de 4%. L'absence d'une augmentation importante de la FWHM témoigne que l'épaisseur totale d'AlSb n'a pas dépassé l'épaisseur critique.

Les caractérisations en configuration ω - 2θ de la Figure II-5b montrent les deux pics principaux du Si ($34,5^\circ$) et du GaSb ($30,35^\circ$) ainsi qu'un nuage de pics satellites allant jusqu'à l'ordre 3, générés par le super-réseau pour des angles de $29,6^\circ$, $29,9^\circ$, $30,2^\circ$, $30,7^\circ$, 31° , $31,3^\circ$. Ces pics satellites apparaissent en présence de super-réseaux à cause d'interférences entre les ondes diffractées sur les différentes épaisseurs de la couche. La position des pics satellites

Stratégie de réduction des dislocations

permet de remonter à la période du super-réseau, et leur largeur permet de caractériser la qualité des interfaces.

Dans notre cas les pics satellites sont étroits démontrant la bonne qualité cristalline des interfaces AlSb/GaSb.

En utilisant la loi de Bragg et la position angulaire du pic satellite du super-réseau à l'ordre zéro ($30,2^\circ$), il est possible de calculer le paramètre de maille moyen du super-réseau tel que $a_{moy}=6,127$ Å. Ce paramètre de maille est plus proche du paramètre de maille de l'AlSb ($a_{AlSb} = 6,135$ Å) que de celui du GaSb ($a_{GaSb}=6,095$ Å). L'espacement angulaire entre les pics satellites moyen de $0,3^\circ$ nous permet également de déduire la périodicité du super-réseau tel que :

$$N = \frac{(i - j) \lambda}{2\sin(\theta_i) - 2\sin(\theta_j)}$$

Avec N la période du super-réseau, λ la longueur d'onde des rayons X et θ_i la valeur angulaire d'un pic satellite.

Le super-réseau présente dans notre cas une période de 17 nm.

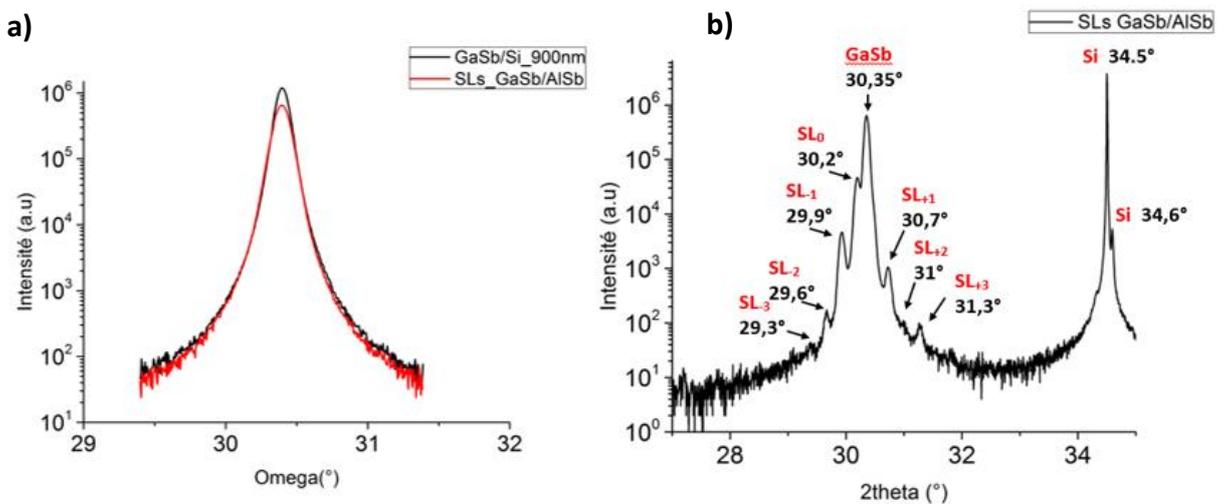


Figure II-5: Spectre XRD d'une couche de GaSb sur Si avec super-réseau AlSb/GaSb enterré a) ω -scans b) ω - 2θ scans

Deux contributions du silicium sur le spectre d'émission sont observables, avec une émission en $34,5^\circ$ et en $34,6^\circ$. Ce dédoublement est induit par la présence du doublet de raie K de la cathode de cuivre, avec $\lambda_{K_{Cu\alpha 1}} = 1,5406$ Å et $\lambda_{K_{Cu\alpha 2}} = 1,5444$ Å. Selon que la raie $\alpha 1$ ou $\alpha 2$ excite le matériau, la valeur théorique d'émission du silicium sera de $34,56^\circ$ ou de $34,66^\circ$. On retrouve ici les deux valeurs.

Les caractérisations par XRD révèlent un super-réseau avec une périodicité de 17 nm, soit une période légèrement moins épaisse que la période attendue de 20 nm. Afin de venir

Stratégie de réduction des dislocations

confirmer l'épaisseur réelle déposée dans les multicouches AISb/GaSb, une lame mince a été préparée au Fib-STEM pour une première observation STEM en vue en coupe (Figure II-6), suivie d'une seconde observation avec une résolution atomique au TEM (Figure II-7).

La première observation révèle un super-réseau bien défini, avec une alternance de couches GaSb (sombres) et de couches AISb (claires) pour un total de 5 périodes. Des dislocations semblent toutefois traverser les multicouches sans déviation et se propagent dans la couche supérieure de GaSb.

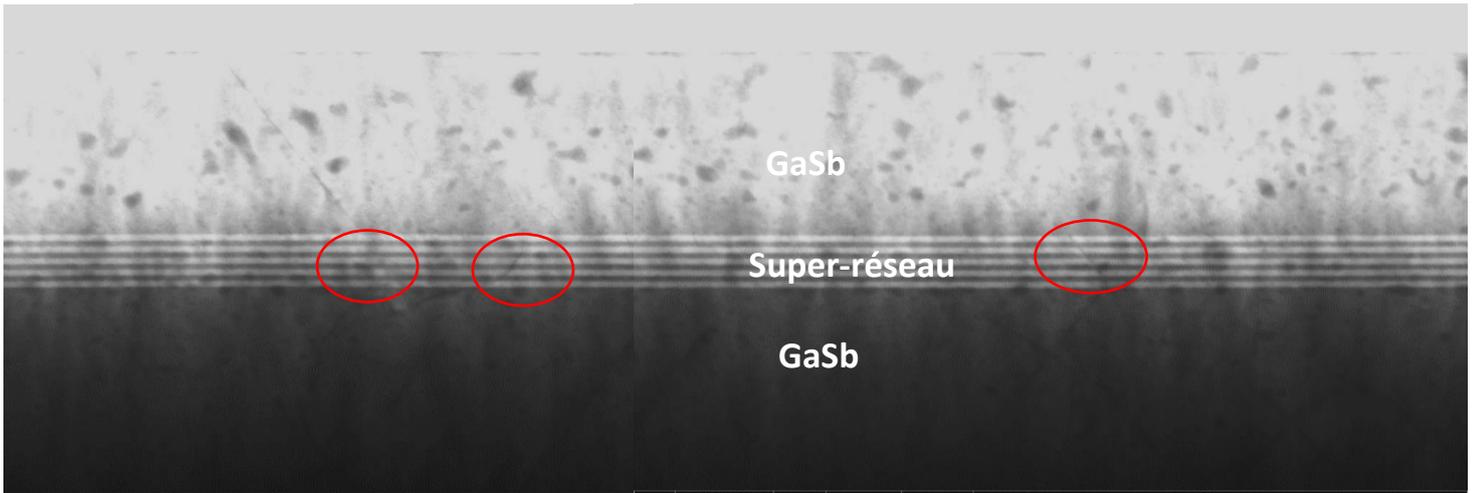


Figure II-6: Image STEM en vue en coupe d'une croissance de GaSb sur Si avec super-réseau enterré de 5 périodes d'AISb/GaSb

La seconde observation au TEM permet de mesurer avec précision l'épaisseur de chaque multicouche : 10 nm pour les couches d'AISb et 8,8 nm pour les couches de GaSb, avec une bonne reproductibilité d'une période à l'autre. La période réelle du super-réseau est donc de 18,8 nm.

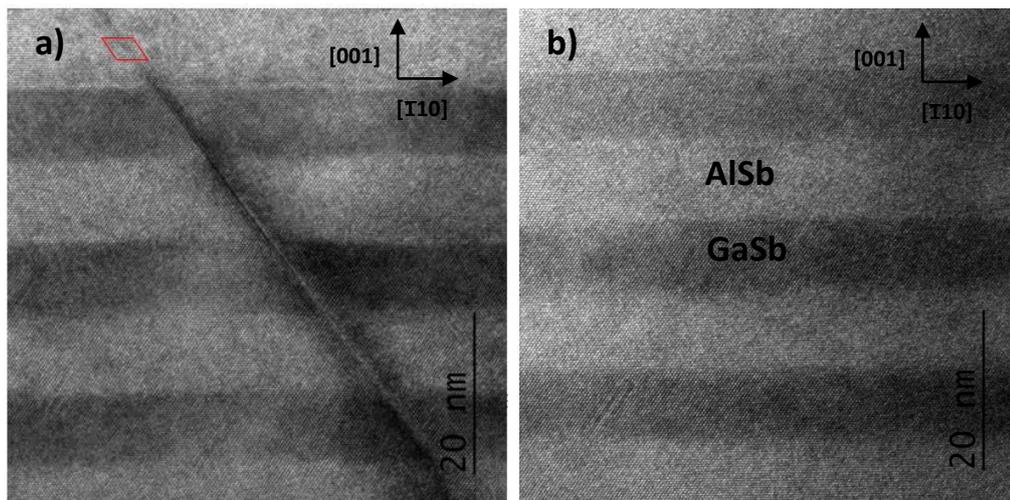


Figure II-7: Image TEM en vue en coupe d'un super-réseau AISb/GaSb a) sur une zone avec défauts traversant b) sur une zone sans défauts

Stratégie de réduction des dislocations

La Figure II-7a montre également la propagation d'un défaut à travers le super-réseau. Ce défaut, supposé être de type faute d'empilement, se propage selon les plans (111). En analysant plusieurs images, il apparaît que des fautes d'empilement sont générées au sein du super-réseau au niveau des interfaces AlSb/GaSb.

Les caractérisations en vue en coupe semblent indiquer que ponctuellement le super-réseau enterré ne filtre pas les dislocations. Des caractérisations TEM en vue plane ont donc été réalisées (Figure II-8) pour quantifier et moyenniser l'impact du super-réseau sur la densité de dislocations émergentes. Les valeurs de densité de dislocations émergentes extraites de ces caractérisations sont reportées dans le Tableau 3.

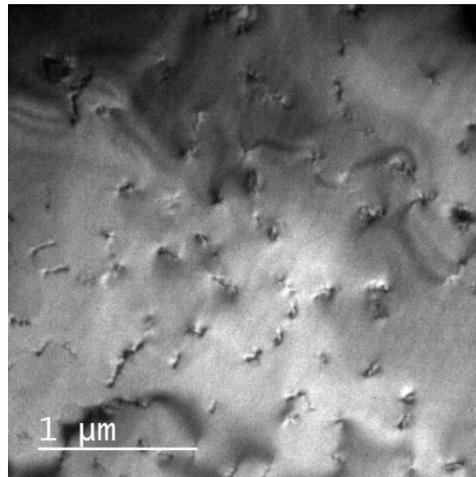


Figure II-8: Image TEM en vue plane d'une couche de 800 nm de GaSb avec 100 nm de super-réseau AlSb/GaSb enterré pour filtrer les dislocations

Epaisseur	Densité dislocations émergentes	
	900 nm GaSb	800 nm GaSb + 100 nm SL AlSb/GaSb
Image 1	8,2E+08	9E+08
Image 2	9E+08	8E+08
Image 3	9,1 E+08	7,5E+08
Image 4	5,4E+08	7,3E+08
Image 5	1E+09	7,1E+08
Moyenne	8,3E+08	7,6E+08

Tableau 3: Tableau récapitulatif des valeurs de densité de dislocations émergentes mesurées via des caractérisations TEM en vue plane

Ces mesures permettent de conclure qu'un super-réseau AlSb/GaSb avec 5 périodes de 10 nm d'AlSb et 8,8 nm de GaSb enterré entre 500 nm de GaSb sur silicium et sous 300 nm de GaSb ne filtre pas les dislocations traversantes.

II.1.2 Super-réseau InAlSb/GaSb

Face à l'inefficacité du super-réseau AlSb/GaSb pour filtrer les dislocations, un nouveau couple de matériaux InAlSb/GaSb présentant un désaccord de paramètre de maille plus élevé a été exploré. L'utilisation d'un ternaire à base d'Indium demande d'ajuster la quantité d'indium incorporée pour choisir le désaccord de paramètre de maille avec le GaSb.

Ici nous avons choisi un ternaire avec 20% d'indium, soit pour un désaccord de paramètre de maille de 1,8%. Le super-réseau a été testé avec un nombre de périodes (5), une périodicité (20 nm) et un positionnement (à 500 nm de l'interface avec le silicium) identique à celui testé préalablement pour le super-réseau AlSb/GaSb.

L'impact du super-réseau a ensuite été caractérisé par des mesures AFM, XRD et TEM en vue plane.

Les scans AFM montrent une rugosification de la surface. La rugosité RMS augmente significativement de 0,4 nm pour 900 nm de GaSb en l'absence de super-réseau à 1,25 nm avec implémentation de 100 nm de super-réseau InAlSb/GaSb.

Des mesures XRD en configuration ω - 2θ ont été réalisées dans un premier temps sur une couche simple d'InAlSb épitaxiée sur GaSb pour vérifier la quantité réelle d'Indium incorporée (Figure II-9a).

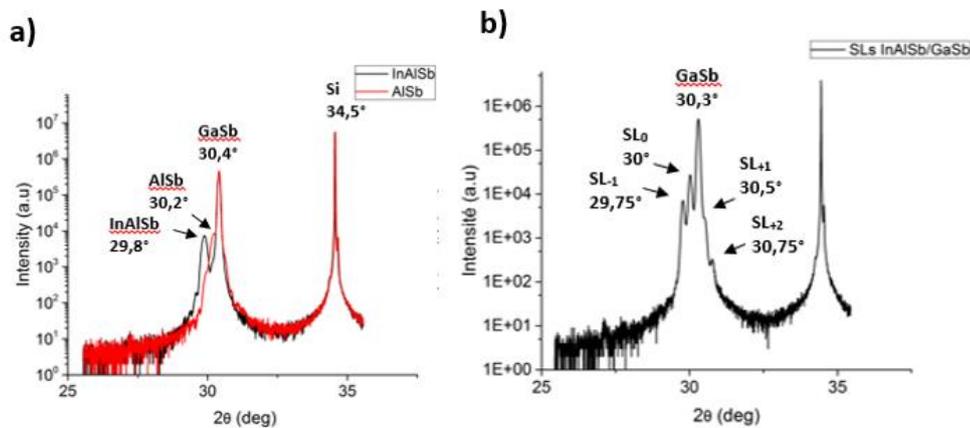


Figure II-9: XRD en configuration ω - 2θ a) sur une couche d'InAlSb sur GaSb et sur une couche d'AlSb sur GaSb b) sur une couche de 900 nm de GaSb avec un super-réseau InAlSb/GaSb

L'angle du rayon diffracté de la couche InAlSb apparaît à $29,8^\circ$, soit $0,4^\circ$ en dessous de celui d'une couche d'AlSb sans indium. A partir de l'angle du rayon diffracté de la couche InAlSb il est possible d'extraire le paramètre de maille de la couche en utilisant la formule de Bragg telle que :

$$a = \frac{2\lambda}{\sin\theta}$$

Avec θ l'angle du rayon diffracté de la couche d'InAlSb et λ la longueur d'onde des rayons X. Dans notre cas, le paramètre de maille de la couche InAlSb s'élève à $a_{\text{InAlSb}} = 6,2015 \text{ \AA}$.

Stratégie de réduction des dislocations

Ce paramètre de maille donne accès à la concentration en Indium via la formule de détermination du paramètre de maille d'un ternaire :

$$a_{A_xB_{1-x}C} = xa_{AC} + a_{BC}(1 - x)$$

D'où :

$$x = \frac{a_{A_xB_{1-x}C} - a_{BC}}{a_{AC} - a_{BC}}$$

Dans notre cas, $x = 19\%$.

La couche épitaxiée est donc un ternaire $\text{In}_{0,19}\text{Al}_{0,89}\text{Sb}$ avec une concentration en indium très proche de celle estimée par les paramètres de croissance.

Une fois la concentration en indium confirmée, le même ensemble de mesures XRD a été réalisé sur la couche GaSb avec un super-réseau InAlSb/GaSb implanté (Figure II-9b).

En plus du pic du silicium et du GaSb, des pics satellites apparaissent pour des valeurs de $29,75^\circ$, 30° , $30,5^\circ$ et $30,75^\circ$. L'espacement des pics satellites nous permet d'estimer une périodicité de 20,5 nm du super-réseau, avec un paramètre de maille moyen de 6,164 Å.

Enfin des mesures STEM en vue plane ont permis d'estimer la densité de dislocations émergentes en présence du super-réseau $\text{In}_{0,19}\text{Al}_{0,89}\text{Sb} / \text{GaSb}$ (Figure II-10).

Aucune amélioration n'est à noter, au contraire la rugosification de la surface semble être accompagnée d'une légère augmentation de la densité de dislocations émergentes (Tableau 4). L'augmentation n'est toutefois pas significative.

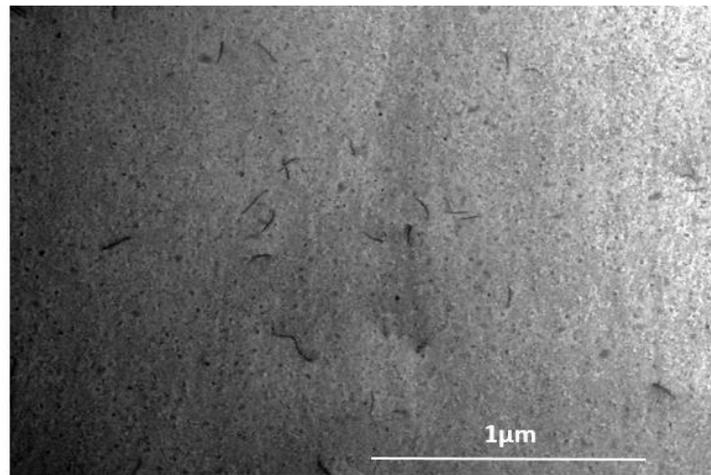


Figure II-10 : Image STEM d'une surface de 800 nm de GaSb avec 100 nm de super-réseau InAlSb/GaSb

Stratégie de réduction des dislocations

Epaisseur	Densité dislocations émergentes	
	900 nm GaSb	800 nm GaSb + 100 nm SL InAlSb/GaSb
Image 1	$8,2 \times 10^8$	$1,4 \times 10^9$
Image 2	9×10^8	$8,6 \times 10^8$
Image 3	$9,1 \times 10^8$	$1,1 \times 10^9$
Image 4	$5,4 \times 10^8$	$9,1 \times 10^8$
Image 5	1×10^9	$5,6 \times 10^8$
Moyenne	$8,3 \times 10^8$	9×10^8

Tableau 4 : Tableau récapitulatif des densités de dislocations émergentes extraites des caractérisations STEM pour une couche de 800 nm de GaSb avec 100 nm de super-reseau InAlSb/GaSb

II.1.3 Cycle de recuits thermiques

Pour contrebalancer l'inefficacité des deux super-réseaux testés pour filtrer les dislocations, une nouvelle approche basée sur des cycles de recuits thermiques a été envisagée.

Cette approche ne consiste non plus à filtrer les dislocations mais à leur redonner de la mobilité pour qu'elles s'annihilent. Un cycle de 3 recuits thermiques à 700°C a été réalisé sur une couche de 900 nm de GaSb épitaxiée sur silicium. Les recuits ont entraîné une très forte dégradation de l'état de surface.

En effet la proximité avec le point de fusion du GaSb à 712°C ne permet pas de conserver l'état de surface à une température de 700°C. Nous nous sommes néanmoins intéressés à l'impact de ces recuits sur les dislocations via des caractérisations STEM en vue plane (Figure II-11).

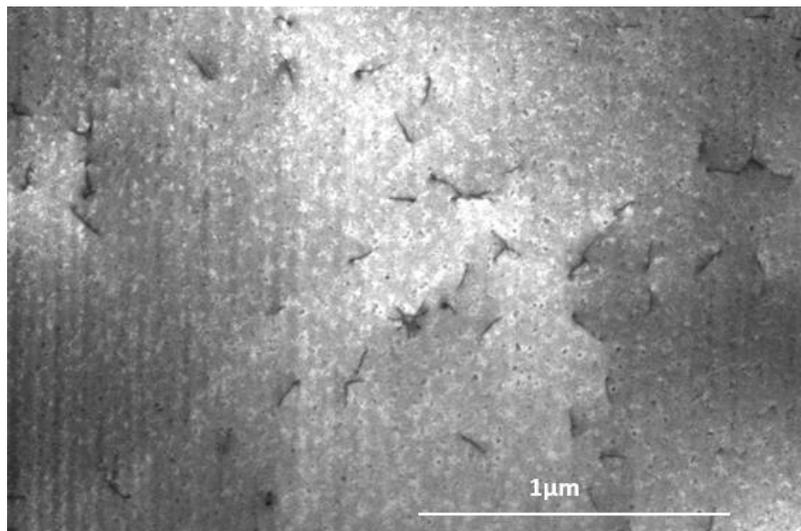


Figure II-11: Image STEM d'une surface de 900 nm de GaSb avec cycle de 3 recuits thermique à 700°C

Epaisseur	Densité dislocations émergentes	
	900 nm GaSb	900 nm GaSb + recuit
Image 1	$8,2 \times 10^8$	$1,6 \times 10^9$
Image 2	9×10^8	$1,4 \times 10^9$
Image 3	$9,1 \times 10^8$	$1,5 \times 10^9$
Image 4	$5,4 \times 10^8$	$1,2 \times 10^9$
Image 5	1×10^9	
Moyenne	$8,3 \times 10^8$	$1,4 \times 10^9$

Tableau 5: Tableau récapitulatif des densités de dislocations émergentes extraites des caractérisations STEM pour une couche de 900 nm de GaSb avec 3 recuits à 700°C

En plus de dégrader la surface le cycle de recuits n'a pas réduit la densité de dislocations émergentes (Tableau 5). Il serait intéressant de tester des cycles de recuits à plus basses températures et en présence de super-réseaux enterrés.



Avec des cycles de 4 recuits thermiques à 900°C, une baisse significative d'une décade est observée sur la densité de dislocations émergentes pour des couches de GaAs sur silicium. Cette observation n'a pas été reproduite sur nos couches GaSb avec des recuits de 700°C. En effet, le point de fusion du GaSb à 712°C ne permet pas d'effectuer des recuits efficaces à plus hautes températures. Cette approche, qui s'est montrée efficace pour réduire la densité de dislocations dans d'autres matériaux, ne peut donc pas être transposée à des couches de GaSb.

Une autre approche consiste à implémenter un super-réseau pour filtrer les dislocations au sein de la couche. Craig. et al.³ obtiennent une baisse de deux décades de la densité de dislocations émergentes en insérant un super-réseau AlSb/GaSb d'une période de 10 nm dans la couche GaSb. Qian et Al.⁴ ont également obtenu un gain d'une décade sur la densité de dislocations émergentes avec un super-réseau AlSb/GaSb au cours de croissance de GaSb sur GaAs. Lors de nos essais, l'insertion d'un super-réseau AlSb/GaSb est restée infructueuse pour diminuer la densité de dislocations émergentes. Craig et al.³ avaient positionné le super-réseau à quelques centaines de nanomètres de l'interface avec le silicium, en revanche ils utilisaient une dizaine de périodes AlSb/GaSb. Il pourrait être intéressant d'augmenter le nombre de périodes de notre super-réseau, ou de le rapprocher de l'interface.

Conclusion du chapitre II

Les pseudo-substrats GaSb/(001)-Si optimisés dans le chapitre I présentaient une densité de dislocations émergentes de $8,3 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ pour 900 nm de GaSb. La présence de dislocations engendre une dégradation des caractéristiques physiques du matériau, notamment de la mobilité des porteurs de charge. Nous avons donc utilisé deux techniques

Stratégie de réduction des dislocations

pour filtrer les dislocations : des couches enterrées dans la couche épitaxiée et des recuits thermiques.

L'implémentation d'une multicouche composée de 5 périodes de 10 nm d'AlSb et 10 nm de GaSb a permis de ramener la densité de dislocations émergentes à $7,6 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$. L'impact de la multicouche est donc négligeable. Une seconde tentative à base d'une multicouche composée d'InAlSb et de GaSb n'a pas fourni de meilleurs résultats, avec une densité de dislocations émergentes de $9 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$. Nous avons enfin adopté la technique des cycles de recuits thermiques, avec un cycle de trois recuits à 700°C. La proximité avec la température de fusion du GaSb a engendré une détérioration de la surface du GaSb sur l'ensemble de la plaque 300 mm. La densité de dislocations émergentes a également augmenté jusqu'à une valeur de $1,4 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$. Aucune des techniques envisagées n'a fourni de résultats satisfaisants. Le positionnement et la constitution des multicouches doivent donc être repensés. Les cycles de recuits thermiques peuvent également être testés sous atmosphère d'hydrogène et d'antimoine afin d'éviter la dégradation de surface.

Références

1. Mansoori, A. *et al.* Reducing threading dislocation density in GaSb photovoltaic devices on GaAs by using AlSb dislocation filtering layers. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **185**, 21–27 (2018).
2. Matthews, J. W. & Blakeslee, A. E. Defects in epitaxial multilayers: I. Misfit dislocations. *J. Cryst. Growth* **27**, 118–125 (1974).
3. Craig, A. P., Carrington, P. J., Liu, H. & Marshall, A. R. J. Characterization of 6.1Å III–V materials grown on GaAs and Si: A comparison of GaSb/GaAs epitaxy and GaSb/AlSb/Si epitaxy. *J. Cryst. Growth* **435**, 56–61 (2016).
4. Qian, W., Skowronski, M. & Kaspi, R. Dislocation density reduction in GaSb films grown on GaAs substrates by molecular beam epitaxy. *J. Electrochem. Soc.* **144**, 1430–1434 (1997).
5. Hao, R. *et al.* Molecular beam epitaxy of GaSb on GaAs substrates with AlSb/GaSb compound buffer layers. *Thin Solid Films* **519**, 228–230 (2010).
6. Woo, S. Y., Hosseini Vajargah, S., Ghanad-Tavakoli, S., Kleiman, R. N. & Botton, G. A. Direct observation of anti-phase boundaries in heteroepitaxy of GaSb thin films grown on Si(001) by transmission electron microscopy. *J. Appl. Phys.* **112**, 074306 (2012).
7. Liu, H. *et al.* Electrically pumped continuous-wave 1.3- μm InAs/GaAs quantum dot lasers monolithically grown on Si substrates. *IET Optoelectron.* **8**, 20–24 (2014).
8. George, I. *et al.* Dislocation filters in GaAs on Si. *Semicond. Sci. Technol.* **30**, 114004 (2015).

9. Shi, B., Li, Q. & Lau, K. M. Epitaxial growth of high quality InP on Si substrates: The role of InAs/InP quantum dots as effective dislocation filters. *J. Appl. Phys.* **123**, 193104 (2018).
10. Yang, J., Bhattacharya, P. & Mi, Z. High-Performance $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As/GaAs}$ Quantum-Dot Lasers on Silicon With Multiple-Layer Quantum-Dot Dislocation Filters. *IEEE Trans. Electron Devices* **54**, 2849–2855 (2007).
11. Yamaguchi, M. Dislocation density reduction in heteroepitaxial III-V compound films on Si substrates for optical devices. *J. Mater. Res.* **6**, 376–384 (1991).
12. Rodriguez, J. B., Madiomanana, K., Cerutti, L., Castellano, A. & Tournié, E. X-ray diffraction study of GaSb grown by molecular beam epitaxy on silicon substrates. *J. Cryst. Growth* **439**, 33–39 (2016).
13. Uchida, H., Soga, T., Nishikawa, H., Jimbo, T. & Umeno, M. Reduction of dislocation density by thermal annealing for GaAs/GaSb/Si heterostructure. *Journal of Crystal growth* 681–684 (1995).
14. Hao, R., Deng, S., Shen, L., Yang, P., Tu, J., Liao, H., ... Niu, Z. Molecular beam epitaxy of GaSb on GaAs substrates with AlSb/GaSb compound buffer layers. *Thin Solid Films*, 519(1), 228–230, (2010).
15. Qian, W. Dislocation Density Reduction in GaSb Films Grown on GaAs Substrates by Molecular Beam Epitaxy. *Journal of The Electrochemical Society*, 144(4), 1430, (1997).

III. Epitaxie de multicouches InAs/GaSb sur un pseudo substrat GaSb/(001)-Si

Après avoir développé un pseudo substrat GaSb/(001)-Si (chapitre I) et étudié des méthodes de réduction de la densité de dislocations émergentes (chapitre II), nous allons construire l'empilement InAs/GaSb sur le pseudo-substrat GaSb/(001)-Si précédemment élaboré. Nous avons fait le choix d'un système InAs/GaSb dans l'optique de co-intégrer des canaux de conduction de type n en InAs et de type p en GaSb.



Les super-réseaux InAs/GaSb présentent un alignement de bande de type III, la bande de conduction de l'InAs se situe en dessous de la bande de valence du GaSb. De ce fait les électrons sont confinés dans l'InAs et les trous dans le GaSb.

Ce système a été très largement étudié pour des applications optoélectroniques à titre de détecteurs IR. Notamment l'étude des interfaces GaSb/InAs a montré qu'une couche se formait naturellement à l'interface de type GaAs pour des croissances de GaSb sur InAs, ou de type InSb pour des croissances d'InAs sur GaSb^{1,2}.

La nature de cette interface a un impact sur les propriétés structurales, électriques et optiques du super-réseau InAs/GaSb et peut être maîtrisée par la gestion des flux de précurseurs pendant la transition.

L'interface de type InSb semble avantageuse, avec d'une part un gap du super-réseau légèrement plus faible qu'avec des interfaces GaAs, et d'autre part une plus faible rugosité d'interface^{3,4}.

La plupart des croissances de photodétecteur à base de superréseaux InAs/GaSb a été réalisée en MBE et sur des substrats III-V^{5,1,3,6}.

Les températures d'épitaxie du super-réseau InAs/GaSb en MBE reste inférieure à 400°C. Haywood et al.⁷ ont étudié une hétérojonction GaSb/InAs épitaxiée sur substrat GaAs par MOCVD.

Ils ont montré la formation d'un gaz d'électrons 2D à l'interface GaSb/InAs avec une augmentation de la concentration de porteurs de charge induite par des croissances de l'InAs à plus basses températures. La température optimale de croissance de l'InAs a été fixée entre 480-500°C. Les mobilités obtenues à 77 K et concentration de porteurs de charge s'élèvent alors à 35 000 cm²V⁻¹s⁻¹ et 9 X 10¹⁵ cm⁻³ respectivement.

Lakrimi et al⁴ ont, quant à eux, montré l'influence positive d'une interface de type InSb sur la mobilité des porteurs de charge comparée à une interface de type GaAs, pour des couches d'InAs épitaxiées sur une gamme de températures [500 : 530°C] sur substrat GaAs/Si. Ils obtiennent ainsi des mobilités de 34070 cm²V⁻¹s⁻¹ pour des concentrations de porteurs de charge de 1,22 x 10¹² cm⁻³.

Ces travaux antérieurs vont nous guider dans nos choix de paramètres concernant l'épitaxie de l'InAs sur GaSb et du GaSb sur InAs. Nous retirons les enseignements suivants de l'état de l'art :

- Température avoisinant les 500°C pour épitaxier une couche d'InAs sur GaSb
- Formation d'une interface naturelle InSb entre l'InAs et le GaSb
- Possible formation d'un gaz 2D à l'interface InAs/GaSb pour des épitaxies à basses températures



III.1 Épitaxie d'une couche mince d'InAs sur un pseudo substrat GaSb/(001)-Si

Dans cette partie nous nous intéresserons à l'optimisation de la croissance d'une couche mince d'InAs sur une couche de 500 nm de GaSb sur substrat Si.

La transition entre les précurseurs du GaSb : TESb et TMGa et les précurseurs de l'InAs : TMIIn et TBAs doit être soignée pour optimiser l'état d'interface.

Ce couple de matériaux peut être considéré en accord de paramètre de maille, avec un désaccord de l'ordre de 0,5%. La croissance de type Stranski-Krastanov de l'InAs avec une transition 2D/3D ainsi que la gestion de l'interface InAs/GaSb ont dû être maîtrisées afin d'obtenir des couches de qualité cristalline et d'état de surface satisfaisant.

Afin d'éviter l'ajout d'une étape supplémentaire de montée en température et pour faciliter l'enchaînement entre la croissance du GaSb et de l'InAs, la croissance de la couche d'InAs a été réalisée à la température de la couche à haute température du GaSb, soit 620°C.

Le ratio V/III avait déjà fait l'objet d'une optimisation au cours de travaux antérieurs¹⁰ et a donc été fixé à 135.

Une première optimisation en pression a été réalisée sur une rampe de [5 Torr, 80 Torr] avec une couche d'InAs épitaxiée à 5 Torr, 20 Torr et 80 Torr. Bien que l'état de surface varie en fonction de la pression, la formation de dots d'InAs en surface entraîne une très forte rugosification de la surface dans les trois cas (Figure III-1).

Les valeurs de rugosités atteignent 30 nm pour des couches inférieures à 100 nm d'épaisseur.

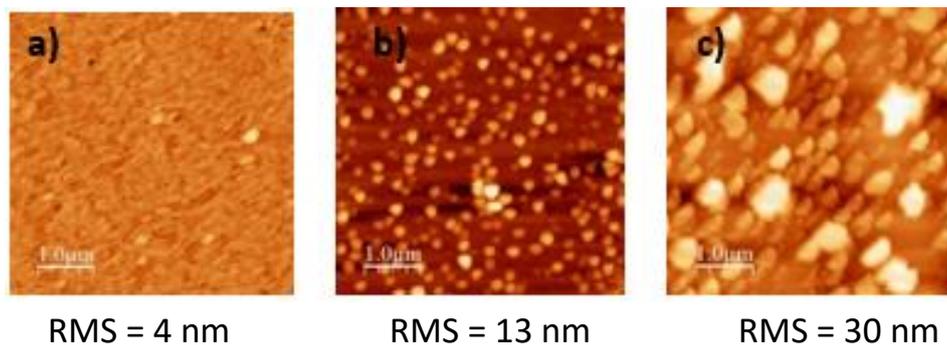


Figure III-1: Scans AFM de couches d'InAs <100 nm épitaxiée sur GaSb à des pressions de a) 80 Torr b) 20 Torr c) 5 Torr

Cette rugosité très importante tend à indiquer qu'une perturbation surgit à l'interface GaSb/InAs. En effet, aucune transition n'a été appliquée : les flux de TMGa et TESb

ont été coupés après croissance du GaSb et les flux TMIIn et TBAs ont été ouverts simultanément pour amorcer la croissance de l'InAs. Pour vérifier l'état d'interface, des mesures MEB en vue en coupe ont été réalisées sur les trois échantillons.

Les images révèlent des trous à l'interface GaSb/InAs, qui viennent dégrader la surface du GaSb et induisent, de ce fait, une forte rugosité sur la couche d'InAs (Figure III-2).

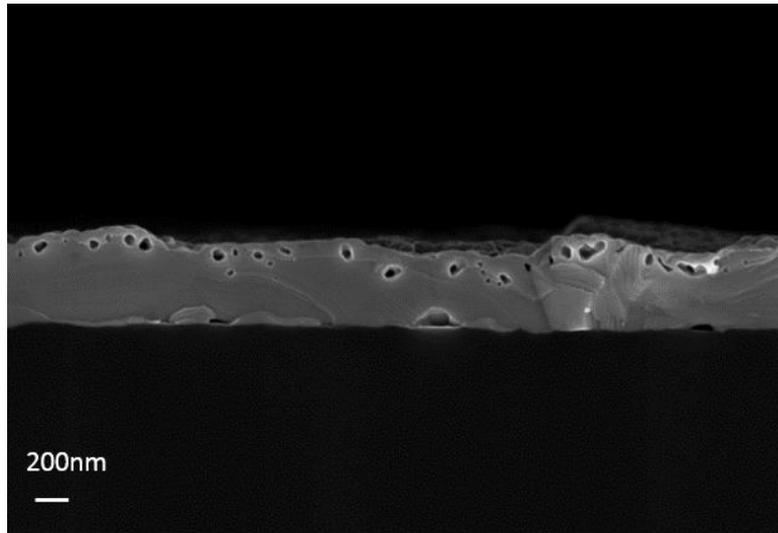


Figure III-2: Image MEB en vue en coupe d'une couche d'InAs épitaxiée sur GaSb/Si à 80 Torr

Deux types de transition ont été testés pour contrer la formation d'une interface non intentionnelle de type GaAs ou InSb:

- Une transition à base d'éléments III
- Une transition avec les éléments V

Pour la transition à base d'éléments III, le flux de TMGa a été coupé 3 secondes après le flux de TESb, puis après 30 sec de pause, le flux de TMIIn a été introduit dans la chambre 3 secondes avant le flux de TBAs.

Dans le deuxième cas, le même procédé a été suivi avec les éléments V. Aucune des deux transitions n'a amélioré l'état d'interface. Comme ni la pression ni la transition entre les précurseurs n'améliorent l'état d'interface, nous avons postulé que la température pouvait être un paramètre influant sur la formation des défauts.

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons réalisé la croissance d'une couche de GaSb à deux températures : la température optimale de 620°C suivie d'une couche à plus basse température, de 520°C. Sur cette dernière couche nous avons réalisé l'épitaxie d'une couche d'InAs à 520°C, soit 100°C plus froid que les tests précédents (Figure III-3).

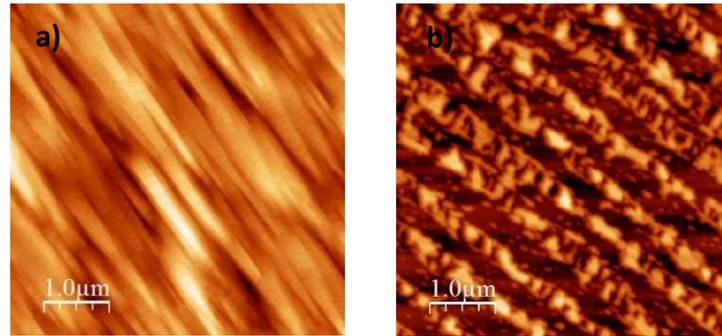


Figure III-3: Scans AFM a) d'une surface de GaSb avec deux températures de HT 620°C puis 520°C b) d'une couche InAs épitaxiée à 520°C sur le GaSb à deux températures

La croissance de l'InAs est non uniforme et suit préférentiellement des directions cristallines particulières, donnant lieu à un réseau de lignes d'InAs (Figure III-3). L'interface entre le GaSb et l'InAs, en revanche, présente une faible densité de trous pour cette température. L'InAs ne peut pas être épitaxié à la température du GaSb de 620°C sans dégrader l'interface, ni le GaSb à 520°C car il perd sa rugosité sub-nanométrique. L'InAs et le GaSb ne peuvent donc pas être accordés en température de croissance, et il est nécessaire d'introduire une rampe en température entre la croissance des deux matériaux.

Un ensemble d'échantillons a donc été réalisé avec différentes températures de croissance d'InAs sur la plage [450°C :500°C] pour déterminer la température limite au-delà de laquelle l'interface InAs/GaSb se dégrade.

Il est apparu qu'en dessous de 500°C, la densité de défauts chutait drastiquement à l'interface InAs/GaSb, jusqu'à disparaître entièrement pour des températures inférieures à 480°C. La littérature montre qu'une interface non intentionnelle de type GaAs ou InSb se forme à l'interface InAs/GaSb, or la température de fusion de l'InSb s'élève à 525°C.

Dans notre cas, nous poserons donc l'hypothèse qu'une interface de type InSb se forme à l'interface InAs/GaSb, imposant une contrainte en température.

Pour s'éloigner le plus possible du point de fusion de l'InSb tout en conservant des vitesses de croissance raisonnables, nous avons fixé la température de croissance de l'InAs à 450°C.

Une fois la température fixée, avec un ratio V/III déjà optimisée, nous avons procédé à une optimisation de la pression de croissance en testant des croissances à 20 Torr et 5 Torr. Les scans AFM montrent que les meilleurs états de surface sont obtenus à basse température et basse pression.

De nouveaux tests ont donc été réalisés à une pression de 5 Torr et à différentes températures, inférieures à la température limite de 470°C et sur une plage étendue de [470°C, 350°C]. La précédente observation se confirme avec une rugosité RMS de 2,2 nm au centre et au bord de la plaque 300 mm (Figure III-4) pour des croissances de 50 nm d'InAs réalisées à basse température, 350°C, et basse pression, 5 Torr.

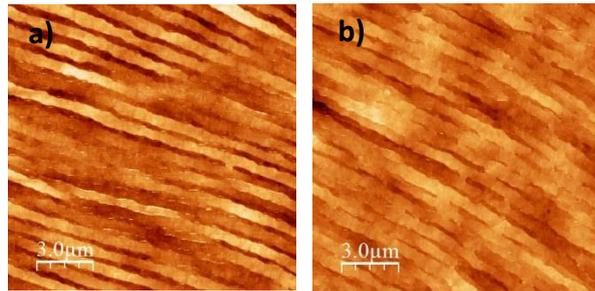


Figure III-4: Scans AFM d'une couche de 50 nm d'InAs épitaxiée à 350°C et 5 Torr

Dans cette configuration, la vitesse de croissance de l'InAs s'élève à 5 nm/min.

L'utilisation d'un substrat sans traitement de surface préalable du silicium induit des lignes de parois d'antiphase en surface de l'InAs, toutes orientées selon la même direction cristalline. Le procédé de croissance optimisé, une fois testé sur des substrats silicium reconstruits en marche bi-atomiques, arbore une surface sans parois d'antiphase émergentes et avec une rugosité RMS de 0,9 nm (Figure III-5).

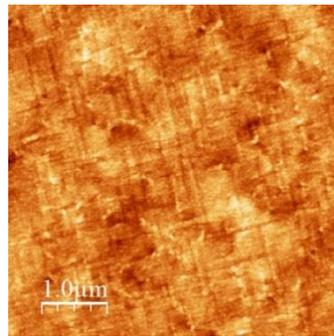


Figure III-5: Scan AFM d'une couche d'InAs sur GaSb avec un procédé optimisé

Des mesures de mobilité de Hall et de dopage résiduel ont été effectuées en configuration Van Der Pauw, après dépôt et diffusion de contact en Indium aux quatre coins d'un échantillon carré de 2 cm × 2 cm.

Ces mesures révèlent un dopage résiduel de type n de 10^{19} cm^{-3} avec une mobilité de $5100 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

La réalisation d'une lame mince a également permis de caractériser par TEM en vue en coupe l'état d'interface InAs/GaSb avec une résolution atomique (Figure III-6).

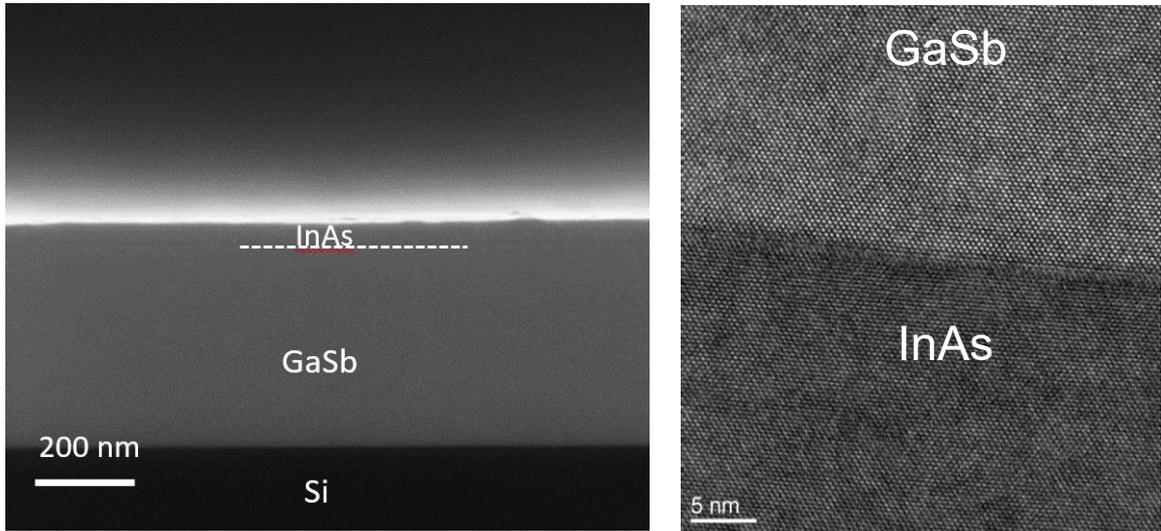


Figure III-6: Image SEM (à gauche) et TEM (à droite) en vue en coupe d'une interface InAs/GaSb

Nous observons une interface abrupte entre l'InAs et le GaSb. L'interface s'étend sur 4 plans atomiques, peut-être avec l'apparition d'une couche d'InSb ou de GaAs sur ces quelques plans.

D'autres caractérisations complémentaires en TOF-SIMS ont été réalisées sur des échantillons de 50 nm d'InAs épitaxiés sur 500 nm de GaSb pour identifier le type d'interface.

Un canon d'abrasion O_2 à 2keV a été utilisé pour détecter les ions positifs (In, Ga) et un canon Cs pour les ions négatifs (Sb,As). La résolution en profondeur est estimée à 3-4 nm.

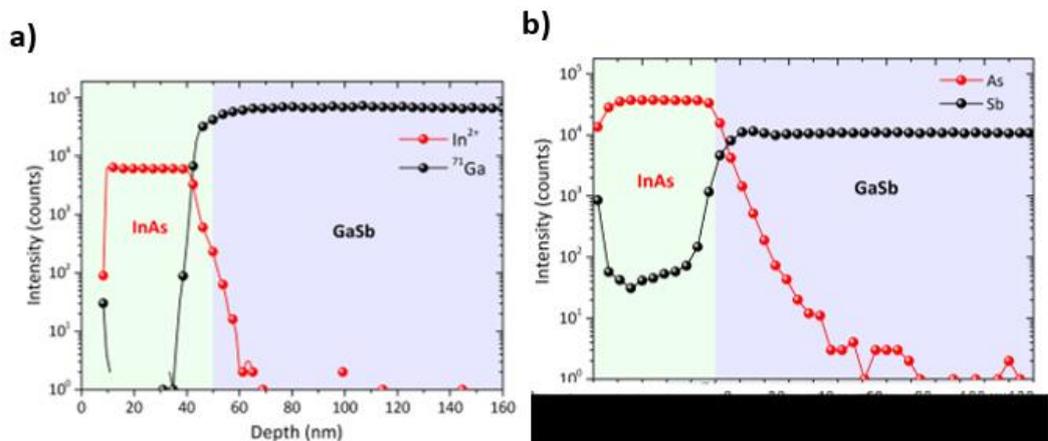


Figure III-7: Spectre TOF-SIMS d'une croissance d'InAs sur GaSb de 50nm

La Figure III-7a montre un léger décalage entre l'interface physique, situé à 50 nm de profondeur, et l'interface chimique avec inversion de l'élément III majoritaire, qui se situe une dizaine de nanomètres en amont. La résolution en profondeur de 4 nm et l'incertitude de quelques nanomètres sur l'épaisseur d'InAs peuvent expliquer ce décalage.

En revanche on observe sur la *Figure III-7b* la tendance inverse, avec une interface chimique 5 nm en aval par rapport à l'interface physique. Ce décalage ne peut pas être corrélé avec un phénomène physique dû aux incertitudes sur les mesures.

En recoupant les deux graphiques, nous avons conclu à un profil de l'interface asymétrique, c'est-à-dire à une interdiffusion des éléments.

En revanche, il n'est pas possible de conclure sur la profondeur de l'interdiffusion. La résolution en profondeur de 4 nm des mesures TOF-SIMS ne permet donc pas de conclure sur la composition chimique d'une couche d'interface dont l'épaisseur doit avoisiner 2 nm.

Process optimisé

	Epaisseur	Vitesse croissance	Ratio V/III	Température	Pression
InAs	50nm	5nm/min	135	350°C	5 Torr

En conclusion, l'épitaxie d'une couche de 50 nm d'InAs a pu être réalisée à 350°C et 5 Torr avec une vitesse de croissance de 5 nm/min, affichant une topographie de surface exempte de défauts avec une rugosité sub-nanométrique et une interface abrupte supposée de type InSb. Notons que la nature de cette interface n'a pas été confirmée par les mesures TOF-SIMS. La couche d'InAs présente également des propriétés électroniques satisfaisantes avec une mobilité de type n de $5100 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Nous utiliserons cette couche pour la fabrication de canaux de conduction de type n.

III.2 Epitaxie d'une couche mince de GaSb sur un empilement InAs/GaSb sur (001)-Si nominal 300mm

Dans la partie précédente nous avons développé l'épitaxie d'une couche fine d'InAs sur le pseudo substrat GaSb/(001)-Si. Nous allons à présent optimiser l'épitaxie d'une couche de GaSb sur InAs dans le but de réaliser des multicouches InAs/GaSb.

Pour se faire, il faut débloquer la dernière étape du procédé de croissance, à savoir la croissance de GaSb sur InAs. En effet, la gestion de l'interface InAs/GaSb s'est avérée difficile pour la croissance d'InAs sur GaSb, imposant des croissances à basse température. La même contrainte va s'appliquer aux croissances de GaSb sur InAs.

Plusieurs échantillons ont été réalisés sur une plage de température de [450°C : 350°C] en restant inférieure à la température limite de 470°C qui entraîne la fusion de l'interface. Sur cette plage de température, les vitesses de croissance du GaSb ont chuté de 1,1nm/min pour 450°C à 0,2nm/min pour 350°C. En effet pour ces températures, la limite de décomposition des précurseurs à la fois de TESb et de TMGa est atteinte. Pour la croissance de GaSb, il est donc nécessaire de travailler à une température proche de la température limite, à 450°C, afin de conserver une vitesse de croissance raisonnable.

Les scans AFM (Figure III-8) montrent une rugosité de 1 nm invariante en fonction de la température de croissance et de l'épaisseur déposée.

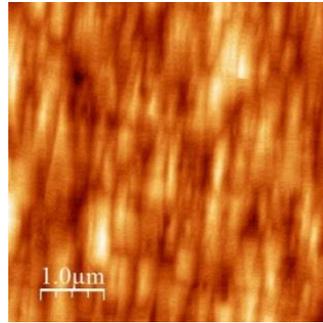


Figure III-8: Image AFM d'une couche de GaSb de 10nm sur InAs

Le ratio V/III de 0,89 utilisé pour la croissance de la couche à haute température du GaSb à 620°C a été maintenu à la température de 450°C. Bien que ce résultat puisse paraître étonnant, la variation du taux de décomposition à ces températures modifie peu la présence réelle d'atomes incorporés dans la couche (Figure I-4).

Ce taux de décomposition varie moins sur la plage [620°C : 450°C] que sur la plage [350°, 450°C], c'est pourquoi le ratio V/III de la couche à haute température est ici plus adapté que celui de la couche de nucléation sur silicium.

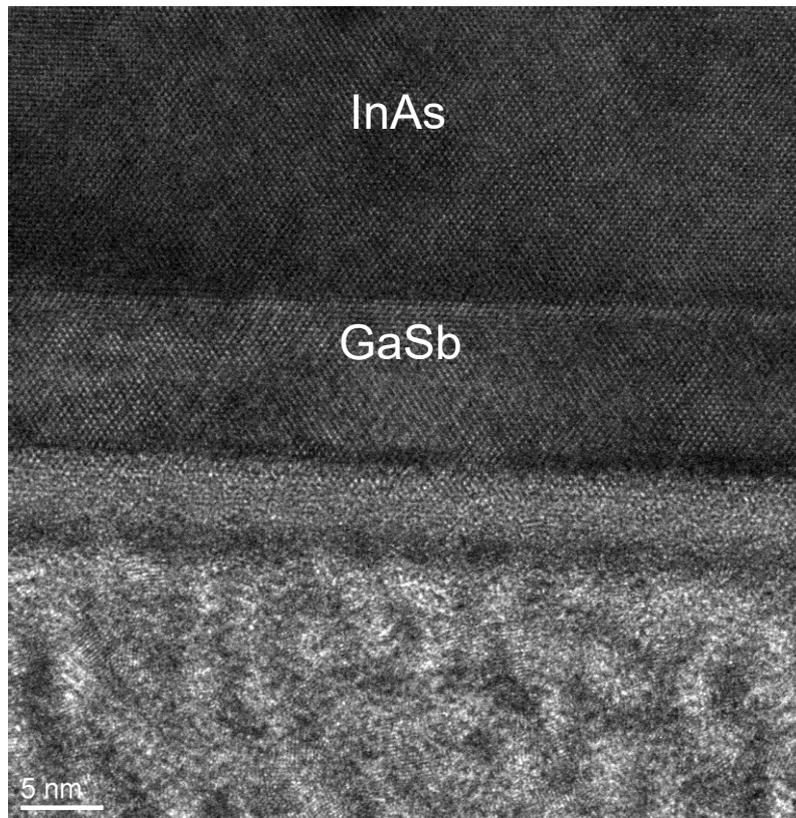


Figure III-9: Image TEM en vue en coupe d'une couche de GaSb épitaxiée sur InAs

Une caractérisation de l'interface a été réalisée au TEM en vue en coupe après l'amincissement d'une lame au FIB-STEM (Figure III-9). La couche de GaSb « froid » présente une interface très nette avec l'InAs, avec une très faible rugosité.

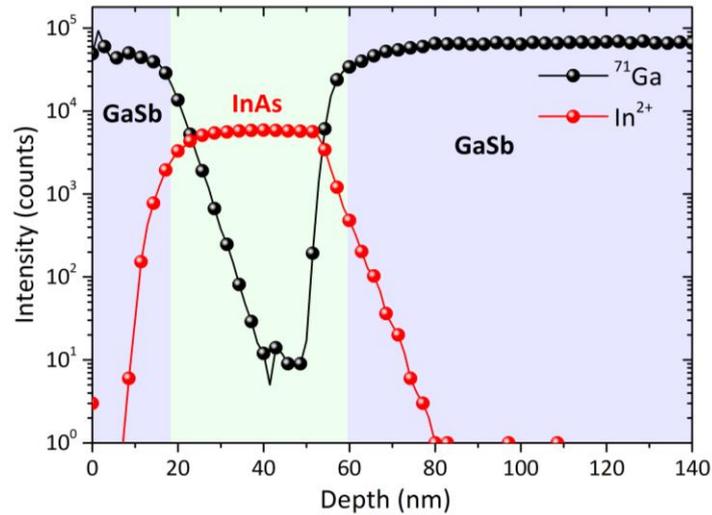


Figure III-10: Spectre TOF-SIMS d'une croissance GaSb/InAs/GaSb sur substrat Si

Le spectre des espèces chimiques extrait de mesure TOF-SIMS (Figure III-10) montre un profil asymétrique à l'interface GaSb/InAs, comme déjà observé à l'interface InAs/GaSb. En revanche, il est difficile de conclure sur les causes de l'interdiffusion et sa profondeur réelle. En effet le bombardement ionique peut induire une diffusion des espèces dans les couches.

Une fois le procédé optimisé, un super-réseau InAs/GaSb a été épitaxié sur 500 nm de GaSb avec trois couches de 10 nm d'InAs et 2 couches de GaSb de 10 nm.

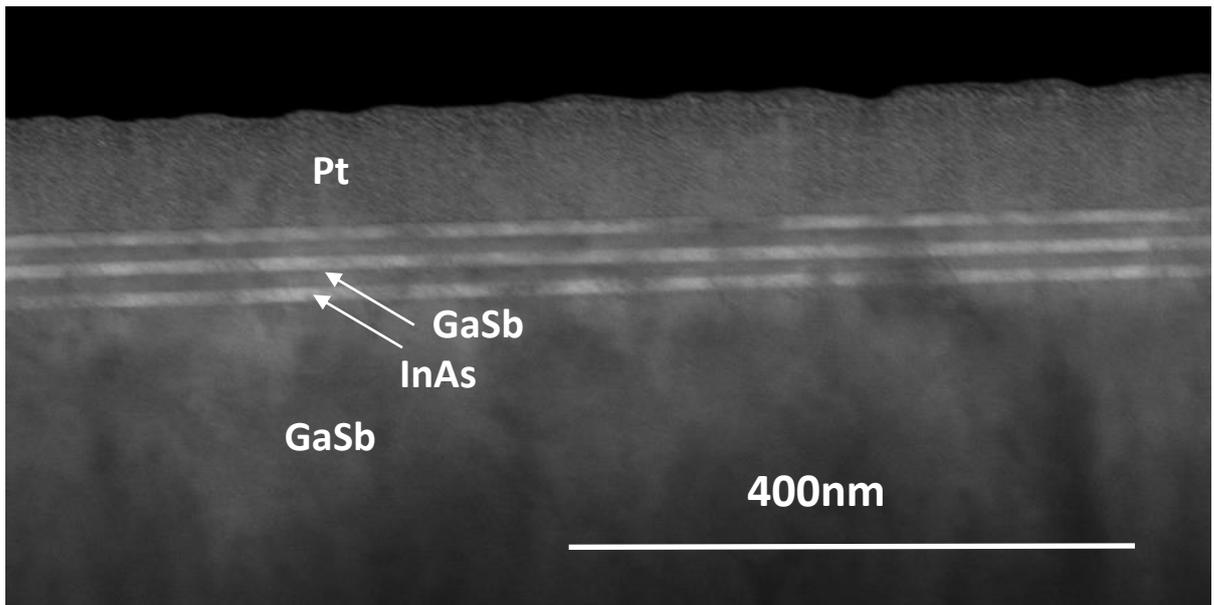


Figure III-11: Caractérisation STEM en vue en coupe d'un super-reseau InAs/GaSb

Process optimisé

	Epaisseur	Vitesse croissance	Ratio V/III	Température	Pression
GaSb « froid »	15 nm	1,1 nm/min	0,89	450°C	20 Torr



Nos couches d'InAs épitaxiées par MOCVD sur une couche GaSb présentent avec elle une interface naturelle de type InSb, qui contraint la température de croissance de l'InAs à des valeurs inférieures à 500°C. La même limite semble avoir contraint les autres groupes de recherche sur la gamme de températures [480 :530°]^{4,7}, soit au plus proche du point de fusion de l'InSb.

En effet, Ghalamestani et al.⁸ et Haywood et al.⁹ ont montré le double intérêt de travailler à haute température : en augmentant à la fois la mobilité des porteurs de charge et en diminuant leur concentration.

Notre choix d'une température de 350°C, nous amène donc dans une fenêtre de dopage résiduel très élevée (10^{19} cm^{-3}). Ce dopage dépasse d'une décade le dopage résiduel obtenu pour des croissances d'InAs de 300nm directement sur substrat silicium⁸.

La sanction est double : en travaillant sur substrat silicium la densité de dislocations est élevée, et en travaillant à basse température les impuretés sont fortement incorporées. Il serait intéressant de développer un procédé de croissance de l'InAs plus proche du point de fusion de l'InSb, ou d'induire une interface GaAs pour augmenter la température de croissance de l'InAs sans dégrader l'interface GaSb/InAs. Malheureusement jusqu'à présent toute montée en température a induit un retour à un mode de croissance 3D avec la

formation d'îlots InAs et d'une forte rugosité. Par ailleurs, la limite en température n'induit pas de rugosification de la couche d'InAs qui reproduit la rugosité sub-nanométrique du GaSb sous-jacent.

Malgré ce dopage résiduel élevé, la mobilité des porteurs de charge s'élève à $5100 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, alors que le groupe de Ghahramani et al.⁸ ne mesure qu'une mobilité de $2000\text{-}3000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ pour ces couches dopées résiduellement à 10^{18} cm^{-3} sur silicium. Cette mobilité peut néanmoins être liée à la formation d'un gaz 2D à l'interface GaSb/InAs⁹ et dont ne bénéficierait pas une croissance d'InAs directement sur silicium.

Conclusion du chapitre III

Les matériaux III-V bénéficient d'une forte mobilité des porteurs de charge de type n ou p et d'un faible gap qui en font des matériaux d'avenir pour les technologies nanoélectroniques ou optoélectroniques. Afin de réaliser un premier démonstrateur FinFET à canal d'InAs, des croissances de multicouches InAs/GaSb sur substrat silicium ont été optimisées, assurant également des possibilités futures de développement de p-MOS à canal de GaSb. Les croissances ont été réalisées par MOCVD sur des substrats silicium 300mm sans désorientation particulière pour être transférables sur des équipements industriels.

Le développement d'une première couche de GaSb sur silicium (chapitre I) a permis de poursuivre avec une épitaxie d'InAs entraînant la formation d'une couche interfaciale de type InSb. Cette couche interfaciale non maîtrisée est responsable de nombreux défauts pour des épitaxies au-delà d'une température critique de 470°C et impose donc la nécessité de travailler à basse température. Par ailleurs, pour favoriser une croissance de l'InAs en 2D et non en 3D, une épitaxie à basse pression sera essentielle. En respectant ces deux conditions une couche d'InAs avec une mobilité de type n de plusieurs milliers de $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ a été obtenue en conservant une rugosité sub-nanométrique.

Enfin dans le respect de la température critique, la croissance d'une couche de GaSb sur l'InAs a montré de bons résultats en termes de rugosité, d'interface GaSb/InAs et de qualité cristalline.

Références

1. Rodriguez, J. B., Christol, P., Cerutti, L., Chevrier, F. & Joullié, A. MBE growth and characterization of type-II InAs/GaSb superlattices for mid-infrared detection. *J. Cryst. Growth* **274**, 6–13 (2005).
2. Twigg, M. E., Bennett, B. R., Thibado, P. M., Shanabrook, B. V. & Whitman, L. J. Interfacial disorder in InAs/GaSb superlattices. *Philosophical Magazine A* 7–30 (1998).
3. Bennett, B. R. *et al.* Interface composition control in InAs/GaSb superlattices. *Solid-State Electron.* **37**, 733–737 (1994).
4. Lakrimi, M., Martin, R. ., Mason, N. J., Nicholas, R. J. & Walker, P. J. GaSb/InAs heterojunctions grown by MOVPE : effect of gas switching sequences on interface quality. *Journal of Crystal Growth* 677–682 (1991).
5. Xu, Z. *et al.* Interface layer control and optimization of InAs/GaSb type-II superlattices grown by molecular beam epitaxy. *J. Cryst. Growth* **386**, 220–225 (2014).
6. Waterman, J. R. *et al.* The effect of interface bond type on the structural and optical properties of GaSb/InAs superlattices. *Semicond. Sci. Technol.* **8**, S106 (1993).
7. Haywood, S. K., Henriques, A. B., Mason, N. J., Nicholas, R. J. & Walker, P. J. Growth of GaSb by MOVPE. *Semicond. Sci. Technol.* **3**, 315 (1988).
8. Gorji Ghalamestani, S., Berg, M., Dick, K. A. & Wernersson, L.-E. High quality InAs and GaSb thin layers grown on Si (111). *J. Cryst. Growth* **332**, 12–16 (2011).
9. Haywood, S. K., Martin, R. W., Mason, N. J., Nicholas, R. J. & Walker, P. J. GaSb/InAs heterojunctions grown by MOVPE. *J. Cryst. Growth* **107**, 422–427 (1991).

10. Alcotte, R., Martin, M., Moeyaert, J., Gergaud, P., David, S., Cerba, T., ... Baron, T. Low temperature growth and physical properties of InAs thin films grown on Si, GaAs and In_{0.53}Ga_{0.47}As template. *Thin Solid Films*, 645, 119–123, 2018

IV. Développement technologique d'un composant FinFET à canal d'InAs sur substrat (001)-Si nominal

Les chapitres précédents ont permis de développer la croissance de multicouches InAs/GaSb sur un pseudo substrat GaSb/(001)-Si. Deux matériaux sont donc disponibles à l'intégration :

- Une couche de GaSb pour un p-MOS
- Une couche d'InAs pour un n-MOS

Nous opterons pour l'intégration d'une couche d'InAs dans un n-MOS pour bénéficier de la mobilité des électrons intrinsèquement très élevée de l'InAs.

Dans ce chapitre nous montrerons la faisabilité d'un procédé d'intégration de couches InAs épitaxiées sur substrat GaSb/(001)-Si 300 mm dans des architectures FinFET. Une preuve de concept sera réalisée sur des échantillons de petites dimensions, 2 cm × 2 cm, en mettant en œuvre un procédé applicable sur un substrat entier 300 mm. La fabrication du composant fera l'objet de deux parties détaillant respectivement la conception du masque de gravure à base de copolymères à bloc et la réalisation du dispositif FinFET à multi fils d'InAs ainsi que ses premières caractérisations électriques. Les travaux d'intégration ont été réalisés sur la plateforme technologique amont (PTA) CEA/CNRS de Grenoble.

IV.1 Le choix d'une technique lithographique alternative

La réalisation d'un composant nanoélectronique comprend plusieurs niveaux de fabrication. Dans cette thèse nous nous focaliserons sur les niveaux suivants : un premier niveau pour réaliser les canaux de conduction, puis en fonction de l'approche envisagée, « gate-last » ou « gate-first », un second niveau pour les contacts, et enfin un dernier niveau pour la grille. Nous allons à présent nous intéresser à la première brique qui consiste à définir les canaux de conduction, de type Fin pour des structures FinFET.

Les canaux de conduction peuvent être uniques ou inclus dans une structure qui contacte plusieurs canaux de conduction ensemble, on parle alors de structure à multi-Fins. Pour les nœuds technologiques avancés, plusieurs étages de canaux de conduction sont envisagés. Les canaux de conduction sont industriellement définis via une approche « top-down », par une succession d'étapes de lithographie et de gravure qui permet de générer des canaux jusqu'à des dimensions de 58 nm pour les lithographies 193 nm ou 40 nm pour les lithographies 193 nm à immersion¹ en simple patterning (Figure IV-1).

Développement technologique d'un composant FinFET à canal d'InAs sur substrat (001)-Si nominal

		Uni-directional parallel line/space patterning techniques																					
		CD	40	38	36	34	32	30	28	26	24	22	20	18	16	14	12	10	8	6	4	2	
Exposure tool	Patterning technique	Pitch	80	76	72	68	64	60	56	52	48	44	40	36	32	28	24	20	16	12	8	4	2
Immersion	Single patterning	→	■																				
Immersion	LELE	→	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Immersion	SADP	→	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Immersion	SAQP	→												■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
EUV	Single patterning	→																					
EUV	SADP	→																					
Immersion	DSA [ps-b-PMMA]	→	Large features do not phase separate well by DSA																				
ArF, EUV, E-beam	High chi-DSA	→																					
Nanoimprint	Nanoimprint	→																					
High NA EUV	Single patterning	→																					
E-beam	Single patterning*	→																					
E-beam	DSA [ps-b-PMMA]**	→	Large features do not phase separate well by DSA																				

■ Consenses that technique has been used in production
 ■ Published demonstrations from potential deployable equipment show opportunity for production
 ■ Simulations, surface images, or research grade demonstration suggest potential for extendability

Figure IV-1: Evolution de la résolution des techniques lithographiques¹

La miniaturisation des composants a progressivement atteint la limite de résolution de la lithographie standard à 193 nm amenant la nécessité de développer des techniques lithographiques plus sophistiquées. L'introduction du multiple patterning puis du multiple patterning auto-aligné a permis d'atteindre des résolutions de 20 nm en double patterning (SADP) et 16 nm en quadruple patterning (SAQP) (Figure IV-1).

Le double patterning consiste à dédoubler le masque lithographique, soit à réaliser une double étape de lithographie et une double étape de gravure selon le schéma litho-etch-litho-etch (LELE)².

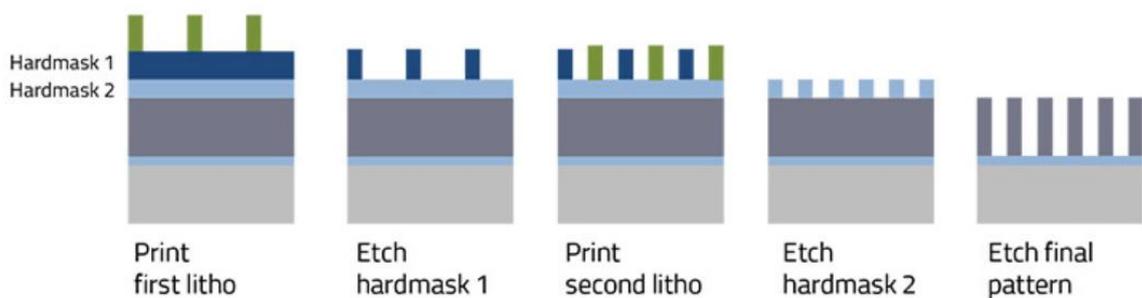


Figure IV-2: Principe du double patterning²

Cette technique est limitée par les problèmes d'alignement entre les deux étapes de lithographie.

Les techniques auto-alignées apportent une solution à ce problème : elles consistent à doubler (SADP) ou quadrupler (SAQP) la quantité de motifs à transférer en répétant des étapes de dépôt de « spacers » et de gravure.

Développement technologique d'un composant FinFET à canal d'InAs sur substrat (001)-Si nominal

Le principe repose sur l'utilisation d'un premier niveau de masque pour définir des motifs, appelés Mandrels, autour desquels seront déposés des spacers. Ces mandrels seront ensuite retirés, permettant aux spacers soit d'être utilisés en tant que masque de gravure (SADP) soit d'être utilisé en tant que « mandrel » pour un second niveau de spacers. Avant transfert des motifs, un second niveau de masque, le « block mask », peut être appliqué pour cibler les motifs à transférer.³

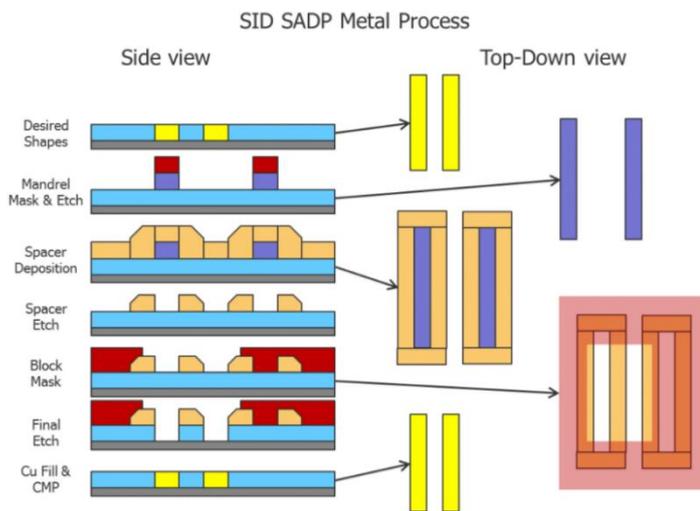


Figure IV-3: Principe du double patterning auto-alignés³

La résolution des techniques de lithographie est définie par la loi de Rayleigh comme suit :

$$R = \frac{k_1 \lambda}{NA}$$

Avec k_1 un paramètre propre à l'appareillage et la résine, λ la longueur d'onde de la source et NA le pouvoir de résolution de l'appareil tel que :

$$NA = n_i \sin \theta_{max}$$

(n_i indice de réfraction du milieu et θ_{max} le demi angle de cône de lumière).

La résolution peut être diminuée par l'introduction d'un milieu à plus fort indice de réfraction (à immersion) ou par la baisse de la longueur d'onde utilisée.

Cette dernière solution est celle mise en œuvre pour les lithographies par extrême UV (EUV) avec une longueur d'onde de 13,4 nm.

Pour franchir le seuil du nœud technologique 7 nm, plusieurs techniques de lithographie proposent des résolutions adaptées :

- La lithographie par extrême UV en multiple patterning
- La nanoimpression
- La lithographie par « directed self-assembly » (DSA)
- La lithographie électronique.

Global Foundry, Samsung et TSMC ont déjà annoncé leur transition en 2018 vers des lithographies EUV pour développer les FinFET 7 nm (Samsung) ou 5 nm (GF, TSMC). L'horizon industriel des nœuds sub-10 nm semble bien balisé, en revanche les lithographies par DSA ou par nanoimpression peuvent répondre à des besoins spécifiques pour des applications données. Notamment, leur faible coût comparé à des techniques de multiple patterning en font des candidats potentiels pour des industriels de petites/moyennes dimensions ou pour des étapes particulières. Ces deux procédés font appel à au moins une étape de lithographie électronique, soit pour la réalisation d'un masque, soit pour la réalisation de motifs de confinement.

La lithographie électronique permet d'atteindre des résolutions de 8 nm avec des espacements de 30 nm en écriture directe, en revanche le temps d'écriture rend le procédé non compétitif pour des lithographies sur substrats 200 mm ou 300 mm.

La nanoimpression thermique ou assistée par UV, consiste à presser un moule déjà imprimé sur une surface résinée pour y transférer ses motifs. Cette technique permet d'accéder à des structures de 6 à 25 nm. La lithographie par DSA permet quant à elle d'accéder à des nano-objets identiques, de faibles dimensions (5-25 nm⁴) et en forte densité⁵ (10¹¹/cm²). Cette dernière technique de lithographie alternative répond à nos critères pour produire un réseau dense de canaux de conduction avec des dimensions de l'ordre de 15-20 nm.

IV.2 Réalisation d'un masque de gravure à base de copolymères à bloc

Au cours de ce chapitre, nous développerons les étapes de réalisation d'un masque de gravure à base de copolymères à bloc avec une première étape de dépôt et d'alignement de copolymères à bloc lamellaires PS-*b*-PMMA, suivie d'une seconde étape de gravure sélective du bloc PMMA par rapport au bloc PS.

Ces deux étapes feront chacune l'objet d'une description détaillée. Le procédé de fabrication fera appel à un concept innovant avec une approche « contact-first » qui permet de réduire les étapes de fabrication du composant⁶. Des réseaux de canaux de conduction, denses, homogènes en dimension, de faibles dimensions et déjà contactés ont ainsi été fabriqués en seulement 5 étapes alors qu'actuellement 8 étapes de fabrication sont nécessaires en multi-patterning ou via une technique par copolymère à bloc standard pour générer des canaux de conduction non contactés.

Développement technologique d'un composant FinFET à canal d'InAs sur substrat (001)-Si nominal

	Procédé industriel: SAQP	Procédé existant par auto-assemblage	Notre procédé
Etape de lithographie	1	2	1
Etape de gravure	5	4	2
Etape de dépôt	2	1 ou 2	2
Σ	8	7 ou 8	5
	Sans contacts	Sans contacts	Déjà contactés

Tableau 6: Comparatif du nombre d'étapes de fabrication de canaux de conduction d'un FinFET via différents procédés

IV.2.1 Procédé d'auto-assemblage de copolymères à blocs et Graphoépitaxie



Les copolymères à bloc (BCP) appartiennent à une classe particulière de polymères parmi la grande famille de la matière molle. Ils sont composés au minimum de deux polymères de nature chimique différente liés entre eux par un point de jonction de type liaison covalente. Plusieurs structures, linéaires, ramifiées, en étoile, peuvent être observées en fonction des copolymères à bloc utilisés.

Dans notre cas, nous nous intéresserons à un copolymère dibloc, constitué d'une chaîne PS et d'une chaîne PMMA sous forme linéaire, noté PS-*b*-PMMA. Les chaînes de polymères mises en regard ont souvent des interactions répulsives de par la différence de leur nature chimique, qui tendent à induire une macroséparation des phases PS et PMMA ($\Delta G_m > 0$). Cependant, la liaison covalente assure la cohésion du copolymère à bloc, et restreint donc la séparation à une micro séparation en nano domaines. La formation de ces domaines est régie par la minimisation de l'énergie libre du système, définie telle que⁷ :

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$$

Avec ΔG_m l'énergie libre du système, ΔH_m l'enthalpie de mélange et ΔS_m l'entropie.

La morphologie des domaines dépend d'un équilibre entre la contribution de l'entropie, qui s'oppose à la démixtion des phases, et de l'enthalpie, qui y est favorable. Une diminution de l'entropie entraîne un confinement des points de jonction sur une interface étroite pour réduire la zone de contact entre les deux blocs, et un étirement des chaînes⁸.

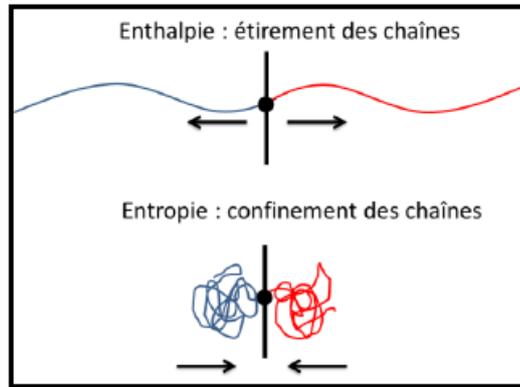


Figure IV-4: Schéma de la contribution de l'entropie et de l'enthalpie à la micro séparation des phases⁸

L'affinité des blocs peut être décrite par le paramètre de Flory Huggins, noté χ_{AB} , qui est proportionnel à l'enthalpie de mélange, et par le degré de polymérisation des chaînes N , qui est inversement proportionnel à l'entropie. Le produit de ces deux paramètres $\chi_{AB}N$, également appelé paramètre d'incompatibilité, permet ainsi d'évaluer le degré de ségrégation du système.

$$\chi_{AB}N \propto \frac{\Delta H_m}{\Delta S_m}$$

Plus le paramètre d'incompatibilité est élevé, plus la microséparation des phases est importante.⁸

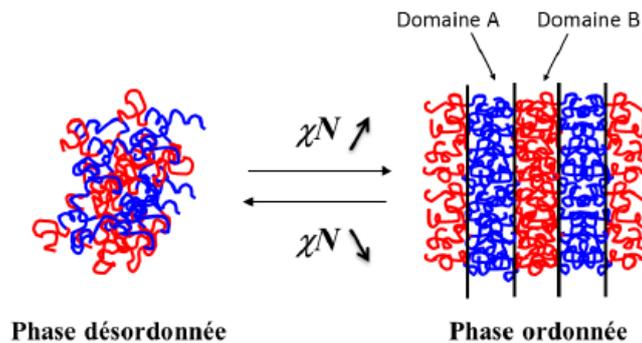


Figure IV-5: Schéma illustrant l'influence du paramètre d'incompatibilité sur l'organisation des copolymères à bloc⁸

Le paramètre $\chi_{AB}N$ sera évalué par rapport à la valeur référence de 10,5, qui équivaut à la valeur $\chi_{AB}N$ pour la transition ordre-désordre (ODT). Pour $\chi_{AB}N < 10,5$, le terme entropique domine, le système se trouve donc dans un état désordonné. Lorsque que $\chi_{AB}N$ augmente, se succèdent différentes transitions avec une première transition GST (Gaussian to stretched coil transition) qui induit un étirement des macromolécules, suivie d'une transition MST (microseparation phase transition) avec une microséparation des phases et

Développement technologique d'un composant FinFET à canal d'InAs sur substrat (001)-Si nominal

enfin une transition SSL (strong segregation limit) caractérisée par une réduction des épaisseurs des interfaces. ⁹

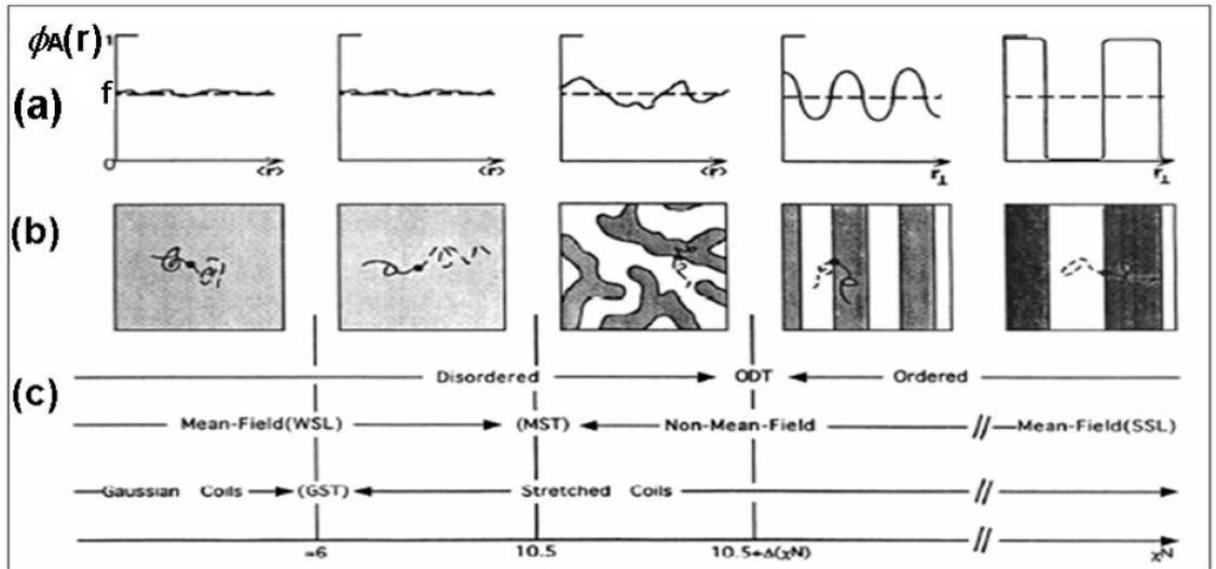


Figure IV-6: Illustration des cinq régimes de ségrégation de copolymères diblocs ⁹

La morphologie des domaines obtenus dépend de deux paramètres : le paramètre d'incompatibilité $\chi_{AB}N$ vu précédemment, et la fraction volumique du bloc minoritaire, f . Une fois la transition ordre-désordre atteinte ($\chi_{AB}N > 10,5$), les copolymères diblocs peuvent s'auto-organiser selon 3 phases : sphérique, cylindrique, lamellaire¹⁰. A ces trois structures standard viennent s'ajouter des phases métastables ou calculées théoriquement : gyroïde¹⁰, diamant (BCC), lamellaire perforée, orthorhombique.⁸

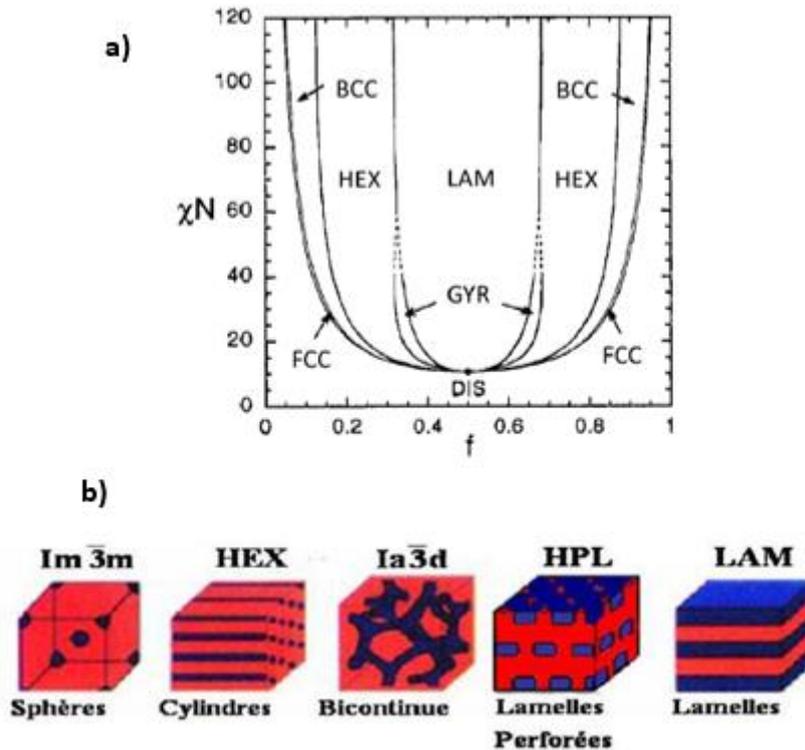


Figure IV-7: a) Diagramme de phase d'un copolymère dibloc en fonction du paramètre d'incompatibilité et de la fraction volumique du bloc minoritaire¹¹ b) schéma des différentes phases⁷

En effet, pour $\chi_{AB}N > \chi_{AB}N_{ODT}$, des nanodomains sphériques seront observés pour $f < 0,12$, puis cylindriques pour $0,12 < f < 0,33$ et lamellaires pour $0,35 < f < 0,50$ ^{10,11}.

Le contrôle de l'organisation et de l'orientation des nano domaines peut être réalisé après dépôt du film grâce à des recuits thermiques¹² ou par vapeur de solvant¹³. En effet, à température ambiante, le copolymère à bloc se trouve souvent dans un état amorphe ($T_{amb} < T_{vitreuse}$), il est alors nécessaire de cristalliser le copolymère à bloc pour obtenir un phénomène d'auto-organisation.

Pour conclure, l'auto-organisation des copolymères à bloc est soumise à deux conditions : $T > T_{vitreuse}$ et $\chi_{AB}N > \chi_{AB}N_{ODT}$, avec un impact du paramètre f sur la forme de l'auto-organisation.

L'utilisation des copolymères à bloc comme masque de gravure pour transférer des lignes continues nécessite de choisir les structures et leur orientation par rapport au substrat de manière adaptée. Pour la suite, nous définirons deux phases : la phase parallèle, avec des cylindres ou des lamelles couchés et la phase perpendiculaire, avec des lamelles ou des cylindres debout.

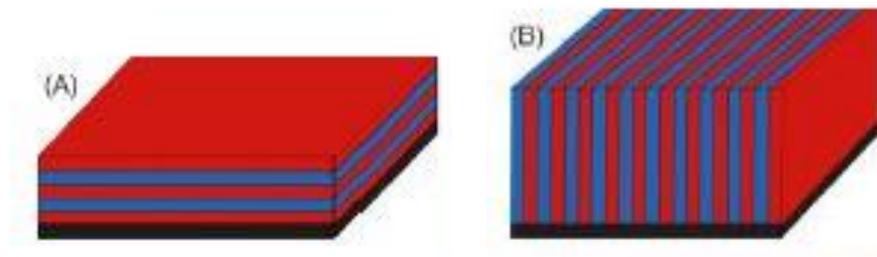


Figure IV-8: Schéma d'un copolymère dibloc lamellaire en phase a) parallèle b) perpendiculaire¹⁴

La phase, perpendiculaire ou parallèle, du copolymère à bloc est déterminée par l'affinité du bloc PS et du bloc PMMA avec les différentes interfaces : air et substrat. Trois cas peuvent être envisagés en fonction des interactions préférentielles des blocs avec ¹⁵ :

- Aucune interface
- Une interface au choix
- Les deux interfaces

Dans le premier cas, la structure de plus basse énergie est une phase perpendiculaire dans laquelle la période du copolymère L_0 est toujours respectée¹⁶.

Dans le second cas, le bloc PS ou le bloc PMMA présente une affinité particulière avec l'une des interfaces induisant une phase mixte avec un début de transition en phase perpendiculaire pour des épaisseurs de copolymères proches mais inférieures à nL_0 , avec n un entier quelconque. Pour toutes autres épaisseurs c'est la phase parallèle qui est observée¹⁷.

Dans le dernier cas, on distinguera deux configurations :

- La configuration symétrique où le même bloc a une affinité avec les deux interfaces
- La configuration asymétrique où un des blocs est lié préférentiellement à l'air alors que l'autre est lié préférentiellement au substrat.

Les deux configurations donnent lieu à des phases parallèles avec une épaisseur optimale de copolymère à bloc de nL_0 pour une configuration symétrique et de $(n+1/2)L_0$ pour des configurations asymétriques. Pour des épaisseurs intermédiaires, le copolymère à bloc compensera cet écart à la périodicité L_0 par la formation de terrasses en surface libre¹⁵.

Développement technologique d'un composant FinFET à canal d'InAs sur substrat (001)-Si nominal

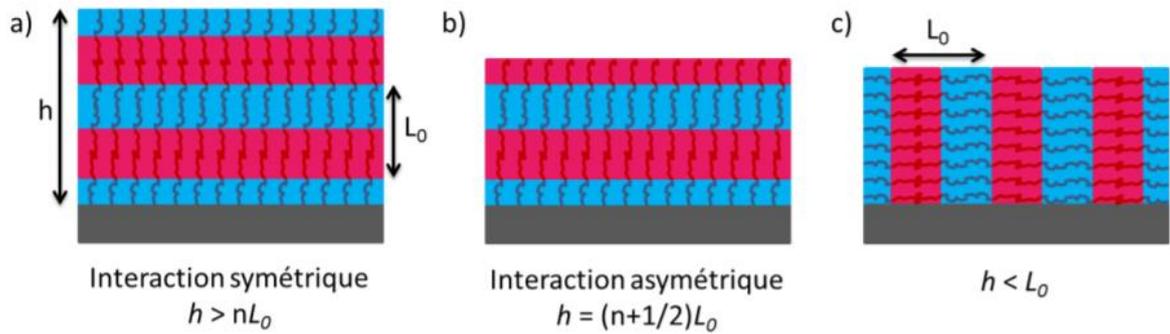


Figure IV-9: Schéma représentant un copolymère lamellaire dibloc dans le cas d'une affinité préférentielle avec les deux interfaces air et substrat. a) phase parallèle configuration symétrique b) phase parallèle configuration asymétrique ; et dans le cas d'aucune affinité préférentielle c) phase perpendiculaire⁸

Ces affinités peuvent être neutralisées par le greffage d'une couche intermédiaire dite « neutre », notée Ps-*r*-PMMA, sans affinités préférentielles avec l'un des blocs et qui permet de contrôler la phase du copolymère à bloc en neutralisant l'interface avec le substrat^{18,15,19}. Une couche neutre peut également être déposée pour recouvrir le copolymère à bloc en cas d'affinité avec l'air.

Han et al.¹² ont montré les différentes phases adoptées par un copolymère cylindrique en configuration symétrique en fonction de l'épaisseur du copolymère à bloc déposé, de la température du recuit thermique et de la couche neutre utilisée.

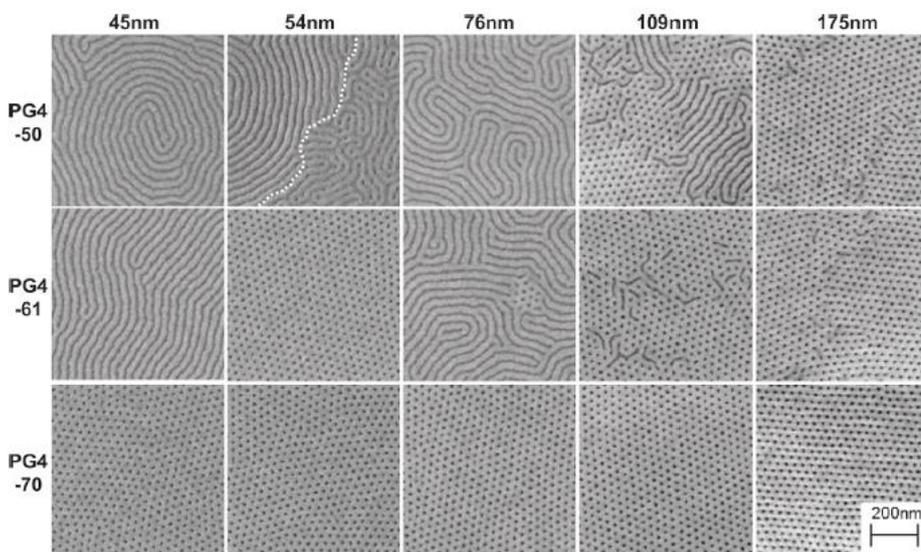


Figure IV-10: Image MEB en vue plane de cinq épaisseurs différentes de copolymères à bloc déposées sur une couche neutre PG4 composée de différentes fractions de styrène avec un recuit thermique de 190°C¹²

Quand l'épaisseur du copolymère à bloc est proche de la valeur de la période naturelle du copolymère L_0 comme 46 nm ($\sim 1.4L_0$) ou 76 nm ($\sim 2.4L_0$), le copolymère s'auto

organise en phase parallèle. En revanche pour une épaisseur de 54 nm ($\sim 1,7L_0$), soit une épaisseur légèrement inférieure à une valeur entière de la période, c'est la phase perpendiculaire qui prime pour réduire l'énergie libre, et éviter la formation de terrasses¹². La fraction du bloc minoritaire dans la couche neutre influe également sur la phase des copolymères. En effet, ce paramètre assure la neutralité de la couche neutre.

Le transfert de motifs de type lignes dans une couche sous-jacente peut être réalisé via deux types de masque^{20,21} :

- Une structure lamellaire en phase perpendiculaire
- Une structure cylindrique en phase parallèle

La structure cylindrique en phase perpendiculaire sera quant à elle préférée pour transférer des motifs en forme de trous.

Dans notre cas, nous nous intéresserons à une structure lamellaire en phase perpendiculaire afin de lever toute restriction sur l'épaisseur de copolymère à déposer pour réaliser un masque de gravure efficace. En surface libre, le copolymère forme « une empreinte digitale » sans orientation préférentielle. Si une contrainte physique est induite par de la graphoépitaxie²²⁻²⁶ c'est-à-dire par la formation d'un guide d'assemblage, ou par une contrainte chimique par une pré-structuration du substrat²⁷⁻³⁰, un alignement du copolymère à bloc parallèlement ou perpendiculairement aux motifs de confinement est alors obtenu, permettant ainsi d'acquérir des lignes transférables dans la couche sous-jacente.

Dans le cas de la graphoépitaxie, cet alignement dépendra de la hauteur des motifs de confinement, des affinités entre le matériau des motifs et le copolymère à bloc, et de l'espacement entre les motifs. Les motifs de confinement sont usuellement des lignes espacées d'une centaine de nanomètres à quelques micromètres, réalisées en résine^{22,25}, en SiO_2 , ou, dans de plus rares cas, en matériaux conducteurs^{31,32}.

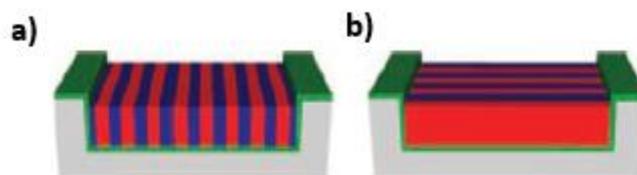


Figure IV-11: Illustration a) d'une orientation parallèle des copolymères à bloc par rapport aux motifs de confinement b) d'une orientation perpendiculaire des copolymères à bloc par rapport aux motifs de confinement³³

Dans la suite de ces travaux, nous utiliserons le formalisme suivant : l'orientation du copolymère sera dite parallèle si le copolymère s'assemble le long des motifs de confinement (Figure IV-11a), ou perpendiculaire si le copolymère s'assemble perpendiculairement par rapport aux motifs de confinement (Figure IV-11b).

Kellogg et al.¹⁵ ont montré en 1996 qu'une affinité forte d'un bloc avec les motifs de confinement induisait une orientation parallèle des copolymères à bloc alors qu'en absence d'interaction préférentielle l'orientation perpendiculaire doit être énergétiquement

favorable. Han et al³³ ont également étudié la combinaison d'une couche neutre avec des techniques de graphoépitaxie. Ils ont montré qu'une couche neutre avec une concentration en styrène comprise entre 0.47 et 0.78, greffée à la fois sur le substrat et sur les motifs de confinement, permet d'accéder à des orientations perpendiculaires dans le cas d'une couche parfaitement neutre (0,60) et présente des orientations parallèles dans le cas d'une couche avec une légère affinité avec un des blocs (0,47 ; 0,78). Ils ont ainsi confirmé que sans interaction préférentielle ni avec le substrat ni avec les motifs de confinement, un copolymère s'oriente perpendiculairement aux motifs^{31,33}.

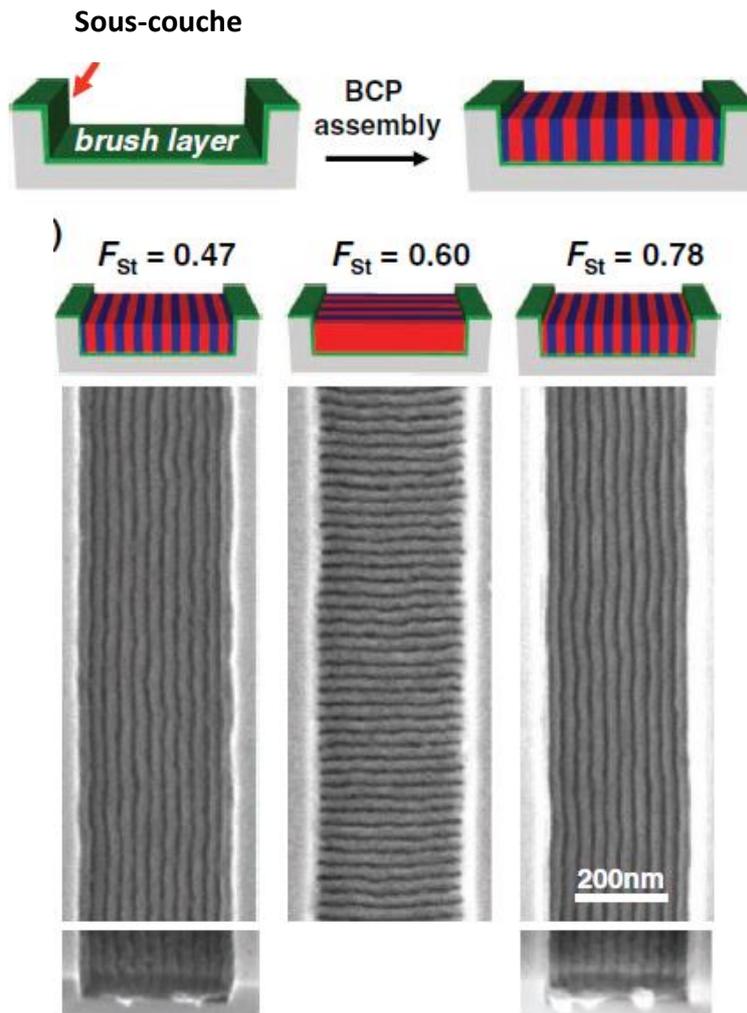


Figure IV-12: Schéma et caractérisation MEB en vue plane d'un copolymère à bloc confiné avec diverses orientations en fonction de la composition de la couche neutre³³

Dans le cas d'une orientation parallèle, l'espacement entre les motifs de confinement est régi par le respect de la période du copolymère et doit répondre au critère $d = nLo$, avec d l'espace entre les motifs. Si ce critère n'est pas respecté les copolymères ne présenteront aucune orientation particulière.

Divers groupes de recherche ont associé les techniques de graphoépitaxie et l'utilisation de copolymères à bloc dans un procédé de fabrication de transistors pour structurer des réseaux denses de canaux de conduction. La combinaison de la lithographie électronique pour réaliser les motifs de confinement et de la lithographie par BCP pour bénéficier de la résolution et de la densité des canaux de conduction permet d'accéder à des composants avec des architectures très performantes. L'équipe de Black et al.²⁴ a fait la démonstration en 2005 d'un FinFET avec un réseau de 6 canaux de conduction (Figure IV-13) réalisé via la graphoépitaxie d'un copolymère PS-b-PMMA sous forme cylindrique.

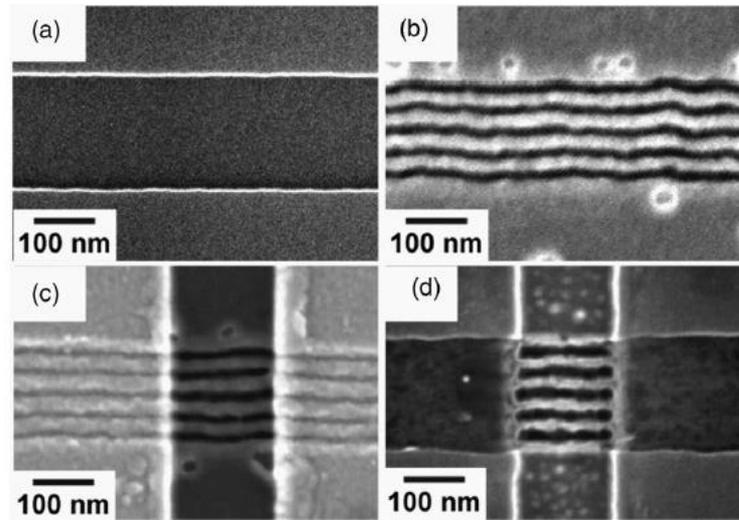


Figure IV-13: Fabrication d'un nanowire FET a) définition des motifs de confinement b) dépôt et greffage du copolymère à bloc c) définition de la source/drain d) composant terminé avec 6 canaux de conduction²⁴

Liu et al.³⁴ et Tsai et al.³⁵ ont ultérieurement décrit le procédé de fabrication de Fins à base d'une lithographie assistée par BCP (Figure IV-14). Ils ont ainsi utilisé des copolymères PS-b-PMMA sous forme lamellaires avec des périodes respectives de 27 nm et 29 nm, confinés dans des motifs en résine, comme masque de gravure pour des applications FinFET.

Développement technologique d'un composant FinFET à canal d'InAs sur substrat (001)-Si nominal

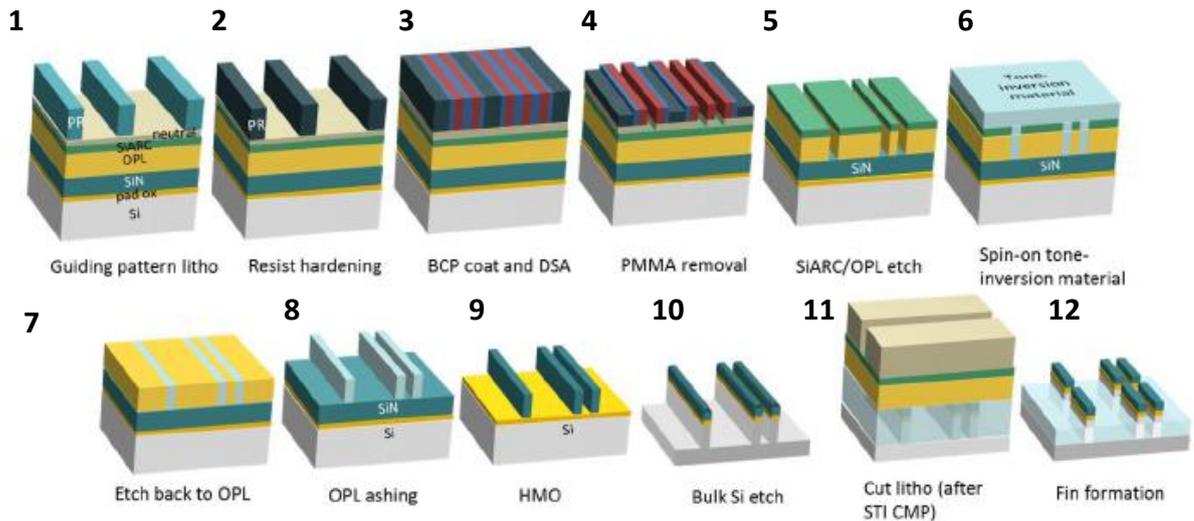


Figure IV-14: Procédé de fabrication de canaux de conduction pour des applications FinFET ou NWFET à base de copolymère à bloc³⁴

Le procédé de fabrication de Fins assisté par BCP pour des applications FinFET comprend plusieurs étapes de lithographie, de gravure, de dépôt et de recuit thermique, comme décrit par Liu et al³⁴.

La première étape consiste à déposer un masque dur à base de SiO_2 et de SiN , sur lequel est ajouté un ensemble de trois couches: résine, SIARC (Silicon-containing Anti-Reflective Coating) et OPL (Organic Planarization Layer); avec une ultime couche neutre greffée en surface. Des motifs de confinement sont ensuite réalisés au cours d'une première étape de lithographie 193 nm à immersion et de gravure (1). Le copolymère à bloc est ensuite déposé et auto-assemblé via un recuit thermique (3), avant d'être soumis à une seconde étape de gravure du bloc PMMA sélectivement par rapport au PS (4). Le PS et la résine restants vont servir de masque de gravure pour transférer les motifs dans les couches de SiARC et OPL au cours d'une troisième étape de gravure (5). Un matériau « tone-inversion » est ensuite déposé (6) pour réaliser une gravure négative (8) afin d'inverser les motifs de gravure et enfin les transférer dans le masque dur (9) et à terme dans la couche de silicium (10). Le masque dur est ensuite retiré via une étape chimique et la longueur des Fins de silicium est définie par une étape supplémentaire de « cut » lithographie. (11) Une fois la longueur des Fins ajustée, une nouvelle étape de lithographie et de dépôt est nécessaire pour réaliser les contacts source/drain du composant.

Ce procédé, très lourd en étapes de fabrication, marie les bénéfices des deux types de lithographie pour accéder à des résolutions et densité de canaux inaccessible avec la lithographie optique en simple patterning.

En effet pour aboutir à ce même résultat, une lithographie EUV en double patterning ou une lithographie 193 nm quadruple patterning serait nécessaire, alourdissant le coût et le temps de réalisation du procédé. Le même résultat peut également être obtenu par une étape de lithographie électronique, avec une densité moins importante puisque les effets de proximité imposent un espacement de 30 nm entre les motifs. Cette technique peut permettre le développement d'un démonstrateur en revanche, elle ne permet pas d'assurer

la réalisation de composants à grande échelle, contrairement au copolymère à bloc qui peut être greffé et auto-assemblé sur de grande surface.



L'originalité de notre approche repose sur l'agencement et sur l'optimisation des étapes de fabrication d'un transistor à base de copolymères à bloc et sur leur optimisation. En effet, inverser l'ordre des étapes de fabrication pour implémenter les contacts en premier nous permet de nous affranchir de la nécessité de déposer des motifs de confinement. Les contacts, réalisés à base de matériaux conducteurs, peuvent jouer le double rôle de contacts pour le dispositif et de motifs de confinement pour les copolymères à blocs.

De plus, en basculant vers un alignement des copolymères à blocs perpendiculairement aux contacts et non plus parallèlement à ceux-ci, nous avons la capacité de moduler la longueur des canaux de conduction et leur densité en ajustant simplement l'espacement entre les contacts (d) et leur largeur (L). Cette grande flexibilité ne génère aucune étape supplémentaire, contrairement au procédé actuel (Figure IV-14 étape 11) qui fait appel à une étape de lithographie, appelée « cut lithography », pour définir la longueur des canaux de conduction. Une totale maîtrise des dimensions des canaux de conduction est enfin assurée par le choix de la période des copolymères à bloc, qui permet après gravure de déterminer la largeur des canaux de conduction (Figure IV-15).

La capacité à fusionner l'étape de dépôt de contacts avec celles des motifs de confinement et, par l'optimisation de l'alignement des copolymères à blocs, la capacité à s'affranchir de l'étape de « cut lithography » sont une réponse à la problématique du coût de fabrication des dispositifs. Ce procédé optimisé permet également d'accéder à des réseaux de canaux de conduction très denses, homogènes en dimensions, et déjà contactés (source et drain). Il a fait l'objet d'un dépôt de brevet⁶.

Développement technologique d'un composant FinFET à canal d'InAs sur substrat (001)-Si nominal

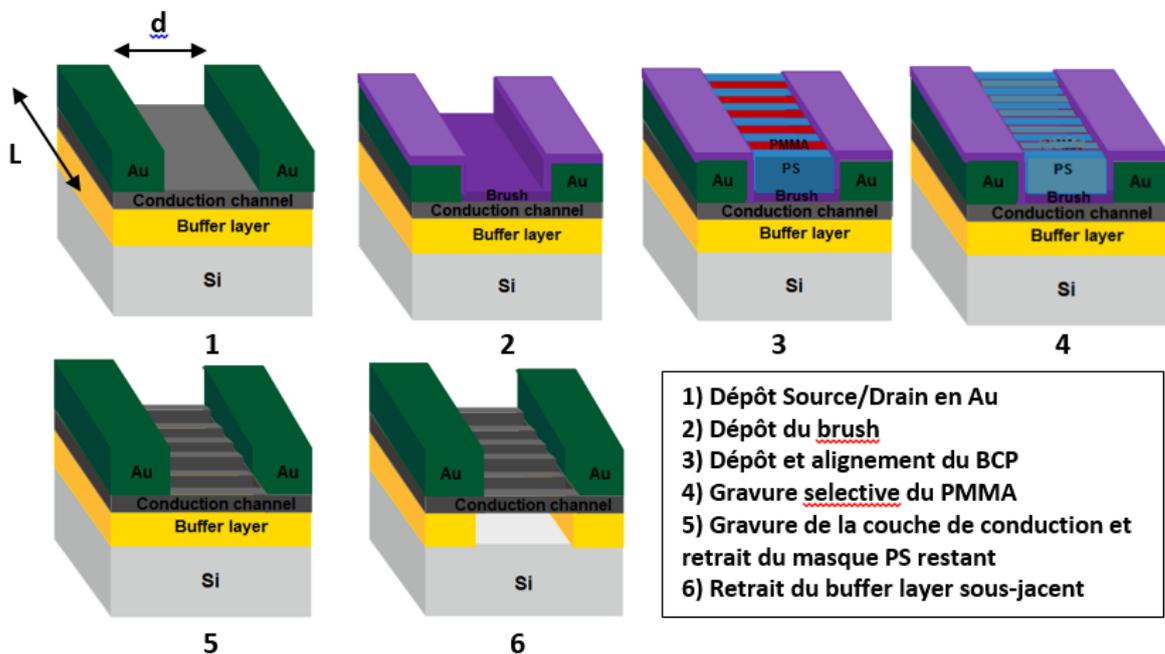


Figure IV-15: Schéma de notre procédé de fabrication de canaux de conduction à base de copolymère à bloc

Un masque de copolymère à bloc doit être réalisé de manière à obtenir des motifs en forme de lignes transférables dans la couche sous-jacente d'InAs. Pour réaliser ce masque, nous avons utilisé le copolymère à bloc PS-b-PMMA, qui avait déjà fait l'objet d'une étude au cours de précédents travaux. Il présente des caractéristiques largement étudiées dans l'état de l'art et déjà maîtrisé par les équipes d'Arkema.

A ce premier choix s'ajoute la sélection de la forme d'auto-assemblage du copolymère à bloc. En effet pour transférer des motifs en forme de lignes, deux architectures sont pertinentes : lamellaires en phase perpendiculaire et cylindrique en phase parallèle. Afin de lever la restriction sur l'épaisseur de BCP déposé, la forme lamellaire est choisie pour poursuivre les travaux.

L'enjeu est donc triple, il s'agit d'accéder à :

Enjeu 1 : Auto-organisation lamellaire du copolymère à bloc

Enjeu 2 : Copolymère à bloc en phase perpendiculaire

Enjeu 3 : Orientation perpendiculaire du copolymère à bloc par rapport aux contacts/motifs de confinement.

Les enjeux 1 et 2 vont être adressés en deux temps : d'abord en l'absence de motifs de confinement (optimisation A), puis en présence de motifs de confinement (optimisation B).

L'optimisation A a donné lieu à un premier greffage de copolymères à bloc PS-b-PMMA testé à base d'une solution existante sur un empilement optimisé InAs/GaSb/(001)-Si, en l'absence de motifs de confinement. On parlera alors d'expériences en « pleines plaques ».

Développement technologique d'un composant FinFET à canal d'InAs sur substrat (001)-Si nominal

L'objectif est de vérifier que :

- Le copolymère à bloc s'organise sous forme lamellaire. (Enjeu 1)
- La sous-couche permet de neutraliser l'interface avec l'InAs et ainsi permet d'obtenir une phase perpendiculaire. (Enjeu 2)

Pour se faire, une sous-couche SC_1 a été étalée à la surface de l'InAs, greffée par recuit thermique, puis rincée au solvant PGMEA afin de retirer l'excédent de copolymère. Ensuite le mélange de copolymères à bloc BCP_1 a été étalé sur la couche neutre, puis recuit à 240°C pendant 5 min, pour une épaisseur totale de 40 nm.

Il est important de noter que le copolymère à bloc BCP_1 est un mélange expérimental de trois copolymères purs. Ce mélange sera susceptible d'évoluer en fonction des caractéristiques qui seront observées et qui devront être modifiées. Contrairement aux copolymères purs, les mélanges présentent des cinétiques d'auto-assemblage accélérées, de l'ordre de quelques minutes comparées à quelques heures pour des copolymères purs à période équivalente³⁶.

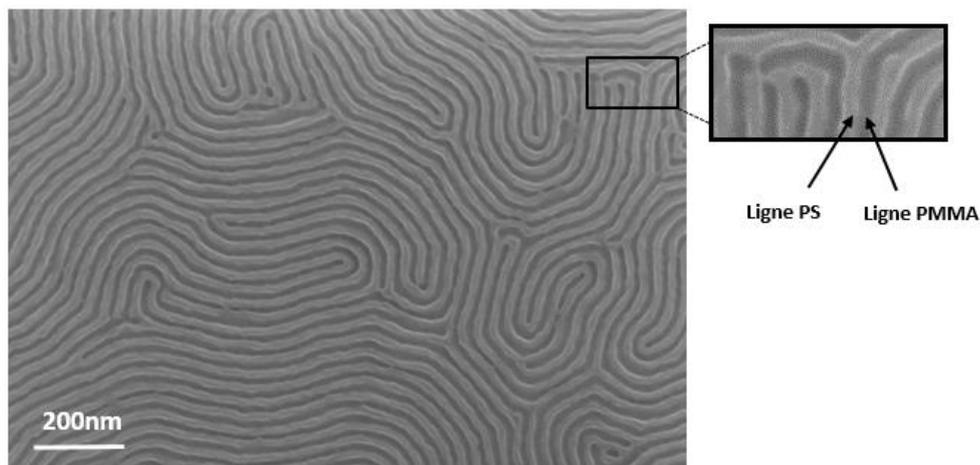


Figure IV-16: Image MEB en vue plane du binôme sous-couche/copolymère à bloc SC_1/BCP_1

Les caractérisations MEB en vue plane (Figure IV-16) révèlent une auto-organisation sous forme lamellaire, avec les blocs PS en gris clair et les blocs PMMA en gris foncé. Le copolymère à bloc présente une phase perpendiculaire sur toute la surface de l'échantillon avec une période constante de 30 nm. Les expériences réalisées dans le cadre de l'optimisation A ont donc montré que les enjeux 1 et 2 sont relevés avec succès avec le binôme SC_1/BCP_1.

Nos conclusions partielles sont que la sous-couche neutralise efficacement l'interface avec l'InAs, et que la composition du mélange de copolymère BCP_1 se situe bien dans la gamme permettant une auto-organisation lamellaire : $f = 0,5$ et $XN > 10,5$.

Sans alignement préférentiel, les lamelles ondulent pour former un motif en forme d'empreinte digitale. Il est donc nécessaire d'aligner les lamelles dans une direction donnée

Développement technologique d'un composant FinFET à canal d'InAs sur substrat (001)-Si nominal

afin d'obtenir un masque de gravure pour réaliser des canaux de conduction. Il s'agira du troisième enjeu, amené par la nécessité de travailler avec des motifs linéaires.

Pour répondre à ce besoin, il est nécessaire d'induire une contrainte, chimique ou physique, avec l'introduction de techniques de graphoépitaxie ou chemi-épitaxie. Nous développerons le cas de la graphoépitaxie, avec la réalisation par lithographie électronique de motifs en or d'une épaisseur de 50 nm ou 80 nm afin de respecter la condition $h < t$, avec h l'épaisseur de copolymère à bloc déposé et t la hauteur des motifs de confinement. Plusieurs largeurs et espacements des motifs seront testés, sur une gamme de 1-5 μm et 100-300 nm respectivement (Figure IV-17).

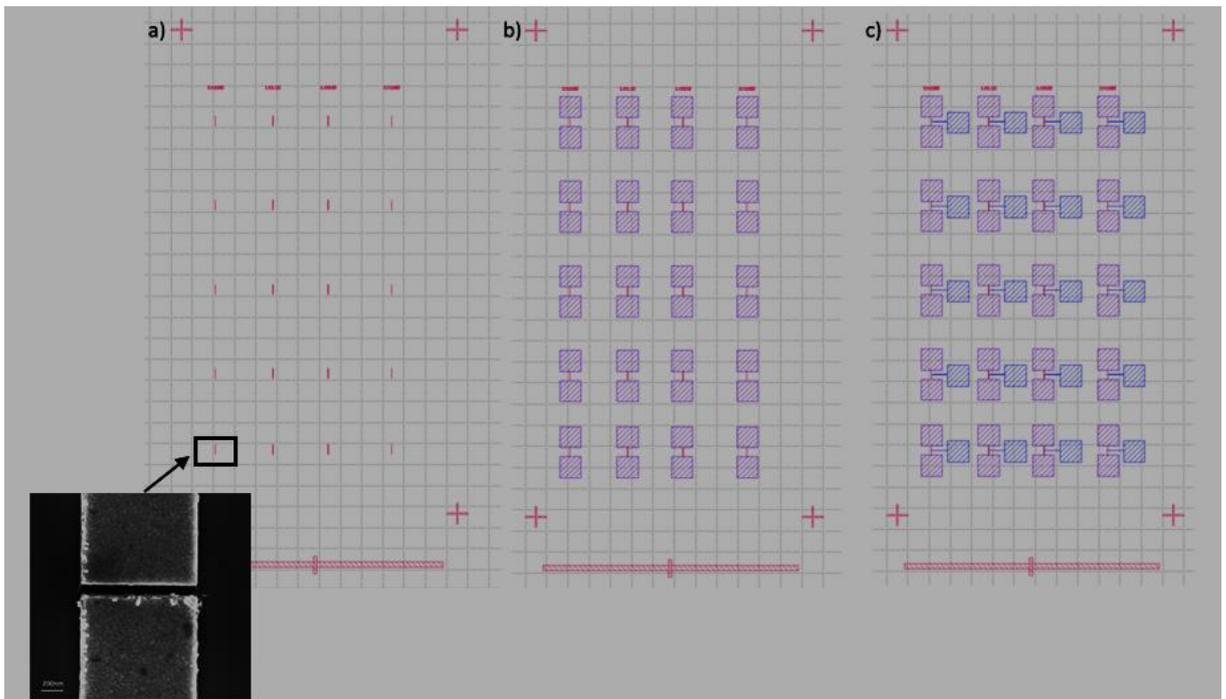


Figure IV-17: Fichier GDS du masque de définition des contacts source/drain et de la grille en 3 niveaux a) 1er niveau avec source/drain b) 2ème niveau avec élargissement source/drain c) 3ème niveau avec grille.

Les espacements de 100 nm, 150 nm, 200 nm et 300 nm, traduits en multiples de la période L_0 du mélange BCP_1, correspondent à des valeurs de 3,3 L_0 , 5 L_0 , 6,6 L_0 , 10 L_0 .

Dans le cas d'une orientation parallèle, c'est-à-dire si la sous-couche ne neutralise pas l'interface entre le BCP_1 et l'or, 3 périodes, 5 périodes et 10 périodes du mélange BCP_1 devraient apparaître entre les motifs de confinement de 100, 150 et 300, avec une période L_0 frustrée dans le cas de l'espacement de 100 nm puisqu'il ne correspond pas à une valeur entière de L_0 . L'espacement de 200 nm soit de 6,6 L_0 est légèrement inférieur à un multiple entier, il a été montré dans l'état de l'art que dans cette configuration un copolymère pur ne présentait aucune orientation particulière.

Dans le cas d'une orientation perpendiculaire, c'est-à-dire si la sous-couche neutralise efficacement l'interface entre le BCP_1 et l'or, le nombre de périodes sera défini par la largeur des contacts et non plus par leur espacement, soit 33,3 L_0 , 66,6 L_0 , 100 L_0 , 133,3

Développement technologique d'un composant FinFET à canal d'InAs sur substrat (001)-Si nominal

L_0 et $166,6 L_0$ pour des largeurs de 1,2,3,4, et 5 μm . Des périodes respectives de 33, 66, 100, 133 et 166 devraient être observées indépendamment de l'espacement entre les contacts, sans frustration de la période L_0 , et avec de possibles effets de désorientation aux bords extrêmes de la zone confinée.

Des expériences vont par la suite être réalisées dans le cadre de l'optimisation B pour confirmer que les enjeux 1 et 2 sont atteints avec motifs de confinement et adresser l'enjeu 3. La combinaison d'une sous-couche neutre SC_1 et d'un mélange BCP_1 sera donc reproduite sur un échantillon avec motifs de confinement afin d'évaluer l'alignement des copolymères entre les structures en or. La sous-couche est greffée à la fois sur les motifs en or et sur le substrat pour neutraliser toutes les interfaces et ainsi favoriser une orientation perpendiculaire.

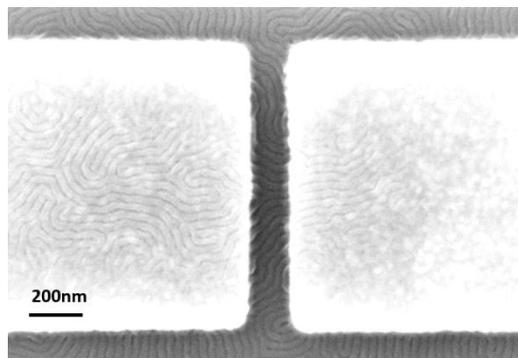


Figure IV-18: Image MEB en vue plane du binôme SC_1/BCP_1 dans des motifs de confinement de 1 μm de large et espacés de 150 nm, après révélation O_2

L'échantillon est exposé à un plasma O_2 pendant trente secondes pour relever le contraste entre les lignes PS et les lignes PMMA en prévision d'une caractérisation par microscopie électronique. On parlera de « révélation » O_2 . Les images MEB en vue plane (Figure IV-18) montre que le copolymère BCP_1 maintient bien entre les motifs de confinement une phase perpendiculaire avec structure lamellaire. Les enjeux 1 et 2 sont donc relevés à la fois sans motifs de confinement (optimisation A) et avec motifs (optimisation B) avec le couple SC_1/BCP_1.

En revanche, l'enjeu 3 n'est pas satisfait. En effet la transition d'une orientation aléatoire à une orientation ordonnée dans la zone confinée n'est pas franche, il est donc possible que la sous-couche ne neutralise pas complètement les interactions avec l'or (optimisation C), ou que le mélange BCP_1 ne dispose pas d'assez de mobilité pour s'ordonner perpendiculairement (optimisation D).

Afin d'explorer la première hypothèse, une campagne d'optimisation (optimisation C) a été lancée pour adresser l'enjeu 3 en utilisant d'autres sous-couches avec différentes fractions de styrène : SC_2 et SC_3, en combinaison avec le BCP_1. L'objectif est de neutraliser l'interface avec l'or (Figure IV-19).

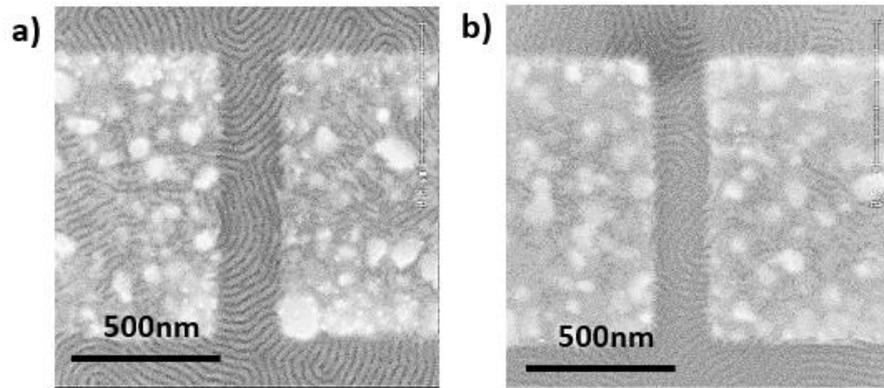


Figure IV-19: Image CD-SEM en vue plane du binôme a) SC_2/BCP_1 b) SC_3/BCP_1

Ces sous-couches conservent la neutralité de l'interface avec le substrat et donc une phase perpendiculaire ; en revanche leur utilisation n'apporte aucune amélioration à l'orientation du mélange BCP_1 dans la zone confinée. La campagne d'optimisation C permet donc de conclure que la neutralité avec les motifs de confinement n'est pas le point de blocage pour relever l'enjeu 3.

La deuxième hypothèse est donc étudiée au cours de l'optimisation D, avec un gain de mobilité accordé au mélange BCP_1 par l'augmentation de la durée du recuit thermique (Figure IV-20) et de la température de recuit (Figure IV-21).

Des échantillons ont été réalisés avec les trois types d'alliance sous-couche/copolymère à bloc : SC_1/BCP_1, SC_2/BCP_1, SC_3/BCP_1. Les durées de recuit du BCP_1 ont été portées à 15 min au lieu de 5 min dans les trois cas (Figure IV-20). Un recuit à 260°C au lieu de 240°C a également été testé pendant 5 min avec l'alliance SC_1/BCP_1 (Figure IV-21).

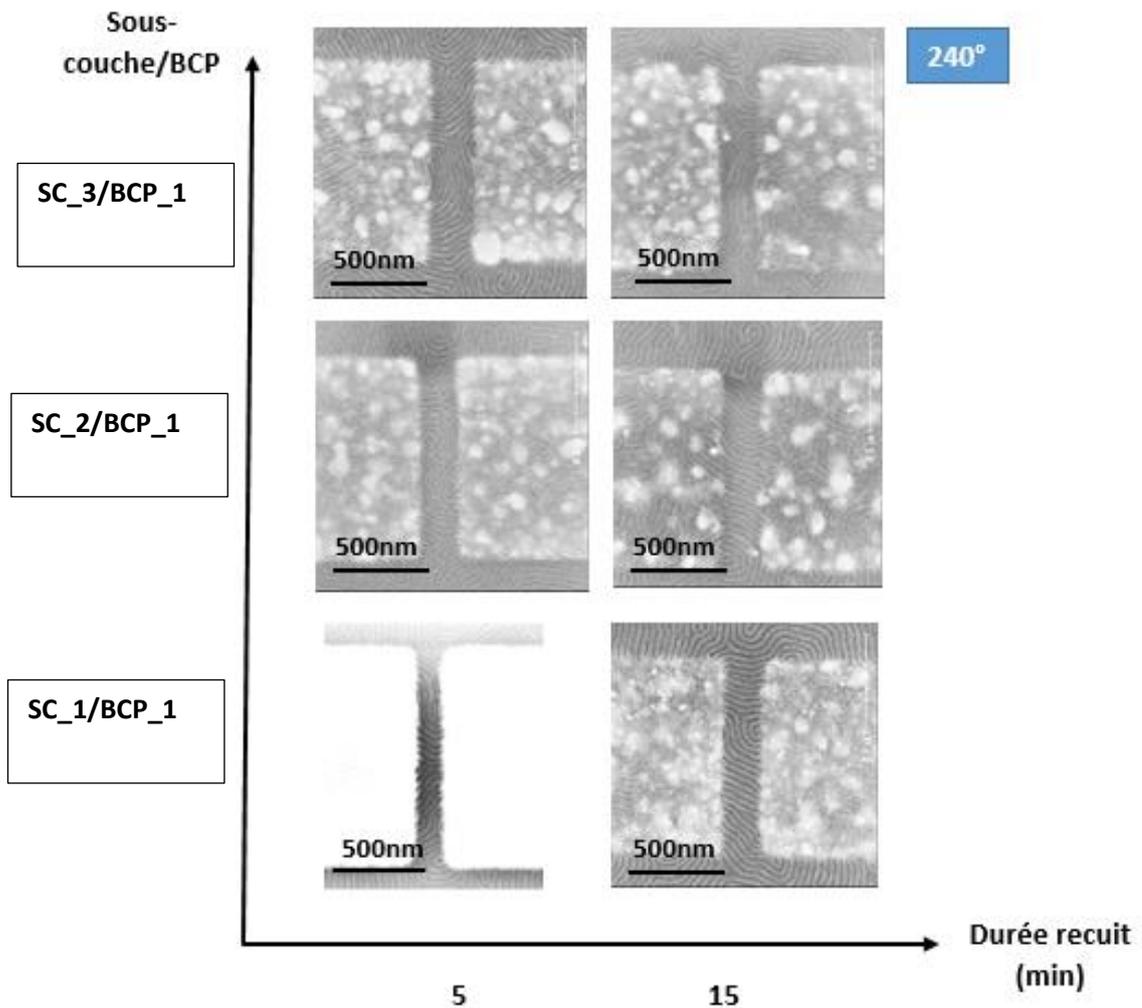


Figure IV-20: Caractérisations MEB en vue plane des binômes SC_2/BCP_1, SC_3/BCP_1 et SC_1/BCP_1 avec des recuits à 240°C de 5 et 15 min du BCP_1

Les caractérisations MEB après révélation O₂ (Figure IV-20) montrent que les binômes SC_3/BCP_1 et SC_1/BCP_1 avec des durées de recuit du BCP_1 de 15 min favorisent une orientation perpendiculaire, imparfaite mais sur la quasi-totalité de la zone confinée. Aucune amélioration n'est notable avec le binôme SC_2/BCP_1. Un apport de mobilité au mélange BCP_1 semble donc favoriser son orientation perpendiculaire par rapport aux motifs en or. Cette orientation reste néanmoins encore à optimiser.

Développement technologique d'un composant FinFET à canal d'InAs sur substrat (001)-Si nominal

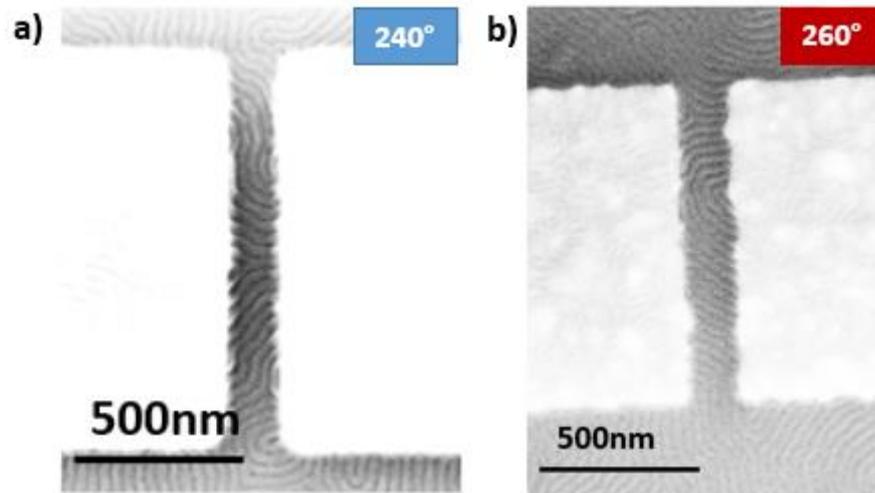


Figure IV-21: Caractérisations MEB en vue plane du binôme SC_1/BCP_2 avec un recuit thermique du BCP_2 a) à 240°C b) à 260°C

Le test de recuit effectué à plus haute température préserve quant à lui l'orientation perpendiculaire sans toutefois l'améliorer significativement (Figure IV-21). L'optimisation D nous permet de conclure qu'il est nécessaire d'augmenter la mobilité du BCP_1 pour relever l'enjeu 3.

	Objectifs	Moyens	Motifs de confinement	Enjeu 1 : Lamelles	Enjeu 2 : Phase perpendiculaire	Enjeu 3 : Orientation perpendiculaire
Optimisation A	Tester enjeu 1 et 2	Couple SC_1/BCP_1	Non			
Optimisation B	Tester enjeu 1 et 2 avec motifs e confinement	Couple SC_1/BCP_1	Oui			
Optimisation C	Atteindre enjeu 3	Tester différentes sous couches SC_1, SC_2, SC_3 pour neutraliser l'interface avec l'or	Oui			
Optimisation D	Atteindre enjeu 3	Augmenter la durée et la température de recuit du BCP_1	Oui			

Tableau 7: Tableau récapitulatif des différentes optimisations réalisées

Pour tenter d'atteindre l'enjeu 3, la mobilité du BCP_1 doit donc encore être accrue. Nous avons envisagé cinq approches :

Développement technologique d'un composant FinFET à canal d'InAs sur substrat (001)-Si nominal

- Augmenter la durée des recuits thermiques au-delà de 15 min
- Augmenter la température au-delà de 260°C
- Combiner des durées de recuit plus longues avec des températures plus élevées
- Modifier le copolymère à bloc pour abaisser la température ordre-désordre (optimisation E)
- Utiliser un copolymère à bloc avec une période plus petite et donc qui s'organise plus facilement (optimisation F)

Afin de conserver des temps d'auto-assemblage courts et des températures inférieures ou égales à 250°C, ce qui équivaut à la température de décomposition du copolymère à bloc au-delà de laquelle une dégradation intervient, nous n'avons retenu que les deux dernières approches.

L'optimisation E fait appel à un nouveau mélange de copolymère à bloc BCP_2, avec une température ordre-désordre plus basse. A température équivalente le mélange BCP_2 est donc plus organisé que le mélange BCP_1.

L'optimisation F fait également appel à un nouveau copolymère à bloc, le BCP_3, mais cette fois-ci avec une période plus petite de 24 nm pour une organisation plus facile. En effet le temps de recuit nécessaire à l'organisation du copolymère à bloc est proportionnel à la longueur des chaînes N.

Deux échantillons ont ainsi été réalisés avec le binôme SC_1/BCP_2 (optimisation E) et SC_1/BCP_3 (optimisation F) avec des recuits du copolymère à bloc de 5 min.

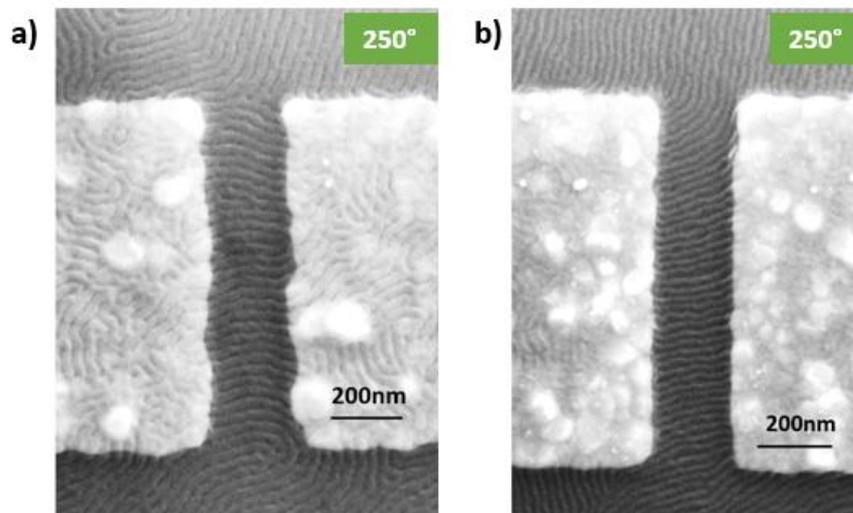


Figure IV-22: Caractérisation en vue plane des binômes a) SC_1/BCP_2 b) SC_1/BCP_3 après 5min de recuit à 250°C du copolymère à bloc

Développement technologique d'un composant FinFET à canal d'InAs sur substrat (001)-Si nominal

Ces 2 échantillons, caractérisés en MEB en vue plane (Figure IV-22), présentent une bonne orientation perpendiculaire sur l'intégralité de la zone confinée pour des motifs allant jusqu'à 2 µm de large et 200 nm d'espacement.

L'enjeu 3 est donc atteint pour les binômes SC_1/BCP_2 et SC_1/BCP_3. Au-delà de 200 nm d'espacement entre les motifs de confinement, l'alignement se dégrade, et pourrait être optimisé en prolongeant la durée des recuits thermiques. Le Tableau 8 présente la synthèse des procédés relevant les trois enjeux :

Enjeu 1 : Auto-organisation lamellaire du copolymère à bloc

Enjeu 2 : Copolymère à bloc en phase perpendiculaire

Enjeu 3 : Orientation perpendiculaire du copolymère à bloc par rapport aux contacts/motifs de confinement.

	Objectifs	Moyens	Motifs de confinement	Enjeu 1 : Lamelles	Enjeu 2 : Phase perpendiculaire	Enjeu 3 : Orientation perpendiculaire
Optimisation E	Atteindre enjeu 3	BCP température ordre/désordre plus basse Couple SC_1/BCP_2	Oui			
Optimisation F	Atteindre enjeu 3	BCP période plus petite Couple SC_1/BCP_3	Oui			

Tableau 8: Tableau récapitulatif des optimisations réalisées

Pour obtenir un procédé rapide et reproductible de fabrication d'un réseau dense de canaux de conduction d'une largeur d'environ 10 nm nous sommes amenés à soigneusement sélectionner la rapidité d'auto-assemblage, la périodicité et les caractéristiques des motifs.

Afin d'assurer la rapidité d'auto-assemblage des copolymères à blocs, seuls les motifs en or permettant d'accéder à une orientation perpendiculaire optimale du copolymère à bloc pour des durées courtes de 5 min sont conservés, à savoir les motifs d'une largeur de 1 µm et d'un espacement de 100 nm, 150 nm et 200 nm. Enfin, le mélange BCP_2 avec une périodicité de 30 nm est privilégié pour accéder aux dimensions des Fins souhaitées.

De nouveaux enjeux sont apparus lorsque la rugosité du copolymère après exposition à un plasma Ar/O₂ utilisé pour graver sélectivement le PMMA par rapport au PS a considérablement augmenté (Figure IV-23a). Cette rugosité peut être responsable d'un transfert d'aspérités dans les fils d'InAs, et doit donc être réduite.

Enjeu 4 : diminuer la rugosité du copolymère

Pour répondre aux spécificités de l'enjeu 4, un nouveau mélange de copolymère à bloc, BCP_4, a été utilisé. Le BCP_4 montre une meilleure réaction exposée à un plasma Ar/O₂,

avec notamment une forte diminution de l'aspect granuleux observé sur le BCP_2 (Figure IV-23).

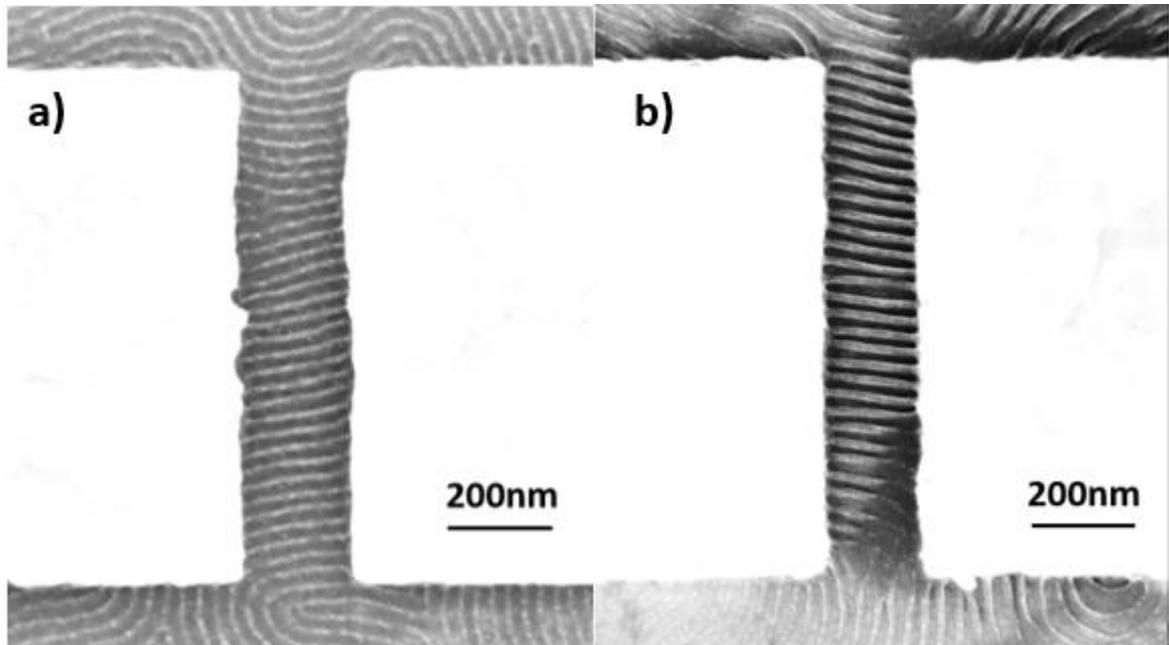


Figure IV-23: Caractérisation MEB en vue plane après plasma Ar/O₂ a) du mélange BCP_2 b) du mélange BCP_4



Les copolymères à bloc sont une alternative lithographique pour accéder à des motifs sub-10 nm périodiques et denses. La possibilité d'auto-assembler le copolymère à bloc selon des motifs variés (trous, lignes) puis d'ouvrir un des blocs du copolymère à bloc sélectivement par rapport à l'autre en font un bon candidat pour des masques de gravure.

Ils amènent une composante bottom-up via leurs capacités d'auto-assemblage dans des procédés de réalisation entièrement top-down. Leur utilisation combinée à des techniques de graphoépitaxie a déjà permis d'aboutir à des composants nanoélectroniques⁵. Les procédés actuels se basent sur une orientation des copolymères à bloc parallèle à des motifs de confinement^{35,34}. Aucun démonstrateur n'a été réalisé via une orientation perpendiculaire des copolymères à bloc par rapport aux motifs de confinement.

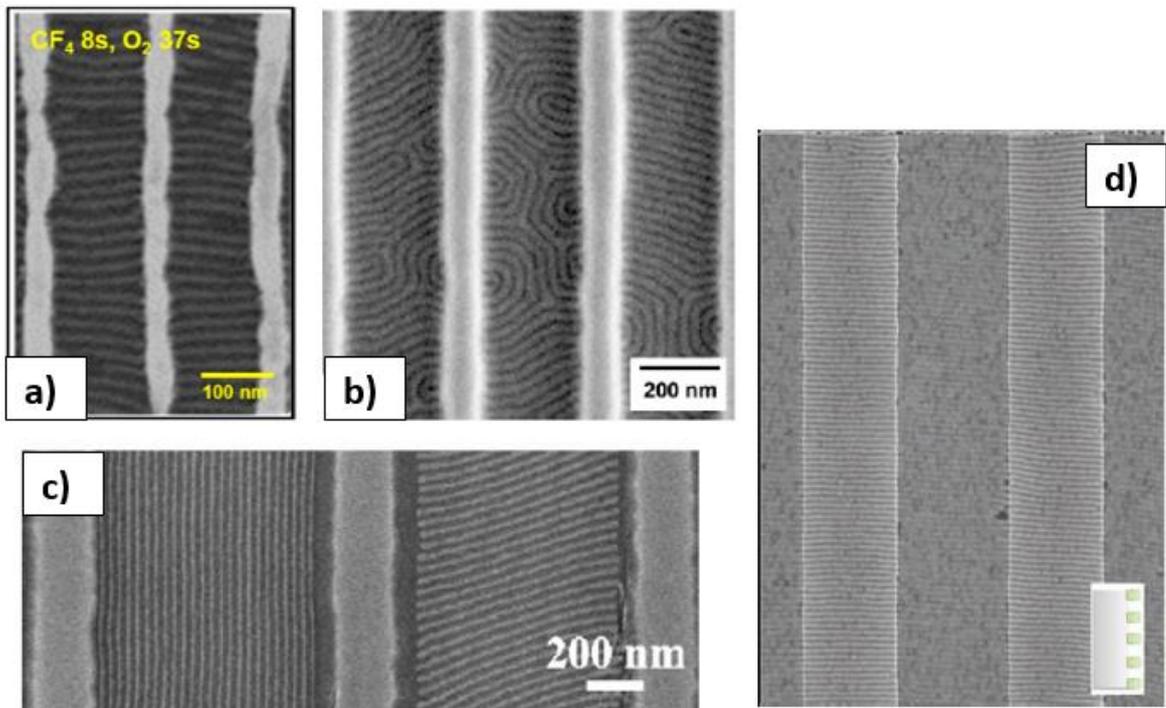


Figure IV-24: Exemples de graphoépitaxie avec orientation perpendiculaire du copolymère à bloc a) Résultat de l'équipe de Jeong et al.³² pour des cylindres de PDMS/PS b) Résultat de l'équipe de Park et al.³¹ pour des lamelles de Ps-b-PMMA avec utilisation d'une sous-couche neutre c) Résultat de l'équipe de Jung et al.²³ avec des cylindres de PDMS/PS d) Résultat de l'équipe de Gu et al.¹³ avec des cylindres de PS-b-P2V.

Des orientations perpendiculaires par rapport à des motifs de confinement via des techniques de graphoépitaxie ont cependant des précédents dans l'état de l'art (Figure IV-24), avec des auto-assemblages sous forme cylindrique^{32,13,23} ou lamellaire^{33,31,37}.

L'utilisation d'une sous-couche pour neutraliser les interactions préférentielles avec les motifs de confinement n'est pas systématique en fonction de la nature des copolymères à bloc utilisés^{32,37}. Les motifs de confinement peuvent être de type isolant^{25,27}, conducteur^{5,13,23} ou semi-conducteur^{13,23}, et se présentent souvent sous forme de lignes espacées de plusieurs centaines de nanomètres^{27,25,33} à quelques μm ^{13,23}.

Pour obtenir des orientations perpendiculaires sur ces gammes d'espacements des recuits thermiques^{27,25,33} ou des expositions à des vapeurs de solvant^{23,13} sont utilisés sur des durées s'élevant de quelques heures^{13,33} à plus d'une dizaine d'heures^{23,25}.

Dans notre cas, l'étude comparative en pleine plaque entre le mélange de copolymère à bloc BCP_4 d'une période de 30 nm et un copolymère pur de la même période révèle que pour des temps et des températures de recuit identiques, le mélange présente un ordre plus élevé. Un recuit thermique de 5 minutes à 250°C sur un mélange de copolymères induit la formation de domaines notables en vue plane avec des surfaces variant de 0,7 μm^2 à 1,7 μm^2 , au sein desquels les lamelles suivent une même direction (Figure IV-25). Ces mêmes domaines n'apparaissent pas sur les vues planes réalisées sur le copolymère pur.

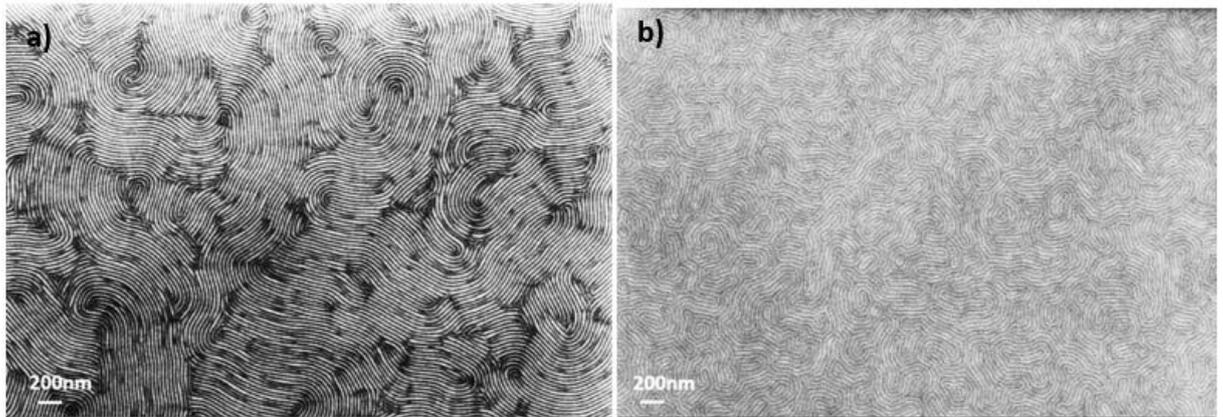


Figure IV-25: Caractérisations MEB en vue plane après des assemblages de copolymère de 5min à 250°C a) d'un mélange de copolymères d'une période de 30 nm après gravure Ar/O₂ b) d'un copolymère pur de période 30 nm après révélation O₂

Notre approche basée sur l'utilisation de mélange de copolymères à bloc permet donc d'accéder à des temps d'auto-assemblage beaucoup plus courts que ceux de la littérature, précisément de 5 min de recuit thermique pour des orientations dans des motifs espacés de 100-200 nm.

En regard de l'état de l'art actuel, des alignements similaires sont obtenus avec des temps plus courts via notre procédé, avec une approche « contact-first » qui permet de fusionner les motifs de confinement avec les contacts source/drain et ainsi de corrélérer directement les dimensions des contacts avec la densité et la longueur des canaux de conduction.

IV.2.2 Ouverture du masque : Gravure sélective d'un bloc par rapport à l'autre



L'un des enjeux majeurs de l'utilisation de copolymères à bloc (BCP) à des fins lithographiques est de graver un bloc sélectivement par rapport à l'autre, afin d'utiliser le bloc restant comme masque de gravure. On parlera alors de « développement ». Cette sélectivité, ainsi que l'intégrité du bloc restant en termes de dimensions latérales ou « critical dimensions » (CD) et de rugosité seront les paramètres pour qualifier les différents types de gravure.

La différence de composition entre la couche neutre et le copolymère à bloc est responsable d'une forte différence de comportement en gravure, c'est pourquoi nous traiterons séparément la gravure de la couche neutre et la gravure du BCP.

Dans un premier temps, nous proposons une revue des techniques de développement du copolymère à bloc.

Dans le cas d'un BCP PS-b-PMMA, des développements du copolymère à bloc peuvent être réalisés à base de gravure humide ou de gravure sèche.

Un développement à base d'une gravure humide repose sur l'utilisation d'un solvant qui n'affecte qu'un seul des blocs du copolymère à bloc. L'acide acétique, qui est un solvant du PMMA, est couramment utilisé à cette fin et permet de dissoudre l'intégralité du bloc PMMA sans attaquer le bloc PS. La sélectivité peut alors être considérée comme infinie. Cette chimie nécessite la dégradation préalable des chaînes PMMA faute de quoi ces dernières s'agrègeraient autour du bloc PS au cours du bain d'acide acétique³⁸. Gharbi et al.³⁸ ont montré que l'utilisation d'une exposition UV induisait la scission des chaînes PMMA et brisait les liaisons covalentes entre le PS et le PMMA, à la suite de laquelle un bain d'acide acétique permettait de retirer l'intégralité des chaînes PMMA (Figure IV-26).

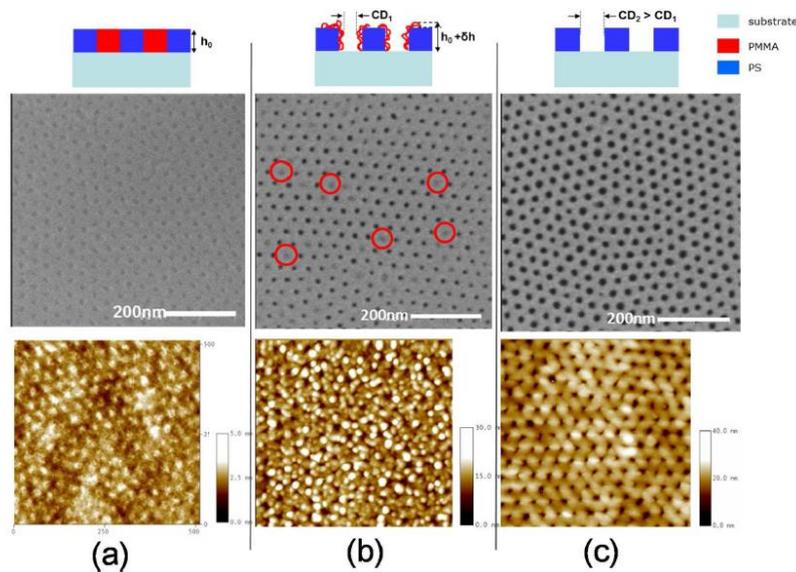


Figure IV-26: Image extraite d'une publication de Gharbi et al.³⁸ illustrant des images MEB en vue plane, des scans AFM et des schémas représentant des BCP PS-b-PMMA a) après recuit b) après bain d'acide acétique c) après exposition UV 250 mJ/cm² suivie d'un bain d'acide acétique

Cette pré-exposition induit également une réticulation du bloc PS. Des liaisons covalentes supplémentaires sont générées entre les chaînes de PS et réduisent ainsi sa solubilité. L'exposition UV présente donc un double effet, avec d'une part la dégradation du bloc PMMA et d'autre part la réticulation du bloc PS.

En fonction du solvant utilisé, les doses d'UV nécessaires varient de 300mJ/cm² avec de l'acide acétique à 1000mJ/cm² avec du méthanol³⁸. Ce dernier solvant n'est pas sélectif et attaque le bloc PS sans une réticulation sous une pré-exposition UV, au même titre que l'acétone. Le développement par gravure humide permet de conserver une variation de CD inférieure à 2 nm pour des trous de 15 nm de diamètre. En revanche pour des facteurs de forme élevés et notamment dans le cas de structures lamellaires, les forces de capillarités vont induire des effondrements des blocs de PS^{39,40,41}.

Liu et al.³⁹ ont analysé l'impact du facteur de forme sur des copolymères à bloc lamellaire après un développement humide comprenant une pré-exposition UV. Pour un facteur de forme de 1,4 les blocs de PS après développement humide commencent à

présenter des distorsions, notamment avec des écarts d'espacement entre les blocs. Lorsque le facteur d'aspect augmente jusqu'à 2, les blocs de PS s'effondrent (Figure IV-27c).

L'alternative est d'utiliser la gravure sèche (Figure IV-27 d et e) qui permet d'utiliser des épaisseurs de PS élevées (ratio 2 et 3,5) qui sont nécessaires pour envisager un transfert de motifs dans une couche sous-jacente.

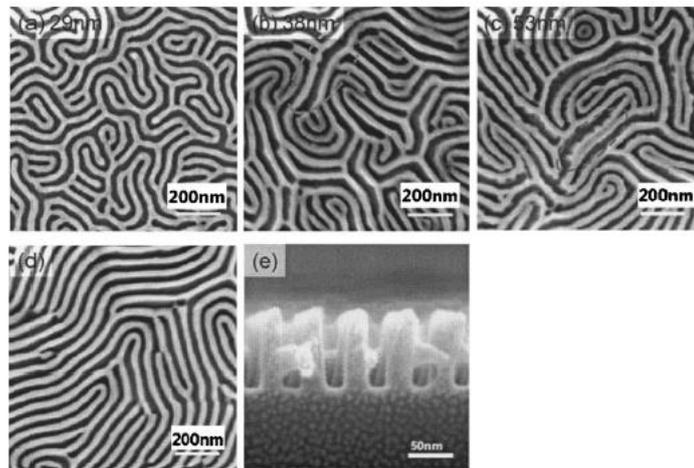


Figure IV-27: Image extraite d'une publication de Liu et al.³⁹ avec des images MEB en vue plane d'un développement humide (a-c) et d'un développement sec (d et e) pour des ratios d'aspect augmentant de 1 à 1,4 puis 2 (a-c) et de 2 puis 3,5 (d et e).

La gravure anisotrope par plasma fait appel à deux mécanismes :

1. La gravure physique (ions énergétiques et directionnels) qui en synergie avec la gravure chimique (gravure par des radicaux réactifs) permet l'obtention de fortes vitesses de gravure verticale
2. Le dépôt de couches de passivation sur les flancs des motifs ou sélectivement sur certains matériaux qui assure l'absence de gravure latérale et parfait la sélectivité du procédé.

L'équilibre entre ces mécanismes permet de retrouver la sélectivité qui était obtenue en gravure humide, en prenant en compte la réponse de chaque bloc du copolymère à bloc à ces différents mécanismes de gravure. Le groupe aromatique qui compose le PS présente une meilleure résistance à la pulvérisation que les groupes carbonyles présents dans le PMMA. Travailler avec une faible énergie des ions va donc permettre de graver le PMMA plus rapidement que le PS, et ainsi générer de la sélectivité.

Développement technologique d'un composant FinFET à canal d'InAs sur substrat (001)-Si nominal

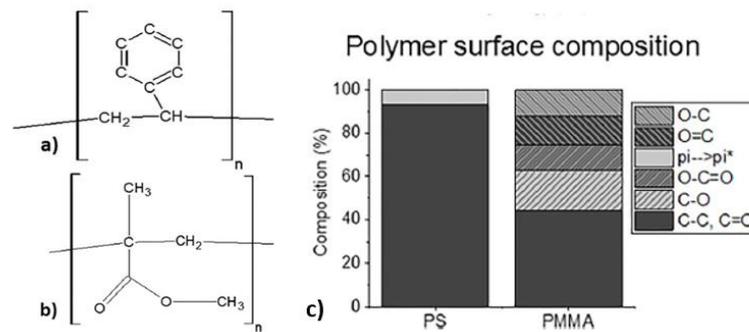


Figure IV-28: Image extraite d'une publication de Sarrazin et al.⁴¹ avec les formules semi-développées a) du PS b) du PMMA et c) la composition atomique donnée par XPS du PS et du PMMA

D'un point de vue chimique, les deux blocs contiennent des atomes de carbone, en revanche le PMMA contient de l'oxygène, alors que le PS en est exempt. Le ratio C/O du PS est donc nettement supérieur à celui du PMMA. Un plasma comportant des atomes d'oxygène va interagir avec le carbone à la fois dans le bloc PS et le bloc PMMA en formant des espèces volatiles tels que CO_x. Mais un plasma contenant des radicaux carbonés (CF_x, CH_x,...) susceptibles de coller en surface va former un dépôt plus efficacement sur le PS (les atomes d'oxygène dans le PMMA vont former des produits volatiles avec le carbone incident) et générer une certaine sélectivité.

Le choix de la chimie du plasma induit donc également une sélectivité, en choisissant des espèces qui vont réagir différemment avec les deux blocs en présence.

En testant des plasmas composés d'oxygène et/ou de carbone, Yamamoto et al.⁴² ont montré qu'une sélectivité optimale pouvait être obtenue avec un plasma CO. Imamura et al.⁴³ sont arrivés à la même conclusion. Leurs résultats montrent que la vitesse de gravure la plus élevée est obtenue pour un plasma O₂ mais que ce dernier grave les deux blocs PMMA et PS avec une faible sélectivité (Figure IV-29). Une diminution progressive de la vitesse de gravure intervient avec l'intégration d'atomes de carbone dans le plasma jusqu'à induire un dépôt plutôt qu'une gravure sur les blocs PS pour un plasma CO. La sélectivité peut ainsi être dite infinie.

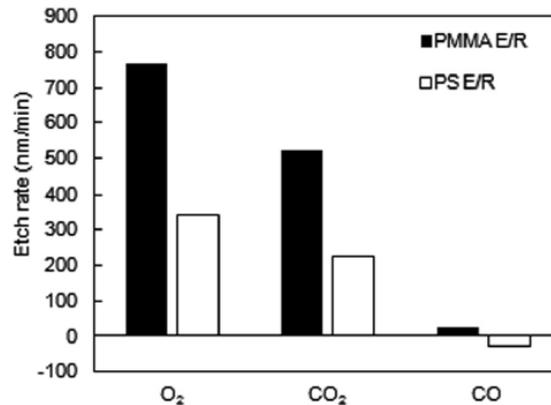


Figure IV-29: Graphique extrait d'une publication de Imamura et al.⁴³, avec la vitesse de gravure d'un homopolymère PMMA et d'un homopolymère PS en fonction de différents plasmas: O₂, CO₂ et CO

L'utilisation d'un plasma CO en même temps avec un plasma Ar permet d'allier la composante gravure chimique avec la composante pulvérisation, et ainsi d'optimiser à la fois la sélectivité et la gravure latérale. Sarrazin et al.⁴¹ ont en effet montré que le plasma CO seul permettait d'obtenir une très haute sélectivité pendant les premières secondes de gravure, avec une gravure du bloc PMMA et un dépôt sur le bloc PS, suivi d'un phénomène de saturation au-delà duquel le PMMA n'était plus gravé. Pour palier à l'apparition de ce phénomène, des plasmas H₂ et Xe ont été testés avec un plasma CO.

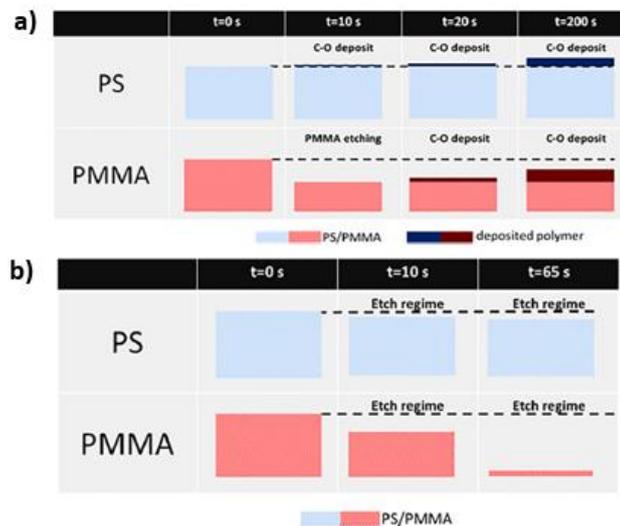


Figure IV-30: Schémas extraits d'une publication de Sarrazin et al.⁴¹ illustrant l'impact du plasma a) CO b) CO-H₂ sur le PS et le PMMA.

Les combinaisons de gaz CO/Xe et CO/H₂ amènent une composante de pulvérisation (ions Xe+) ou de gravure chimique du C (atomes H) qui permet d'éviter la saturation, mais grave également les blocs PS. Le plasma CO/Xe va bénéficier de l'effet de réticulation du PS induit par les ions et photons énergétiques du plasma Xe et donc présenter une meilleure sélectivité que le plasma CO/H₂. En revanche la pulvérisation induite par le plasma de Xe endommage

Développement technologique d'un composant FinFET à canal d'InAs sur substrat (001)-Si nominal

la structure du copolymère à bloc et ne permet pas de conserver les motifs à transférer (Figure IV-31). Le plasma CO/H₂ présente donc les meilleures caractéristiques avec une variation du CD de 4 nm et une sélectivité de 10.

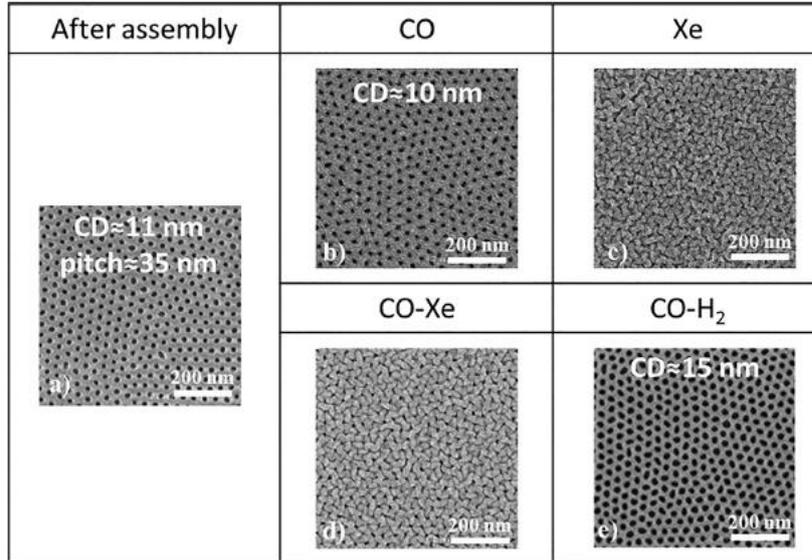


Figure IV-31: Image extraite d'une publication de Sarrazin et al.⁴¹ avec a) des images MEB en vue plane de BCP auto-assemblés sous forme cylindriques b) après 65sec de plasma CO c) Xe d) CO-Xe e) CO-H₂

Ting et al.⁴⁰ ont également eu recours à la combinaison entre un gaz inerte et de l'oxygène pour interagir chimiquement avec les blocs PS et PMMA. Le choix du plasma Ar/O₂ comparé aux plasmas O₂, Ar, CHF₃/O₂, CF₄, permet d'accéder aux meilleures valeurs témoins avec une sélectivité de 2, une faible rugosité du PS et une variation négligeable de CD (Figure IV-32).

	Ar	O ₂	Ar/O ₂	CF ₄	O ₂ /CHF ₃
PMMA/PS etch selectivity	3.63	1.50	2.04	1.85	1.82
Etch sel. to underlying material (Si or SiO ₂)	Good	Good	Better	Poor	Poor
Edge roughness	Poor	Poor	Good	Good	Good
CD (original CD: ~25 nm)	Deformed	21.58 nm	24.24 nm	26.50 nm	25.92 nm

Figure IV-32: Tableau extrait d'une publication de Ting et al.⁴⁰ avec les paramètres des plasmas utilisés

La sélectivité est moindre par rapport au plasma CO/H₂ mais les dimensions des motifs sont conservées. Chan et al.⁴⁴ ont poursuivi l'optimisation du développement du PMMA via un plasma Ar/O₂ en étudiant l'impact d'une séquence cyclique de plasma Ar/O₂ et de plasma pur Ar.

Développement technologique d'un composant FinFET à canal d'InAs sur substrat (001)-Si nominal

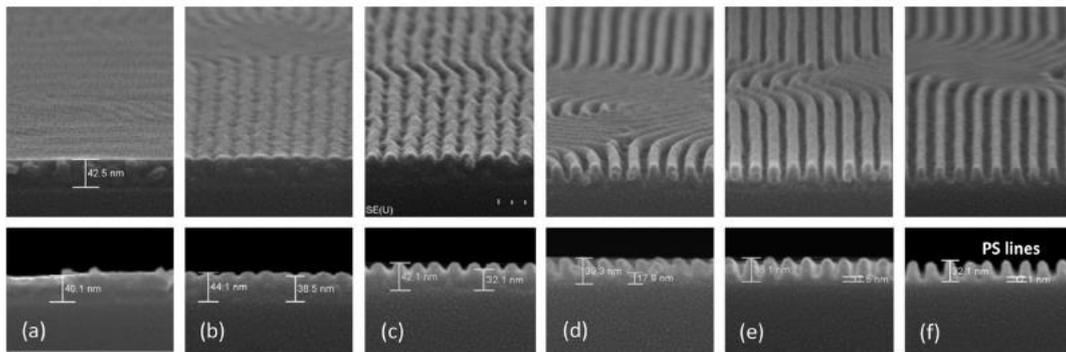


Figure IV-33: Image extraite d'une publication de Chan et al.⁴⁴ illustrant le changement de morphologie d'un BCP PS-b-PMMA après exposition Ar/O₂ durant 5-25sec a) initial b) 5sec c) 10sec d) 15sec e) 20sec et f) 25sec

En partant du constat qu'un retard à la gravure de 10sec apparaissait pour les blocs PS sous plasma Ar/O₂ suivi d'une érosion des blocs PS au-delà de 20sec de plasma (Figure IV-33f), l'équipe Chan et al. a instauré une étape d'Ar pur au bout de 10sec de plasma Ar/O₂. Cette étape de courte durée permet d'augmenter la sélectivité sans détériorer les motifs à transférer.

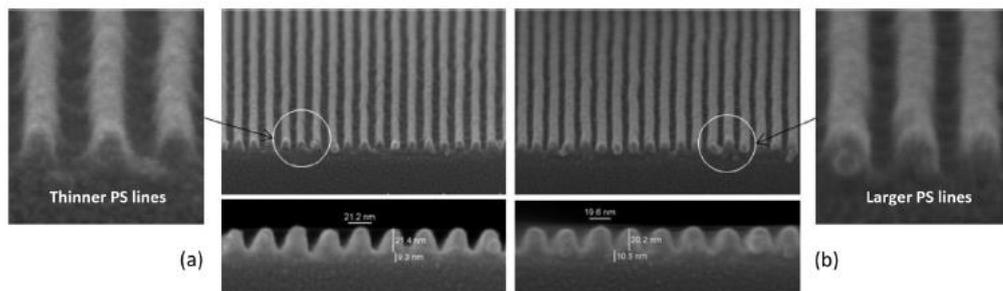


Figure IV-34 : Image extraite d'une publication de Chan et al.⁴⁴ avec a) une gravure Ar/O₂ b) une combinaison d'Ar/O₂ et d'Ar pur

La rugosité des blocs PS est ainsi réduite ainsi que la gravure latérale, ce qui permet une meilleure conservation du CD (Figure IV-34).

Bezard et al.⁴⁵ ont trouvé un compromis entre la forte sélectivité du CO/H₂ et la faible détérioration du CD de l'Ar/O₂ en utilisant un plasma à base d'hydrogène et d'azote. En effet un plasma à base d'H₂ permet de briser les liaisons C=O des groupes carbonyles du PMMA, tout en créant une couche carbonée en surface du PMMA qui va ralentir sa gravure. L'introduction de l'azote va permettre d'empêcher cet arrêt de gravure en gravant la couche carbonée. La combinaison H₂/N₂ en plasma continu va permettre d'atteindre une sélectivité intermédiaire de 4, avec une variation du CD de 2-3 nm. Le plasma H₂/N₂ ne présente pas de retard à la gravure.

L'ouverture de la couche neutre ne fait plus appel au même besoin de sélectivité entre les blocs, étant elle-même un mélange de chaînes PS et PMMA. Pour graver cette couche de quelques nanomètres d'épaisseur, l'état de l'art recense plusieurs types de plasmas spécifiques tels que l'Ar/H₂⁴⁴ ou l'H₂/N₂ pulsé⁴⁵, alors que d'autres plasmas utilisés

pour graver le PMMA se prêtent également à la gravure de la couche neutre tels que l'Ar/O₂ ou le CO/H₂⁴¹⁴³. Le plasma doit graver suffisamment vite la couche neutre pour ne pas trop réduire le budget restant de masque de PS.

Nous retirons les enseignements suivants de l'état de l'art :

- Gravure du PS-b-PMMA avec un plasma Ar/O₂ : sélectivité 2, ouvre la sous-couche, peu de variations du CD
- Pour des facteurs de forme élevés, l'acide acétique induit des collapsés



De premiers tests de développement d'un procédé de gravure du PMMA sélectivement par rapport au PS ont été réalisés sur des échantillons InAs/GaSb/(001)-Si en pleine plaque, c'est-à-dire sans motifs de confinement, sur lesquelles avaient été étalés et greffés 6 nm de couche neutre PS-r-PMMA et 40 nm de copolymère à bloc lamellaire PS-b-PMMA. Le mélange de copolymère à bloc PS-b-PMMA utilisé présente une période de 32 nm et un CD de 16 nm.

La combinaison d'une approche par gravure humide pour développer le PMMA et d'une approche par gravure sèche pour graver la couche neutre a été expérimentée afin d'allier la haute sélectivité des solvants avec la capacité des plasmas à ouvrir la couche neutre.

Deux solvants ont été testés, l'acide acétique (10sec) à titre de solvant du PMMA, et l'isopropanol (5min) en association avec une pré-exposition UV de 15sec pour réticuler les blocs de PS et dégrader les blocs de PMMA. Les deux échantillons ont ensuite été soumis à un plasma H₂/N₂ pulsé à une fréquence de 1kHz pour ouvrir les 6 nm de couche neutre. Au cours de cette gravure, la faible sélectivité de 0,5 entre la couche neutre, constituée de chaînes PS et de chaînes PMMA, et les blocs PS va induire une réduction de l'épaisseur du PS de 12 nm. En effet, les blocs PS sont gravés deux fois plus vite que la couche neutre malgré la réticulation du PS induite par l'exposition UV.

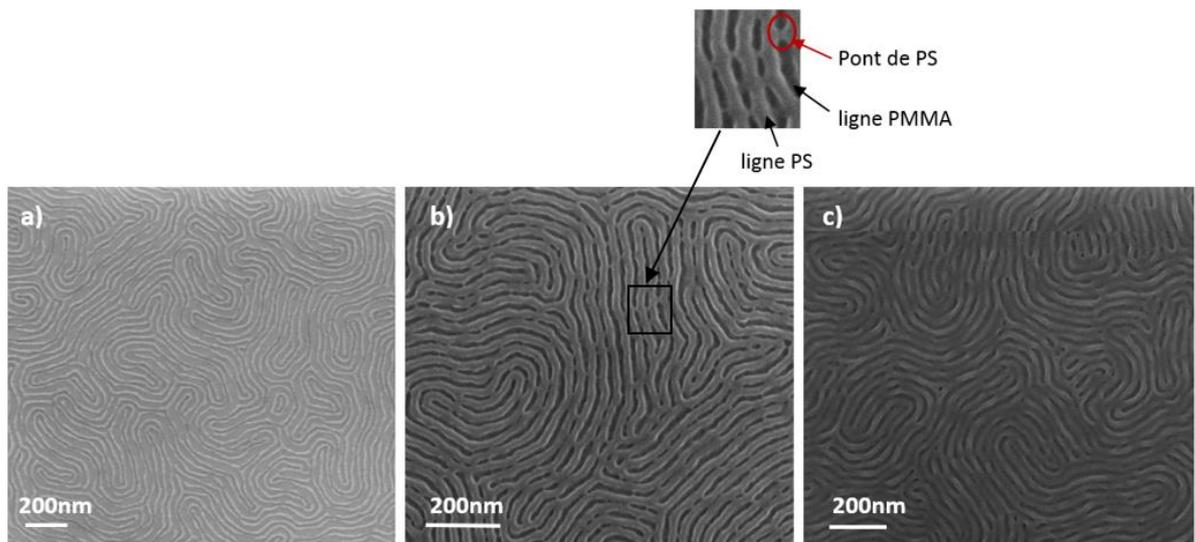


Figure IV-35: Image MEB en vue plane du copolymère LB150 en pleine plaque a) après bain d'acide acétique et plasma H_2/N_2 pulsé b) après UV+IPA+ H_2/N_2 pulsé c) après plasma O_2 suivi d'un plasma H_2/N_2 continu

Les caractérisations MEB en vue plane (Figure IV-35) révèlent que l'utilisation de l'acide acétique est responsable d'une gravure latérale conséquente, allant jusqu'à réduire le CD de 5 nm.

L'utilisation de la gravure humide dans le cas de l'isopropanol permet quant à elle de conserver le CD à 2 nm près, malgré l'apparition de premiers signes d'effondrement des blocs PS. Pour un facteur de forme de 2 et pour tout facteur de forme supérieur, les forces de capillarité entre les blocs de PS tendent à les faire s'effondrer avec un développement par gravure humide. L'approche par gravure sèche a donc été abordée avec un plasma O_2 pour éliminer les débris de surface suivi d'un plasma H_2/N_2 continu. Ce plasma avait montré des résultats prometteurs avec une sélectivité de 4 et une variation de CD de 2-3 nm dans le cadre d'une structure cylindrique en phase perpendiculaire.

Dans notre cas, la sélectivité chute à 2,4 avec une variation de CD évaluée à 1 nm (Tableau 9). Ce plasma ne permet cependant pas d'ouvrir la couche neutre, et doit donc être combiné à un plasma plus agressif, de type H_2/N_2 pulsé, CF_4 ou Ar/O_2 pour graver la couche neutre.

Développement technologique d'un composant FinFET à canal d'InAs sur substrat (001)-Si nominal

	Sélectivité	CD	Vitesse gravure	Couche neutre
Acide acétique + H ₂ /N ₂ pulsé	PMMA/PS : infinie Couche neutre/PS : 0,5	11 nm	PMMA 4nm/sec Couche neutre 0,4nm/sec	ouvert
UV + IPA + H ₂ /N ₂ pulsé	PMMA/PS : infinie Couche neutre/PS : 0,5	18 nm	Couche neutre 0,4nm/sec	ouvert
O ₂ + H ₂ /N ₂ continu	PMMA/PS : 2,4	17 nm		Non ouvert

Tableau 9: Tableau récapitulatif des chimies et plasmas utilisés

Toute approche de développement regroupant une étape de gravure humide, une structure lamellaire et un fort facteur de forme, va induire un effondrement des motifs.

Deux approches peuvent donc être utilisées pour développer le PMMA et ouvrir la couche neutre :

- Une approche humide/sèche qui repose sur une forte sélectivité au cours de la gravure du PMMA par rapport au PS et nécessite de travailler à faible facteur de forme
- Une approche entièrement sèche avec une plus faible sélectivité mais offrant la capacité de travailler avec de forts facteurs de forme.

Dans notre cas, l'acide acétique est trop agressif et sera donc écarté, la gravure entièrement sèche, quant à elle, ne permet pas de graver la couche neutre. Dans un premier temps, nous développerons donc la gravure humide/sèche par exposition aux UV, suivie d'un bain IPA avant plasma H₂/N₂ pulsé. L'enjeu est de conserver une forte sélectivité pour travailler sur des épaisseurs faibles de copolymère à bloc tout en gardant une épaisseur minimum de 20 nm de masque après développement pour pouvoir transférer les motifs dans la sous-couche.

Une première optimisation du plasma H₂/N₂ pulsé va être réalisée en faisant varier la pression de 10 à 40 mTorr. Lorsque la pression augmente, l'énergie des ions diminue et le flux des radicaux augmente. Une pression trop élevée pourrait donc induire une gravure latérale des motifs PS et doit être évitée.

Développement technologique d'un composant FinFET à canal d'InAs sur substrat (001)-Si nominal

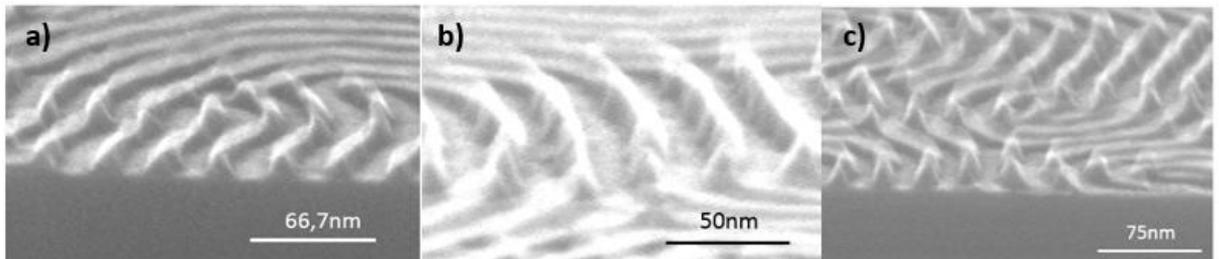


Figure IV-36: Image MEB en vue en coupe du BCP_1 après gravure UV + IPA + H₂/N₂ pulsé avec une optimisation en pression du plasma a) à 10 mT b) à 20mT c) à 40mT

Pression	10 mT	20 mT	40 mT
L (largeur du pied du PS)	14 nm	15,5 nm	15 nm
l (largeur du haut du PS)	7 nm	9 nm	9 nm
L-l	7 nm	6,5 nm	6 nm
h	28 nm	22 nm	18 nm
h/L	2	1,5	1,2

Tableau 10: Caractéristiques des blocs PS après gravure UV+ IPA + H₂/N₂ pulsé à 10mT, 20mT et 40mT

Pour les trois pressions de 10mT, 20mT et 40mT, le pied du bloc PS conserve les dimensions du CD initial d'environ 15 nm (Figure IV-36). En revanche la largeur du sommet du bloc de PS augmente avec la pression appliquée. Le facettage du haut des motifs de PS diminue donc en augmentant la pression de 10mT à 20mT ou 40mT, mais en revanche aucune variation significative entre 20mT et 40mT n'est à noter. L'augmentation de la pression impacte également la vitesse de gravure du PS dont l'épaisseur finale chute de 28 nm pour 10mT à 18 nm pour 40mT (Tableau 10). Afin de conserver une épaisseur finale de PS suffisante tout en limitant le facettage des blocs PS, nous fixerons la pression à 20mT.

Une seconde optimisation basée sur le rapport de débits H₂/N₂ va être réalisée. Cette étude permet de confirmer que le plasma de H₂ grave peu le PS. En effet, en augmentant le flux d'H₂ de 80 à 180 sccm l'épaisseur de PS restante est quasi-constante (Tableau 11). En revanche le facettage, à savoir la différence de largeur entre le sommet et le pied du bloc PS, diminue d'un facteur 2 pour des épaisseurs équivalentes. Cela est dû à la transition d'ions NHx⁺ lourds vers des ions légers Hx⁺ lorsque la dilution en H₂ augmente.

Développement technologique d'un composant FinFET à canal d'InAs sur substrat (001)-Si nominal

Ratio débit H ₂ /N ₂	80/20	180/20
L (largeur du pied du PS)	15,5 nm	16,5 nm
l (largeur du haut du PS)	9 nm	13,5 nm
L-l	6,5 nm	3 nm
h	22 nm	21 nm
h/L	1,5	1,3

Tableau 11: Tableau récapitulatif des caractéristiques des blocs PS après gravure UV+IPA + H₂/N₂ pulsé avec des ratios H₂/N₂ de 80/20 et 180/20

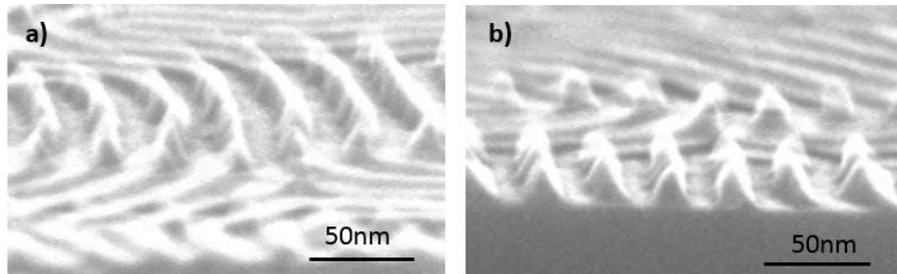


Figure IV-37: Images MEB en vue en coupe du BCP_1 après gravure UV + IPA + H₂/N₂ pulsé avec des ratios de H₂/N₂ de a) 80/20 b) 180/20

Les objectifs sont atteints avec un faible facettage des blocs PS, pas de sur-gravure latérale, et une épaisseur de PS restant d'environ 20 nm pour le transfert des motifs (Figure IV-37). Le ratio H₂/N₂ de 180/20 sera donc maintenu pour la suite.

En vue plane, les ponts de PS qui étaient présents avec une densité de 116 μm^{-2} avant optimisation ne sont maintenant présents qu'avec une densité de 6,2 μm^{-2} (Figure IV-38). Ces ponts sont liés à la présence de chaînes PS en surface des blocs PMMA, nous parlerons de résidus de PS. Le plasma une fois optimisé grave plus efficacement ces résidus, par ailleurs résistant à la gravure humide.

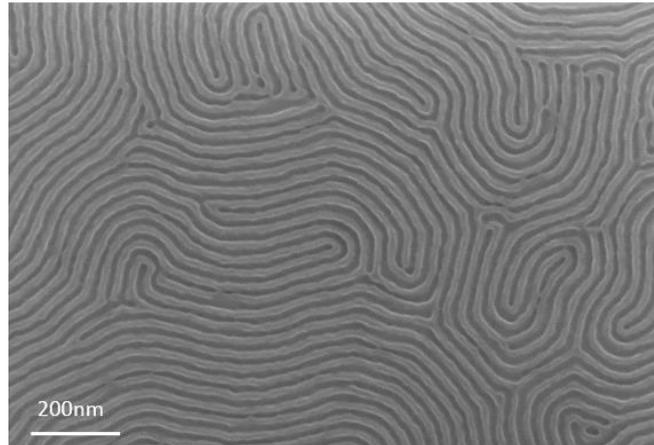


Figure IV-38: Image MEB en vue plane de 40 nm de BCP_1 après gravure UV + IPA + H₂/N₂ pulsé optimisé

Le CD est conservé à hauteur de 16 nm, ce qui traduit une gravure uniquement verticale. De plus, pour un facteur de forme de 1,3, aucun signe précurseur de collapse n'est visible.

Recette : UV 15sec + IPA 5min + 20 mTorr 300 Ws 125 Wb 180/20 H₂/N₂ (3s [source + bias] CW + 7s sync. pulsé 1kHz 10%dc)

Avant d'appliquer le procédé de développement du PMMA et d'ouverture de la couche neutre sur un échantillon avec motifs en or, il est préalablement nécessaire de mesurer l'épaisseur réelle de copolymère à bloc dans la zone confinée.

En effet le copolymère à bloc pourrait s'étaler plus lentement dans la zone confinée et ainsi induire une sur-épaisseur. Des mesures AFM ont été réalisées entre des motifs de 1µm de large avec des espacements de 100 nm et 200 nm pour une épaisseur de copolymère à bloc de 40nm en pleine plaque.

Un premier scan a été réalisé parallèlement aux motifs dans la zone confinée (Figure IV-39b), et un second perpendiculairement pour mesurer la marche entre les motifs en or et le copolymère dans la zone confinée (Figure IV-39a). Le copolymère commence à épaisser à 1µm des motifs de confinement et atteint une valeur maximale dans la zone confinée (Figure IV-39b). Ces deux mesures mettent en évidence une sur-épaisseur de 40-50 nm dans la zone confinée, indépendamment de l'espacement entre les motifs, soit une épaisseur réelle de copolymère de 90 nm contre 40 nm en dehors des motifs de confinement.

Le facteur de forme s'élève donc à 5,3 alors que des effets de collapse apparaissent dès un facteur de forme de 2 en pleine plaque. Il est donc attendu que cette sur-épaisseur génère des difficultés au cours du développement. Nous verrons la stratégie mise en place pour diminuer cette sur-épaisseur à la page 163. De plus, même pour les motifs en or d'une épaisseur t de 80 nm, l'épaisseur du copolymère h dans la zone confinée ne respecte plus la condition $t < h$. Le copolymère déborde de 10 nm des motifs de confinement, l'alignement est cependant conservé. Cette valeur est confirmée par la marche de 30 nm entre les motifs en or sur lesquels ont été déposés 40 nm de copolymère pour une épaisseur totale de 120 nm et la zone confinée (Figure IV-39a).

Développement technologique d'un composant FinFET à canal d'InAs sur substrat (001)-Si nominal

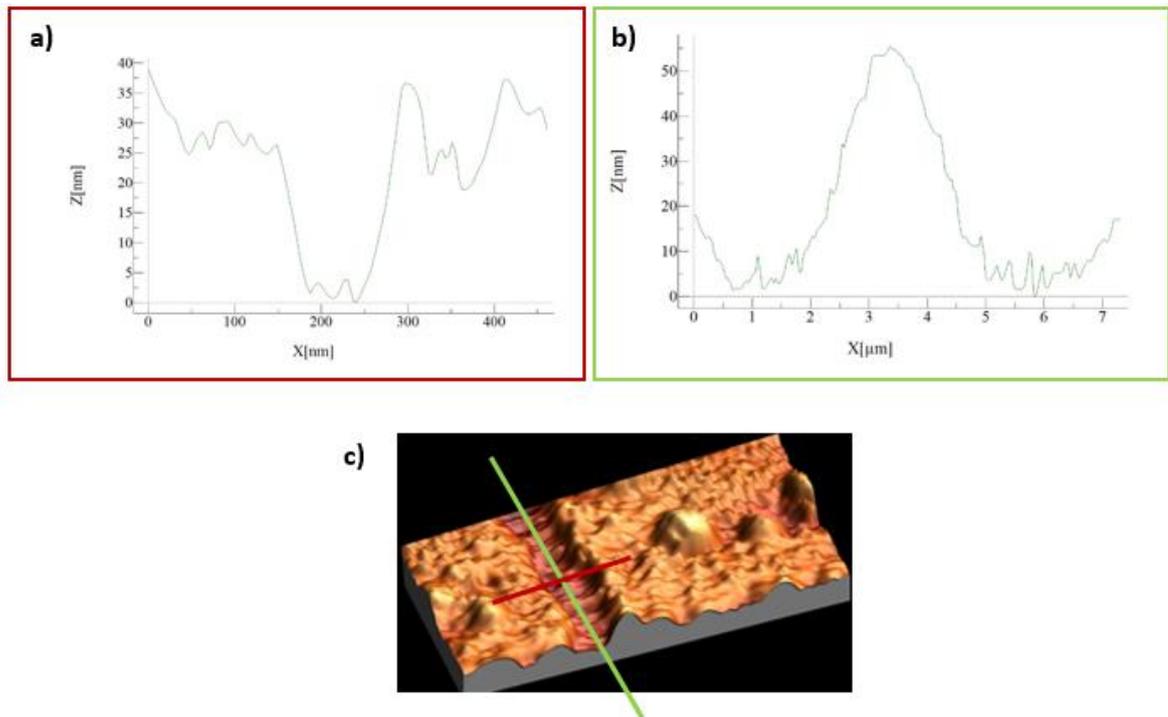


Figure IV-39 : Caractérisations AFM d'un mélange BCP_2 étalé dans et sur des motifs en or de $1\mu\text{m}$ de large et 100 nm d'espacement a) profil d'un scan perpendiculaire à la zone confinée b) profil d'un scan parallèle à la zone confinée c) image AFM présentant la topographie de surface et la direction des scans

Des caractérisations MEB ont été menées après le développement du PMMA et avant l'ouverture de la couche neutre, soit après une exposition UV suivie d'un bain d'isopropanol, afin de vérifier la présence ou non d'effondrements des blocs PS. En parallèle, d'autres échantillons issus du même lot ont subi, à la place du développement du PMMA, une simple révélation O_2 .

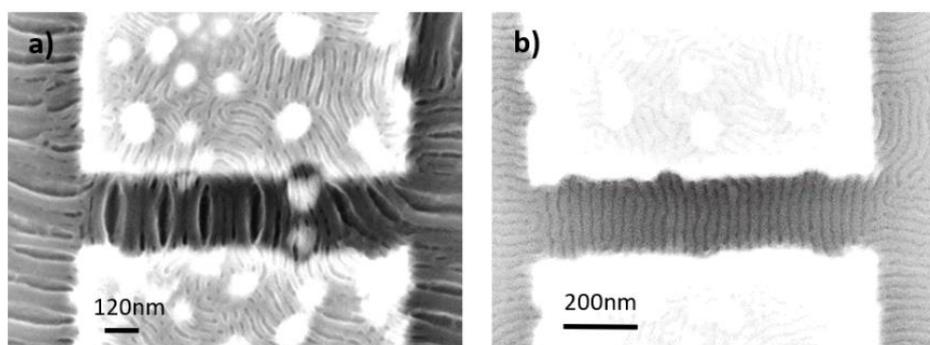


Figure IV-40 : Images MEB en vue plane du BCP_2 a) après UV + IPA b) après révélation O_2

Le copolymère ayant été exposé à une gravure humide met en évidence de nombreux effondrements de motifs pour former des paquets de 3 à 4 blocs de PS dans la zone confinée

Développement technologique d'un composant FinFET à canal d'InAs sur substrat (001)-Si nominal

et ses alentours (Figure IV-40a). Ce phénomène n'apparaît pas au cours d'une révélation en plasma O_2 (Figure IV-40b). L'effondrement est induit par des effets de capillarité au cours du séchage des échantillons après immersion dans un solvant.

Une stratégie de diminution de la sur-épaisseur induite par les motifs de confinement a été mise en place pour revenir à un facteur de forme de l'ordre de 1,3, soit un facteur de forme suffisant pour permettre le transfert des motifs tout en évitant le collapse des blocs PS au cours de l'étape de gravure humide. Pour se faire, les vitesses de spin-coating au cours de l'étalement du copolymère à bloc ont été augmentées dans un premier temps pour obtenir des épaisseurs en pleine plaque $\ll 40$ nm, puis le copolymère à bloc a été dilué à une concentration de 0,75% au lieu de 1% pour atteindre les épaisseurs les plus fines $\ll 20$ nm, qui constitueront notre limite basse en épaisseur.

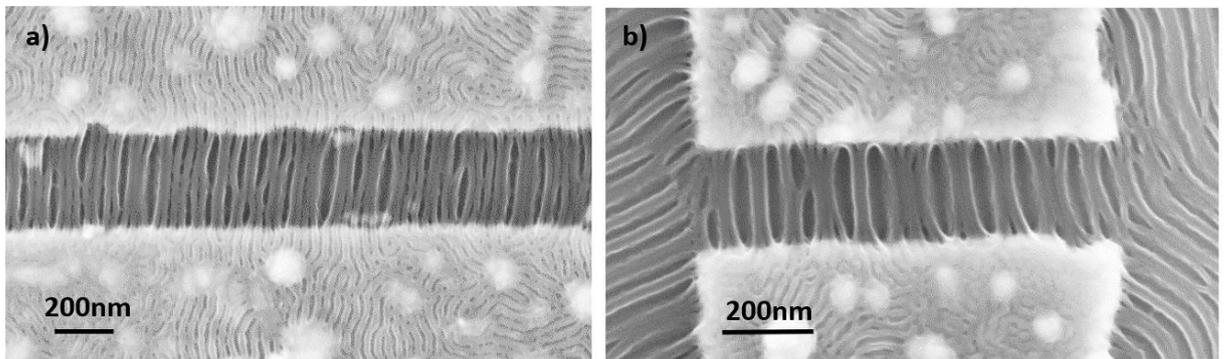


Figure IV-41 : Image MEB en vue plane du BCP_2 après UV + IPA pour des épaisseurs estimées en pleine plaque a) $\ll 40$ nm b) $\ll 20$ nm

Pour des épaisseurs en pleine plaque $\ll 40$ nm ou $\ll 20$ nm, soit pour des facteurs de forme en zone confinée compris sur la gamme $3,3 < f < 4,6$ ou $0,6 < f < 3,3$, l'effondrement des blocs PS intervient toujours après révélation du PMMA en gravure humide (Figure IV-41). Il est donc nécessaire de se réorienter vers un développement entièrement en gravure sèche du PMMA. Sur la base de nos premiers résultats, une combinaison du plasma H_2/N_2 continu a donc été testée avec un plasma H_2/N_2 pulsé pour ouvrir la couche neutre.

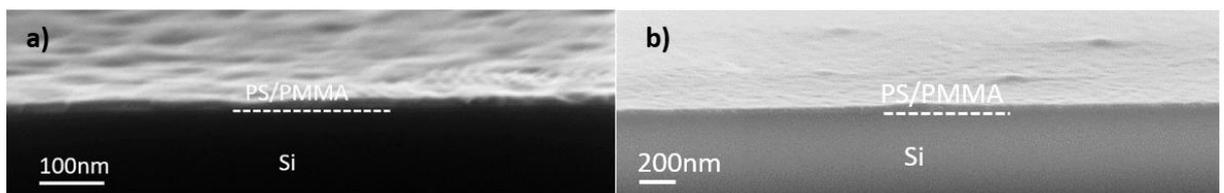


Figure IV-42: Image MEB en vue en coupe du BCP_2 après gravure a) H_2/N_2 continu + H_2/N_2 pulsé b) H_2/N_2 continu

Cette première tentative de gravure plasma montre son inefficacité, avec une couche de copolymère quasi-uniforme, soit très peu de gravure du PMMA (Figure IV-42a). Le plasma H_2/N_2 ne semble plus graver efficacement le PMMA sélectivement par rapport au PS. Pour confirmer cette observation un second échantillon a été exposé uniquement au plasma H_2/N_2 continu (Figure IV-42b). Les caractérisations MEB en vue en coupe confirment qu'aucune sélectivité n'intervient et la totalité des blocs est gravée d'une vingtaine de nanomètres, sans

Développement technologique d'un composant FinFET à canal d'InAs sur substrat (001)-Si nominal

dégager les blocs PS. Ces résultats surprenants car non reproductibles ont, en fait, permis de mettre en évidence une contamination, supposée de type Chlore, sur l'équipement de gravure, qui écrante la gravure via la formation de produits peu volatiles.

Un transfert vers un autre équipement de gravure démunie de lignes de gaz H₂ ou N₂ nous a donc contraint à changer de plasma et à nous orienter vers un plasma Ar/O₂.

Recette : Ar/O₂ 90/10 ; 20 mT ; 220Ws ; 20 Wb

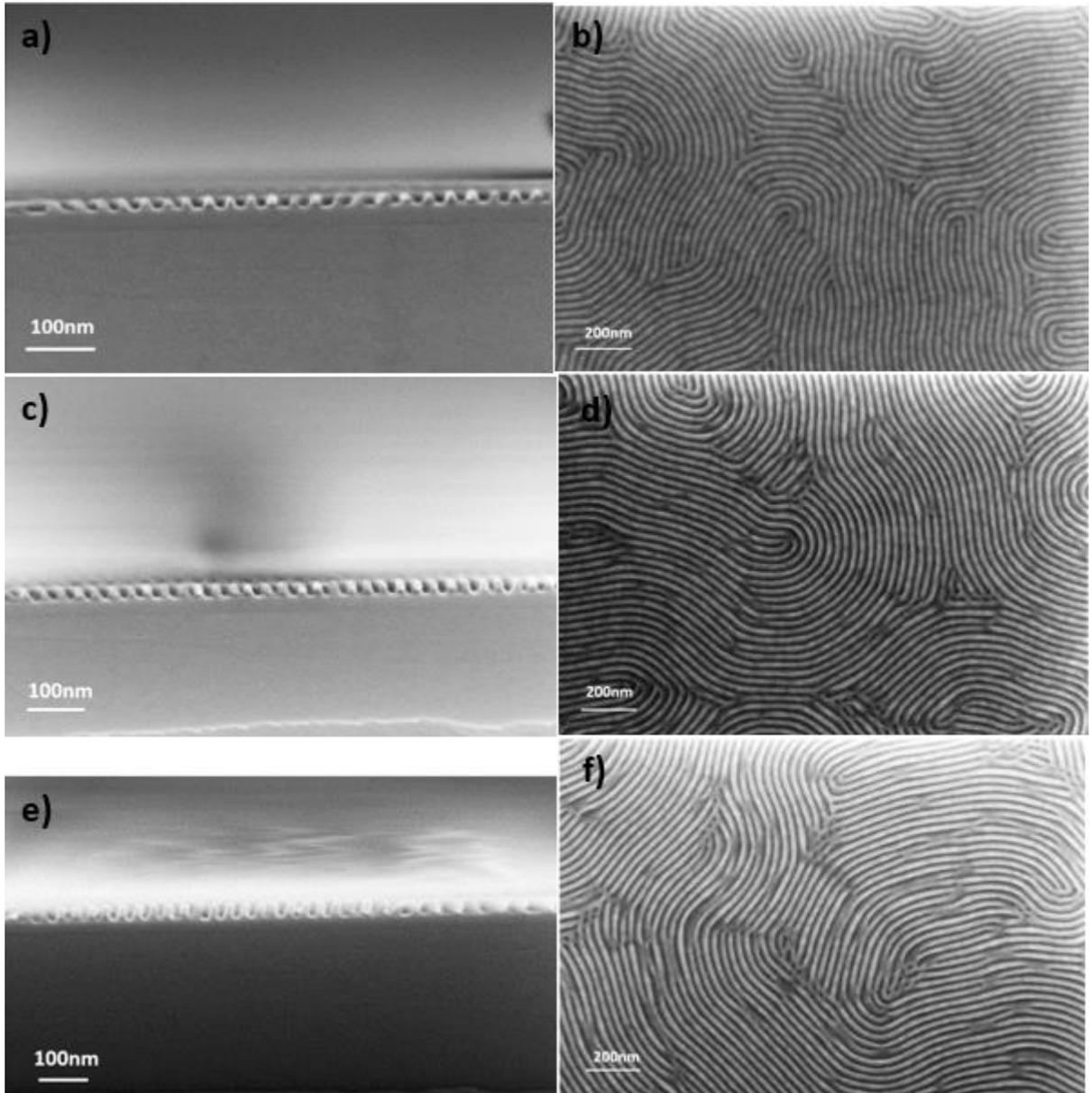


Figure IV-43: Images MEB en cross section (a,c,e) et en vue plane (b,d,f) du BCP_2 après gravure Ar/O₂ avec les caractéristiques suivantes [épaisseur initiale copolymère, temps de gravure] a,b) [47 nm, 6 sec] c,d) [65 nm, 8 sec] e,f) [82 nm, 11 sec]

Développement technologique d'un composant FinFET à canal d'InAs sur substrat (001)-Si nominal

Trois échantillons ont été réalisés en pleine plaque avec des épaisseurs de copolymère à bloc estimées par ellipsométrie à 47 nm, 65 nm et 82 nm (Figure IV-43). Ces échantillons ont été respectivement exposés à 6 sec, 8 sec et 11 sec de plasma Ar/O₂, conduisant à une gravure totale des blocs PMMA et à une réduction des blocs PS jusqu'à des épaisseurs respectives de 25 nm, 35 nm et 41 nm. Des signes annonciateurs de collapse commencent à apparaître pour des facteurs de forme 2,3 et 2,7, mais sans induire de collapse franc.

Le plasma Ar/O₂ grave deux fois plus vite le PMMA que le PS, avec une vitesse de 7,8 nm/s pour le PMMA contre 3,7 nm/s pour le PS. La sélectivité entre le PMMA et le PS s'élève à 2,1, soit légèrement plus faible que la sélectivité obtenue en H₂/N₂ continu.

Le plasma Ar/O₂ permet cependant d'ouvrir la couche neutre et donc de s'affranchir d'une étape de gravure supplémentaire. La conservation du CD est maintenue à 3 nm près pour un CD de 16 nm, avec des flancs droits qui traduisent un faible facettage (Figure IV-43a,c,e). En effet la différence de largeur des blocs PS entre le sommet et le pied est de l'ordre de 3 nm, soit du même ordre de grandeur que le facettage obtenu dans le plasma H₂/N₂ pulsé et inférieur au facettage induit par un plasma H₂/N₂ continu.

Des échantillons avec des motifs en or ont ensuite été réalisés. Les motifs présentent les caractéristiques suivantes : t= 80 nm, L= 1 µm l = 100 nm, 150 nm, 200 nm ; et le dépôt de copolymère à bloc présente une épaisseur en pleine plaque de 40nm et en zone confinée de 90 nm. Le temps de gravure a été ajusté pour ouvrir les 90 nm de PMMA dans la zone confinée. Il est donc attendu que le copolymère à bloc en dehors de la zone de sur-épaisseur, à savoir au-delà de 1 µm de distance avec les motifs en or, soit complètement gravé. Les caractérisations MEB en vue plane après la gravure Ar/O₂ mettent bien en évidence cette zone de sur-épaisseur autour des motifs de confinement en or (Figure IV-44).

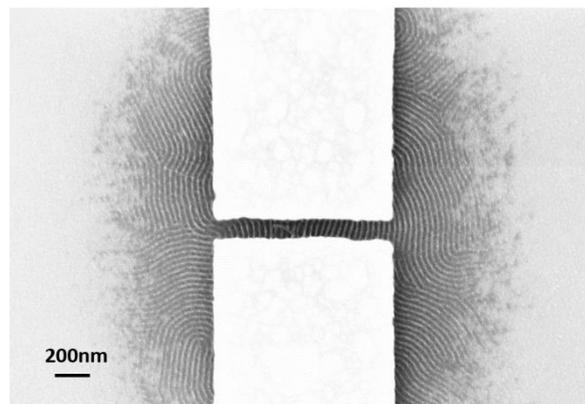


Figure IV-44: Image MEB vu vue plane du BSP_2 dans des motifs de confinement après gravure Ar/O₂ pour ouverture complète du PMMA dans la zone confinée

Les blocs PS au sein de la zone confinée sont linéaires et bien distincts les uns des autres pour les trois espacements : 100 nm, 150 nm et 200 nm (Figure IV-45). Le phénomène de collapse a donc bien été maîtrisé par l'utilisation de la gravure sèche. L'orientation perpendiculaire est quant à elle conservée sur toute la largeur des motifs et la sur-épaisseur dans la zone confinée n'engendre donc aucune dégradation de l'alignement. Les extrémités de la zone confinée sont plus sujettes à présenter des défauts d'alignement, appelé défauts de bord,

qui peuvent s'étendre sur une centaine de nanomètres. Ces défauts sont observables sur quelques motifs, indépendamment de leur espacement.

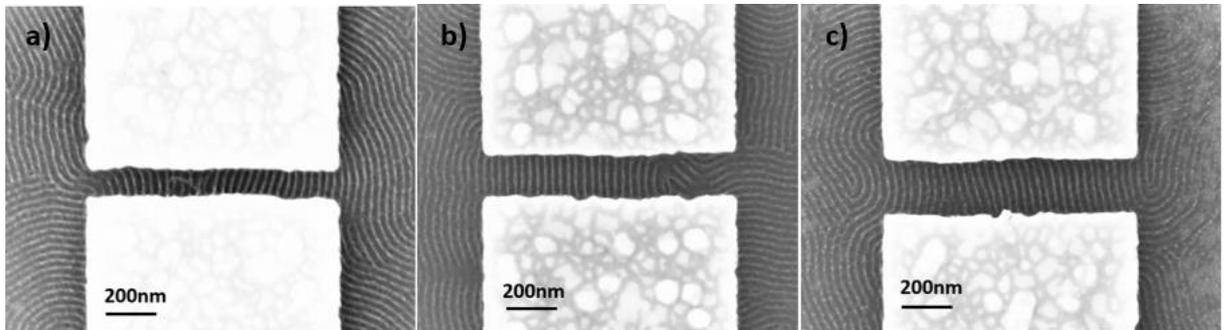


Figure IV-45: Image MEB en vue plane du BCP_2 après gravure Ar/O₂ dans des zones de confinement de 1 μm de long et a) 100 nm de large b) 150 nm de large c) 200 nm de large

Nous avons donc gravé la phase PMMA sélectivement par rapport au PS et la couche neutre de manière à préserver l'uniformité des dimensions des blocs PS.

La prochaine étape consiste à graver la couche d'InAs sous-jacente pour transférer les motifs des blocs de PS et fera l'objet de la prochaine partie p 166.



L'utilisation de l'acide acétique était pressentie pour graver sélectivement le PMMA par rapport au PS afin de bénéficier de sa sélectivité quasi infinie et de la conservation du CD à 2 nm près³⁸ pour transférer des motifs en préservant les dimensions et leur uniformité. Il se doit d'être couplé à un plasma pour ouvrir la couche neutre.

Les résultats obtenus à base d'acide d'acétique dans l'état de l'art sur des copolymères cylindriques en phase perpendiculaire³⁸ ou sur des copolymères lamellaires en phase perpendiculaire³⁹ (Figure IV-46a), n'ont pas été reproduits sur nos échantillons.

En effet l'acide acétique combiné à une pré-exposition UV de 15 sec a induit une surgravure latérale de 5 nm et détérioré le masque de PS (Figure IV-46b).

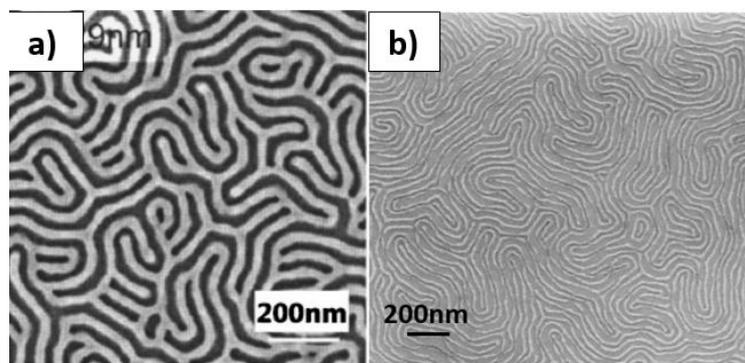


Figure IV-46: Caractérisation MEB en vue plane après développement du PMMA à l'UV + acide acétique a) extraite d'une publication de Liu et al. b) nos résultats

L'utilisation d'un autre solvant, l'IPA, a donc dû être testée. L'IPA, complété d'un plasma H₂/N₂ pulsé pour ouvrir la couche neutre, a permis de réduire la variation du CD à 2 nm. Mais la problématique du collapse des blocs PS a mis à jour de nouvelles contraintes.

Alors que Liu et al.³⁹ avait prédit un collapse des blocs PS après gravure humide pour un facteur de forme de 2 avec des signes avant-coureurs dès 1,4, nos premiers signes de collapse apparaissent pour des facteurs de forme de 2 et un collapse franc pour des facteurs de 3,3 ou supérieur. Pour un facteur de forme de 1,3 les blocs de PS résistent aux effets de capillarité. La capacité à travailler avec des facteurs de forme de 1,3, suffisant pour transférer des motifs dans la couche d'InAs, a cependant été contrariée par une sur-épaisseur de copolymère induite dans les zones confinées. Cette sur-épaisseur n'a pas permis de travailler à des facteurs de forme suffisamment faibles pour éviter le collapse dans ces zones.

Nous avons donc opté pour une gravure sèche avec un plasma Ar/O₂. Cette approche a permis de résoudre les problèmes précédents de sur-épaisseur de deux façons : d'une part en s'affranchissant des forces de capillarité qui induisaient le collapse au cours du séchage après solvant, d'autre part en limitant la sur-épaisseur dans la zone confinée en abaissant la sélectivité de gravure du PMMA par rapport au PS.

Le facteur de forme après gravure Ar/O₂ n'excède pas 2,6, valeur à laquelle aucune amorce de collapse n'est décelée.

Chan et al.⁴⁴ avait observé un retard à la gravure du PS de 10sec sous plasma Ar/O₂. Dans notre cas, pour des plasmas Ar/O₂ de 6sec, 8sec et 11 sec, 22 nm, 30 nm et 40 nm de PS ont été gravés. La gravure du PS intervient donc dès les premières secondes d'exposition au plasma, avec une vitesse de gravure moyenne de 3,7 nm/sec. La sélectivité de 2,1 et la variation de CD de 1 nm corrobore les valeurs mesurées par Ting et al.⁴⁰ de 2,04 et <1 nm.

Nous avons donc montré que le plasma Ar/O₂ permettait efficacement d'ouvrir le masque de gravure PS-b-PMMA avec une sélectivité de 2 et une conservation du CD de l'ordre du nanomètre. Ce plasma permet également d'ouvrir la sous-couche.

IV.3 Réalisation d'un FinFET à multi-fils d'InAs

Cette partie sera consacrée à la réalisation d'un démonstrateur FinFET à multi-fils d'InAs. Dans un premier temps nous présenterons nos travaux sur la gravure des canaux de conduction en InAs mettant en œuvre le masque de gravure développé dans la partie précédente. Nous discuterons ensuite des premières caractérisations électriques des Fins d'InAs avant dépôt de la grille.

IV.3.1 Gravure des Fins InAs



Nos travaux portent sur la gravure anisotrope de l'InAs, nous avons donc écarté l'approche chimique utilisée dans la littérature. La gravure de la couche d'InAs doit permettre d'accéder à des Fins d'InAs avec des flancs verticaux et peu rugueux, sans sélectivité particulière par rapport au GaSb.

Les gravures sèches favorisent la gravure verticale par rapport à la gravure latérale en ajustant les paramètres du plasma. Elles atteignent des vitesses de gravure élevées, de l'ordre de quelques nm/sec, qui font intervenir deux mécanismes de gravure à la fois par réaction chimique et pulvérisation.

Différents plasmas peuvent être utilisés pour graver des matériaux III-V, regroupés en deux catégories :

- les plasmas à base de chlore tels que BCl_3/Cl_2 ^{46,47}, Cl_2/N_2 ⁴⁸, $\text{Cl}_2/\text{N}_2/\text{Ar}$ ⁴⁹, Cl_2/Ar ^{50,51}, SiCl_4 ⁵², SiCl_4/Ar ⁵⁰, $\text{BCl}_3/\text{SiCl}_4/\text{Ar}$ ^{53,54}
- les plasmas à base d'hydrogène tels que CH_4/H_2 ⁵⁵, HBr/N_2 ⁵⁶

Les plasmas à base de chlore permettent de s'affranchir de la passivation induite par l'hydrogène et seront donc préférentiellement explorés. Nous nous baserons notamment sur le plasma $\text{BCl}_3/\text{SiCl}_4/\text{Ar}$ étudiés par Chouchane et al.⁵⁴ et Zhao et al.⁵³ qui ont fait la démonstration de lignes ou de plots d'InGaAs à flancs verticaux pour des températures de gravure de 200°C et 250°C respectivement (Figure IV-47).

L'introduction du SiCl_4 permet d'obtenir des flancs verticaux. L'augmentation de la température diminue la rugosité des flancs et augmente la verticalité des flancs en permettant la désorption des produits de réaction de type InCl_x , non volatile à température ambiante.

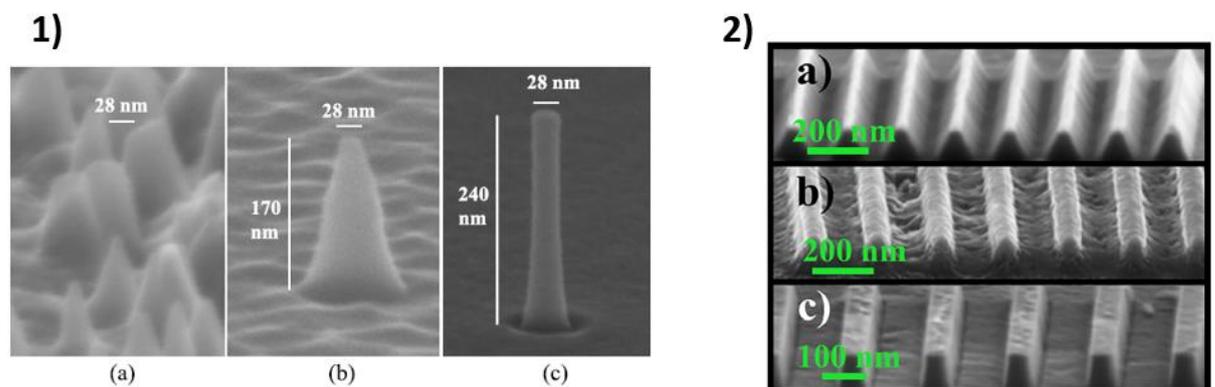


Figure IV-47: Images en vue en coupe de gravure $\text{BCl}_3/\text{SiCl}_4/\text{Ar}$ réalisées 1) sur des plots d'InGaAs à 250°C (⁵³) 2) sur des Fins d'InGaAs gravés à 200°C (⁵⁴)



En nous basant les travaux antérieurs de Fares Chouchane et al.⁵⁴, nous avons sélectionné le plasma $\text{BCl}_3/\text{SiCl}_4/\text{Ar}$ pour graver des Fins d'InAs à flancs verticaux et peu rugueux. Les blocs PS restants après l'étape de gravure Ar/O_2 vue précédemment servent de masque de gravure pour cette étape. Le plasma $\text{BCl}_3/\text{SiCl}_4/\text{Ar}$ avait été optimisé pour graver des Fins d'InGaAs à une vitesse de gravure de 2,5 nm/sec et un angle entre les flancs du Fin et le substrat de 85° , soit quasi-verticaux.

L'utilisation de ce plasma nécessite de travailler à haute température (200°C) pour favoriser la désorption des produits de gravure de type InCl_x , peu volatiles à température ambiante. Ce point du procédé constitue un point clé de la gravure de matériaux III-V à base d'indium et donc doit demeurer invariant.

Pendant cette température soulève un problème de compatibilité avec les blocs PS dont la température de transition vitreuse s'élève seulement à 110°C . Sans réticulation volontairement induite des blocs PS avant la gravure de l'InAs, les blocs de PS se liquéfient au cours de la montée en température et ne constituent plus un masque de gravure efficient.

Un premier constat expérimental a permis d'identifier qu'une caractérisation MEB avant la gravure d'InAs induisait une réticulation locale suffisante des blocs PS pour qu'ils résistent à une montée en température de 200°C (Figure IV-48).

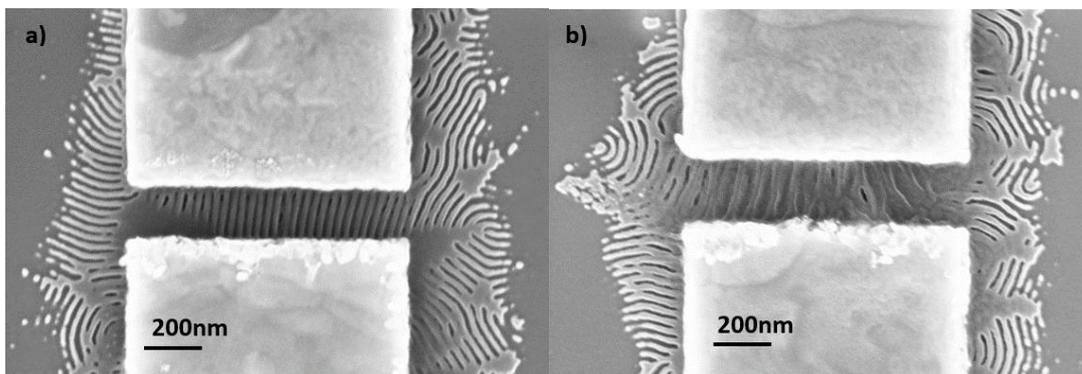


Figure IV-48: Images MEB en vue plane de copolymère à bloc PS-b-PMMA déposé sur InAs et confiné entre des motifs en Au après retrait du PMMA et après gravure de l'InAs à 200°C a) avec une réticulation préalable des blocs PS par faisceau d'électrons b) sans réticulation préalable.

Afin de proposer des solutions à grande échelle, une campagne de réticulation par UV a été réalisée sur des échantillons en pleine plaque, avec une dose unique et des durées d'exposition différentes s'étalant de 10sec à 40sec. Ces échantillons ont suivi toutes les étapes de gravure du procédé de fabrication : une première étape de gravure Ar/O_2 pour ouvrir le PMMA suivie d'une étape de gravure $\text{BCl}_3/\text{SiCl}_4/\text{Ar}$ pour graver l'InAs.

La réticulation des blocs PS induite sous exposition UV s'accompagne d'une diminution de la vitesse de gravure des blocs PS sous plasma Ar/O_2 , comme l'illustre la Figure IV-49. En effet les échantillons n'ayant pas été exposés à un traitement UV présentent les vitesses de gravure des blocs PS les plus élevées, avec une vitesse de gravure linéaire, soit sans retard de gravure ni arrêt de gravure. L'augmentation de la durée d'exposition à l'UV de

Développement technologique d'un composant FinFET à canal d'InAs sur substrat (001)-Si nominal

10 à 40sec, en tenant compte des marges d'erreur, n'induit aucune baisse significative de la vitesse de gravure.

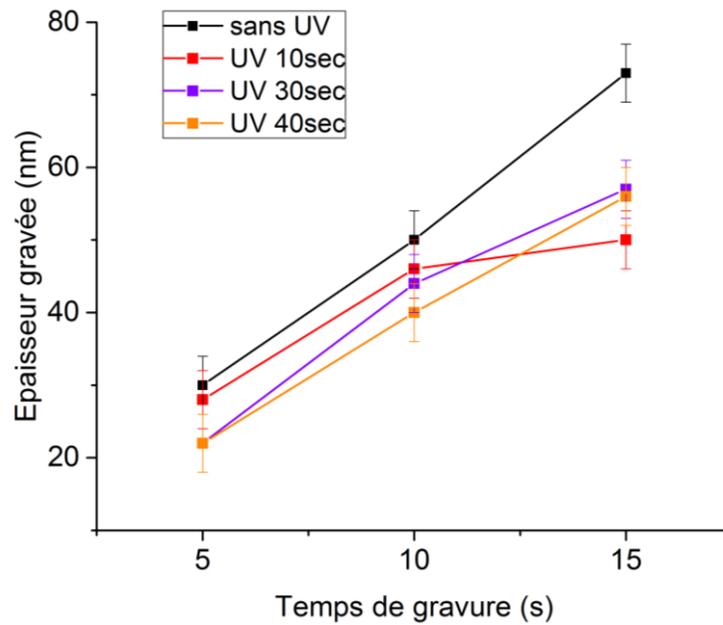


Figure IV-49 : Graphique de l'épaisseur de PS gravée en fonction du temps de gravure Ar/O₂ avec et sans exposition antérieure à l' UV.

Le traitement UV est donc efficace dès 10sec pour induire une réticulation des blocs PS. Les échantillons ont par la suite été exposés à un plasma BCl₃/SiCl₄/Ar à 200°C pour mettre à l'épreuve la réticulation du PS face à une montée en température.

Développement technologique d'un composant FinFET à canal d'InAs sur substrat (001)-Si nominal

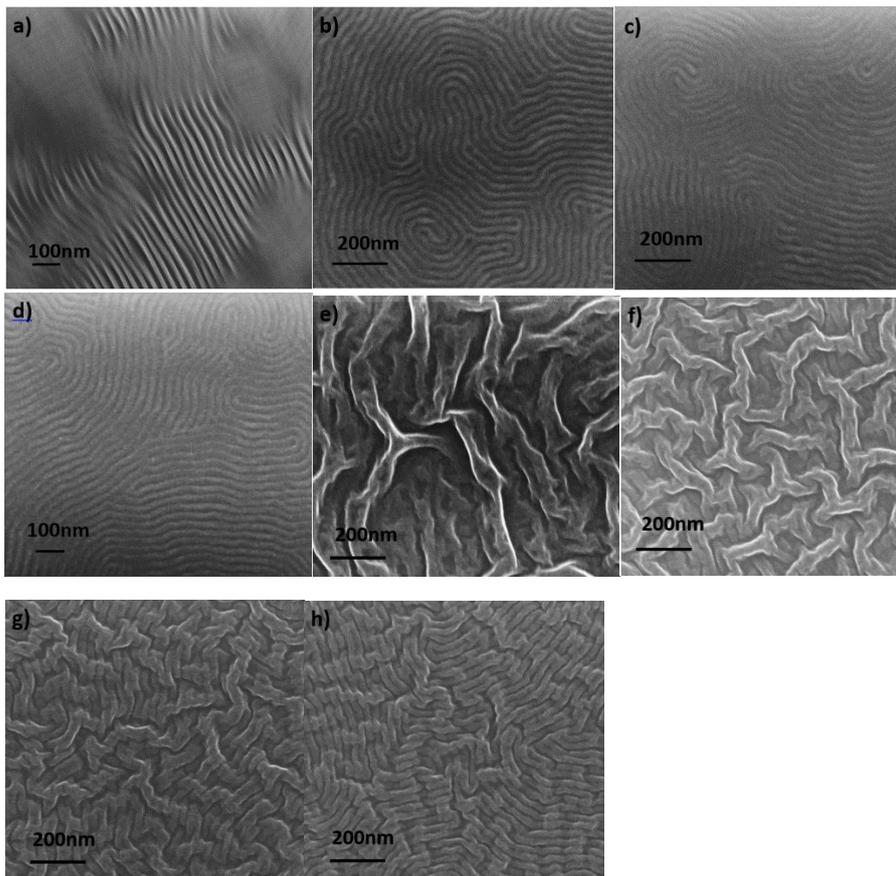


Figure IV-50: Images MEB en vue plane de copolymère PS-b-PMMA en pleine plaque après plasma Ar/O₂ 5sec (a,b,c,d) suivie d'une gravure BCl₃/SiCl₄/Ar à 200°C (e,f,g,h). Les échantillons auront préalablement été exposés à une réticulation UV via a,e) 0sec UV b,f) 10sec UV c,g) 30sec UV d,h) 40sec UV

Il apparaît qu'après un plasma BCl₃/SiCl₄/Ar à 200°C, tous les échantillons, indépendamment de l'exposition UV à laquelle ils ont été soumis, présentent des morphologies altérées des blocs PS (Figure IV-50 e,f,g,h). La réticulation des blocs PS par exposition UV sur l'ensemble de l'échantillon ne permet donc pas de reproduire la réticulation obtenue localement par une caractérisation sous faisceau d'électrons.

Un premier essai de gravure de Fins d'InAs sera donc réalisé, après réticulation des blocs PS, sur la base d'un plasma BCl₃/SiCl₄/Ar 15/5/20 à 200°C et 3cmT en s'appuyant sur les données récoltées au cours de gravures de Fins d'InGaAs (Figure IV-51). La vitesse de gravure chute de 2,5 nm/sec (testé sur InGaAs) à 1,6 nm/sec pour l'InAs. La verticalité des Fins est quant à elle conservée, avec une faible rugosité des flancs. Un résidu de PS de 15 nm demeure au sommet des Fins InAs, ce qui confirme notre choix de ne pas utiliser de masque dur pour transférer les motifs des blocs PS dans l'InAs.

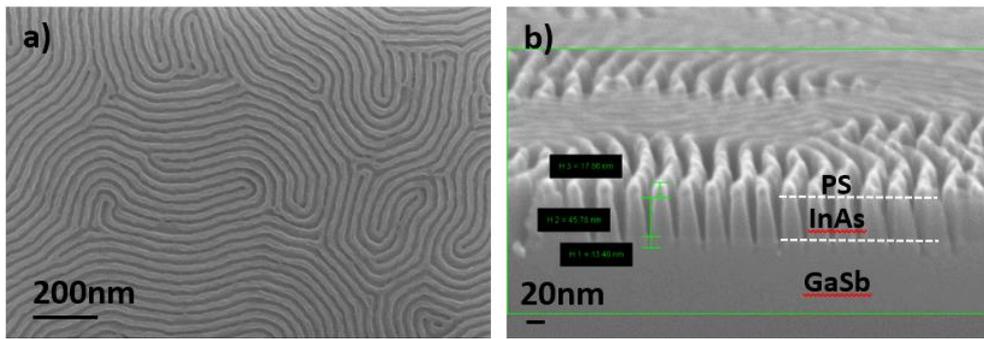


Figure IV-51: Images MEB a) après gravure du PMMA en vue plane et b) en vue en coupe après gravure de l'InAs

La même gravure a ensuite été réalisée sur des blocs PS confinée entre des motifs en or, après réticulation sous faisceau d'électrons. Une caractérisation STEM en vue en coupe permet d'identifier les Fins d'InAs de 15 nm de large et 20 nm de haut, étalés sur 1,3 μm , avec des Fins présentant localement des écarts d'espacement. Une épaisseur de 15-20 nm de masque PS demeure après la gravure de l'InAs, permettant de graver des couches d'InAs plus épaisses.

Un dépôt de contraste blanc apparaît sur les flancs des Fins d'InAs avec une épaisseur de quelques nanomètres.

Nous faisons l'hypothèse qu'il s'agit de PS qui aurait été pulvérisé au cours de la gravure. Ce dépôt blanc, attribué à du PS, change de contraste et devient gris clair entre certains Fins d'InAs, notamment les quatre Fins le plus à droite dans l'encadré blanc de la Figure IV-52 c . Il s'agit d'un contraste intermédiaire entre l'InAs (gris foncé) et le PS (blanc) qui peut correspondre soit à des Fins d'InAs qui ne sont pas distincts sur l'épaisseur complète de la lame mince, soit à des Fins d'InAs qui ne sont pas bien perpendiculaires, c'est-à-dire que la ligne de séparation n'est pas perpendiculaire à l'observateur.

Développement technologique d'un composant FinFET à canal d'InAs sur substrat (001)-Si nominal

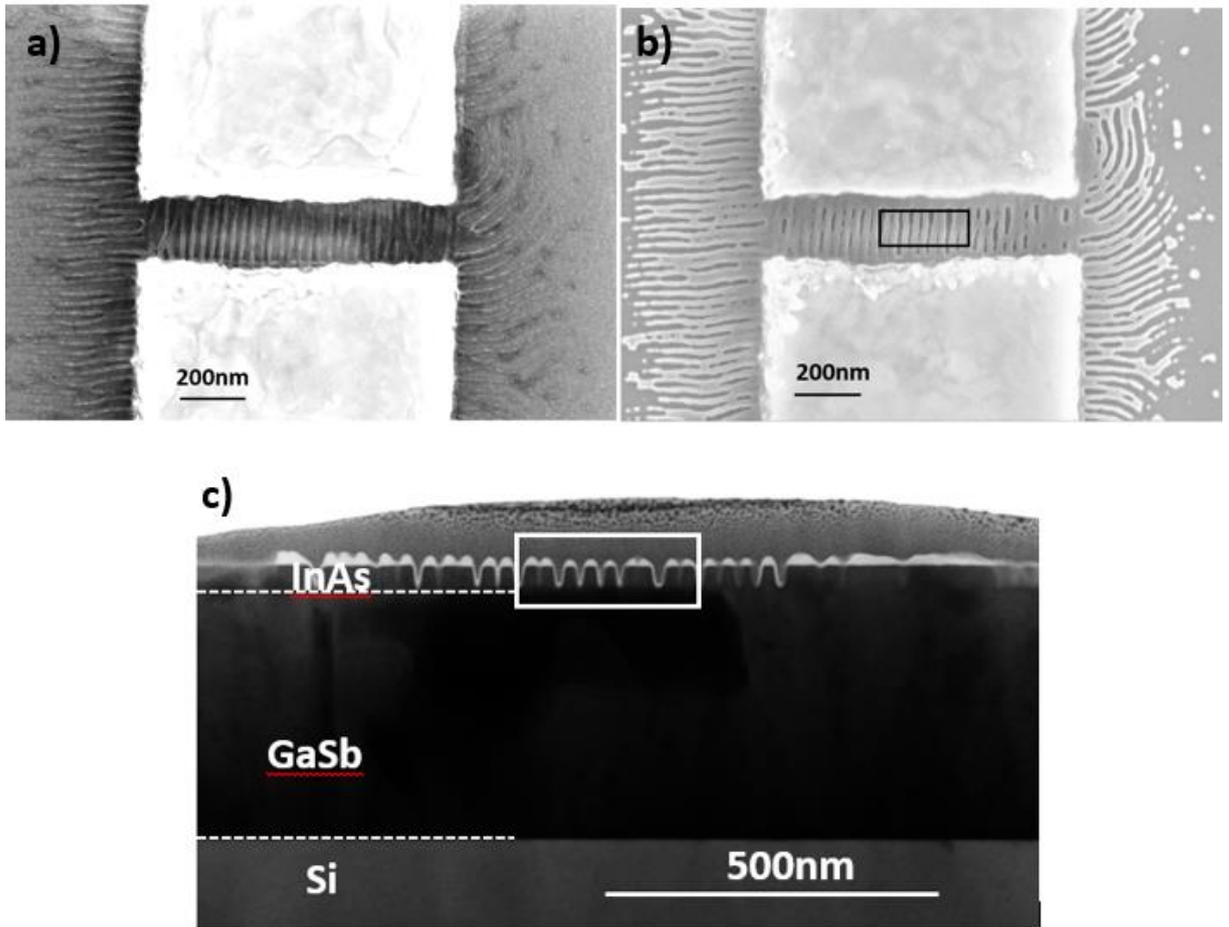


Figure IV-52 : Image MEB en vue plane du copolymère PS-*b*-PMMA a) après gravure Ar/O₂ b) après gravure BCl₃/SiCl₄/Ar c) Image STEM en vue en coupe de la zone confinée après gravure BCl₃/SiCl₄/Ar

Nous nous attachons aux quatre Fins les plus à droite de l'encadré noir de la Figure IV-52b, qui correspond aux Fins de l'encadré blanc de la Figure IV-52 c. Nous observons que ces Fins sont bien perpendiculaires par rapport aux motifs de confinement, mais collapent avec leur voisin ponctuellement. Cette observation corrobore la seconde hypothèse, à savoir que les Fins d'InAs sont ponctuellement bien distincts avec un dépôt de PS sur les flancs, mais ne le sont pas sur toute la surface de la lame mince. Le PS avec un arrière-plan d'InAs ressort avec contraste gris. La couche d'InAs a bien été gravée sur toute sa hauteur. Nous observons une amorce de gravure induite dans la couche de GaSb que nous n'avions pas cherché à éviter.

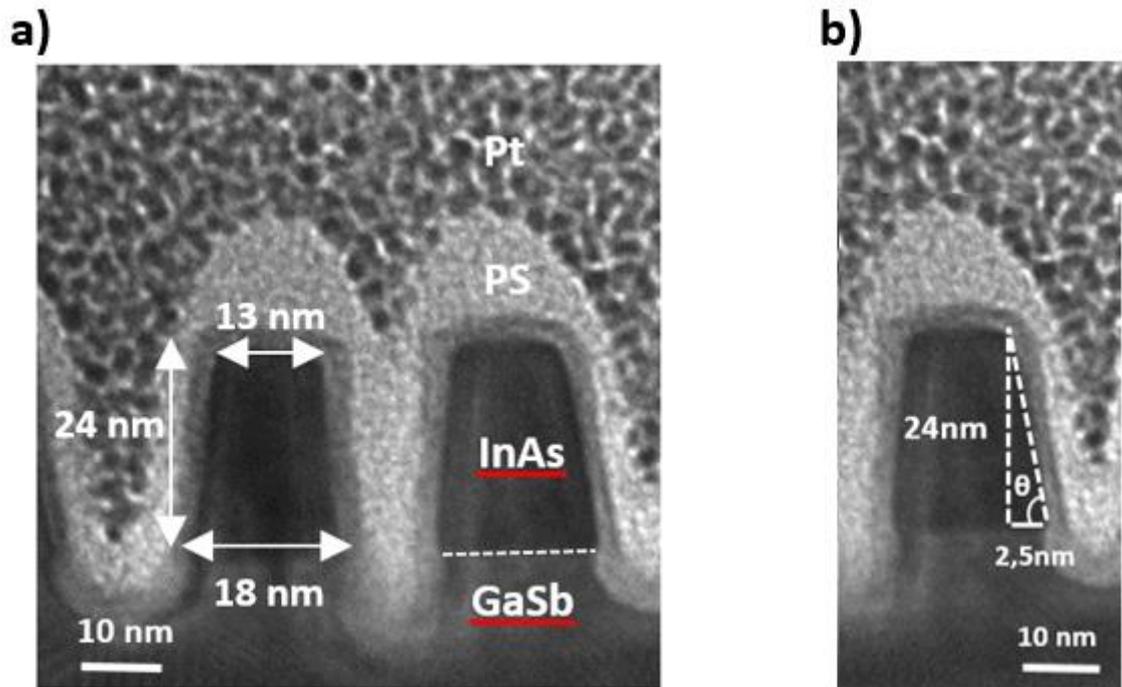


Figure IV-53: Image TEM en vue en coupe des Fins d'InAs permettant la mesure a) des dimensions des Fins b) de la verticalité des flancs

Une caractérisation TEM en vue en coupe permet de mesurer avec exactitude les dimensions des Fins d'InAs, leur variabilité, ainsi que la verticalité de leurs flancs.

Il apparaît que les Fins d'InAs présentent une hauteur de 24 nm, une largeur de 13 nm au sommet et 18 nm au pied, soit avec une différence sommet/pied de 5 nm qui traduit un écart à la verticalité des flancs des Fins (Figure IV-53a). L'angle entre les flancs des Fins InAs et la direction (001) s'élève à 84° (Figure IV-53b). Les dimensions des Fins sont reproductibles avec une variabilité de 1 nm.

L'utilisation d'un masque de gravure composé de copolymères à bloc permet donc d'accéder à des réseaux de Fins denses, homogène en dimensions, et de faibles dimensions.

La Figure IV-53 confirme également la présence d'un redépôt de PS sur les flancs des Fins et un résidu de 13 nm au sommet des Fins. Ce résidu du masque de gravure témoigne de la capacité de graver des couches d'InAs plus épaisses. Une couche d'oxyde d'InAs d'environ 3 nm apparaît à la jonction entre le PS et l'InAs.

Le résidu de PS et l'oxyde d'InAs devront être nettoyés avant de poursuivre la réalisation d'un FinFET par un dépôt de grille.

Nous concluons cette partie par l'obtention d'un réseau dense de Fins d'InAs de 13 nm de large et 24 nm de haut. Le plasma $\text{BCl}_3/\text{SiCl}_4/\text{Ar}$ conserve la verticalité des flancs d'InAs.

Développement technologique d'un composant FinFET à canal d'InAs sur substrat (001)-Si nominal



Les résultats de gravure à base d'un plasma $\text{BCl}_3/\text{SiCl}_4/\text{Ar}$ à 200°C de Fins d'InGaAs et d'InAs montrent dans le cas des deux matériaux des Fins à flancs verticaux et peu rugueux. En effet les Fins d'InGaAs sur l'image de gauche de la Figure IV-54 présentent la même morphologie que les Fins d'InAs sur l'image de droite de la Figure IV-54.

La vitesse de gravure décroît de 2,5 nm/sec pour l'InGaAs à 1,6 nm/sec pour l'InAs, ce qui semble montrer que les produits de gravure de type InCl_x restent plus difficiles à graver que les produits de type GaCl_x malgré la haute température. L'augmentation du pourcentage d'indium présent dans le matériau à graver induit donc une baisse de la vitesse de gravure.

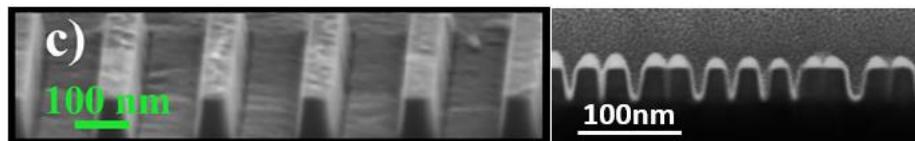


Figure IV-54: Image de gauche : image MEB en vue en coupe de Fins d'InGaAs après gravure $\text{BCl}_3/\text{SiCl}_4/\text{Ar}$ à 200°C ; Image de droite : Image STEM en vue en coupe de Fins d'InAs

IV.3.2 Caractérisations électriques



Les transistors sans jonctions sont une réponse récente à la problématique d'effets de canaux de courts dans les MOSFET. Ils se présentent sous la forme d'un dispositif dépourvu de jonction p-n et basé sur la seule utilisation d'un semi-conducteur fortement dopé et de faibles dimensions. Le dopage élevée assure l'obtention d'un courant suffisamment élevé à l'état ON du transistor et les faibles dimensions assurent la capacité à générer l'état OFF du transistor.

L'état OFF suppose une déplétion complète du semi-conducteur et ne peut être obtenu que dans le cas d'architecture à grille multiple avec des Fins ou des nanofils sub-20 nm. Ce nouveau design de transistor a été développé en 2011 par Colinge et al⁵⁷. Si on considère les améliorations d'un tel composant par rapport à un MOSFET en mode inversion, il apparaît que le courant I_{ON} et le rapport du courant à l'état ON sur le courant à l'état OFF $I_{\text{ON}}/I_{\text{OFF}}$ ne varient pas (Figure IV-55). En revanche la réduction des effets de canaux courts induit une augmentation du DIBL et donc de la pente sous le seuil.

	Inversion mode	Junctionless
Subthreshold slope	75 mV/decade	92 mV/decade
DIBL	10 mV/V	78 mV/V
I_{ON}	1000 $\mu\text{A}/\mu\text{m}$	1000 $\mu\text{A}/\mu\text{m}$
$I_{\text{ON}}/I_{\text{OFF}}$	5×10^6	5×10^6

Figure IV-55 : Comparaison entre un transistor en mode inversion et un transistor sans jonctions⁵⁸

Développement technologique d'un composant FinFET à canal d'InAs sur substrat (001)-Si nominal

Au vu des dimensions de nos Fins (25 nm de haut et 13 nm de large) et de leur dopage (10^{19} cm⁻³), le calcul de la zone de déplétion au niveau de la jonction p/n GaSb/InAs et de la jonction MOS (grille/oxyde de grille/semiconducteur) nous permet dans un premier temps d'estimer notre capacité à entièrement dépléter les Fins.

Lors de la mise en contact de deux matériaux, respectivement de type n et p, les charges libres vont pouvoir circuler entre les matériaux et ainsi générer une zone de déplétion qui va s'étaler plus profondément dans le matériau le moins dopé. Nous utilisons les formules suivantes pour calculer la largeur de la zone de déplétion dans l'InAs (W_n) et dans le GaSb (W_p)

$$W_n = 2L_{Dn} \left(\frac{1}{1 + \frac{N_d}{N_a}} \times \ln \frac{N_a N_d}{n_i^2} \right)^{1/2}$$

$$W_p = 2L_{Dp} \left(\frac{1}{1 + \frac{N_a}{N_d}} \times \ln \frac{N_a N_d}{n_i^2} \right)^{1/2}$$

Avec,

$$n_i^2 = N_c N_v \exp \frac{-E_G}{k_B T}$$

$$N_c = 2 \left(\frac{2\pi m_n k_B T}{h^2} \right)^{3/2}$$

$$N_v = 2 \left(\frac{2\pi m_p k_B T}{h^2} \right)^{3/2}$$

$$L_{Dn} = \left(\frac{\epsilon k_B T}{2e^2 N_d} \right)^{1/2}$$

$$L_{Dp} = \left(\frac{\epsilon k_B T}{2e^2 N_a} \right)^{1/2}$$

L_{Dn} et L_{Dp} correspondent aux longueurs de Debye dans la région n et p, N_d et N_a aux nombres de dopants donneurs et accepteurs, N_c et N_v à la densité équivalente d'états dans la bande de conduction et de valence, ϵ à la permittivité diélectrique du matériau tel que $\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r$, m_p et m_n à la masse effective des trous et des électrons du matériau, e à la charge élémentaire d'un électron, T à la température, E_G à l'énergie du gap, n_i la densité intrinsèque de porteurs, k_B à la constante de Boltzmann et h à la constante de Planck. Nous en déduisons $W_n = 2,5$ nm et $W_p = 25$ nm.

La jonction MOS va également induire une zone de déplétion dans l'InAs dont la largeur est calculée à partir de la formule :

$$x_d = \sqrt{\frac{-2\epsilon_{sc}}{eN_d}} \times \sqrt{\Phi_s}$$

Développement technologique d'un composant FinFET à canal d'InAs sur substrat (001)-Si nominal

Avec,

$$\Phi_S = 2\Phi_F$$

$$\Phi_F = -\frac{k_B T}{e} \ln\left(\frac{N_d}{n_i}\right)$$

Tel que Φ_F est le potentiel de Fermi et Φ_S le potentiel de surface. Nous calculons donc une zone de déplétion de 9 nm qui vient s'ajouter à la zone de déplétion de 2,5 nm de profondeur induite par la jonction p-n.

Ces résultats illustrent qu'en présence d'une grille simple il n'est pas possible de complètement dépléter le Fin d'InAs (Figure IV-56), d'où l'intérêt de travailler en grille multiple avec des configurations FinFET ou NWFET.

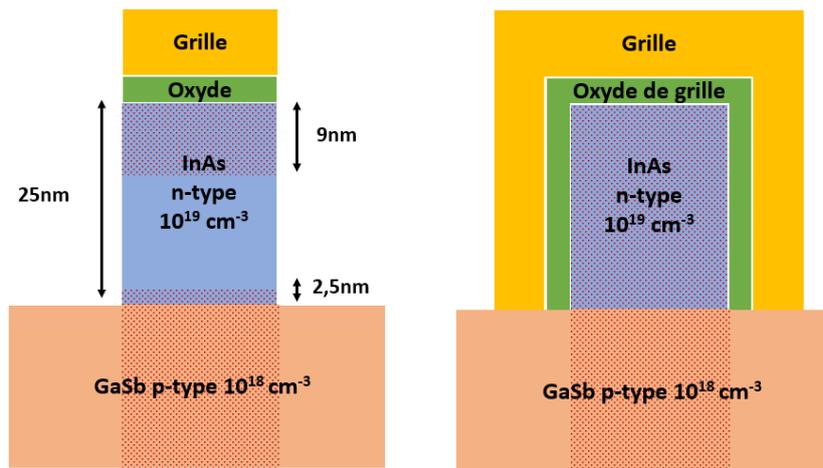


Figure IV-56: Schéma des zones de déplétion en fonction de la structure de la grille



Théoriquement nous avons vérifié notre capacité à générer l'état OFF du transistor. Nous nous sommes intéressés aux premières mesures électriques, avant dépôt de grille. Ces dernières montrent un courant de drain de 70 μA pour une tension de drain de 0,5V à travers 33 Fins connectés de 100 nm de long (Figure IV-58a). A partir de cette valeur il est possible de remonter à la mobilité dans un Fin via les équations :

$$\sigma = qN_d\mu$$

$$I = \sigma \times \frac{V_d}{l} \times S \times \text{nombre_fins}$$

Développement technologique d'un composant FinFET à canal d'InAs sur substrat (001)-Si nominal

En insérant la première équation dans la seconde et en prenant la valeur expérimentale $I = 70\mu\text{A}$, nous estimons la mobilité dans un Fin d'InAs à $10\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$.

En l'absence de grille, les Fins d'InAs fortement dopés se comportent comme des résistances. En effet l'intensité varie linéairement en fonction de la tension de drain (Figure IV-57b).

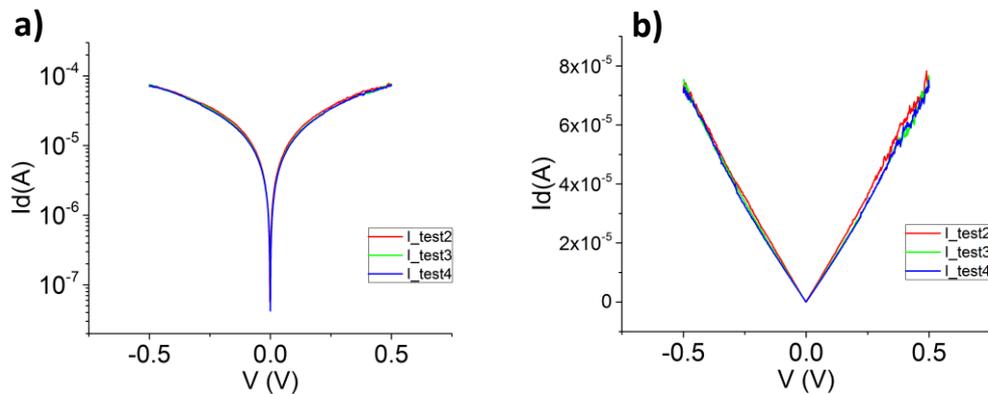


Figure IV-57: Courbe $I_d(V_d)$ avant de dépôt de grille de 33 Fins d'InAs connectés a) échelle logarithmique b) échelle linéaire

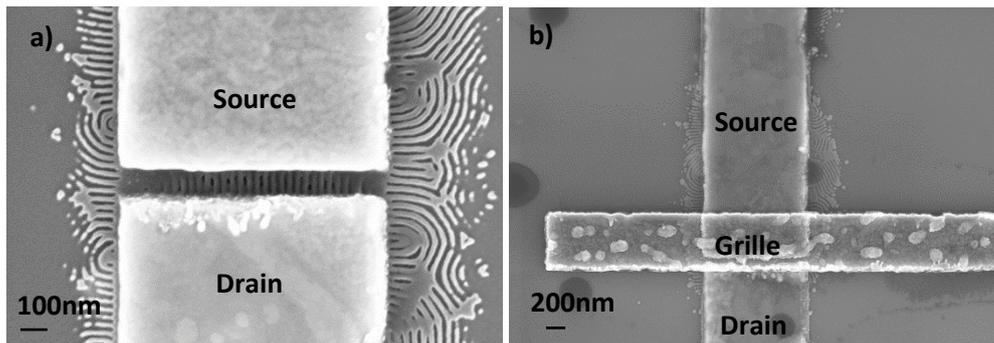


Figure IV-58: Images MEB en vue plane du composant a) avant dépôt de grille b) après dépôt de grille

Pour aller plus loin dans la caractérisation électrique des Fins InAs, une grille de 400 nm de large a été déposée sur la zone confinée (Figure IV-58b).

Préalablement, un plasma O_2 a servi à retirer les résidus de PS au sommet et sur les flancs des Fins. Enfin le dépôt par ALD d'une couche de 10 nm de Al_2O_3 suivi d'une évaporation d'une grille de 20 nm de Ti et 100 nm d'au a été réalisé.

Les premières caractérisations électriques n'ont montré aucun contrôle électrostatique de la grille avec un I_d invariant en fonction de V_g . Une lame mince a donc été réalisée par Fib-STEM pour caractériser la grille autour des Fins. La vue en coupe (Figure IV-59) montre que l'oxyde de grille a comblé l'espace entre les Fins ne permettant ainsi pas au métal Ti/Au de venir se déposer sur les flancs des Fins. Nous expliquons l'absence de contrôle électrique par le fait que la surface de contact entre la grille et le semi-conducteur est faible.

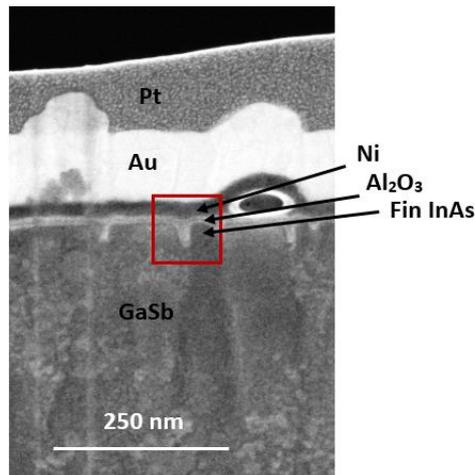


Figure IV-59: Image STEM en coupe du réseau de Fins InAs après dépôt de grille

Discussion

La mobilité dans les Fins d'InAs de $10 \text{ cm}^{-2}\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ est très inférieure aux valeurs de mobilité des couches d'InAs avant fabrication des Fins, extraite par effet Hall et de l'ordre de quelques milliers de $\text{cm}^{-2}\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$.

Cette chute drastique de la mobilité peut être expliquée soit par un endommagement conséquent des Fins d'InAs, soit par une mauvaise prise des contacts, soit encore par un courant qui ne passerait pas par les Fins d'InAs.

Les caractérisations TEM des Fins d'InAs (Figure IV-53) ne montrent aucun dommage du réseau cristallin en dehors de l'apparition d'une coquille d'oxyde de quelques nanomètres. Ces images bien que locales, permettent d'écartier l'hypothèse des Fins InAs sévèrement endommagés.

Nous nous sommes donc intéressés à la qualité des contacts et avons observé une dégradation des contacts en or au cours des étapes de fabrication des Fins d'InAs, notamment durant les recuits des copolymères à bloc 5min à 250°C et lors de la gravure plasma de l'InAs à 200°C.

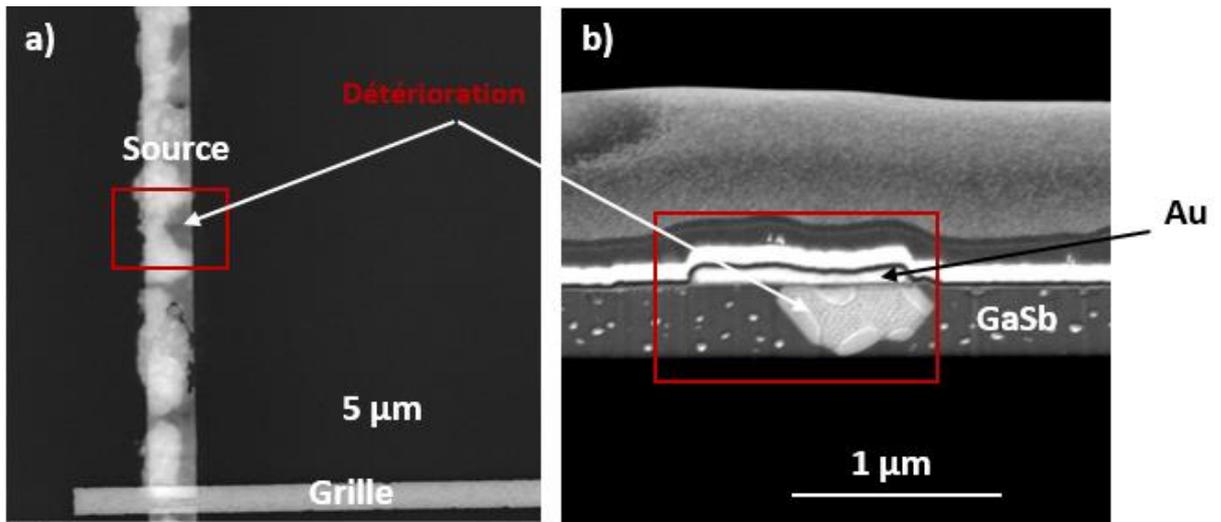


Figure IV-60: a) Image MEB en vue plane d'un contact en or dégradé b) image MEB en vue en coupe pendant l'amincissement d'une lame mince au fib-STEM avec diffusion du contact en or dans les couches sous-jacentes

En effet des caractérisations SEM en vue plane et en vue en coupe montrent une diffusion de l'or à travers la couche d'InAs et dans la couche de GaSb sur presque 500 nm (Figure IV-60). Cette interdiffusion a été observée par A. Piotrowska et al.⁵⁹ pour des températures à partir de 180°C, allant jusqu'à la formation d'un alliage au-delà de 250°C composé de 50% d'Au, 25% de Ga et 25% de Sb et s'étalant sur une profondeur de 750 nm. Bien que de plus amples caractérisations soient nécessaires pour vérifier la teneur en or de cet alliage, et l'implication des étapes de recuit dans sa formation, les contacts apparaissent fortement détériorés au cours du procédé de fabrication des Fins et doivent faire l'objet d'une optimisation.

Conclusion du chapitre IV

Dans ce chapitre nous avons commencé l'étude de faisabilité d'un composant FinFET sans jonction à canal multiple d'InAs. Nos travaux ont essentiellement porté sur la réalisation d'un masque de gravure à partir de copolymère à blocs et sur un mode innovant d'intégration.

Le masque de gravure à base de copolymère à blocs permet de réaliser des fins d'InAs homogènes, de forte densité et de petites dimensions.

Ces travaux ont également permis de démontrer une approche innovante en implémentant les contacts en premier avec le double rôle de contact pour le composant et de motifs de confinement pour les copolymères à bloc. De cette manière le nombre d'étapes de fabrication des canaux de conduction est réduit à 5 étapes et produit des canaux déjà contactés.

Développement technologique d'un composant FinFET à canal d'InAs sur substrat (001)-Si nominal

Ces résultats préliminaires prometteurs ouvrent la voie aux pistes suivantes d'optimisation :

- Limiter la dégradation des contacts qui intervient au cours des différentes étapes de recuit
- Améliorer la reproductibilité sur l'alignement et le contrôle des copolymères à bloc.

Références

1. Neisser, M. & Wurm, S. ITRS lithography roadmap: 2015 challenges. *Adv. Opt. Technol.* **4**, (2015).
2. Tech Brief: Multiple Patterning Makes Miniaturization Possible. *Lam Blong Staff* (2015).
3. Abercrombie, D. Self-Aligned Double Patterning, Part One. *Semicond. Eng. Manufacturing & Process technology*, (2014).
4. Chevalier, X. *et al.* Scaling-down lithographic dimensions with block-copolymer materials: 10nm-sized features with PS-*b*-PMMA. in (eds. Tong, W. M. & Resnick, D. J.) 868006 (2013). doi:10.1117/12.2011405
5. Black, C. T. *et al.* Polymer self assembly in semiconductor microelectronics. *IBM J. Res. Dev.* **51**, 605–633 (2007).
6. Cerba, T., Chevalier, X., Salem, B. & Baron, T. Procédé de fabrication d'au moins un canal de conduction basé sur la lithographie avec copolymère à blocs comportant le dépôt préalable des contacts source et drain.
7. Aissou, K. Etude de l'auto-organisation de films minces de copolymères diblocs en vue d'applications pour la microelectronique. (Université Grenoble Alpes, 2007).
8. Reboul, C. Auto-assemblage de copolymères à blocs à haute force de ségrégation dans une configuration de film mince. (Université Sciences et Technologies-Bordeaux I, 2013).
9. Rosedale, J. H., Bates, F. S., Almdal, K., Mortensen, K. & Wignall, G. D. Order and disorder in symmetric diblock copolymer melts. *Macromolecules* **28**, 1429–1443 (1995).

10. Leibler, L. Theory of microphase separation in block copolymers. *Macromolecules* **13**, 1602–1617 (1980).
11. Matsen, M. W. & Bates, F. S. Unifying weak-and strong-segregation block copolymer theories. *Macromolecules* **29**, 1091–1098 (1996).
12. Han, E. *et al.* Perpendicular Orientation of Domains in Cylinder-Forming Block Copolymer Thick Films by Controlled Interfacial Interactions. *Macromolecules* **42**, 4896–4901 (2009).
13. Gu, X. *et al.* High Aspect Ratio Sub-15 nm Silicon Trenches From Block Copolymer Templates. *Adv. Mater.* **24**, 5688–5694 (2012).
14. Segalman, R. A. Patterning with block copolymer thin films. *Mater. Sci. Eng. R Rep.* **48**, 191–226 (2005).
15. Kellogg, G. J. *et al.* Observed surface energy effects in confined diblock copolymers. *Phys. Rev. Lett.* **76**, 2503 (1996).
16. Fasolka, M. J., Banerjee, P., Mayes, A. M., Pickett, G. & Balazs, A. C. Morphology of Ultrathin Supported Diblock Copolymer Films: Theory and Experiment. *Macromolecules* **33**, 5702–5712 (2000).
17. Sivaniah, E., Hayashi, Y., Iino, M., Hashimoto, T. & Fukunaga, K. Observation of Perpendicular Orientation in Symmetric Diblock Copolymer Thin Films on Rough Substrates. *Macromolecules* **36**, 5894–5896 (2003).
18. Mansky, P., Russell, T. P., Hawker, C. J., Pitsikalis, M. & Mays, J. Ordered diblock copolymer films on random copolymer brushes. *Macromolecules* **30**, 6810–6813 (1997).

19. Bain, C. D., Biebuyck, H. A. & Whitesides, G. M. Comparison of self-assembled monolayers on gold: coadsorption of thiols and disulfides. *Langmuir* **5**, 723–727 (1989).
20. Cheng, J. Y. *et al.* Formation of a Cobalt Magnetic Dot Array via Block Copolymer Lithography. *Advanced Materials* 1174–1178 (2001).
21. Takenaka, M. *et al.* Formation of long-range stripe patterns with sub-10-nm half-pitch from directed self-assembly of block copolymer. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **48**, 2297–2301 (2010).
22. Moon, H.-S. *et al.* Large-area, highly oriented lamellar block copolymer nanopatterning directed by graphoepitaxially assembled cylinder nanopatterns. *J. Mater. Chem.* **22**, 6307 (2012).
23. Jung, Y. S. & Ross, C. A. Orientation-Controlled Self-Assembled Nanolithography Using a Polystyrene–Polydimethylsiloxane Block Copolymer. *Nano Lett.* **7**, 2046–2050 (2007).
24. Black, C. T. Self-aligned self assembly of multi-nanowire silicon field effect transistors. *Appl. Phys. Lett.* **87**, 163116 (2005).
25. Jeong, S.-J. *et al.* Ultralarge-Area Block Copolymer Lithography Enabled by Disposable Photoresist Prepatterning. *ACS Nano* **4**, 5181–5186 (2010).
26. Sundrani, D., Darling, S. B. & Sibener, S. J. Guiding Polymers to Perfection: Macroscopic Alignment of Nanoscale Domains. *Nano Lett.* **4**, 273–276 (2004).
27. Ruiz, R., Sandstrom, R. L. & Black, C. T. Induced Orientational Order in Symmetric Diblock Copolymer Thin Films. *Adv. Mater.* **19**, 587–591 (2007).
28. Stoykovich, M. P. Directed Assembly of Block Copolymer Blends into Nonregular Device-Oriented Structures. *Science* **308**, 1442–1446 (2005).

29. Kim, S. O. *et al.* Epitaxial self-assembly of block copolymers on lithographically defined nanopatterned substrates. *Nature* **424**, 411 (2003).
30. Hawker, C. J. & Russell, T. P. Block Copolymer Lithography: Merging 'Bottom-Up' with 'Top-Down' Processes. *MRS Bull.* **30**, 952–966 (2005).
31. Park, S.-M. *et al.* Directed Assembly of Lamellae- Forming Block Copolymers by Using Chemically and Topographically Patterned Substrates. *Adv. Mater.* **19**, 607–611 (2007).
32. Jeong, S.-J. *et al.* Self-Aligned Multichannel Graphene Nanoribbon Transistor Arrays Fabricated at Wafer Scale. *Nano Lett.* **16**, 5378–5385 (2016).
33. Han, E., Kang, H., Liu, C.-C., Nealey, P. F. & Gopalan, P. Graphoepitaxial Assembly of Symmetric Block Copolymers on Weakly Preferential Substrates. *Adv. Mater.* **22**, 4325–4329 (2010).
34. Liu, C.-C. C. *et al.* DSA patterning options for FinFET formation at 7nm node. in (eds. Bencher, C. & Cheng, J. Y.) 97770R (2016). doi:10.1117/12.2219670
35. Tsai, H. *et al.* Two-Dimensional Pattern Formation Using Graphoepitaxy of PS- *b* -PMMA Block Copolymers for Advanced FinFET Device and Circuit Fabrication. *ACS Nano* **8**, 5227–5232 (2014).
36. Chevalier, X., Inoubli, R., Navarro, C. & Nicolet, C. Process for reducing the Assembly Time of Ordered Films of Block Copolymer.
37. Kim, H.-C., Rettner, C. T. & Sundström, L. The fabrication of 20 nm half-pitch gratings by corrugation-directed self-assembly. *Nanotechnology* **19**, 235301 (2008).
38. Gharbi, A. *et al.* PMMA removal options by wet development in PS- *b* -PMMA block copolymer for nanolithographic mask fabrication. *J. Vac. Sci. Technol. B Nanotechnol. Microelectron. Mater. Process. Meas. Phenom.* **33**, 051602 (2015).

39. Liu, C.-C., Nealey, P. F., Ting, Y.-H. & Wendt, A. E. Pattern transfer using poly(styrene-block-methyl methacrylate) copolymer films and reactive ion etching. *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct.* **25**, 1963 (2007).
40. Ting, Y.-H. *et al.* Plasma etch removal of poly(methyl methacrylate) in block copolymer lithography. *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct.* **26**, 1684 (2008).
41. Sarrazin, A. *et al.* PMMA removal selectivity to polystyrene using dry etch approach. *J. Vac. Sci. Technol. B Nanotechnol. Microelectron. Mater. Process. Meas. Phenom.* **34**, 061802 (2016).
42. Yamamoto, H., Imamura, T., Omura, M., Sakai, I. & Hayashi, H. Selective etch of poly(methyl methacrylate) in block copolymer based on control of ion energy and design of gas chemistry for directed self assembly lithography. *Jpn. J. Appl. Phys.* **53**, 03DD03 (2014).
43. Imamura, T., Yamamoto, H., Omura, M., Sakai, I. & Hayashi, H. Highly selective removal of poly(methyl methacrylate) from polystyrene- *block* -poly(methyl methacrylate) by CO/H₂ plasma etching. *J. Vac. Sci. Technol. B Nanotechnol. Microelectron. Mater. Process. Meas. Phenom.* **33**, 061601 (2015).
44. Chan, B. T. *et al.* 28nm pitch of line/space pattern transfer into silicon substrates with chemo-epitaxy Directed Self-Assembly (DSA) process flow. *Microelectron. Eng.* **123**, 180–186 (2014).
45. Bézard, P. Développement de procédés de gravure plasma innovants pour les technologies sub-14 nm par couplage de la lithographie conventionnelle avec l'approche auto-alignée par copolymère à blocs. (Grenoble Alpes, 2016).

46. Peralagu, U. *et al.* (Invited) Towards a Vertical and Damage Free Post-Etch InGaAs Fin Profile: Dry Etch Processing, Sidewall Damage Assessment and Mitigation Options. *ECS Trans.* **69**, 15–36 (2015).
47. Edwards, G. T., Westwood, D. I. & Smowton, P. M. Selective etching of AlGaInP laser structures in a BCl_3/Cl_2 inductively coupled plasma. *Semicond. Sci. Technol.* **21**, 513–519 (2006).
48. Seoijin Park, Seong-Soo Kim, Liwei Wang & Seng-Tiong Ho. InGaAsP-InP nanoscale waveguide-coupled microring lasers with submilliampere threshold current using Cl/N -based high-density plasma etching. *IEEE J. Quantum Electron.* **41**, 351–356 (2005).
49. Parker, J. S., Norberg, E. J., Guzzon, R. S., Nicholes, S. C. & Coldren, L. A. High verticality InP/InGaAsP etching in $\text{Cl}_2/\text{H}_2/\text{Ar}$ inductively coupled plasma for photonic integrated circuits. *J. Vac. Sci. Technol. B Nanotechnol. Microelectron. Mater. Process. Meas. Phenom.* **29**, 011016 (2011).
50. Pearton, S. J., Chakrabarti, U. K., Hobson, W. S. & Perley, A. P. Cl_2 and SiCl_4 Reactive Ion Etching of In-Based III-V Semiconductors. *J. Electrochem. Soc.* 3188–3202 (1990).
51. Bae, J. W. *et al.* Anisotropic etching of InP and InGaAs by using inductively coupled plasma in Cl_2/N_2 and Cl_2/Ar mixtures at low bias power. *Journal of the Korean Physical Society* 1130–1135 (2007).
52. Etrillard, J. *et al.* Anisotropic etching of InP with low sidewall and surface induced damage in inductively coupled plasma etching using SiCl_4 . *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films* **15**, 626–632 (1997).
53. Xin Zhao & del Alamo, J. A. Nanometer-Scale Vertical-Sidewall Reactive Ion Etching of InGaAs for 3-D III-V MOSFETs. *IEEE Electron Device Lett.* **35**, 521–523 (2014).

54. Chouchane, F. *et al.* 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 Nanotechnol. Microelectron. Mater. Process. Meas. Phenom.* **35**, 021206 (2017).
55. Adesida, I., Nummila, K., Andideh, E. & Hughes, J. Nanostructure fabrication in InP and related compounds. *Journal of Vacuum Science & Technology B* 1357 (1990).
56. Lee, Y. S., DeVre, M., Lishan, D., Westerman, R. & Kim, G. Smooth, anisotropic etching of indium containing structures using a high density ICP system. *IEEE* 78–79 (2003).
57. Colinge, J. P. *et al.* Junctionless Nanowire Transistor (JNT): Properties and design guidelines. *Solid-State Electron.* **65-66**, 33–37 (2011).
58. Colinge, J.-P. Junctionless transistors. in *Future of Electron Devices, Kansai (IMFEDK), 2012 IEEE International Meeting for 1–2* (IEEE, 2012).
59. Piotrowska, A. *et al.* Interaction of Au with GaSb and its Impact on the Formation of Ohmic Contacts. *Acta Phys. Pol.-Ser. Gen. Phys.* **87**, 419–422 (1995).

Conclusion générale

Cette thèse s'inscrit dans le cadre d'une collaboration avec l'équipementier Applied Materials pour développer des procédés de croissance MOCVD de multicouches InAs/GaSb. Ces travaux ont été financés par le labex MINOS avec trois laboratoires partenaires : le LTM, le LETI et l'IMEP, pour relever le défi mondial de la miniaturisation des composants microélectroniques en développant des technologies de rupture pour les générations les plus avancées. La rupture en matériau a été le pivot de cette thèse qui propose un démonstrateur FinFET à base de matériaux III-V à forte mobilité.

Une première démonstration de croissance de GaSb sur substrat silicium nominal 300mm par MOCVD a été réalisée au cours d'une croissance en deux étapes, avec une première couche de nucléation suivie d'une couche à plus haute température. L'intégration de GaSb sur silicium garantit l'accès à la croissance d'une couche fine d'InAs sur GaSb, de bonne qualité cristalline et pouvant ainsi être utilisée à titre de canal de conduction dans un composant.

Les couches de GaSb sur silicium présentent des caractéristiques sans précédents, avec une rugosité sub-nanométrique qui doit être optimisée dès la couche de nucléation. En effet, la rugosité de la couche de nucléation varie proportionnellement avec la température de croissance et inversement proportionnellement au ratio V/III. A l'inverse la rugosité de la couche à haute température évolue proportionnellement avec le ratio V/III et inversement proportionnellement avec la température. Dans le cas d'une croissance en trois dimensions avec la formation d'îlots comme une croissance GaSb/Si, la couche de nucléation assure un rôle prépondérant dans l'amorce d'une croissance en deux dimensions. En effet l'épitaxie d'une couche à haute pression et basse température favorise la formation de petits îlots 3D qui peuvent ensuite coalescer au cours de la montée en température. Cette couche de nucléation joue également un rôle dans la gestion des défauts caractéristiques des épitaxies de matériaux III-V sur Si telles que les dislocations et les parois d'antiphase. En effet, la densité de parois d'antiphase en surface d'une couche à haute température de GaSb diminue avec l'épaisseur de la couche de nucléation sous-jacente. Une couche de nucléation fine fait obstacle à la propagation des parois d'antiphase, en revanche une hausse significative de la FWHM intervient pour des couches de nucléation en dessous d'une épaisseur de 15 nm. La couche de nucléation semble donc également fournir un filtre contre les dislocations sous réserve d'une épaisseur suffisante.

En respectant cette épaisseur critique, et en ayant recours à un traitement de surface du silicium à base d'arsenic qui participe à la réduction de la rugosité, des couches de GaSb à haute température ont pu être épitaxiées avec une rugosité de 0,5 nm pour 500 nm d'épaisseur, une FWHM de 550 arcsec et une densité de dislocations émergentes de $8,4 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$. Ces couches sont entièrement relaxées à proximité de l'interface grâce à la formation d'un réseau périodique de dislocations 90° à l'interface GaSb/Si et qui relâche efficacement les contraintes. De plus les couches de GaSb ne présentent aucune parois d'antiphase émergentes à partir de 250 nm d'épaisseur grâce à une structuration du substrat

Conclusion générale

silicium en marches bi-atomiques via un recuit thermique à haute température sous atmosphère de H_2 . Ces résultats ont permis d'exploiter les caractéristiques physiques de la couche de GaSb qui présente une mobilité de $200-300 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ et une émission lumineuse à température ambiante.

Ces premières croissances ont permis de poursuivre avec l'épitaxie d'une couche d'InAs à forte mobilité. La formation d'une couche interfaciale de type InSb entre le GaSb et l'InAs ainsi que la propension de l'InAs à croître sous forme d'îlots ont fixé des contraintes strictes en température et en pression. En tenant compte de ces limites, une couche fine d'InAs a pu être épitaxiée avec succès sur la couche de GaSb, en conservant une rugosité sub-nanométrique, sans générer de défauts additionnels, et arborant une très satisfaisante mobilité de plusieurs milliers de $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$.

Sur la base de ces premiers résultats très prometteurs, un modèle innovant d'intégration a été développé en implémentant les contacts du composant avant la fabrication des canaux de conduction. Pour respecter les spécifications attendues pour les canaux de conduction, un masque de gravure à base de matériaux auto-assemblés, les copolymères à bloc, a été sélectionné de manière à produire des motifs en forte densité, faibles dimensions, et homogènes en dimensions. Cette approche « contact-first » permet de coupler le rôle des contacts avec le rôle de motifs de confinement nécessaire à l'alignement des copolymères à blocs. Le procédé de fabrication des canaux de conduction est ainsi drastiquement réduit et produit des canaux déjà contactés. De plus la taille et l'espacement des contacts sont directement corrélés à la longueur des canaux de conduction et leur densité assurant ainsi une grande flexibilité sur les dimensions des canaux.

L'alignement des copolymères à bloc a pu être optimisé par des techniques de graphoépitaxie et le recours à des couches de neutralisation. Le procédé d'auto-assemblage s'est cependant avéré peu reproductible avec des fluctuations considérables sur la qualité de l'alignement des copolymères à blocs. L'ouverture du masque de gravure a pu être réalisée en gravant sélectivement un bloc du copolymère à bloc avec un plasma Ar/O_2 , suivie d'une étape de gravure $BCl_3/SiCl_4/Ar$ pour graver les Fins d'InAs. La couche d'InAs a ainsi pu être gravée en Fins de 15 nm de large, avec une période de 30 nm et une longueur ajustable en fonction des motifs de confinement sur une gamme de 100-200 nm. Les caractérisations structurales des Fins ont montré une conservation du réseau cristallin avec la formation d'une enveloppe d'oxyde de 3 nm d'épaisseur. Les caractérisations électriques ont quant à elles confirmé le passage d'un courant à hauteur de 70 μA pour une tension appliquée de 0,5 V. En revanche la faible qualité des contacts et la présence de défauts dans l'alignement des Fins ne permettent pas de conclure sur la qualité de la conduction dans les Fins. Une première tentative de dépôt de grille n'a pas abouti à un contrôle électrostatique de la grille sur les Fins.

Un premier démonstrateur a ainsi été réalisé via l'utilisation de copolymère à blocs comme masque de gravure et avec des canaux multiple d'InAs. Cette approche propose un véritable potentiel d'intégration mais de nombreuses campagnes d'optimisation restent encore à mener pour rendre le procédé reproductible et fiable.

Conclusion générale

Les perspectives de ces travaux à court terme seraient la caractérisation électrique des couches d'InAs via d'autres types d'intégration afin de valider l'intérêt du matériau InAs comme candidat à titre de canal de conduction. A long terme, les matériaux III-V présentent un fort potentiel pour les générations 5 nm et en deçà des transistors, mais aussi pour des applications optoélectroniques. C'est peut-être dans ces dernières applications que résident leur possibilité d'avenir. Aussi des structures de type laser ou diode pourraient être intéressantes à explorer.

Publications

- [1] T. Cerba, M. Martin, J. Moeyaert, S. David, J.L. Rouviere, L. Cerutti, R. Alcotte, J.B. Rodriguez, M. Bawedin, H. Boutry, F. Bassani, Y. Bogumilowicz, P. Gergaud, E. Tournié, T. Baron, Anti phase boundary free GaSb layer grown on 300 mm (001)-Si substrate by metal organic chemical vapor deposition, *Thin Solid Films*. 645 (2018) 5–9. doi:10.1016/j.tsf.2017.10.024.
- [2] R. Alcotte, M. Martin, J. Moeyaert, P. Gergaud, S. David, T. Cerba, F. Bassani, F. Ducroquet, Y. Bogumilowicz, T. Baron, Low temperature growth and physical properties of InAs thin films grown on Si, GaAs and In 0.53 Ga 0.47 As template, *Thin Solid Films*. 645 (2018) 119–123. doi:10.1016/j.tsf.2017.10.006.
- [3] G. Beainy, T. Cerba, F. Bassani, M. Martin, T. Baron, J.-P. Barnes, Suppression of self-organized surface nanopatterning on GaSb/InAs multilayers induced by low energy oxygen ion bombardment by using simultaneously sample rotation and oxygen flooding, *Appl. Surf. Sci.* 441 (2018) 218–222. doi:10.1016/j.apsusc.2018.02.009.
- [4] M. Martin, D. Caliste, R. Cipro, R. Alcotte, J. Moeyaert, S. David, F. Bassani, T. Cerba, Y. Bogumilowicz, E. Sanchez, others, Toward the III–V/Si co-integration by controlling the biatomic steps on hydrogenated Si (001), *Appl. Phys. Lett.* 109 (2016) 253103.
- [5] S. David, J. Roque, N. Rochat, N. Bernier, L. Piot, R. Alcotte, T. Cerba, M. Martin, J. Moeyaert, Y. Bogumilowicz, S. Arnaud, F. Bertin, F. Bassani, T. Baron, Spatially correlated structural and optical characterization of a single InGaAs quantum well fin

Brevets

selectively grown on Si by microscopy and cathodoluminescence techniques, APL

Mater. 4 (2016) 056102. doi:10.1063/1.4949761.

Brevets

[1] Procédé de fabrication d'au moins un canal de conduction basé sur la lithographie avec copolymère à blocs comportant le dépôt préalable des contacts source et drain, T. CERBA, X. Chevalier, B. Salem, T. Baron, déposé le 1 juin 2018

[2] En cours de dépôt

Communications nationales

- [1] Journées Nationales du Réseau Doctorale en Microélectronique (JNRDM) 2017, 6 au 8 novembre 2017, Strasbourg, « InAs/GaSb thin layers directly grown on nominal 300mm (001)-Si substrate by MOCVD for the fabrication of DSA-based InAs NWFET » Prix du meilleur Poster



- [2] Conseil d'orientation 2017 du GIP-CNFM, 17 janvier 2018, Paris, Prix CNFM « Technologie et caractérisation »



Communications internationales

- [1] The 17th European Workshop on Metal Organic Vaport Phase Epitaxy (EW-MOVPE 17), 19-21 Juin 2017, France, “Anti Phase Boundary free GaSb layer grown on (001)-Si substrate by Metal Organic Chemical Vapor Deposition” , poster

- [2] E-MRS 2017 Fall Meeting, Symposium M, 18-21 Septembre 2017, Varsovie, “Integration of III-V materials on (001)-Si substrate for optoelectronic and nanoelectronic applications”, oral

- [3] ICMOVPE XIX 2018, 2-8 Juin 2018, Japon , “InAs/GaSb thin layers directly grown on nominal (001)-substrate by MOVPE for the fabrication of InAs FINFET”, oral